

**UNIVERSITE DE LIMOGES**  
ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé  
**Faculté des Sciences et Techniques**

2007

Thèse n° 06-2007

**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

*Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface*

*Présentée et soutenue par*

**Vincent DEBOUT**

*Le 14 février 2007 à Limoges*

---

**Contribution à l'Etude des Propriétés Optiques de Dépôts  
Plasma de Zircone Yttriée : Influences de leurs  
Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques.**

---

**Thèse dirigée par : A. Vardelle, P. Abélard et P. Fauchais.**

**PRESIDENTE**

S. COSTIL      Maître de Conférences, Habilité à Diriger des Recherches, LERMPS, Belfort

**RAPPORTEURS**

S. COSTIL      Maître de Conférences, Habilité à Diriger des Recherches, LERMPS, Belfort

P. ECHEGUT     Directeur de Recherche, CNRS, CRMHT, Orléans

**EXAMINATEURS**

P. ABELARD     Professeur, ENSCI, Limoges

E. BRUNETON    Docteur, Ingénieur, CEA Le Ripault, Monts

F. ENGUEHARD   Docteur, Ingénieur, Habilité à Diriger des Recherches, CEA Le Ripault, Monts

P. FAUCHAIS     Professeur émérite, Université de Limoges, Faculté des Sciences

E. MEILLOT      Docteur, Ingénieur, CEA Le Ripault, Monts

A. VARDELLE     Professeur, ENSIL, Limoges

**INVITES**

N. CARON        Docteur, Ingénieur, CEA Le Ripault, Monts

O. LAVIGNE      Ingénieur, ONERA, Châtillon

E. MARIAGE      Ingénieur, Snecma Propulsion Solide, Groupe SAFRAN, Le Haillan





---

## RESUME

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les corrélations entre les caractéristiques microstructurales et physico-chimiques (sous-stoechiométrie en oxygène) de dépôts plasma de zircone yttrée et leurs propriétés optiques (réflectance, transmittance).

Six dépôts avec des différences microstructurales significatives ont été élaborés. Une étude préliminaire des caractéristiques des particules en vol a été réalisée afin de sélectionner des conditions de tir adéquates à l'aide de deux outils complémentaires de diagnostic : le DPV2000 et un système de collecte. Ce dernier a été développé pour l'étude, par analyse d'image de coupes micrographiques des particules collectées, de leur état de fusion lors de l'impact sur le substrat. Deux critères ont été retenus : leur degré de sphéricité et les caractéristiques de la porosité interne (taille, fraction volumique). Après caractérisation, les dépôts obtenus présentent des différences sur le plan microstructural (fraction volumique, taille et forme des pores) mais aussi au niveau de leur sous-stoechiométrie à cause de la perte d'oxygène dans la zircone yttrée lors de la projection plasma.

Des mesures de transmittance et de réflectance des dépôts ont été réalisées sur une gamme spectrale allant de 0,25 à 20  $\mu\text{m}$ . Pour étudier l'influence de la sous-stoechiométrie, les dépôts plasma ont été recuits à 500 °C sous air en augmentant graduellement le temps de traitement (de 5 minutes à 24 heures) et en suivant l'évolution des propriétés optiques. Le recuit permet de réduire le caractère absorbant de la matrice ce qui conduit à une augmentation de la diffusion volumique de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ . Après un recuit de 24 heures, aucune variation n'est observée et les effets microstructuraux peuvent alors être étudiés. Deux approches ont alors été mises en place : une approche macroscopique utilisant le modèle de GOUESBET-MAHEU et une approche microscopique basée sur la théorie de MIE étendue au cas d'une matrice hôte absorbante. D'après ces approches, les pores submicroniques jouent un rôle-clé au niveau du pic de la diffusion de 0,5 à 1,5  $\mu\text{m}$  tandis que les pores microniques semblent être à l'origine d'une diminution plus lente de la diffusion de 1,5 à 5  $\mu\text{m}$ .

## MOTS-CLES

Projection plasma. Zircone yttrée. Diagnostic des particules en vol. Microstructure. Stoechiométrie. Propriétés optiques. Absorption et diffusion. Théorie de MIE dans une matrice hôte absorbante.

---

## ABSTRACT

The aim of this PhD work is to investigate the correlations between the microstructure and the physico-chemical (oxygen under-stoichiometry) characteristics of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) plasma-sprayed coatings and their optical properties (reflectance, transmittance).

Six coatings with significant microstructural differences have been manufactured. A preliminary investigation of in-flight particle characteristics has been performed to select the spray conditions by using two complementary particle diagnostic tools: the DPV2000 system and a particle collection device. This latter has been designed in order to study, by using a digital analysis method on particles cross section observations, the melting state of particles at their impact onto the substrate. Two criteria have been used: the shape factor and the internal pore features (size and ratio). The resulting microstructures of coatings differ both in the content, size and shape of pores but also in the oxygen under-stoichiometry of YSZ material due to the oxygen loss during the plasma spraying.

Both hemispherical transmittance and reflectance spectra of the coatings have been measured over the 0.25-20  $\mu\text{m}$  wavelength range. The investigation of the under-stoichiometry effects has been performed by annealing as-sprayed coatings in air at 500 °C with increasing times (5 minutes to 24 hours) and exploring, at each step, the variation of optical properties. The annealing results in a decrease in the absorption of the matrix which follows up with an increase of the volume scattering over 0.5-5  $\mu\text{m}$ . After a 24-hours annealing, no variation is observed and the microstructural effects can be studied. Two approaches have been implemented: a macroscopic one using the GOUESBET-MAHEU model and a microscopic one based on the MIE theory in an absorbing host matrix. The submicron-sized pores play a key role in the high level of diffusion over the 0.5-1.5  $\mu\text{m}$  range while the slow decrease in scattering over the 1.5-5  $\mu\text{m}$  range seems to be caused by the micron-sized pores.

## KEYWORDS

Plasma spraying. YSZ. In-flight particle diagnostic. Microstructure. Stoichiometry. Optical properties. Absorption and scattering. MIE theory in an absorbing host medium.

## AVANT-PROPOS & REMERCIEMENTS

Ce présent mémoire est le fruit d'un travail de 34 mois au sein du CEA Le RIPAULT en collaboration avec le laboratoire CNRS-SPCTS (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface) de LIMOGES.

J'adresse, en premier lieu, mes remerciements à Madame S. COSTIL, Maître de conférences au LERMPS (Belfort), et à Monsieur P. ECHEGUT, Directeur de recherche au CNRS-CRMHT (Orléans), pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Madame N. CARON, Docteur-Ingénieur au CEA Le RIPAULT, Madame O. LAVIGNE, Ingénieur à l'ONERA, et Monsieur E. MARIAGE, Ingénieur à SNECMA PROPULSION SOLIDE pour leur participation à mon jury de thèse comme invités.

Le suivi universitaire de ce travail a été assuré par Madame le Professeur A. VARDELLE et par Messieurs les Professeurs P. ABELARD et P. FAUCHAIS. Qu'ils en soient ici remerciés.

De nature pluridisciplinaire, ces travaux de doctorat ont mobilisé les compétences et les moyens humains, techniques et scientifiques de différents laboratoires du CEA LE RIPAULT :

- *Le Laboratoire de Projection Thermique* au sein duquel j'ai réalisé l'élaboration des dépôts plasma de zircone yttrée, le diagnostic des caractéristiques des particules en vol et les premières caractérisations microstructurales. En projection thermique, il faut souvent des heures (parfois des jours) de préparation pour réaliser quelques dépôts : aussi, je remercie ici les personnes qui m'ont accordé des créneaux machine en me laissant, je dois bien l'avouer au final, une grande liberté d'action. Merci en particulier à Monsieur E. MEILLOT : il a su, avec sagesse (« *stand-by* » lorsque la situation l'exigeait), encadrer ces travaux de projection et je tiens à témoigner ici de ses grandes qualités humaines. Je ne peux également oublier de remercier les astucieux bricoleurs, techniciens et contrôleurs du laboratoire pour m'avoir fait partager leur savoir-faire. Merci enfin aux hommes en gris et rouge qui sont là lorsque les machines deviennent réfractaires à la place des dépôts.
- *Le Laboratoire Microstructure et Comportement et le Laboratoire Expertises Chimiques et Physico-chimiques* qui m'ont permis d'obtenir une description des dépôts plasma du point de vue de leur microstructure et de leur sous-stoechiométrie en oxygène. Que les personnes qui ont collaboré à ces caractérisations s'en trouvent ici remerciées. J'adresse

en particulier mes remerciements à Monsieur E. BRUNETON pour avoir encadré le volet microstructural de cette étude.

- Le *Laboratoire Matériaux Magnétiques et Optiques* au sein duquel j'ai réalisé mes nombreuses campagnes de mesures optiques des dépôts. J'ai également trouvé, au sein de ce laboratoire, deux aides précieuses et essentielles : Madame S. SCHELZ et Monsieur F. ENGUEHARD. A la première, j'adresse mes sincères remerciements pour le suivi du volet expérimental. Au second, j'exprime ma profonde gratitude car, en rejoignant l'équipe d'encadrement durant la dernière année de thèse, il m'a guidé, à l'aide de conseils éclairés et toujours dans la bonne humeur (Sea, Fu and Sun...), dans la compréhension puis la programmation de la théorie de MIE dans une matrice hôte absorbante.

Comme le travail de thèse demande, d'une part, rigueur et méthodologie pour sa bonne conduite, et qu'il est fait, d'autre part, de nombreuses déconvenues pour quelques résultats efficaces, je remercie également ici les personnes qui m'ont supporté (libre à chacun de donner à ce verbe le sens qu'il lui convient) durant ces 34 mois. Un grand merci en particulier aux personnes qui sont naturelles, vraies, il me fut très agréable de les côtoyer et en espérant qu'elles se reconnaîtront, je leur souhaite très sincèrement de le rester.

Parallèlement à ce travail de thèse, j'ai effectué des recherches sur la formation de porosité par pulvérisation d'eau lors de la projection plasma. Ce travail ayant fait l'objet d'un stage de quatre mois sous ma responsabilité, je ne peux oublier de remercier les personnes qui m'ont fait confiance pour encadrer ces travaux, ce fut très formateur. Merci également à Aurélie qui, avec ses qualités humaines et scientifiques, a rendu cette tâche d'encadrement des plus agréables alors que j'étais à cette époque en pleine phase de rédaction de mémoire.

Pour finir, je voudrais adresser une pensée amicale et chaleureuse aux ex- ou futurs ex-thésards (Julien, Guillaume) et DRTs (Bertille, Séchel, Pierre) du Laboratoire de Projection Thermique : ils ont contribué, à leur façon, à cette thèse.

*Merci à ma famille*

---

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. Elaboration de dépôts céramiques par projection par plasma d'arc - Revue bibliographique -</b>	<b>7</b>
<b>I.1. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I.2. Propriétés thermodynamiques du jet de plasma</b>	<b>11</b>
I.2.1. Formation du jet de plasma	11
I.2.2. Ecoulement et extinction du jet de plasma	13
I.2.3. Influence des paramètres de projection sur les caractéristiques du jet de plasma	14
I.2.3.1. Propriétés thermodynamiques et de transport des mélanges plasmagènes	15
I.2.3.2. Choix du mélange plasmagène	17
a) Mélange binaire : Ar-H <sub>2</sub>	18
b) Mélange ternaire : Ar-He-H <sub>2</sub>	18
I.2.3.3. Intensité du courant d'arc	19
I.2.3.4. Diamètre de tuyère	21
<b>I.3. Interactions plasma-particules</b>	<b>21</b>
I.3.1. Injection de la poudre	21
I.3.2. Traitement thermocinétique des particules dans le jet de plasma	24
I.3.3. Traitement thermochimique des particules dans le jet de plasma	27
I.3.4. Diagnostic des caractéristiques des particules en vol	29
I.3.4.1. Enjeu et contraintes techniques	29
I.3.4.2. Le DPV2000	29
a) Description du système	29
b) Avantages du DPV2000 et précision des mesures	31
I.3.4.3. Collecte des particules en vol	35
<b>I.4. Formation du dépôt</b>	<b>36</b>
I.4.1. Etalement et solidification des particules à l'impact sur le substrat	37
I.4.1.1. Modèles phénoménologiques	37
I.4.1.2. Résultats expérimentaux et modèles numériques	40
a) Température de transition	40
b) Influence de l'état de surface	42
c) Influence de l'état de fusion des particules	45
I.4.2. Empilement des lamelles : construction du dépôt	47
I.4.2.1. Caractéristiques microstructurales	47
I.4.2.2. Contraintes résiduelles	49
<b>I.5. Conclusions du Chapitre I</b>	<b>50</b>
<b>CHAPITRE II. Propriétés optiques des milieux solides hétérogènes - Revue bibliographique -</b>	<b>53</b>
<b>II.1. Introduction</b>	<b>55</b>
<b>II.2. Propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu homogène</b>	<b>55</b>
II.2.1. Fonction diélectrique et indice de réfraction complexe	56
II.2.2. Réflectivité et transmissivité – Opacité et transparence	58
II.2.3. Loi de dispersion de la fonction diélectrique	60
<b>II.3. Propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu hétérogène</b>	<b>63</b>
II.3.1. Description phénoménologique de la propagation du rayonnement dans un matériau hétérogène	64

II.3.2. Approche macroscopique : résolution de l'équation du transfert radiatif (ETR)	68
II.3.2.1. Méthode d'inversion à N flux	68
II.3.2.2. Modèle à 2 flux	70
a) Théorie de KUBELKA-MUNK	70
b) Choix des conditions aux limites	71
c) Signification physique des coefficients K et S	72
d) Limites de validité de la théorie de KUBELKA-MUNK	73
II.3.2.3. Modèle à 4 flux : modèle de GOUESBET-MAHEU	74
a) Présentation	74
b) Conditions aux limites et expressions de R et T	75
c) Choix des paramètres $\varepsilon$ et $\zeta$	76
d) Discussion sur le modèle à 4 flux	77
II.3.3. Approche de MONTE CARLO	78
II.3.3.1. Principe	78
II.3.3.2. Applicabilité de la simulation par tracé de rayons	79
<b>II.4. Approche microscopique : application de la théorie de MIE</b>	<b>79</b>
II.4.1.1. Introduction	79
II.4.1.2. Diffusion et absorption de la lumière en milieu non absorbant	80
a) Diffusion et absorption de la lumière par une sphère	80
b) Approche énergétique : notion d'efficacité et de section efficace	83
c) Cas particuliers de la théorie de MIE	85
II.4.1.3. Extension de la théorie de MIE à une population de particules	86
a) Frontière entre les régimes dépendant et indépendant de diffusion	86
b) Diffusion en régime dépendant	87
c) Diffusion en régime indépendant	88
II.4.2. Diffusion de la lumière en milieu absorbant	89
II.4.3. Influence des caractéristiques microstructurales sur les propriétés optiques des matériaux hétérogènes	91
II.4.3.1. Etude d'un milieu particulière : influence de la taille des grains	91
II.4.3.2. Etude d'un milieu poreux : influence de la porosité	94
II.4.3.3. Influence de la forme des hétérogénéités	97
II.4.3.4. Influence de la rugosité	98
<b>II.5. Conclusions du Chapitre II</b>	<b>100</b>
<b>CHAPITRE III. Stratégie expérimentale</b>	<b>101</b>
<b>III.1. Introduction</b>	<b>103</b>
<b>III.2. Matériaux d'étude</b>	<b>103</b>
III.2.1. Poudre de zircone yttrée	103
III.2.2. Choix du substrat	105
<b>III.3. Elaboration des dépôts par projection plasma</b>	<b>105</b>
III.3.1. Débit et nature du mélange plasmagène	106
III.3.2. Intensité du courant d'arc	107
III.3.3. Diamètre de tuyère	108
III.3.4. Distance de tir	108
III.3.5. Température du substrat	108
III.3.6. Injection de la poudre	108
III.3.7. Récapitulatif des conditions de tir	109
<b>III.4. Description du dispositif de projection</b>	<b>109</b>
III.4.1. Torche de projection	109
III.4.2. Enceinte de projection	110

III.4.2.1. Cinématique de projection	110
III.4.2.2. Régulation en température	111
III.4.2.3. Atmosphère de projection	112
<b>III.5. Diagnostic des caractéristiques des particules en vol</b>	<b>112</b>
III.5.1. Mesures avec le DPV2000	112
III.5.2. Collecte de particules et estimation de leur degré de fusion	114
III.5.2.1. Dispositif expérimental	114
III.5.2.2. Analyse des particules collectées	115
<b>III.6. Outils de caractérisation microstructurale des dépôts plasma</b>	<b>116</b>
III.6.1. Préparation des échantillons	116
III.6.2. Mesures de densité et de porosité ouverte	117
III.6.2.1. Poussée hydrostatique	117
III.6.2.2. Porosimétrie par intrusion de mercure	118
III.6.3. Micrographies optiques et électroniques des dépôts	119
III.6.3.1. Préparation métallographique des échantillons	119
III.6.3.2. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB)	119
III.6.3.3. Analyse d'image	120
III.6.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET)	121
III.6.4. Diffractométrie à rayons X	123
<b>III.7. Recuit et retour à la stoechiométrie en oxygène des dépôts plasma</b>	<b>123</b>
<b>III.8. Ellipsométrie : détermination des indices <math>n</math> et <math>\kappa</math> de la zircone yttrée</b>	<b>124</b>
<b>III.9. Spectrométrie : mesure des propriétés optiques des dépôts</b>	<b>125</b>
III.9.1. Spectrométrie UV-Visible-Proche IR	125
III.9.2. Spectrométrie IR à transformée de FOURIER	126
III.9.2.1. Principe de la spectrométrie à transformée de FOURIER	126
III.9.2.2. Utilisation du spectromètre BRUCKER IFS 66v/S	127
III.9.2.3. Exploitation des spectres UV-visible et moyen IR	128
<b>CHAPITRE IV. Elaboration et étude des caractéristiques microstructurales et physico-chimiques des dépôts plasma de zircone yttrée</b>	<b>129</b>
<b>IV.1. Introduction</b>	<b>131</b>
<b>IV.2. Etude des caractéristiques des particules en vol</b>	<b>132</b>
IV.2.1. Diagnostic des températures et vitesses des particules en vol à l'aide du DPV2000 : sélection des conditions de tir	132
IV.2.1.1. Exploration des conditions de tir	132
IV.2.1.2. Reproductibilité des mesures moyennes de température et vitesse	137
IV.2.1.3. Distribution radiale en température et vitesse des particules dans le jet de plasma	138
IV.2.2. Analyse des particules collectées en vol	142
IV.2.2.1. Distribution granulométrique des particules collectées	142
IV.2.2.2. Estimation de l'état de fusion des particules collectées	144
a) Condition de tir 1	145
b) Condition de tir 2	146
c) Condition de tir 3	146
d) Condition de tir 4	146
IV.2.3. Thermo-réduction des particules de zircone yttrée dans le jet de plasma	147
<b>IV.3. Caractérisations microstructurales des dépôts plasma de zircone yttrée</b>	<b>149</b>

IV.3.1. Prédiction de la microstructure des dépôts à partir des caractéristiques des particules à l'impact	150
IV.3.1.1. Calcul des paramètres d'étalement des particules	150
a) Influence de la distribution granulométrique	153
b) Evaluation du risque d'éclaboussure à l'impact	153
c) Influence du degré de fusion des particules	154
IV.3.2. Examen des caractéristiques microstructurales des dépôts	155
IV.3.2.1. Evolution de l'épaisseur déposée par cycle	155
IV.3.2.2. Nature cristallographique des dépôts	156
IV.3.2.3. Taux de porosité ouverte et distribution en taille des pores	156
IV.3.2.4. Micrographies et détermination quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts	160
a) Description qualitative de la microstructure des dépôts	160
b) Détermination quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts sur des micrographies optiques et électroniques (MEB)	163
c) Observations au microscope électronique à transmission (MET) de la structure lamellaire des dépôts	166
IV.3.3. Classification microstructurale des dépôts	171
<b>IV.4. Réoxydation des dépôts plasma de zircon ytriée</b>	<b>174</b>
IV.4.1. Analyses thermogravimétriques des dépôts plasma de zircon ytriée	174
IV.4.2. Effets du recuit sur la microstructure des dépôts plasma	177
<b>IV.5. Conclusions du Chapitre IV</b>	<b>178</b>
<b>CHAPITRE V. Etude des propriétés optiques et radiatives des dépôts plasma de zircon ytriée</b>	<b>181</b>
<b>V.1. Introduction</b>	<b>183</b>
<b>V.2. Propriétés optiques intrinsèques de la zircon ytriée</b>	<b>184</b>
<b>V.3. Détermination expérimentale des propriétés optiques des dépôts plasma</b>	<b>187</b>
V.3.1. Reproductibilité des mesures et influence du positionnement des échantillons	189
V.3.1.1. Reproductibilité des mesures en transmittance et en réflectance	189
V.3.1.2. Homogénéité des propriétés optiques en surface d'un échantillon	191
V.3.2. Influence de la sous-stoechiométrie en oxygène sur les propriétés optiques des dépôts	192
V.3.3. Comportement optique des dépôts plasma après recuit	194
V.3.3.1. Détermination des domaines de diffusion	195
V.3.3.2. Contribution des groupes hydroxyles et de l'eau libre	196
V.3.3.3. Influence des caractéristiques microstructurales	197
a) Evolution des propriétés optiques avec la longueur d'onde	198
b) Comparaison des propriétés optiques des dépôts	199
c) Détermination de l'épaisseur de semi-transparence des dépôts	200
V.3.3.4. Influence de la rugosité	203
<b>V.4. Détermination des propriétés radiatives en absorption et en diffusion (coefficients <math>k</math> et <math>s</math>) des dépôts plasma : application des modèles à 2 et 4 flux</b>	<b>205</b>
V.4.1. Homogénéisation optique des dépôts plasma	205
V.4.2. Evaluation des modèles à 2 et 4 flux appliqués aux dépôts plasma	206
V.4.2.1. Influence du choix des conditions aux limites	207
V.4.2.2. Choix des paramètres $\zeta$ et $\varepsilon$ de la méthode à 4 flux	209
a) Influence du paramètre $\zeta$	209
b) Influence du paramètre $\varepsilon$	211
V.4.2.3. Comparaison des résultats des modèles à 2 et 4 flux	213

---

V.4.3. Estimation des coefficients d'absorption $k$ et de diffusion $s$ des dépôts plasma	215
V.4.3.1. Influence de la sous-stoechiométrie	215
V.4.3.2. Influence des caractéristiques microstructurales	218
<b>V.5. Détermination des propriétés optiques des dépôts plasma à partir de descriptions microstructurales simplifiées</b>	<b>224</b>
V.5.1. Propriétés optiques d'une dispersion de pores sphériques dans une matrice de zirconite yttrifiée	224
V.5.1.1. Hypothèses simplificatrices et cadre de l'étude	224
V.5.1.2. Evaluation des principales formulations disponibles pour la généralisation de la théorie de Mie en milieu absorbant	225
V.5.1.3. Modélisation des propriétés optiques des dépôts : Approche de FARDELLA [1996]	229
a) Cas des dépôts denses avec des pores submicroniques : dépôts 1-2-5	230
b) Cas des dépôts poreux avec une structure lamellaire marquée : dépôts 4-6	233
V.5.2. Tentative de développement d'un modèle multicouche pour évaluer l'impact de la structure lamellaire sur les propriétés optiques des dépôts plasma	235
<b>V.6. Conclusions du Chapitre V</b>	<b>236</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>241</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>251</b>
<b>ANNEXE A. Méthode de Gouesbet-Maheu : Développement mathématique et extension à un matériau multicouche</b>	<b>269</b>
<b>A.1. Application à un matériau monocouche</b>	<b>269</b>
A.1.1. Résolution du système d'équations différentielles	269
A.1.2. Conditions aux limites et solutions sous flux collimaté	270
A.1.2.1. Expression de la réflectance	271
A.1.2.2. Expression de la transmittance	271
<b>A.2. Extension du modèle à 4 flux à un matériau multicouche</b>	<b>272</b>
<b>ANNEXE B. Analyses cristallographiques</b>	<b>275</b>
<b>ANNEXE C. Micrographies électroniques (MEB) des poudres collectées</b>	<b>277</b>
<b>ANNEXE D. Analyses microstructurales des dépôts plasma (compléments)</b>	<b>279</b>
<b>ANNEXE E. Formulations de la théorie de Mie dans une matrice hôte absorbante</b>	<b>281</b>
<b>E.1. Introduction</b>	<b>281</b>
<b>E.2. Approche de Bohren-Gilra [1979]</b>	<b>282</b>
<b>E.3. Approche de Fardella [1996]</b>	<b>284</b>



## Liste des figures

- Figure I-1 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc. Adapté de FAUCHAIS [2004]. \_\_\_\_ 10
- Figure I-2 : Principaux paramètres gouvernant les propriétés d'un dépôt plasma (les trois types de corrélation à établir (a, b, c) sont représentés par des flèches). Adapté de SRINIVISAN [2006]. 10
- Figure I-3 : Profils axiaux de température (a) et de vitesse (b) du jet de plasma et évolution de la fraction d'air entraîné (c). Condition de tir : Ar-H<sub>2</sub> (% vol. H<sub>2</sub> = 10-25%), 600 A, tuyère de 6 mm [TRICOIRE et al, 2003]. \_\_\_\_\_ 14
- Figure I-4 : Propriétés des principaux gaz plasmagènes utilisés en projection plasma. \_\_\_\_\_ 15
- Figure I-5 : Influence de l'intensité (a) (b) et du diamètre interne de tuyère (a) sur la vitesse maximale à 4 mm en sortie de tuyère. (a) Mélange binaire Ar/H<sub>2</sub> (45/15 NI/min) [PLANCHE et al, 1998A], (b) Mélange ternaire Ar/He/H<sub>2</sub> (débit total = 27 NI/min),  $\phi_{\text{tuyère}} = 6$  mm [JANISSON, 1999]. \_\_\_\_ 20
- Figure I-6 : Ajustement du débit de gaz porteur  $m_g^\circ$  pour l'injection de particules d'alumine [20-100  $\mu\text{m}$ ] (a) Dispersion de trajectoire à  $m_g^\circ$  constant (b) Influence de  $m_g^\circ$  sur la trajectoire moyenne (taille : 60  $\mu\text{m}$ ) {Ar-H<sub>2</sub> : 40-14 NI/min, I = 575 A,  $\phi_{\text{Tuyère}} = 6$  mm} [Planche et al, 2003]. \_\_\_\_ 22
- Figure I-7 : Evolution du gradient thermique au sein de particules de zircone yttrée de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre en fonction de la distance axiale. (1) sans transfert radiatif, (2,3) avec transfert radiatif et coefficient d'absorption k (2)  $10^4$  et (3)  $10^5 \text{ m}^{-1}$ . (a) température de surface (b) température moyenne (c) température à cœur [DOMBROVSKY, 2002]. \_\_\_\_\_ 25
- Figure I-8 : Tête optique du DPV 2000. \_\_\_\_\_ 30
- Figure I-9 : (a) Comparaison entre la température obtenue par pyrométrie bichromatique ( $\lambda_1 = 800$  nm et  $\lambda_2 = 950$  nm) après étalonnage avec une lampe tungstène et la température réelle de particules YSZ (hypothèse  $\varepsilon_{\lambda_1}/\varepsilon_{\lambda_2} = 1$ ) ; (b) Erreur de mesure correspondante. \_\_\_\_\_ 34
- Figure I-10 : Ecart entre la température mesurée par pyrométrie bichromatique  $T_c$  et la température moyenne de volume  $\bar{T}_p$  en fonction de  $k_\lambda$  : (1)  $10^4 \text{ m}^{-1}$  (2)  $10^5 \text{ m}^{-1}$  [DOMBROVSKY, 2002]. \_\_\_\_ 35
- Figure I-11 : Morphologie de lamelles de zircone yttrée sur substrat lisse ( $R_a \approx 0,4 \mu\text{m}$ ) (a)  $T < T_t$  (b)  $T > T_t$  [BIANCHI, 1995]. \_\_\_\_\_ 40
- Figure I-12 : (a) Valeurs de  $S_k$  pour différentes topographies de surface. (b,c) Evolution de la topographie de surface d'un substrat en acier inoxydable (304L) avant (b) puis après (c) préchauffage (images obtenues par microscopie à force atomique) [CEDELLE et al, 2006]. \_\_\_\_ 43
- Figure I-13 : Morphologie de lamelles de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [20-35  $\mu\text{m}$ ] en fonction de la température et de la vitesse des particules à l'impact (mesurées avec le DPV2000) [SAMADI et al, 2006]. \_\_\_\_\_ 45
- Figure I-14 : Comportement de particules agglomérées frittées : (a) fondues à cœur creux, (b) partiellement fondues à l'impact sur le substrat. Adapté de DIEZ et al [1993]. \_\_\_\_\_ 46
- Figure I-15 : Morphologie de lamelles de zircone yttrée obtenues après projection plasma de particules à cœur creux sur un substrat poli en acier avec  $T_s > T_t$  (a, b) ou en verre avec  $T_s < T_t$  (c) [SOLONENKO et al, 2003]. \_\_\_\_\_ 46
- Figure I-16 : Principales caractéristiques microstructurales d'un dépôt plasma. \_\_\_\_\_ 47

## Liste des figures

---

- Figure II-1: Contribution des polarisations orientationnelle ( $P_1$ ), vibrationnelle ( $P_2$ ) et électronique ( $P_3$ ) à la fonction diélectrique  $\epsilon$  en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique ([BOHREN et HUFFMAN, 1983], p.266). \_\_\_\_\_ 58
- Figure II-2 : Influence des variations des parties réelle  $\epsilon'$  et imaginaire  $\epsilon''$  de la fonction diélectrique autour de  $\omega_{TO}$  ( $= 793 \text{ cm}^{-1}$ ) sur la réflectance de SiC : bande du rayonnement rétro-réfringé (le nombre d'onde est défini comme  $1/\lambda$ ) [BOHREN et HUFFMAN, 1983]. \_\_\_\_\_ 63
- Figure II-3 : Compilation des spectres de réflectance pour des échantillons de zircone yttrée (chaque numéro de spectre correspond à un échantillon qui diffère par son mode d'élaboration et sa microstructure) [TOULOUKIAN et al, 1972]. \_\_\_\_\_ 65
- Figure II-4 : Description schématique de la propagation d'un rayon incident dans un milieu poreux. Origine des contributions en réflexion et en transmission. Adapté de PEELEN [1973]. \_\_\_\_\_ 66
- Figure II-5 : Contribution de la réflectivité spéculaire  $R_s$  à la réflectance hémisphérique  $R_H$  d'un échantillon poli de zircone yttrée [MAKINO et al, 1985]. \_\_\_\_\_ 67
- Figure II-6 : Bilan d'énergie autour d'une sphère fictive contenant une particule. Illustration de la notion de section efficace d'extinction. \_\_\_\_\_ 83
- Figure II-7 : Cartographie des régimes indépendant et dépendant de diffusion en fonction de  $f_v$  et  $x$  [TIEN et DROLEN, 1987]. \_\_\_\_\_ 86
- Figure II-8 : Influence de la taille des grains sur la réflectance hémisphérique du polypropylène. Les courbes 1-5 correspondent à des tailles décroissantes de grains 1000, 710, 200, 50 et 25  $\mu\text{m}$  et sont décalées par un facteur de 0,1 ua en ordonnée pour des raisons de clarté [PAPINI, 1993].\_ 92
- Figure II-9 : Evolution du coefficient d'extinction  $C_{ext}$  en fonction de la taille de gouttelettes d'eau à différentes longueurs d'onde. Le diamètre critique  $d_c$  correspond au maximum d'extinction ([BOHREN ET HUFFMAN, 1983], p.309). \_\_\_\_\_ 93
- Figure II-10 : Evolution de la transmittance spéculaire ( $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ ) d'un échantillon poreux d'alumine en fonction du taux de porosité pour différentes tailles de pores [PEELEN, 1970]. \_\_\_\_\_ 94
- Figure II-11 : Simulation de l'influence de la porosité sur la réflectance et la transmittance diffuses en fonction de l'épaisseur de l'échantillon ( $n_{mat} = 1,5$ ,  $k_{mat} = 2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 1300 \text{ K}$ ) [ROZENBAUM, 1999]. \_\_\_\_\_ 96
- Figure II-12 : Evolution de la réflectance et de la transmittance d'un matériau poreux pour une microstructure et une épaisseur données en fonction du coefficient d'absorption de la matrice  $k$  [ROZENBAUM, 1999]. \_\_\_\_\_ 97
- Figure II-13 : Evolution des sections efficaces  $C_{ext}$ ,  $C_{dif}$ ,  $C_{abs}$  normalisées par la section ( $\pi r_v^2$ ) d'une particule sphérique de volume équivalent (terme  $\bar{C}/\pi r_v^2$ ) pour des particules oblates, prolates et sphériques [ASANO et SATO, 1980] en fonction du paramètre de taille (terme  $2\pi r_v/\lambda$ ). La quantité tracée recouvre la notion d'efficacité. \_\_\_\_\_ 98
- Figure II-14 : Influence de l'état de surface d'un échantillon de BeO sur la bande du rayonnement rétro-réfringé. La formation d'une bande d'absorption vers  $\omega_{LO}$  est liée à la présence de grains sphériques en surface [ANDERSSON et al, 1994]. \_\_\_\_\_ 99

## Liste des figures

---

- Figure III-1 : Micrographies électroniques de la poudre AMPERIT STARCK 827.054. (a) morphologie externe (b) vue en coupe pour visualiser la porosité interne. \_\_\_\_\_ 104
- Figure III-2 : Dispositif expérimental de mesure des vitesses et des températures des particules en vol à l'aide du DPV2000. \_\_\_\_\_ 113
- Figure III-3 : Dispositif expérimental pour la collecte des particules en vol. \_\_\_\_\_ 114
- Figure III-4 : Estimation de la distance entre les fissures interlamellaires détectées (b) à partir d'une image MEB (a) d'un dépôt plasma. Fissures analysées (rose) ; Distances entre fissures : < 3  $\mu\text{m}$  (violet), 3-6  $\mu\text{m}$  (vert), 6-9  $\mu\text{m}$  (bleu), > 9  $\mu\text{m}$  (jaune). \_\_\_\_\_ 122
- Figure III-5 : Schéma de principe de la sphère d'intégration (76 mm de diamètre interne) utilisée sur le spectromètre BRUCKER IFS 66v/S. \_\_\_\_\_ 127
- Figure IV-1 : Evolution de la déviation du jet avec le débit de gaz porteur à une distance de tir de 120 mm. Mesures réalisées avec la fonction autocentrage du DPV2000 – Condition de tir 1. \_\_\_\_ 133
- Figure IV-2 : Cartographie vitesse-température des particules à l'impact sur le substrat (Chaque point est associé à la référence d'une condition de tir étudiée). \_\_\_\_\_ 134
- Figure IV-3 : Température et vitesse moyennes des particules à l'impact en fonction de l'intensité de courant. Condition de tir 5 avec  $I = 320, 420$  ou  $600$  A. \_\_\_\_\_ 136
- Figure IV-4 : Profil radial de répartition en nombre, en vitesse et en température des particules en vol dans le jet plasma. Influence des conditions de tir (a) : Condition de tir 1 ; (b) : Condition de tir 4 ; (c) : Condition de tir 5 \_\_\_\_\_ 141
- Figure IV-5 : Observations MEB de coupes de particules avant (a) et après projection plasma, (b): condition de tir 1, (c): condition de tir 2, (d): condition de tir 3, (e): condition de tir 4. \_\_\_\_\_ 144
- Figure IV-6 : Micrographies électroniques d'une particule à cœur creux – Condition de tir 4. \_\_\_\_ 147
- Figure IV-7 : Evolution du nombre de REYNOLDS avec la vitesse (a) et la température (b) des particules à l'impact. \_\_\_\_\_ 151
- Figure IV-8 : Evolution du risque d'éclaboussure à l'impact (nombre de SOMMERFELD K) en fonction de la vitesse des particules à température similaire. \_\_\_\_\_ 153
- Figure IV-9 : Evolution de l'épaisseur déposée par cycle en fonction de la vitesse (a) et de la température (b) des particules à l'impact. \_\_\_\_\_ 155
- Figure IV-10 : Variation du taux de porosité totale (poussée hydrostatique) avec le nombre de REYNOLDS. (Les numéros correspondent aux références des conditions de tir). \_\_\_\_\_ 157
- Figure IV-11 : Evaluation de la distribution en taille des pores par porosimétrie par intrusion de mercure. \_\_\_\_\_ 158
- Figure IV-12 : Micrographies MEB du dépôt 1 (a) et du dépôt 4 (b) sans attaque chimique. \_\_\_\_ 161
- Figure IV-13 : Evolution de la microstructure des dépôts en fonction de la température et de la vitesse des particules à l'impact. Micrographies MEB après attaque chimique (HF 50%vol. pendant 5min). \_\_\_\_\_ 162

## Liste des figures

---

- Figure IV-14 : Images MET montrant la structure lamellaire caractéristique du dépôt 1 avec la présence de quelques inclusions sphériques (a) et de zones de décohésion entre les lamelles (b). \_\_\_\_\_ 167
- Figure IV-15 : Images MET du dépôt 1 montrant la croissance colonnaire des cristaux de YSZ à l'intérieur de lamelles (a) et une zone comportant des cristaux plus isotropes (a, b). \_\_\_\_\_ 168
- Figure IV-16 : Images MET du dépôt 3 montrant la présence de lamelles de plus forte épaisseur (a) et de particules sphériques de taille micronique (b). \_\_\_\_\_ 169
- Figure IV-17 : Images MET du dépôt 3 montrant la croissance colonnaire des grains dans une lamelle (a) et l'arrangement atomique dans deux grains voisins (b). \_\_\_\_\_ 170
- Figure IV-18 : Image MET du dépôt 3 montrant la croissance de grains plus isotropes au sein d'une lamelle. \_\_\_\_\_ 171
- Figure IV-19 : Courbes ATG-ATD de suivi de la réoxydation pour le dépôt 1 et le dépôt 4. Rampe de montée de 10 °C/min sous air. \_\_\_\_\_ 175
- Figure IV-20 : Evolution de la distribution en taille des pores après recuit à 500 °C pendant 24 h. 177
- Figure V-1 : Indices optiques d'un monocristal de zircone yttrée (8% massique en  $Y_2O_3$ , 2 mm d'épaisseur) obtenus par ellipsométrie et mesure de transmissivité. Comparaison avec les valeurs théoriques proposées par MAKINO et al [1985]. \_\_\_\_\_ 185
- Figure V-2 : Réflectivité et transmissivité spéculaires d'un monocristal de zircone yttrée (8% massique en  $Y_2O_3$ , 2 mm d'épaisseur). \_\_\_\_\_ 186
- Figure V-3 : Spectres de réflectance (a) et de transmittance (b) hémisphériques des dépôts plasma non recuits – 500  $\mu$ m d'épaisseur. \_\_\_\_\_ 188
- Figure V-4 : Reproductibilité sur 5 mesures consécutives (a) en réflectance (b) en transmittance pour un échantillon diffusant (dépôt 3) et un échantillon absorbant (dépôt 1, T=0%). \_\_\_\_\_ 190
- Figure V-5 : Influence du positionnement de l'échantillon sur la réflectance et la transmittance hémisphériques du dépôt 3 (recuit 1 h à 500 °C). La mesure 1 a été réalisée au centre de l'échantillon alors que les mesures 2 à 5 ont été faites en sa périphérie. \_\_\_\_\_ 191
- Figure V-6 : Evolution de la réflectance (a) et de la transmittance (b) hémisphériques en fonction du temps de recuit à 500 °C sous air – Dépôt 1 – 500  $\mu$ m d'épaisseur. \_\_\_\_\_ 192
- Figure V-7 : Spectres de réflectance (a) et de transmittance (b) hémisphériques des dépôts plasma (500  $\mu$ m d'épaisseur) après un recuit pendant 24 h à 500 °C sous air. \_\_\_\_\_ 194
- Figure V-8 : Evolution de la bande d'absorption liée à l'eau et aux groupes OH avec le temps de recuit à 500 °C – Dépôt 2. \_\_\_\_\_ 196
- Figure V-9 : Comparaison des contributions spéculaire  $R_s$  et diffuse  $R_d$  à la réflectance hémisphérique  $R_h$  du dépôt 1 (500  $\mu$ m d'épaisseur, recuit 500 °C-24 h). \_\_\_\_\_ 197
- Figure V-10 : Evolution de la réflectance (a) et de la transmittance (b) du dépôt 2 (recuit à 500 °C pendant 1 h, taux de porosité : P = 12,5%) en fonction de son épaisseur. \_\_\_\_\_ 200

## Liste des figures

---

- Figure V-11 : Evolution de la transmittance avec l'épaisseur des dépôts 1, 2, 3 et 4 à  $\lambda = \lambda_{Tmax}$  (4,8  $\mu\text{m}$ ). \_\_\_\_\_ 201
- Figure V-12 : Influence de l'état de surface des dépôts sur la réflectance hémisphérique des dépôts 2 et 4 (500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, non recuits). \_\_\_\_\_ 203
- Figure V-13 : Evolution des indices optiques  $n_{eff}$  et  $\kappa_{eff}$  des milieux homogènes optiquement équivalents aux dépôts plasma étudiés. \_\_\_\_\_ 206
- Figure V-14 : Intervalle de  $r_{di}$  suivant le caractère diffusant de l'échantillon – Dépôt 1. \_\_\_\_\_ 208
- Figure V-15 : Influence des valeurs de  $r_{di}$  sur l'estimation des valeurs de  $s$  et  $k$  du dépôt 1 recuit pendant 24 h à 500 °C - Méthode 4 flux ( $\varepsilon = 2$  et  $\zeta = 0,5$ ). Le cas  $r_{di} = 0$  correspond au cas extrême où toutes les réflexions aux interfaces ( $r_c$ ,  $r_{di}$ , et  $r_{de}$ ) sont prises nulles. \_\_\_\_\_ 208
- Figure V-16 : Variation des coefficients macroscopiques  $s$  et  $k$  en fonction de la valeur de  $\zeta$  - Dépôt 1 recuit pendant 24 h à 500 °C. Méthode 4 flux (flux incident collimaté,  $\varepsilon=2$ ,  $r_{di}=r_{di,max}$ ). \_\_\_\_\_ 210
- Figure V-17 : Evolution du paramètre  $\zeta$  avec la longueur d'onde et la taille moyenne des pores. \_\_\_ 211
- Figure V-18 : Variation des coefficients  $s$  et  $k$  en fonction de la valeur de  $\zeta$ - Dépôt 1 recuit 24 h-500 °C. Méthode 4 flux (incidence collimaté,  $\zeta$  déterminé à partir de  $g$  et  $r_{di} = r_{di,max}$ ). \_\_\_\_\_ 212
- Figure V-19 : Evolution du paramètre  $\varepsilon$  pour les six dépôts étudiés. Les échantillons sont classés par taille croissante de pores. \_\_\_\_\_ 212
- Figure V-20 : Comparaison des résultats des modèles à 2 et 4 flux pour les dépôts 1 (a) et 3 (b).\_\_\_ 214
- Figure V-21 : Variation des coefficients d'absorption (a) et de diffusion (b) du dépôt 1 en fonction du temps de recuit à 500 °C sous air. \_\_\_\_\_ 215
- Figure V-22 : Comparaison des coefficients d'absorption  $k$  des dépôts étudiés recuits à 500 °C pendant 24 h. Le coefficient d'absorption du monocristal est donné à titre de comparaison. \_\_\_\_\_ 216
- Figure V-23 : Evolution normalisée du coefficient d'absorption  $k$   $\left[ \frac{(k_t - k_{t=0h})}{(k_{t=24h} - k_{t=0h})} \right]$  en fonction du temps de recuit à 500 °C sous air pour les six dépôts étudiés.  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ . \_\_\_\_\_ 217
- Figure V-24 : Comparaison des coefficients de diffusion des six dépôts étudiés recuits à 500 °C pendant 24 h. \_\_\_\_\_ 219
- Figure V-25 : Evolution du module du paramètre de taille avec la longueur d'onde dans le vide. Calculs réalisés à partir du diamètre médian des pores mesuré par porosimétrie au mercure. \_ 220
- Figure V-26 : Evolution du coefficient de diffusion  $s$ , rapporté au nombre de pores par unité de volume et à leur section géométrique, en fonction du paramètre de taille  $|x|$ . \_\_\_\_\_ 222
- Figure V-27 : Comparaison des valeurs de  $\beta$  obtenues pour le dépôt 1 ( $P = 11\%$ ,  $d_{pore} = 0,25 \mu\text{m}$ ) en considérant l'absorption de la matrice avec les approches de BOHREN ET GILRA [1979], FARDELLA [1996], FU et SUN [2001], SUDIARTA ET CHYLEK [2001] puis en la négligeant avec la formulation générale de la théorie de MIE ( $\kappa_{mat} = 0$ ). \_\_\_\_\_ 226

## Liste des figures

---

- Figure V-28 : Evolution du coefficient d'extinction  $\beta$  du dépôt 1 calculé avec l'approche de FARDELLA [1996] en fonction du caractère absorbant de la matrice. Indice d'extinction de la matrice :  $\kappa_{\text{mat}}$ ,  $\kappa_{\text{mat}} \cdot 10^2$ ,  $\kappa_{\text{mat}} \cdot 10^4$ . \_\_\_\_\_ 228
- Figure V-29 : Evolution des coefficients de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$  du dépôt 1 calculés avec l'approche de FU ET SUN [2001] en fonction du caractère absorbant de la matrice. Indice d'extinction de la matrice  $\kappa_{\text{mat}}$  :  $x1$ ,  $x10^2$  et  $x10^4$ . \_\_\_\_\_ 228
- Figure V-30 : Evolution spectrale de  $\beta$  des 2 principaux types de dépôts. Dépôt 1 : dense avec des pores submicroniques ( $d_{\text{pore}} = 0,25 \mu\text{m}$ ,  $P = 11\%$ ). Dépôt 4 : poreux avec une structure lamellaire marquée et des pores microniques ( $d_{\text{pore}} = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 18,3\%$ ). \_\_\_\_\_ 230
- Figure V-31 : Evolution spectrale du coefficient d'extinction  $\beta$  obtenu par l'approche de FARDELLA [1996] par rapport aux valeurs expérimentales calculées à l'aide du modèle à 4 flux. Cas d'un dépôt dense avec des pores submicroniques (Dépôt 1 :  $d_{\text{pore}} = 0,25 \mu\text{m}$ ,  $P = 11\%$ ). \_\_\_\_\_ 231
- Figure V-32 : Evolution spectrale du coefficient d'extinction  $\beta$  obtenu par l'approche de FARDELLA [1996] par rapport aux valeurs expérimentales calculées à l'aide du modèle à 4 flux. Cas d'un dépôt avec une structure lamellaire marquée (Dépôt 4 :  $d_{\text{pore}} = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 18,3\%$ ). \_\_\_\_\_ 233
- Figure A-1 : Relations de continuité des flux entre 2 couches successives [ROZE ET AL, 2001B].\_\_ 272
- Figure B-1 : Diagramme de phase de la zircone yttrée [SCOTT, 1975].\_\_\_\_\_ 275
- Figure B-2 : Spectre de diffraction X de la poudre de zircone yttrée.  
Poudre STARCK AMPERIT 827.054 à 8% massique en yttrine. \_\_\_\_\_ 275
- Figure B-3 : Spectre de diffraction X du dépôt 1 non recuit. \_\_\_\_\_ 276
- Figure B-4 : Spectre de diffraction X du dépôt 1. Recuit à 500 °C pendant 24 heures. \_\_\_\_\_ 276
- Figure C-1 : Micrographies MEB de coupes de particules avant (a) et après projection plasma (b): condition de tir 1, (c): condition de tir 2, (d): condition de tir 3, (e): condition de tir 4. \_\_\_\_\_ 277
- Figure D-1 : Micrographies optiques des dépôts plasma avant recuit.  
(a): condition de tir 1, (b): condition de tir 2, (c): condition de tir 3, (d): condition de tir 4, (e): condition de tir 5, (f): condition de tir 6. \_\_\_\_\_ 279
- Figure D-2 : Evolution du taux de porosité ouverte avec l'épaisseur des dépôts.  
Mesures par poussée hydrostatique - Dépôts 1-2-3-4. \_\_\_\_\_ 280
- Figure D-3 : Spectre d'analyse par dispersion d'énergie des photons X d'une lame mince de l'échantillon 3 préparée pour des observations au MET. \_\_\_\_\_ 280

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Degré de difficulté de fusion de quelques matériaux céramiques pour 1 kg de matière.	17
Tableau I-2 : Principaux nombres adimensionnels utilisés pour caractériser l'impact et l'étalement des particules.	38
Tableau I-3 : Nombre adimensionnel caractérisant le refroidissement des lamelles.	39
Tableau I-4 : Nombre adimensionnel caractérisant les éclaboussures à l'étalement.	41
Tableau II-1 : Modèle à 2 flux de KUBELKA-MUNK.	70
Tableau II-2 : Modèle à 4 flux de GOUESBET-MAHEU.	75
Tableau III-1 : Composition chimique de la poudre STARCK AMPERIT 827.054 [22-45 $\mu\text{m}$ ]. Analyses ICP/AES de type LECO (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry).	104
Tableau III-2 : Conditions de sablage des substrats X13M et valeurs de rugosité correspondantes (mesures réalisées avec un rugosimètre mécanique MAHR-PERTHOMETER).	105
Tableau III-3 : Liste des mélanges plasmagènes Ar-He-H <sub>2</sub> étudiés.	107
Tableau III-4 : Tableau récapitulatif des conditions de projection.	109
Tableau III-5 : Paramètres cinématiques de projection.	111
Tableau III-6 : Gamme de préparation métallographique des dépôts plasma de zircone yttrée. Machine de pré-polissage et de polissage semi-automatique ROTOPOL-2 <sup>a</sup> .	119
Tableau IV-1 : Récapitulatif des conditions de tir sélectionnées.	132
Tableau IV-2 : Mesures au DPV2000 de la température et de la vitesse des particules et valeurs du débit de gaz porteur après ajustement. Pour rappel, $T_f(\text{YSZ}) = 2750 \text{ }^\circ\text{C}$ .	133
Tableau IV-3 : Influence des variations d'enthalpie spécifique sur les caractéristiques des particules à l'impact (série de 5 acquisitions de 7 mesures).	137
Tableau IV-4 : Evaluation de la largeur à mi-hauteur de la répartition radiale des particules dans le jet de plasma à l'impact sur le substrat.	139
Tableau IV-5 : Evolution de la répartition granulométrique de la poudre de projection après traitement dans le jet de plasma - Distance de collecte : 120 mm.	143
Tableau IV-6 : Evolution du degré de sphéricité et des caractéristiques de la porosité interne des particules avant et après passage dans le jet de plasma.	145
Tableau IV-7 : Evolution de la composition chimique des particules après projection plasma (condition de tir 3) suivant l'atmosphère de collecte (air, argon). Analyses ICP/AES de type LECO (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry).	149
Tableau IV-8 : Evaluation des nombres adimensionnels décrivant l'étalement des particules à l'impact à partir des caractéristiques moyennes des particules en vol.	150

## Liste des tableaux

---

Tableau IV-9 : Evolution du degré d'étalement moyen $\xi$ des particules et de l'épaisseur moyenne des lamelles en fonction des conditions de tir. _____	152
Tableau IV-10 : Détermination du taux de porosité des dépôts par poussée hydrostatique et par porosimétrie par intrusion de mercure. _____	157
Tableau IV-11 : Résultats d'analyse d'image sur les micrographies optiques des dépôts. Taux, taille et anisotropie des pores. _____	163
Tableau IV-12 : Détermination quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts. Répartition morphologique des pores et caractéristiques des lamelles. _____	165
Tableau IV-13: Mesures de la surface spécifique par adsorption BET des dépôts plasma 1-2-3-4. _	176
Tableau IV-14 : Evolution du taux de porosité du dépôt après recuit à 500 °C sous air. _____	177
Tableau IV-15 : Classification microstructurale simplifiée des dépôts. _____	180
Tableau V-1 : Paramètres de la loi de dispersion modélisant le comportement spectral d'un monocristal de zircone yttrée à 8% massique en $Y_2O_3$ . _____	184
Tableau V-2 : Récapitulatif des caractéristiques des dépôts étudiés. _____	187
Tableau V-3 : Valeurs des coefficients d'extinction effectifs $\beta_{\text{eff}}$ et des épaisseurs de semi-transparence des dépôts 1, 2, 3 et 4. _____	201
Tableau V-4 : Choix des conditions aux limites pour les modèles à 2 flux (a) et 4 flux (b). _____	213

# **INTRODUCTION GENERALE**



Durant ces trente dernières années, de nombreuses études ont été réalisées dans le domaine des matériaux et de leur conception pour améliorer leurs propriétés d'usage et donc les performances des pièces en service. Dans le secteur aéronautique par exemple, le développement de barrières thermiques pour protéger les pièces métalliques constitutives des moteurs à turbine (aubes, chambres de combustion...) a permis d'augmenter la température de fonctionnement de ces moteurs et leur puissance.

Les barrières thermiques sont des revêtements bicouches avec une couche céramique, généralement en zircone yttrée (6 à 8% massique en yttrine), pour assurer une isolation thermique et une sous-couche d'accrochage permettant de limiter le différentiel de dilatation entre la couche céramique et la pièce métallique revêtue et d'augmenter la résistance à l'oxydation et à la corrosion à chaud. La sous-couche (NiCrAlY, aluminure de nickel modifié platine...) est riche en aluminium de telle sorte qu'une couche d'alumine protectrice se forme en service après diffusion de l'oxygène à travers la couche céramique. Deux techniques sont actuellement utilisées au niveau industriel pour élaborer la couche céramique isolante : les dépôts physiques en phase vapeur sous faisceau d'électrons (EB-PVD) et la projection plasma. La première technique est utilisée pour revêtir des pièces tournantes (aubes de turbine par exemple) pour lesquelles la masse apportée doit être réduite le plus possible afin de limiter les charges dues à la force centrifuge. Les revêtements obtenus par EB-PVD présentent une épaisseur de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  avec une structure colonnaire caractéristique permettant une bonne résistance aux sollicitations thermomécaniques mais avec, en contrepartie, une conductivité thermique relativement élevée (de l'ordre de 1,8 W/m.K). Pour des pièces fixes (chambres de combustion par exemple), les barrières thermiques sont généralement élaborées par projection plasma, procédé qui permet d'obtenir par fusion et accélération de particules dans un jet de plasma, des revêtements céramiques de plusieurs centaines de microns. Les revêtements sont formés par impact, étalement et solidification successifs de particules ce qui conduit à une structure lamellaire caractéristique comportant généralement de nombreux défauts de construction (particules infondues, pores globulaires, interlamellaires, intralamellaires, macro et micro-fissures). La présence de pores dans les dépôts, plus particulièrement entre les lamelles, leur confère une faible conductivité thermique (jusqu'à 0,8 W/m.K à température ambiante). En revanche, de tels dépôts ont une résistance assez limitée au phénomène de cyclage thermique [GUO et al, 2005]. La réalisation de revêtements présentant à la fois de bonnes propriétés isolantes et une durée de vie élevée à haute température (1400-1500 °C) constitue actuellement l'un des axes majeurs de recherche dans

le domaine des barrières thermiques. Pour la couche céramique, ces travaux portent principalement sur la modification de sa composition (dopage avec des terres rares [LAVIGNE, 2005]), son procédé d'élaboration [TRICOIRE, 2005], le contrôle de son architecture poreuse ou encore le développement de revêtements multicouches à gradient de fonction [PORTINHA et al, 2005] afin d'obtenir les propriétés macroscopiques désirées (faible conductivité thermique, bonne résistance thermomécanique).

Cependant, seules quelques études [WAHIDUZZAMAN et al, 1992] [SIEGEL, 1997] [SIEGEL et al, 1998] [ELDRIDGE et al, 2002] se sont intéressées aux propriétés radiatives de ces revêtements alors que le transfert radiatif devient un mécanisme prépondérant de transport de chaleur à haute température. La zircone yttrée présente de plus un comportement quasi-transparent sur la gamme spectrale 0,5-5  $\mu\text{m}$  où se concentre une partie du rayonnement thermique [ELDRIDGE et al, 2002]. Pour décrire les échanges de chaleur entre le milieu environnant et le revêtement, une grandeur spectrale appelée émittance est introduite. Sa détermination peut être réalisée soit de manière directe soit à partir des mesures de réflectance et de transmittance. Pour un échantillon homogène, ces propriétés dépendent des indices optiques de réfraction  $n$  et d'extinction  $\kappa$  qui sont des caractéristiques intrinsèques au matériau. En revanche, pour un échantillon hétérogène, l'existence de contrastes d'indice optique conduit au voisinage des hétérogénéités, à une diffusion du rayonnement voire à son absorption si elles présentent un caractère absorbant. Le terme diffusion désigne à la fois les phénomènes de diffraction, de réfraction et de réflexion du rayonnement qui dépendent des indices optiques ( $n$ ,  $\kappa$ ) de la matrice mais également des caractéristiques des hétérogénéités (nature, taille, forme, fraction volumique, dispersion spatiale...). Ces phénomènes peuvent se produire en surface ou en volume et s'accompagnent d'une modification des propriétés optiques des échantillons par rapport à celles de leur homologue homogène. La compréhension de ces phénomènes est indispensable à la modélisation du transfert radiatif au sein des barrières thermiques afin de prédire puis d'optimiser leurs propriétés isolantes. La principale difficulté dans cet examen réside dans la complexité microstructurale des dépôts plasma.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés optiques (réflectance, transmittance) et radiatives (coefficients d'absorption et de diffusion) de dépôts plasma de zircone yttrée pour essayer d'identifier les caractéristiques microstructurales (taux de porosité, taille et forme des pores, épaisseur des lamelles...) les plus influentes. Cette étude est réalisée, à température ambiante, sur une gamme spectrale allant de l'ultra-violet (0,25  $\mu\text{m}$ ) à l'infrarouge moyen (20

$\mu\text{m}$ ). Les variations des propriétés optiques et radiatives des dépôts plasma en fonction de la température ne sont donc pas traitées dans ce présent mémoire. Toutefois, nous nous sommes efforcés de développer des modèles phénoménologiques simples et assez facilement transposables pour réaliser une telle étude à l'avenir. Afin de mettre en évidence l'influence de la microstructure sur le comportement radiatif des dépôts plasma, nous avons élaboré des échantillons avec des différences microstructurales significatives. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les caractéristiques des particules juste avant leur impact sur le substrat (état de fusion, vitesse) qui conditionnent leur mode d'étalement, de solidification et donc la microstructure finale du dépôt. Cette étude nous conduit à sélectionner les paramètres de projection pour obtenir des dépôts avec des microstructures différentes. Cette élaboration s'accompagne également d'une thermo-réduction de la poudre de zircone yttrée lors de son traitement dans le jet de plasma, à l'origine d'écart à la stoechiométrie en oxygène au sein des dépôts. Ainsi, après projection, les dépôts diffèrent à la fois en terme de microstructure et de sous-stoechiométrie en oxygène. Nous avons choisi d'en étudier les influences respectives sur les propriétés optiques en réalisant des recuits de différentes durées sous air pour réduire graduellement les écarts à la stoechiométrie en oxygène sans pour autant modifier de manière significative la microstructure des dépôts.

Le premier chapitre de ce mémoire est une étude bibliographique sur l'élaboration de dépôts céramiques par projection plasma pour accéder à une meilleure compréhension de l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés thermodynamiques et de transport du jet de plasma, sur les interactions plasma-particules et enfin sur le mode de construction du dépôt.

Dans le second chapitre, après un rappel des mécanismes d'interaction rayonnement-matière au sein d'un solide homogène, nous cherchons à définir une méthodologie d'étude des propriétés optiques des matériaux poreux. Nous présentons notamment les modèles à 2 et 4 flux qui permettent de déterminer, à partir des spectres expérimentaux, les coefficients d'absorption et de diffusion. L'accent est mis également sur l'application de la théorie de MIE dans une matrice absorbante afin de tenir compte des effets de l'absorption sur les mécanismes de diffusion de la lumière par une inclusion non absorbante. Par la suite, les conditions d'extension de cette théorie à une population d'inclusions et l'influence de leur forme sont examinées. Enfin, des résultats sur les milieux solides poreux nous permettent d'identifier le rôle des pores et de leurs caractéristiques sur les propriétés optiques lorsque la matrice est faiblement absorbante, puis celui de la rugosité lorsque la matrice devient opaque.

Le troisième chapitre présente les conditions expérimentales d'élaboration des dépôts, les outils de diagnostic des particules en vol et les techniques de caractérisation utilisées pour étudier la microstructure et les propriétés optiques des échantillons.

Le quatrième chapitre débute par une étude des caractéristiques en vol des particules (état de fusion, vitesse) en fonction des conditions opératoires afin de prédire leur comportement à l'impact et la microstructure qui en découle. De cette manière, six conditions de tir ont été sélectionnées puis les dépôts réalisés sont caractérisés tant sur le plan microstructural que physico-chimique. Une classification microstructurale est enfin réalisée afin d'identifier les éléments microstructuraux les plus caractéristiques.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur l'examen des propriétés optiques (réflectance, transmittance) des dépôts plasma de zircone yttrée avec une étude des influences de la sous-stoechiométrie en oxygène et des effets microstructuraux. Des mesures préalables sont réalisées sur un monocristal pour déterminer les propriétés optiques intrinsèques de la zircone yttrée. A partir de ces données et des spectres expérimentaux, les propriétés radiatives en diffusion et en absorption des dépôts plasma sont déterminées à l'aide de la méthode à 4 flux. Nous essayons alors, en utilisant des modèles phénoménologiques simples, de reproduire l'allure des courbes expérimentales d'extinction (somme de l'absorption et de la diffusion) de ces dépôts afin d'identifier l'influence de leurs caractéristiques microstructurales.

**CHAPITRE I.  
ELABORATION DE DEPOTS CERAMIQUES PAR  
PROJECTION PAR PLASMA D'ARC  
- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE -**



## I.1. Introduction

L'élaboration de dépôts plasma aux propriétés macroscopiques contrôlées est un enjeu majeur au niveau industriel pour assurer aux pièces leur performance en fonctionnement. Les dépôts plasma sont formés par un empilement de particules fondues et accélérées dans un jet de plasma qui s'étalent sur la pièce à revêtir (Figure I-1). Pendant longtemps, les dépôts ont été élaborés de manière empirique à défaut de disposer d'outils de diagnostic et de modèles théoriques pour atteindre une bonne compréhension du procédé. Toute la difficulté réside dans le nombre de paramètres opératoires à contrôler. Chacun de ces paramètres influe sur les propriétés finales du dépôt à différents stades de son élaboration. Pour comprendre leurs influences, le procédé plasma est généralement subdivisé en 3 zones distinctes : (1) la formation du jet de plasma et l'injection des particules, (2) le traitement thermocinétique des particules en vol et (3) l'étalement des particules sur le substrat et la construction du dépôt. Pour assurer aux dépôts des propriétés spécifiques, il convient d'identifier les paramètres qui sont rattachés à chaque sous-système et d'en comprendre les influences respectives sur les propriétés finales du dépôt. La compréhension des propriétés macroscopiques d'un dépôt plasma passe par une approche en trois temps (Figure I-2) où l'examen de l'histoire thermocinétique des particules dans le jet de plasma tient une place centrale.

L'étude des propriétés optiques et radiatives des dépôts plasma requiert d'abord une compréhension des mécanismes d'élaboration qui gouvernent les caractéristiques microstructurales des dépôts. Dans ce chapitre, nous nous intéressons successivement aux caractéristiques thermodynamiques du jet de plasma, aux interactions plasma-particule et puis aux mécanismes de formation du dépôt sur le substrat. A partir de résultats de travaux antérieurs, nous examinons notamment l'influence des paramètres de projection et des caractéristiques des poudres sur l'état thermocinétique des particules avant impact. Ainsi, à partir de modèles phénoménologiques, il est possible de relier la température et la vitesse des particules à l'impact à leurs modes d'étalement et de solidification sur le substrat dont dépendent les caractéristiques microstructurales finales des dépôts.

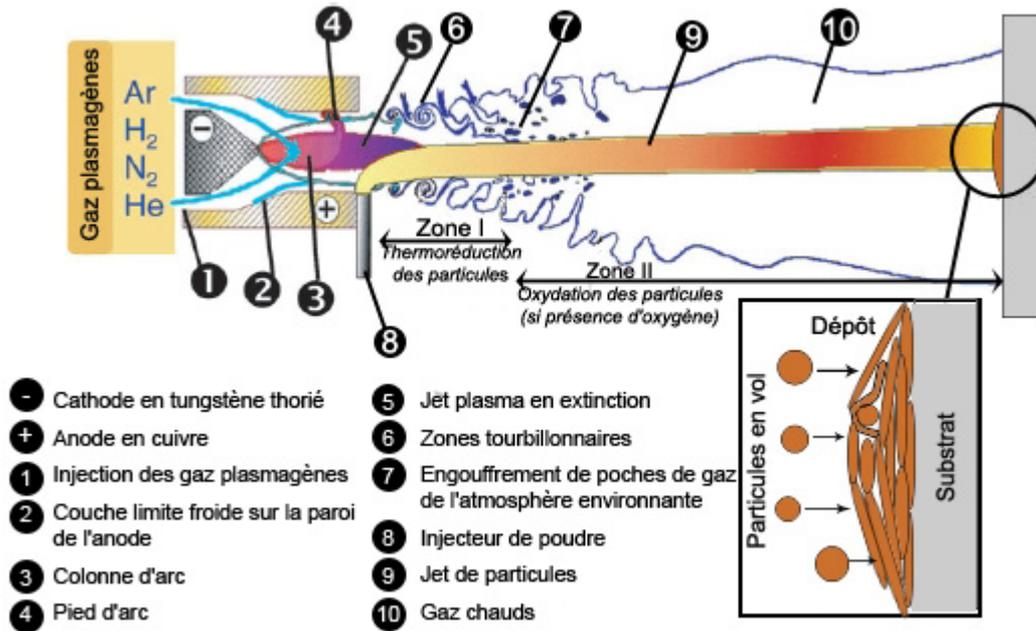


Figure I-1 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc.  
Adapté de FAUCHAIS [2004].

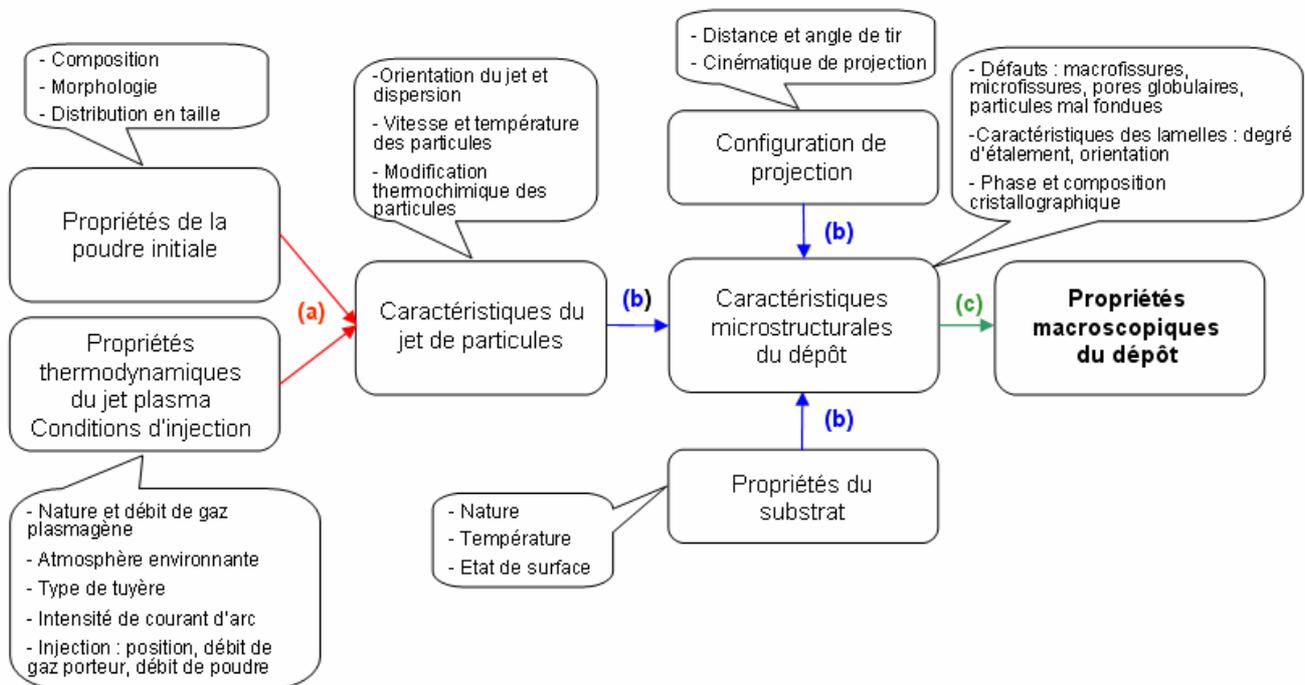


Figure I-2 : Principaux paramètres gouvernant les propriétés d'un dépôt plasma  
(les trois types de corrélation à établir (a, b, c) sont représentés par des flèches).  
Adapté de SRINIVASAN [2006].

## I.2. Propriétés thermodynamiques du jet de plasma

### I.2.1. Formation du jet de plasma

Le plasma est généré par la création d'une décharge électrique en courant continu entre l'extrémité d'une cathode en tungstène thorié (2% massique en thorie pour abaisser le potentiel d'extraction électronique de l'électrode) et la surface d'une anode concentrique en cuivre. L'amorçage de l'arc électrique se fait en rendant conducteur le gaz circulant entre les deux électrodes ce qui requiert l'utilisation d'un gaz facilement ionisable (de l'argon) et l'application d'impulsions électriques à haute fréquence (quelques MHz) et haute tension (entre 6 et 10 kV).

Après amorçage de l'arc, différents gaz plasmagènes (hydrogène, hélium, azote...) peuvent être introduits dans la torche. Au contact de l'arc électrique, les électrons arrachés aux atomes et les ions sont accélérés respectivement vers l'anode et vers la cathode en provoquant par collision avec les espèces gazeuses leur ionisation et/ou leur dissociation. Le mélange obtenu constitué d'atomes, d'ions, d'électrons et de molécules de gaz constitue le plasma qui, sous l'effet de l'énergie thermique apportée par l'arc électrique, est éjecté en dehors de la tuyère pour former le jet de plasma. Ce dernier se maintient sur une certaine longueur (quelques cm) du fait de réactions de recombinaison (électron-ion et atome-atome) fortement exothermiques.

En sortie de tuyère, le jet de plasma est caractérisé par [FAUCHAIS et al, 2000] [PLANCHE et al, 1998A]:

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

Ces caractéristiques dépendent de la nature et du débit du gaz plasmagène, de l'intensité de courant d'arc et de la géométrie interne de la tuyère (en particulier de son diamètre interne). L'ensemble de ces paramètres de projection influe en effet sur le développement de la colonne plasma au sein de la tuyère qui est caractérisée par son rayon électrique  $r_e$  défini pour des températures supérieures à 8000 K pour lesquelles le mélange gazeux devient conducteur

électrique [FAUCHAIS et al, 2000]. Le rayon électrique dépend du refroidissement de la colonne plasma en sa périphérie par la circulation d'un écoulement gazeux froid le long des parois de l'anode. Une augmentation de la conductivité thermique du mélange plasmagène (par addition d'hélium et surtout d'hydrogène dans le mélange plasmagène) favorise le refroidissement de la colonne plasma en périphérie et donc sa constriction. Un diamètre interne de tuyère faible augmente également la constriction du jet. A l'inverse, une augmentation de l'intensité de courant élève la température de la colonne d'arc ce qui conduit à un accroissement de son rayon électrique. Nous examinons par la suite (§1.2.3) l'influence de ces paramètres sur les propriétés thermodynamiques du jet de plasma.

La génération d'un plasma par soufflage d'arc s'accompagne également d'instabilités au niveau des caractéristiques du jet à une échelle temporelle de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  s. PLANCHE et al [1998A] relèvent ainsi que la valeur maximale de vitesse de jet en sortie de tuyère (4 mm) présente des fluctuations régulières, avec une fréquence comprise entre 3 et 20 kHz, qui peuvent être directement reliées aux variations de tension. Ces dernières sont liées au mouvement du pied d'arc sur la paroi anodique dont le déplacement est gouverné par l'équilibre entre les forces de traînée liées à la forte densité du courant de gaz froid (dans la couche limite qui se développe le long de la paroi anodique) et les forces de LORENTZ du plasma [FAUCHAIS, 2004]. Sous l'effet de ces forces, il y a un allongement progressif du pied d'arc qui conduit à une augmentation de la tension. L'amplitude de ce mouvement dépend de l'épaisseur de la couche limite froide qui peut être définie comme la différence entre le rayon électrique  $r_e$  et le rayon interne de la tuyère. Différents modes de déplacement existent, nous ne citerons ici que les deux principaux à savoir : (i) le mode *claquage-réamorçage* caractérisé par un mouvement de l'arc par des sauts successifs sur la paroi de l'anode et une couche limite relativement épaisse, (ii) le mode *oscillant* où pour de faibles épaisseurs de couche limite froide, un second accrochage semble se produire alors que le premier subsiste encore. Toutefois, en fonction de l'épaisseur de la couche limite, des modes mixtes peuvent exister. Travaillant à courant constant, les fluctuations de tension (jusqu'à  $\pm 50\%$  de la tension moyenne) s'accompagnent d'une variation de puissance électrique et donc de la longueur et du diamètre du jet en sortie de tuyère [VARDELLE A. et al, 1998]. Les observations optiques et spectrométriques [PFENDER et al, 1998] montrent également que les fluctuations d'accrochage du pied d'arc se traduisent par une alternance de « bouffées » froides et chaudes à l'extérieur de la torche. Ce phénomène de « bouffées » n'est pas sans conséquence sur le traitement des particules : un calcul simple montre que pour une fréquence de fluctuation du pied d'arc de 5

kHz et un temps de séjour des particules dans le jet de 0,8 ms, les particules « voient » environ quatre « bouffées » successives de gaz chaud [FAUCHAIS, 2004].

Dans les torches de projection plasma conventionnelles, si les fluctuations du pied d'arc perturbent le traitement thermocinétique des particules, elles s'avèrent cependant primordiales pour éviter une détérioration prématurée de l'anode par évaporation. Avec un flux thermique de  $10^{10}$  W/m<sup>2</sup> et malgré un refroidissement par circulation d'eau à haute pression (1,5 MPa), un pied d'arc restant fixe pendant une durée supérieure à 150  $\mu$ s conduit à une détérioration de l'anode [FAUCHAIS, 2004]. Le déplacement de l'arc limite ainsi l'usure de l'électrode. Toutefois, au bout de plusieurs dizaines d'heures de fonctionnement, la surface de l'anode commence à être érodée ( $R_a > 0,4 \mu\text{m}$ ) ce qui s'accompagne d'une diminution des mouvements du pied d'arc avec des points d'accrochage préférentiels où l'usure de l'anode devient critique.

## **1.2.2. Ecoulement et extinction du jet de plasma**

L'écoulement rapide d'un jet de plasma chaud dans un environnement gazeux froid et immobile s'accompagne d'un phénomène de cisaillement qui conduit à la création d'anneaux de vortex en périphérie du jet alors que son cœur reste laminaire. En coalesçant, ces anneaux donnent naissance à des vortex instables qui se désagrègent pour former des zones tourbillonnaires de grande amplitude [LUGSCHEIDER et al, 1996] [PFENDER et al, 1998]. De l'air frais est alors incorporé sous forme de poches gazeuses dans le jet de plasma (phénomène d'engouffrement) dont l'écoulement devient de plus en plus turbulent. Les poches gazeuses froides ne se mélangent pas immédiatement dans le jet de plasma, le gaz entraîné pouvant être jusqu'à 40 fois plus dense que le plasma. Ce n'est qu'à la suite d'un échauffement progressif des poches de gaz que le mélange se produit. Ce mélange s'accompagne d'une dissociation des espèces gazeuses de l'air lorsqu'elles atteignent leur température de dissociation : 3500 K pour l'oxygène et 7000 K pour l'azote.

Le phénomène d'engouffrement d'air dans le jet de plasma entraîne un refroidissement et un ralentissement progressif du jet de plasma comme le montrent les travaux de TRICOIRE et al [2003] (Figure I-3). Immédiatement en sortie de tuyère, le jet conserve un comportement laminaire à cœur avec des valeurs de température et de vitesse stables et élevées. Pour une distance axiale supérieure à 20 mm, la vitesse et la température du plasma diminuent rapidement et la fraction massique d'air augmente dans le plasma.

Ces profils axiaux dépendent également des caractéristiques du mélange plasmagène (débit, nature), de l'intensité de courant d'arc et du diamètre interne de tuyère. Une augmentation de la vitesse d'écoulement du jet (en diminuant le diamètre de tuyère et/ou en augmentant l'intensité de courant par exemple) favorise l'engouffrement d'air. Ce phénomène dépend aussi de la viscosité du mélange plasmagène : l'ajout d'hydrogène diminue la viscosité du mélange ce qui favorise l'entraînement d'air (Figure I-3c). L'ajout d'hélium a un effet inverse surtout au-delà de 10000 K (§I.2.3.1) : la viscosité élevée de ce gaz augmente le caractère laminaire de l'écoulement à coeur [JANISSON, 1999].

Le phénomène d'engouffrement d'air dans le plasma influe donc sur le traitement thermocinétique des particules dans le jet et modifie également, comme nous le verrons (§I.3.3), les caractéristiques physico-chimiques des particules avant impact.

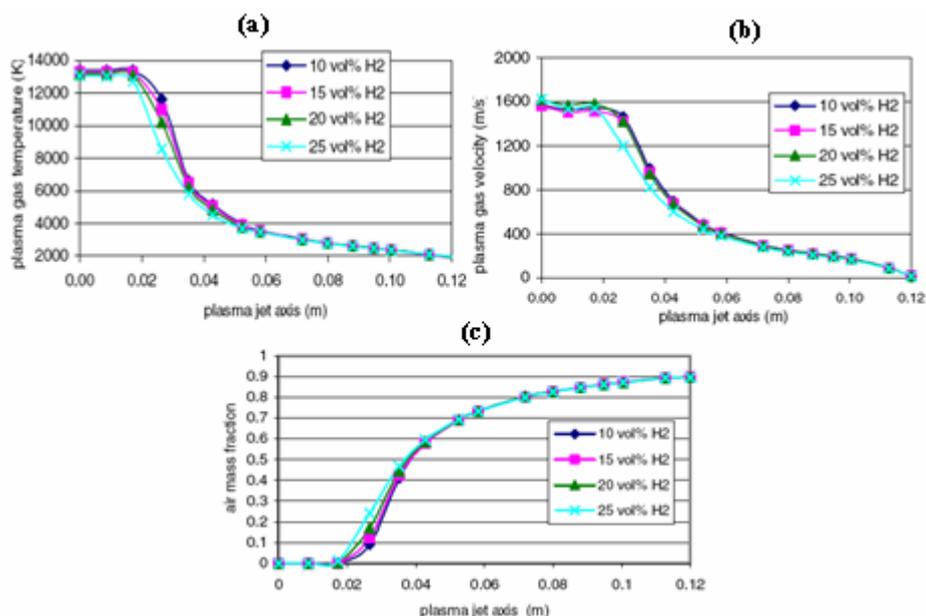


Figure I-3 : Profils axiaux de température (a) et de vitesse (b) du jet de plasma et évolution de la fraction d'air entraîné (c).

Condition de tir : Ar-H<sub>2</sub> (% vol. H<sub>2</sub> = 10-25%), 600 A, tuyère de 6 mm [TRICOIRE et al, 2003].

### I.2.3. Influence des paramètres de projection sur les caractéristiques du jet de plasma

De nombreuses études, [VARDELLE M. et al, 1993][PLANCHE et al, 1998A][JANISSON, 1999] par exemple, ont été réalisées pour déterminer l'influence des paramètres de projection sur les caractéristiques du jet de plasma. Il s'agit là d'une étape-clé dans la compréhension du traitement des particules qui est gouverné par les transferts de chaleur, de masse et de quantité de mouvement entre le plasma et les particules. Pour autant, cette étape s'avère complexe du

fait de l'imbrication de différents paramètres qui de surcroît peuvent avoir des effets contraires. Ainsi, les paramètres qui permettent d'augmenter la puissance électrique comme par exemple l'intensité de courant ou le pourcentage en hydrogène, conduisent à une augmentation de la vitesse et de la longueur du plasma. C'est également le cas pour les paramètres dont la variation permet une meilleure constriction de la colonne plasma soit en diminuant le diamètre de tuyère, soit en augmentant les teneurs en hélium et surtout en hydrogène. Mais parallèlement à cela, l'augmentation de la vitesse du jet favorise les phénomènes d'engouffrement d'air qui s'accompagnent, comme nous l'avons vu (§I.2.2), d'un refroidissement du jet avec une diminution de sa longueur et de son diamètre. De plus, le traitement thermique des particules ne dépend pas seulement de l'enthalpie du plasma mais également de sa conductivité thermique et du temps de séjour des particules dans le jet.

Dans les paragraphes suivants, nous allons donc détailler les influences du débit massique et de la nature du mélange plasmagène, de l'intensité de courant d'arc et du diamètre de tuyère sur les caractéristiques du jet de plasma.

### I.2.3.1. Propriétés thermodynamiques et de transport des mélanges plasmagènes

Les propriétés thermodynamiques (enthalpie massique, chaleur spécifique) et de transport (viscosité, conductivité thermique) d'un mélange de gaz plasmagènes dépendent de la composition et de la nature du mélange plasmagène utilisé. Pris séparément, les gaz plasmagènes les plus utilisés (Ar, H<sub>2</sub> et He) présentent en fonction de la température de brusques variations de leurs propriétés liées aux réactions de dissociation et d'ionisation (Figure I-4). En combinant leurs propriétés respectives, on peut obtenir un mélange plasmagène avec les propriétés désirées.

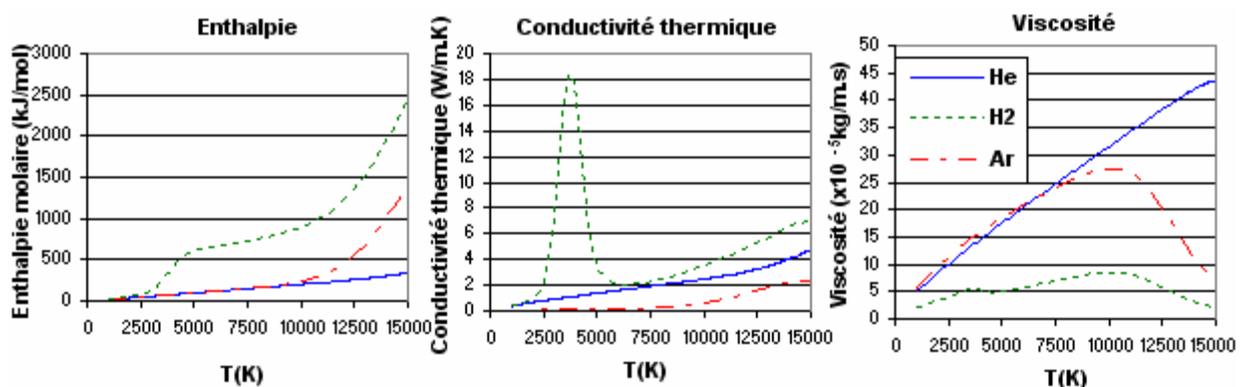


Figure I-4 : Propriétés des principaux gaz plasmagènes utilisés en projection plasma.

L'hydrogène présente une première augmentation d'enthalpie molaire dès 3500 K (température de dissociation) puis une seconde à sa température de première ionisation vers 14500 K [BOULOS et al, 1994]. Conjugué à sa faible masse molaire, ce gaz permet d'augmenter l'enthalpie massique du plasma (accroissement de la tension d'arc à courant constant avec une très faible variation massique de l'écoulement), sa chaleur spécifique et sa conductivité thermique. Pour l'hélium, le phénomène d'ionisation ne commence qu'à partir de 13000 K [BOULOS et al, 1994] avec un maximum vers 23000 K et l'augmentation de tension étant nettement moindre qu'avec l'hydrogène, l'enthalpie massique du jet est plus faible que celle obtenue avec un ajout d'hydrogène. Enfin, l'argon seul conduit à une enthalpie massique du jet beaucoup plus faible à cause de sa masse molaire plus élevée et d'une plus faible tension d'arc ( $< 30$  V). La viscosité du mélange plasmagène dépend des interactions entre les espèces composant le plasma. Ainsi, la viscosité augmente de manière continue avec la température tant que la fraction molaire électronique  $x_e$  ne dépasse pas 3% [FAUCHAIS et al, 2000]. Au-delà, les interactions à longue distance entre les espèces chargées deviennent importantes et la viscosité du plasma diminue. Ce phénomène se produit à partir d'une température de 10000 K pour un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> (Figure I-4). L'ionisation de l'hélium ne se produisant qu'au delà de 13000 K, la présence d'atomes d'hélium non ionisés diminue les interactions entre les espèces chargées Ar<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> et les électrons. L'ajout d'hélium permet donc d'augmenter la viscosité du mélange à haute température ( $T > 10000$  K). A partir des propriétés de chaque gaz plasmagène, nous pouvons conclure sur leur rôle respectif dans le mélange plasmagène :

- l'argon avec une masse molaire élevée apporte la quantité du mouvement au jet de plasma ce qui favorise sa stabilité et l'accélération des particules,
- l'ajout d'hydrogène accroît l'enthalpie spécifique du mélange et sa conductivité thermique mais provoque une diminution de sa viscosité. L'hydrogène permet donc d'améliorer le transfert thermique plasma-particule [BISSON et al, 2005] [BOULOS et al, 1994] [VARDELLE M. et al, 1993] mais la diminution de la viscosité favorise l'engouffrement d'air dans l'écoulement de plasma (Figure I-1),
- l'ajout d'hélium permet de limiter le phénomène d'engouffrement avec un jet laminaire sur une plus longue distance en sortie de tuyère [DUAN et al, 1999]. Le mélange restant visqueux à haute température ( $T > 10000$  K), le transfert de quantité de mouvement plasma-particule est amélioré et la légère augmentation de la conductivité thermique par rapport à l'argon améliore aussi le transfert thermique.

### 1.2.3.2. Choix du mélange plasmagène

Les propriétés thermodynamiques et de transport du jet de plasma peuvent donc être ajustées en jouant sur la composition du mélange plasmagène. Le choix du mélange plasmagène est réalisé en fonction des propriétés thermophysiques du matériau projeté (conductivité thermique, température de fusion, chaleur spécifique, chaleur latente, masse volumique), de la taille des particules et de l'état thermocinétique des particules souhaité à l'impact de manière à obtenir la formation d'un dépôt conforme au cahier des charges, tout en veillant à assurer une stabilité en fonctionnement de la torche. La notion de Degré de Difficulté de Fusion (DDF) est couramment utilisée pour comparer la quantité de chaleur nécessaire à la fusion de la particule à son temps de séjour fonction de la masse volumique de la poudre. Ce rapport est défini par :

$$(I-1) \quad DDF \left[ J.m^{3/2}.kg^{-1/2} \right] = \frac{mc_p(T_f - T_o) + mL_f}{\rho^{1/2}}$$

avec  $m$  la masse de matériau considéré (kg),  $c_p$  la chaleur spécifique à  $T = T_f$  ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ),  $T_f$  la température de fusion (K),  $T_o$  la température ambiante (300 K pour notre calcul),  $L_f$  la chaleur latente de fusion ( $J.kg^{-1}$ ) et  $\rho$  la masse volumique du matériau ( $kg.m^{-3}$ ).

A titre de comparaison, nous avons regroupé dans le Tableau I-1 les degrés de difficulté de fusion de matériaux céramiques couramment projetés.

**Tableau I-1 : Degré de difficulté de fusion de quelques matériaux céramiques pour 1 kg de matière.**

Matériau	$T_f$ (K)	$\rho$ ( $kg.m^{-3}$ )	$c_p$ ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )	$L_f$ ( $\times 10^3 J.kg^{-1}$ )	DDF ( $J.m^{3/2}.kg^{-1/2}$ )
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8% massique)	3023	6048	669	769	33312
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2327	3900	1388	1090	57528
B <sub>4</sub> C	2723	2520	968	1867	83914

La zircone yttrée présente un degré de difficulté de fusion faible par rapport à l'alumine et au carbure de bore. Sa masse volumique élevée lui confère un temps de séjour plus long dans le plasma, à même de lui assurer un traitement thermique plus efficace. Il est toutefois nécessaire de travailler avec un mélange plasmagène présentant de bonnes propriétés thermiques (conductivité thermique et enthalpie spécifique). Deux types de mélange sont généralement utilisés : des mélanges binaires Ar/H<sub>2</sub> et des mélanges ternaires Ar/He/H<sub>2</sub>.

**a) Mélange binaire : Ar-H<sub>2</sub>**

La conductivité thermique d'un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> est principalement contrôlée par le pourcentage volumique en hydrogène. L'ajout de ce gaz conduit à un fort refroidissement de la colonne d'arc, à une augmentation de sa longueur et donc de la valeur de tension d'arc. La puissance électrique est par conséquent plus élevée ce qui s'accompagne d'une plus forte expansion du jet et d'une vitesse d'écoulement plus importante. Le transfert thermique aux particules est amélioré mais la vitesse d'écoulement élevée favorise l'engouffrement d'air et les propriétés thermocinétiques du jet diminuent alors rapidement. Le mélange le plus couramment utilisé est un mélange Ar-25% vol.H<sub>2</sub>. Ce mélange assure un bon compromis entre les transferts de quantité de mouvement et de chaleur plasma-particule pour traiter des matériaux réfractaires.

Les travaux réalisés par PLANCHE et al [1998A], sur des mélanges plasmagènes Ar-25% vol.H<sub>2</sub>, révèlent par ailleurs la faible dépendance de la vitesse du jet avec le débit massique de gaz plasmagène. Pour une tuyère de 8 mm de diamètre, la vitesse maximale reste quasi constante (1200±100 m/s) bien que le débit massique total soit doublé (0,7 à 1,5 g/s). Ce phénomène peut s'expliquer par une diminution de l'enthalpie massique à débit massique croissant. Ces observations ont amené PLANCHE et al à proposer pour un mélange plasmagène Ar-25% vol.H<sub>2</sub> et une torche donnée, la relation empirique suivante :

$$(I-2) \quad v_{\max} = 0,0259 \cdot m_g^{0,21} \cdot I^{0,44} \cdot (d_{\text{tuyère}})^{-1,96}$$

avec  $v_{\max}$  la vitesse maximale axiale du jet (m/s),  $m_g$  le débit massique du mélange plasmagène (kg/s),  $I$  l'intensité du courant d'arc (A) et  $d_{\text{tuyère}}$  le diamètre interne de tuyère (m).

Nous reviendrons sur la relation (I-2) pour discuter des influences de l'intensité (§I.2.3.3) et du diamètre de tuyère (§I.2.3.4).

**b) Mélange ternaire : Ar-He-H<sub>2</sub>**

Les mélanges ternaires Ar-He-H<sub>2</sub> sont utilisés pour assurer un bon traitement thermique des poudres de zircone yttrée tout en limitant le pourcentage volumique en hydrogène plus faible. Pour un mélange ternaire, la présence d'hélium contribue à augmenter la viscosité du mélange plasmagène au-delà de 11000 K [JANISSON, 1999] et donc à retarder le refroidissement du jet par entraînement de l'air environnant en sortie de tuyère. Ainsi, à cœur, le jet de plasma reste laminaire plus longtemps que dans le cas d'un mélange Ar-H<sub>2</sub>, d'où un allongement du jet et

une augmentation de sa vitesse axiale [FAUCHAIS et al, 2001]. PLANCHE et al [1994] relèvent, pour une intensité de 650 A et une tuyère de 6 mm de diamètre, une vitesse axiale maximale de jet de 2180 m/s pour un mélange ternaire Ar-He-H<sub>2</sub> (18-30-12 NI/min) contre 1810 m/s pour un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 NI/min). Soulignons que ces mesures de vitesse sont réalisées pratiquement en sortie de tuyère, dans une zone où l'entraînement de l'air n'a pas encore un effet notable. Par ailleurs, la viscosité élevée du mélange ternaire améliorant le transfert de quantité de mouvement du plasma aux particules, ces dernières seront mieux accélérées.

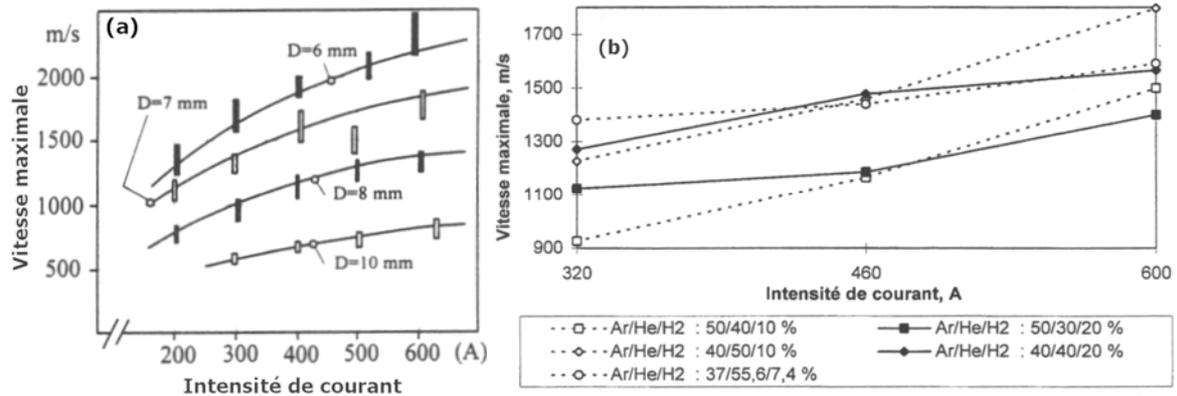
Comme pour les mélanges Ar-H<sub>2</sub>, la conductivité thermique des mélanges ternaires est principalement contrôlée par le pourcentage en hydrogène. Le pourcentage d'hélium contribue cependant à un léger accroissement de cette conductivité thermique mais dans une proportion bien moindre que l'hydrogène [JANISSON, 1999].

Une augmentation du débit massique de gaz avec le pourcentage d'argon s'accompagne d'une accélération accrue des particules et d'une diminution de leur temps de séjour dans le plasma, donc de leur température à l'impact [RENOUART-VALLET, 2004]. Cette variation devient significative lorsque le pourcentage en hydrogène est inférieur à 20 %. Dans ce cas précis, à l'intérieur de la tuyère, la colonne plasma est moins constrictée. L'augmentation de la conductivité thermique du mélange avec le pourcentage en hydrogène tend alors à refroidir la colonne plasma, à assurer par ce biais sa bonne constriction et permet donc d'obtenir un jet plus rapide [JANISSON, 1999].

Des problèmes de stabilité de fonctionnement de la torche à plasma sont à l'inverse reportés par JANISSON [1999] lorsque le débit massique du mélange plasmagène devient faible (inférieur à  $4,36 \cdot 10^{-4}$  kg/s) soit pour un pourcentage volumique en hélium supérieur à 40 ou 50% et un pourcentage volumique en hydrogène trop faible (10%vol.).

### 1.2.3.3. Intensité du courant d'arc

Un accroissement de l'intensité du courant d'arc s'accompagne d'une hausse de la puissance électrique de la torche et de l'enthalpie du mélange gazeux. Ceci conduit à la fois à une augmentation de la vitesse proportionnelle à  $\sqrt{I}$  [PLANCHE et al, 1998A] (Figure I-5a) et à une très faible variation de la température du jet de plasma en sortie de tuyère. Ceci s'explique par la variation de la température avec l'enthalpie du jet : dans la zone 10000-14000 K, une élévation significative de la température (typiquement de 1500-2000 K) n'est observée que si l'enthalpie du jet est au minimum doublée.



**Figure I-5 : Influence de l'intensité (a) (b) et du diamètre interne de tuyère (a) sur la vitesse maximale à 4 mm en sortie de tuyère.**  
**(a) Mélange binaire Ar/H<sub>2</sub> (45/15 NI/min) [PLANCHE et al, 1998A],**  
**(b) Mélange ternaire Ar/He/H<sub>2</sub> (débit total = 27 NI/min),  $\phi_{\text{tuyère}} = 6 \text{ mm}$  [JANISSON, 1999].**

La vitesse augmente rapidement jusqu'à 500 A puis plus lentement par la suite pour atteindre une valeur maximale au-delà de 600 A. Ce phénomène est lié à l'élargissement de la colonne d'arc avec l'intensité qui, au-delà d'une certaine valeur, est limité par le diamètre de tuyère. Le rendement thermique de la torche diminue alors légèrement et donc l'enthalpie. Pour des diamètres de tuyère élevés (8-10 mm), la constriction thermique du jet est moins importante et la hausse d'intensité de courant d'arc favorise plus l'élargissement du profil de vitesse que l'augmentation de son maximum.

Pour les mélanges ternaires, des variations similaires sont observées (Figure I-5b). L'accroissement de la vitesse du jet est plus marquée pour des jets peu constrictés (pourcentage en hydrogène inférieur à 20%) dont le rayon électrique est proche du rayon de tuyère.

L'augmentation de l'intensité de courant d'arc s'accompagne également d'un allongement du jet de plasma. Cet allongement du jet est moindre pour des plasmas Ar-H<sub>2</sub> : les fortes vitesses en sortie du jet conjuguées à une viscosité faible favorisent l'engouffrement d'air qui provoque un refroidissement du jet. Pour des particules d'alumine fondues broyées [22-45  $\mu\text{m}$ ] projetées avec un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 NI/min) et une tuyère de 6 mm de diamètre, une augmentation de la puissance électrique (via l'intensité de courant) de 21 à 29 kW s'accompagne d'une hausse de la vitesse des particules de 40%, d'un allongement du jet de plasma de 8% et d'une élévation de 5% de la température de surface des particules [VARDELLE M. et al, 1993].

Retenons, ainsi, qu'il est possible de faire varier, avec l'intensité de courant, la vitesse des particules dans le jet sans modifier de manière significative leur température.

#### I.2.3.4. Diamètre de tuyère

Une augmentation du diamètre de tuyère se traduit par une diminution de la vitesse du jet de plasma (Figure I-5a) et du phénomène de pompage de l'air ambiant. Pour un mélange Ar-H<sub>2</sub> 35-12 NI/min, à 600 A, le jet présente une vitesse maximale de 1600 m/s pour un diamètre de tuyère de 6 mm contre 900 m/s pour un diamètre de 8 mm [TRICOIRE et al, 2003]. Le rapport des vitesses est pratiquement inversement proportionnel au carré du rapport des diamètres de tuyère (relation (I-2)) : le passage d'un diamètre de 6 mm à 8 mm permet de diviser la vitesse du jet d'un rapport d'environ 1,8. Ce changement de section de tuyère s'accompagne également d'une diminution de la constriction de la colonne d'arc qui conduit à un accroissement du diamètre du jet et des gradients radiaux de température en sortie de tuyère.

### I.3. Interactions plasma-particules

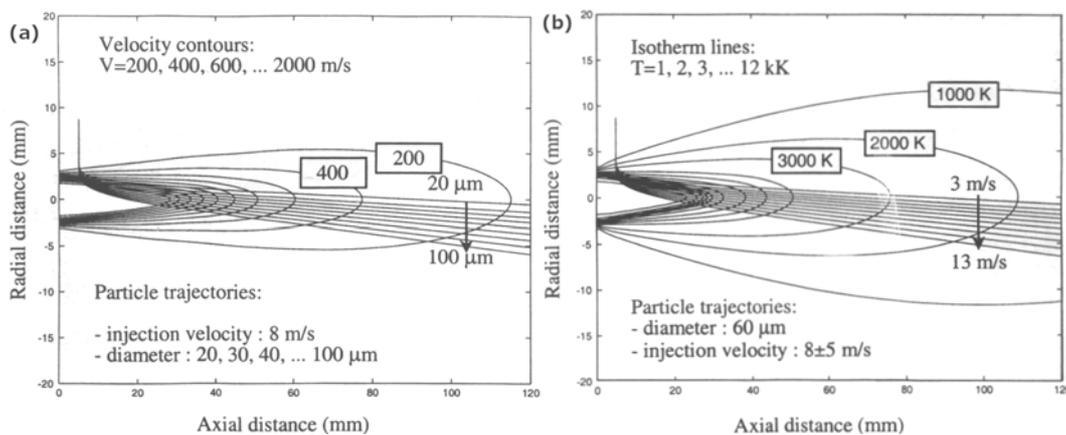
Le jet de plasma présentant des gradients de température et de vitesse importants (§I.2.2), il est nécessaire de contrôler la trajectoire des particules dans le jet afin que ces dernières soient suffisamment accélérées et fondues pour s'étaler sur le substrat et conduire à la formation du dépôt plasma souhaité. La trajectoire des particules dans le jet dépend des caractéristiques du jet de plasma (enthalpie spécifique, quantité de mouvement), des caractéristiques de la poudre initiale (masse volumique, distribution en taille) et de ses conditions d'injection (type et position de l'injecteur, débit de gaz porteur). L'ensemble de ces paramètres influe sur les transferts de quantité de mouvement et de chaleur entre les particules et le jet de plasma, et également sur les propriétés thermochimiques des particules. Le diagnostic des particules dans le jet s'avère une étape indispensable dans la maîtrise du procédé de projection plasma : il permet de contrôler la température et la vitesse à l'impact en ajustant si besoin les paramètres de projection pour obtenir un dépôt aux propriétés désirées.

#### I.3.1. Injection de la poudre

Les poudres céramiques avec leur faible conductivité thermique ( $\kappa < 10$  W/m.K pour la majorité) et leur point de fusion élevé ( $> 2300$  K) sont injectées dans les zones chaudes et rapides du jet de plasma pour subir un traitement thermocinétique optimal soit en sortie de la torche (injection externe) soit à l'intérieur de la tuyère (injection interne). Pour pénétrer et être entraînées dans le jet de plasma, les particules doivent être animées d'une quantité de

mouvement suffisamment élevée pour atteindre le coeur du jet de plasma. Pour ce faire, les particules sont accélérées à l'aide d'un gaz porteur lourd (Ar, N<sub>2</sub>) puis injectées à travers un injecteur métallique. Le débit de gaz porteur est ajusté de manière à égaliser la quantité de mouvement transférée aux particules à celle du jet de plasma au point d'injection [FAUCHAIS, 2004]. Ainsi lorsque la vitesse du jet augmente, il faut augmenter le débit de gaz porteur en conséquence. Le gaz porteur étant froid, il perturbe le jet de plasma lorsque son débit massique devient supérieur à 10% du débit massique total du jet de plasma [VARDELLE A. et al, 1998]. Cette perturbation est vraiment significative en injection interne pour des mélanges plasmagènes à faible débit massique [VARDELLE M. et al, 2001] où une diminution du rendement de projection est observée [LADRU et al, 2006]. Pour une position d'injection donnée, la viscosité du mélange plasmagène ne semble pas jouer un rôle significatif sur la pénétration des particules dans le jet comme l'ont vérifié VARDELLE M. et al [1993] pour un mélange binaire Ar-H<sub>2</sub> et JANISSON [1999] pour un mélange ternaire Ar-He-H<sub>2</sub>.

Les particules présentent, dans le jet, des trajectoires assez dispersées, ceci est lié à la fois à la distribution granulométrique des poudres et au diamètre de l'injecteur. Les travaux de VARDELLE M. et al [2001] montrent que des particules de tailles différentes ont des vitesses sensiblement identiques en sortie d'injecteur mais des quantités de mouvement distinctes du fait de leurs masses respectives. Ainsi, des particules trop fines ou trop grosses risquent respectivement de ne pas pénétrer dans le jet de plasma ou de le traverser en étant éventuellement entraînées dans les zones périphériques. PLANCHE et al [2003] ont calculé la dispersion des trajectoires de particules d'alumine suivant leur distribution granulométrique pour un même débit de gaz porteur (Figure I-6a) et les effets de l'ajustement du débit massique de gaz porteur sur les particules de taille médiane 60 μm (Figure I-6b).



**Figure I-6 : Ajustement du débit de gaz porteur  $m_g^o$  pour l'injection de particules d'alumine [20-100 μm] (a) Dispersion de trajectoire à  $m_g^o$  constant (b) Influence de  $m_g^o$  sur la trajectoire moyenne (taille : 60 μm) {Ar-H<sub>2</sub> : 40-14 NI/min, I = 575 A,  $\phi_{Tuyère}$  = 6 mm} [Planche et al, 2003].**

Pour avoir un traitement thermocinétique homogène des particules, la dispersion granulométrique doit être la moins large possible : une distribution avec un rapport de 2 entre les diamètres minimal et maximal est ainsi préconisée [FAUCHAIS, 2004] (ceci correspond déjà à un rapport de masse de 8). De même, le diamètre interne de l'injecteur doit être faible (typiquement 1,5-1,8 mm) afin d'avoir une distribution spatiale la plus resserrée possible en sortie d'injecteur. Cependant, le caractère turbulent de l'écoulement à l'intérieur de l'injecteur ( $3000 < Re < 8000$ ) induit de nombreuses collisions avec les parois internes, notamment pour des particules de taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$ , avec pour conséquence une divergence de jet (angle au sommet de  $30^\circ$ ) en sortie d'injecteur pour cette gamme granulométrique [VARDELLE M. et al, 2001]. Suivant l'angle de dispersion et la distance radiale, ces particules peuvent alors contourner le jet de plasma pour être entraînées dans les zones périphériques. Elles conduisent à la création de défauts (particules infondues) dans le dépôt car arrivant dans un état soit plastique soit solide sur le substrat (cf. §I.4.2.1).

En pratique, le débit massique de gaz porteur est ajusté pour obtenir une trajectoire moyenne de particules déviée de 3 à  $4^\circ$  par rapport à l'axe de la torche, cette trajectoire assurant aux particules un traitement thermocinétique optimal d'après VARDELLE M. et al [1993].

Notons, par ailleurs, que la position de l'injection doit être précise à 0,1 mm près [FAUCHAIS et al, 2001]. En injection externe, l'injecteur doit être positionné axialement dans la zone chaude et laminaire du jet de plasma, soit immédiatement en sortie de la torche. Les travaux réalisés par JANISSON [1999] pour une condition de tir {Ar-He-H<sub>2</sub> : 37-55,6-7,4%vol ; I = 320 A ; tuyère de 6 mm} montrent ainsi que la vitesse du jet de plasma diminue significativement à partir de 9,5 mm en sortie de tuyère. Des résultats similaires ont été obtenus pour un mélange binaire Ar-H<sub>2</sub> {75-25%vol. ; I = 400 A ; tuyère de 10 mm} [PLANCHE et al, 1998A]. Pour optimiser la distance radiale d'injection, il convient de se souvenir qu'une distance élevée conduit à un « cône d'injection » plus large, les particules les moins énergétiques ne pénètrent pas alors dans le jet mais le contournent. A l'inverse, une distance trop faible s'accompagne d'un échauffement de l'injecteur, des particules peuvent alors s'agglomérer en son extrémité puis se détacher sous l'effet du courant de gaz porteur et induire des défauts microstructuraux dans le dépôt.

La valeur du débit de poudre doit être ajustée en fonction du degré de difficulté de fusion des particules (§I.2.3.2) et de la chaleur spécifique du mélange plasmagène. Pour un débit de poudre trop élevé, des effets de charge apparaissent et se traduisent par un refroidissement du jet de plasma. VATTULAINEN et al [1998] relèvent ainsi une diminution de 15% du rendement

de projection en augmentant le débit de poudre de 1 kg/h (de 1,2 à 2,2 kg/h) dans le cas de la projection de particules d'alumine [22-45  $\mu\text{m}$ ] pour une condition de tir {Ar-H<sub>2</sub> : 41-14 Nl/min ; I = 610 A ;  $\phi$  = 6 mm ;  $d_{\text{tir}}$  = 110 mm}.

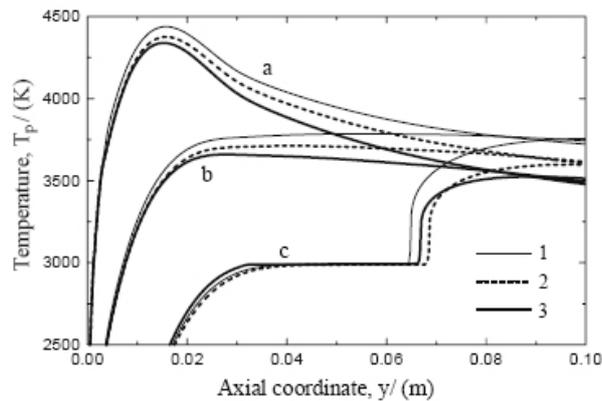
Rappelons enfin que les fluctuations de tension (§I.2.1) affectent la trajectoire moyenne des particules et donc leur traitement thermocinétique. En effet, le jet de plasma présente une quantité de mouvement différente suivant le mouvement du pied d'arc alors que la vitesse d'injection des particules contrôlée par le débit de gaz porteur reste constante. Des images du phénomène (enregistrées par illuminations successives du plasma et des particules à l'aide d'un laser azote) ont été reportées par FAUCHAIS [2004] pour des particules de molybdène.

### **I.3.2. Traitement thermocinétique des particules dans le jet de plasma**

Les transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse le long de la trajectoire des particules dans le jet sont gouvernés par les propriétés des gaz plasmagènes dans la couche limite entourant chaque particule [FAUCHAIS et al, 1997]. Différents points sont à prendre en compte :

- i) Des gradients thermiques conséquents existent dans la couche limite entre la paroi de la particule et l'atmosphère gazeuse.
- ii) Le phénomène de raréfaction (effet KNUDSEN) devient pénalisant pour les transferts plasma-particules lorsque le rapport du libre parcours moyen ( $l_{\text{pm}}$ ) des espèces composant le plasma à la taille des particules  $d_p$  (nombre de KNUDSEN :  $K_n = l_{\text{pm}}/d_p$ ) devient supérieur à  $10^{-2}$ . Le milieu ne peut plus alors être considéré comme continu. A la pression atmosphérique et à 10000 K,  $l_{\text{pm}}$  est de l'ordre du micron et le phénomène de raréfaction ne peut plus être négligé pour des particules de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  [FAUCHAIS, 2004].
- iii) Soumises à un fort flux thermique ( $W > 10^8 \text{ W/m}^2$ ), des particules peuvent partiellement s'évaporer ce qui conduit à la formation d'un nuage de vapeur qui joue un rôle d'écran thermique [PAWLOWSKI, 1995].

- iv) Le chauffage par conduction-convection dans la couche limite joue un rôle prépondérant dans le transfert thermique auquel s'ajoute l'émission radiative du nuage de vapeur pour des particules métalliques.
- v) La conduction thermique à l'intérieur de la particule doit être prise en compte lorsque la conductivité thermique du plasma est supérieure à celle des particules. Ce phénomène peut être caractérisé par le nombre de BIOT (Bi) :  $Bi = \bar{\kappa} / \kappa_p$  où  $\bar{\kappa}$  est la valeur moyenne intégrée de la conductivité thermique du plasma et  $\kappa_p$  la conductivité thermique de la particule. Pour  $Bi > 0,03$ , l'étape limitante dans le transfert thermique est la conduction au sein de la particule : la surface du matériau peut dépasser la température d'évaporation alors que le cœur reste solide. C'est notamment le cas pour des matériaux céramiques réfractaires dans des mélanges plasmagènes Ar-H<sub>2</sub> (%vol. H<sub>2</sub> > 10%). DOMBROVSKY [2000] a développé une méthode numérique baptisée « Approximation Différentielle Modifiée » (MDPo pour l'acronyme anglais) qui permet de calculer les effets radiatifs et conductifs au sein d'une particule non isotherme. En utilisant les données thermodynamiques de PFENDER et al [1998] pour un plasma Ar-He (47-22 Nl/min), DOMBROVSKY [2002] a appliqué la méthode MDPo pour évaluer l'effet du transfert radiatif sur l'évolution de la température des particules de zircone yttrée ( $\phi = 60 \mu\text{m}$ ). Les résultats sont reportés sur la Figure I-7 et montrent que les particules ne sont isothermes qu'au-delà d'une distance axiale de 80 mm.



**Figure I-7 : Evolution du gradient thermique au sein de particules de zircone yttrée de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre en fonction de la distance axiale. (1) sans transfert radiatif, (2,3) avec transfert radiatif et coefficient d'absorption  $k$  (2)  $10^4$  et (3)  $10^5 \text{ m}^{-1}$ . (a) température de surface (b) température moyenne (c) température à cœur [DOMBROVSKY, 2002].**

Nous examinerons, dans le paragraphe I.3.4.2, les conséquences du transfert radiatif au sein des particules non isothermes sur les erreurs de diagnostic en température.

vi) Les caractéristiques des poudres (masse volumique, granulométrie, conductivité thermique, surface spécifique) qui varient avec leur mode d'élaboration ont également une influence non négligeable. Comparons par exemple les poudres fondues broyées de forme angulaire à structure dense aux poudres agglomérées frittées de forme globulaire, constituées d'agglomérats de particules élémentaires consolidées par frittage. Les écarts de masse volumique entre ces deux types de poudre se traduisent par des différences de trajectoire dans le jet. LADRU et al [2006] montrent ainsi qu'il faut augmenter le débit de gaz porteur de 0,4 à 0,6 l/min pour une poudre agglomérée de zircone yttrée afin d'obtenir le même rendement de projection qu'avec une poudre dense. HUREVICH et al [2002] précisent que la trajectoire des particules varie avec le taux de porosité interne : après avoir ajusté le débit de gaz porteur pour des particules avec une porosité interne de 20%, des particules plus poreuses ( $P = 40\%$ ) ne pénètrent pas dans le jet alors que des particules plus denses le traversent. HUREVICH et al [2002] ont aussi évalué l'effet de la porosité interne sur la conductivité thermique d'agglomérats de  $30\ \mu\text{m}$  formés avec des particules d'alumine de  $1\ \mu\text{m}$ . La conductivité thermique moyenne de la phase solide diminue avec la porosité de  $14\ \text{W/m.K}$  (pour  $P = 0\%$ ) à  $0,11\ \text{W/m.K}$  (pour  $P = 40\%$ ). Dans un jet de plasma  $\{\text{Ar-H}_2 : 75\text{-}15\ \text{Nl/min} ; P_e = 29\ \text{kW}\}$ , cette différence se traduit par un fort écart de température entre la surface et le cœur des particules. Cet écart est supérieur à  $2000\ \text{K}$  pour des particules poreuses ( $P = 20\text{-}40\%$ ) de  $30\ \mu\text{m}$  de diamètre dans les zones chaudes du jet (distance axiale inférieure à  $20\ \text{mm}$ ) contre seulement  $250\ \text{K}$  pour des particules denses de taille identique. Les particules agglomérées frittées peuvent ainsi conserver leur structure d'origine à cœur tout en présentant une périphérie fondue [KOLLENBERG et al, 1993] [AHMED et al, 2000] ce qui conduit à l'élaboration de dépôts plus poreux. WANG et al [2003] obtiennent ainsi des dépôts de zircone yttrée à  $7,6\%$  de porosité avec une poudre fondue broyée contre  $15,0\%$  avec une poudre agglomérée frittée.

Des travaux de modélisation [VARDELLE A., 1987] [NYLEN et al, 2001] [PLANCHE et al, 2003] montrent que la température des particules à l'impact est déterminée par trois facteurs : l'enthalpie du jet de plasma, le transfert de chaleur plasma-particules qui dépend pour l'essentiel de la conductivité thermique du mélange et le temps de séjour des particules dans le jet. Ce temps de séjour est fonction de la masse volumique, de la granulométrie et de la trajectoire des particules ainsi que de la vitesse d'écoulement du jet et de sa longueur.

La distance de tir influe également sur l'état thermocinétique des particules à l'impact sur le substrat. Une distance courte ( $80\ \text{mm}$ ) permet d'éviter le refroidissement des particules en

dehors du jet de plasma et leur resolidification éventuelle mais s'accompagne d'une élévation de la température du substrat et des gradients thermiques internes durant l'élaboration de dépôts à faible conductivité thermique (à cette distance, des flux thermiques de l'ordre de 2 MW/m<sup>2</sup> peuvent être mesurés avec les mélanges Ar-H<sub>2</sub> [BOLOT et al, 2003]). Le choix de la distance de tir doit répondre à deux impératifs : obtenir des dépôts plasma avec un rendement de projection optimal et assurer un bon contrôle de la température de surface du dépôt. Alors que les particules sont accélérées et chauffées dans le cœur du jet de plasma, leurs vitesse et température diminuent progressivement avec l'extinction du jet. PFENDER et al [1998] ont montré que la vitesse des particules est maximale à une distance axiale comprise entre 60 et 110 mm suivant leur granulométrie. Au-delà, le pourcentage massique de particules froides de zircone yttrée ( $T < 1600$  K) augmente: il est de 10% à une distance axiale de 80 mm, passe à 18% à 100 mm puis s'élève à 30% à 120 mm pour des particules de zircone traitées dans un plasma Ar-He (47-22,2 Nl/min) [FINCKE et al, 1992]. Ce refroidissement des particules entraîne une diminution du rendement de projection avec également une augmentation de la porosité du dépôt.

### **I.3.3. Traitement thermo-chimique des particules dans le jet de plasma**

Le traitement des particules dans le jet de plasma peut s'accompagner d'une modification de leurs caractéristiques physico-chimiques. Les particules peuvent être en effet réduites, oxydées, nitrurées suivant la zone du jet de plasma traversée et l'atmosphère environnante. Ainsi, en sortie de tuyère, dans la zone laminaire du jet (zone I, Figure I-1), le plasma présente des caractéristiques réductrices (espèces H<sup>+</sup> à forte réactivité principalement) et des températures de jet élevées. Lorsque le jet devient turbulent (zone II, Figure I-1), le phénomène d'engouffrement d'air apporte dans le jet de l'oxygène de l'atmosphère environnante qui présente une forte réactivité après dissociation ( $T > 3500$  K) d'où des phénomènes d'oxydation des particules métalliques [VOLENIK et al, 1999] [SYED et al, 2002] [ESPIE et al, 2005].

Pour des particules d'oxydes métalliques (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ...), seuls quelques travaux rendent compte de modifications physico-chimiques des particules dans le jet de plasma. OHMORI et al [1991] ont proposé un mécanisme réactionnel comprenant deux étapes pour expliquer les variations de stoechiométrie en oxygène des particules de TiO<sub>2</sub> après projection :

dans la zone I du jet de plasma (Figure I-1), une réaction de réduction se produit avec départ d'atomes d'oxygène et formation de  $Ti^{3+}$  ; dans la zone II (Figure I-1), les particules sont en partie réoxydées par l'oxygène. Notons que cette étape de réoxydation ne se produit qu'en présence d'oxygène dans l'atmosphère de projection. Dans une atmosphère riche en argon, la perte en oxygène n'est pas compensée par la phase de réoxydation des particules. BRANLAND [2002] relève que l'augmentation de la température des particules de  $TiO_2$  se traduit par une diminution du rapport  $[O]/[Ti]$  qui se caractérise par un noircissement progressif des dépôts (diminution de leur clarté). Le degré de réduction de  $TiO_2$  augmente avec le pourcentage en hydrogène dans le mélange plasmagène. Pour la zircone yttrée, INGO [1991] montre qu'un phénomène similaire se produit avec l'obtention de dépôts plasma plus sombres lorsque le mélange plasmagène est enrichi en hydrogène. Ce phénomène est accentué lorsque la projection plasma est réalisée sous vide avec une extension des zones chaudes du plasma et l'absence de réoxydation par engouffrement d'air. L'origine du noircissement de la zircone yttrée fait encore aujourd'hui l'objet de discussions malgré les nombreuses études réalisées. MOYA et al [1988] associent ce changement de couleur à la présence d'impuretés  $Fe_2O_3$  avec la réduction des cations métalliques  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  et leur migration au niveau des joints de grain. INGO [1991] confirme ce phénomène tout en soulignant que des poudres dépourvues d'impuretés métalliques conduisent également à des dépôts noirs : des analyses XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par les rayons X) indiquent que la réduction des poudres conduit à des oxydes  $ZrO_{2-x}-Y_2O_{3-x}$  sous-stoechiométriques avec un changement de valence  $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$ . GUO et al [1996] montrent au contraire que le noircissement de la zircone yttrée n'est pas lié au changement de valence de Zr ou Y mais à la formation de centres colorés correspondant au piégeage d'électron au voisinage d'une lacune d'oxygène. Par ailleurs, le traitement des particules de zircone yttrée dans le jet peut s'accompagner d'une diminution du rapport atomique en yttrium par rapport au zirconium (Y/Zr) au cœur des particules et d'une augmentation en surface, des phénomènes similaires ayant été observés lors de la réalisation de recuits à des températures comprises entre 900 et 1500 °C [ARFELLI et al, 1990] [HUGUES, 1995]. S'il y a évaporation des particules dans le jet, ceci conduit à un départ préférentiel de l'yttrium.

BRANDT [1981] souligne enfin que pour la zircone partiellement stabilisée, la moindre modification physico-chimique des particules dans le jet de plasma s'accompagne d'une évolution des propriétés optiques des dépôts. Il devient alors difficile de distinguer les effets microstructuraux de l'influence des caractéristiques physico-chimiques des dépôts plasma.

### **I.3.4. Diagnostic des caractéristiques des particules en vol**

#### **I.3.4.1. Enjeu et contraintes techniques**

La connaissance des propriétés des particules à l'impact sur le substrat (température, vitesse) occupe une place centrale dans l'étude des corrélations entre les paramètres de projection et les propriétés microstructurales des dépôts (Figure I-2). La maîtrise du procédé de projection plasma passe donc par le diagnostic des particules en vol. Des outils de diagnostic ont ainsi vu le jour ces deux dernières décennies. Leur développement s'est toutefois heurté aux conditions drastiques qui prévalent en projection thermique (température élevée, particules en suspension dans l'atmosphère de projection...). De tels outils doivent être aussi opérationnels sur de larges gammes de valeurs : de 50 à 300 m/s pour la vitesse, de 1200 à 4500 K pour la température et ceci en présence du rayonnement émis par le jet de plasma. La puissance volumique émise par le plasma peut atteindre à cœur  $10^8$ - $10^9$  W.m<sup>-3</sup> et augmente de manière significative avec les vapeurs issues des particules [BOULOS et al, 1994]. Des mesures basées sur le rayonnement thermique émis par les particules ne sont alors réalisables que dans une gamme spectrale où les raies d'émission atomique des gaz plasmagènes sont de très faible intensité [CETEGEN et al, 1998]. Ainsi, les outils de diagnostic sont restés longtemps confinés à des techniques de laboratoire. Le développement d'algorithmes d'identification, de traitement des signaux et la miniaturisation des composants ont permis dans les années 1990 de transposer ces techniques à des fins industrielles. Le DPV2000 commercialisé par la société TECNAR AUTOMATION (1321 rue HOCQUART, S<sup>T</sup> BRUNO, QUEBEC, CANADA) en est un des premiers exemples.

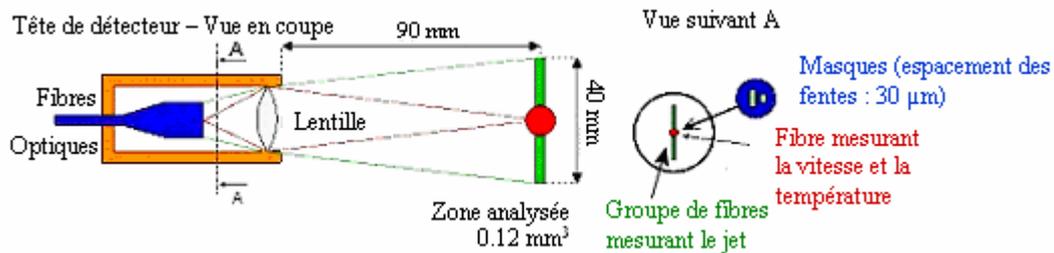
#### **I.3.4.2. Le DPV2000**

Nous présentons succinctement le principe du DPV2000 pour en détailler par la suite les avantages et inconvénients.

##### ***a) Description du système***

Le DPV2000 permet de mesurer la température et la vitesse à partir du rayonnement thermique émis par les particules en vol. Il peut être décrit comme un ensemble à 3 composants [MOREAU et al, 1994]:

- i) Une *tête optique* (Figure I-8) située à proximité du jet de plasma collecte les rayonnements émis par les particules traversant le volume de mesure. Elle est composée de lentilles corrigées des aberrations chromatiques et sphériques qui focalisent le rayonnement sur deux ensembles de fibres optiques.



**Figure I-8 : Tête optique du DPV 2000.**

Le premier ensemble comprend une cinquantaine de fibres alignées sur 12 mm de long pour relever la distribution radiale des particules dans le jet. Le second ensemble est une fibre unique de 400 microns de diamètre qui est disposée au centre de l'alignement précédemment décrit. Son extrémité est recouverte d'un masque avec deux fentes d'espacement connu. Lorsqu'une particule traverse le volume de mesure, la fibre centrale recueille deux illuminations successives dont on déduit le temps de vol des particules. La vitesse est obtenue en divisant la distance spatiale séparant l'image des deux fentes dans le volume de mesure par le temps de vol des particules.

- ii) Un *module de détection* contenant divers composants optiques et électroniques (lentilles, miroir, filtres) permet de prétraiter les informations collectées. La lumière collectée par la fibre centrale est séparée en deux signaux lumineux qui, après filtrage, sont focalisés sur deux pyromètres bichromatiques ( $\lambda = 787 \text{ nm}$  et  $\lambda = 995 \text{ nm}$ ) de manière à éviter les raies d'émission du mélange plasmagène.
- iii) Une *interface informatique* équipée d'une carte d'acquisition et d'un logiciel de traitement des informations collectées permet d'obtenir les valeurs de température et vitesse des particules. Le module d'acquisition digitalise les signaux qui sont analysés à l'aide d'une procédure de reconnaissance de forme pour déterminer les signaux valides générés par les particules. Un signal valide est défini comme un double pic résultant de deux illuminations successives du photomasque et correspond à la trajectoire d'une particule incluse dans le volume de mesure. Deux types d'enregistrement des données sont disponibles : le premier permet de collecter les données statistiques relatives au flux de particules traversant le volume de mesure (de l'ordre de  $10^6$  particules/s), le second offre

la possibilité d'enregistrer les caractéristiques des particules individuelles. Les mesures peuvent être effectuées en un point d'acquisition fixe ou sur un parcours prédéfini pour établir un profil de vitesse et de température dans le jet de plasma. Dans le premier cas, l'acquisition est généralement réalisée dans la région où le flux de particules chaudes est maximal. Cette zone est repérée à l'aide d'une procédure d'autocentrage qui permet de positionner la tête optique à l'aide d'une table au déplacement automatisé.

***b) Avantages du DPV2000 et précision des mesures***

L'un des avantages majeurs du DPV2000 réside dans la détermination conjointe des propriétés des particules en vol à partir d'un même signal optique : leur rayonnement thermique. Chaque couple de mesure (température, vitesse) peut être ainsi associé en principe à une seule et même particule [SCHUTZ et al, 1998]. Ceci revêt une importance particulière en projection thermique puisque la distribution en taille de la poudre initiale conduit à de larges variations des caractéristiques des particules en vol (§I.3.2). Toutefois, pour être détectées lors de leur passage devant la tête optique, les particules doivent présenter un rayonnement lumineux supérieur :

- à celui du jet de plasma : ce dernier peut occulter complètement l'émission des particules. PLANCHE et al [2003] montrent que les mesures doivent être réalisées à une distance en sortie de tuyère égale au minimum à 60 mm. Une augmentation de cette distance axiale conduit généralement à améliorer la reproductibilité des mesures. Toutefois, l'effet inverse est rapidement obtenu pour des distances axiales trop élevées où les particules ont une température trop faible. Pour une distance intermédiaire, le phénomène de diffusion du rayonnement du jet de plasma par les particules peut également influencer sur les valeurs de température mesurées. Ainsi, par exemple, la fraction diffusée du rayonnement du jet de plasma par des particules de nickel de 50  $\mu\text{m}$  conduit à une surestimation de 100 °C de leur température réelle (1550 °C) [GOUGEON et al, 1993].
- au seuil de détection de l'appareil correspondant à une température minimale de 1400 à 1700 °C suivant la taille des particules : les particules froides ou trop petites peuvent ainsi ne pas être détectées. Cette deuxième condition de détection ne pose pas de problèmes majeurs pour des matériaux réfractaires comme la zircone yttrée. Les particules de zircone yttrée ont une plage de température comprise entre 2500 et 4000 K d'après FRIIS et al [2001]. Pour des températures hors intervalle, un dispositif d'éclairage laser peut être utilisé pour déterminer la vitesse et la trajectoire des particules. Ceci est en particulier

très utile pour comparer la distribution des particules froides ( $T < 1400 \text{ °C}$ ) à celle des particules chaudes et détecter ainsi les particules n'ayant pas pénétré dans le jet.

- Détermination de la vitesse des particules

Réalisée à partir de la distance temporelle entre les deux fentes du photomasque, l'estimation de la vitesse est précise à 5% d'après PLANCHE et al [1998B]. C'est même l'estimation la plus précise fournie par le DPV2000 [MOREAU et al, 1994].

- Détermination de la température des particules

Deux techniques de mesure de température sont généralement distinguées :

- les techniques de mesure dites "d'ensemble" permettent de déterminer une température moyenne des particules à partir du rayonnement thermique émis par une population de particules sans distinction des signaux émis par chaque particule. Ces techniques permettent avantagement de travailler sur des volumes de mesure importants (quelques  $\text{cm}^3$ ) avec de forts débits de poudre [FINCKE et al, 2001].
- les techniques de mesure de type "individuel" : la température de chaque particule est déterminée à partir de son rayonnement thermique propre, sans interférence des signaux émis par les particules voisines.

Le DPV2000 appartient à cette dernière catégorie de technique et permet d'obtenir des résultats concernant un volume réduit ( $0,12 \text{ mm}^3$ ) et un flux de particules le traversant relativement faible ( $10^6$  particules/s). Une représentation statistique correcte des valeurs en température est obtenue par échantillonnage successif sur 1000 à 5000 particules, ce qui requiert un temps d'acquisition compris entre 5 secondes et plusieurs dizaines de secondes en fonction du flux de particules. Ce temps d'acquisition minimal est lié à la quantité de calculs nécessaires aux traitements statistiques des données collectées et conduit à occulter par exemple les instabilités liées aux fluctuations du pied d'arc (§I.2.1).

La température des particules est déterminée par pyrométrie bichromatique à partir du rapport  $R(T)$  des énergies rayonnées à deux longueurs d'onde ( $\lambda_1 = 787 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 995 \text{ nm}$ ) :

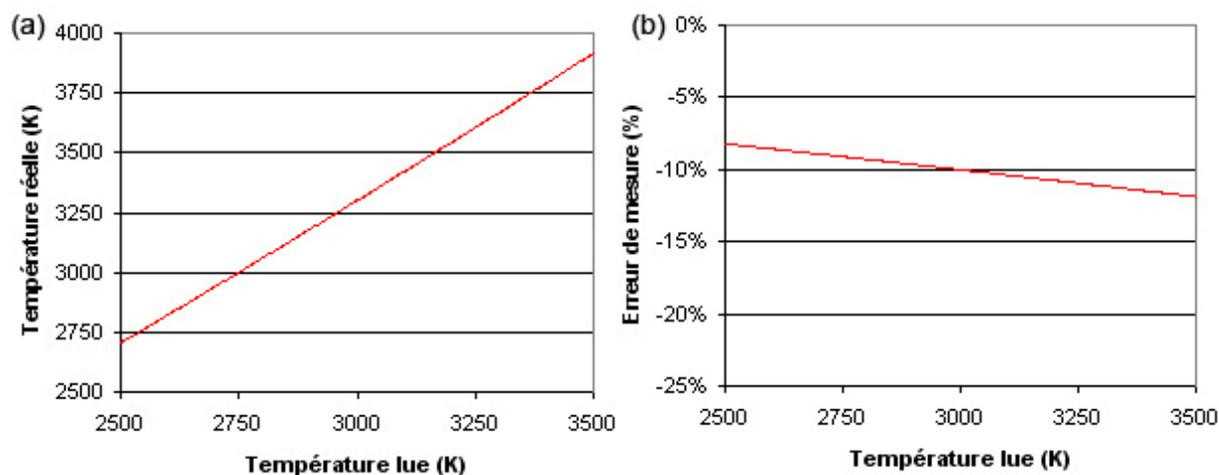
$$(I-3) \quad R(T) = \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^5 \exp \left[ \frac{c_2}{T} \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right]$$

avec  $T$  la température de surface du corps rayonnant (K),  $C_2$  la deuxième constante du corps noir de Planck ( $C_2 = 1,4388 \cdot 10^{-2}$  m.K) et  $\varepsilon_{\lambda_i}$  l'émissivité spectrale à  $\lambda = \lambda_i$ .

Si la surface émissive se comporte comme un corps gris ( $\varepsilon_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_2}$ ), la relation (I-3) permet d'en déduire la température. L'erreur commise sur cette évaluation est généralement évaluée entre 5 et 10% suivant les auteurs [PLANCHE et al, 1998B] [ZHAO et al, 2003]. En réalité, la méconnaissance de l'évolution de l'émissivité en fonction de la longueur d'onde et de la température ainsi que les erreurs liées aux opérations d'étalonnage des pyromètres conduisent à une marge d'erreur supérieure (20% au moins).

En effet, les particules peuvent présenter des variations importantes de l'émissivité avec la température, notamment à la suite de réactions chimiques en vol ou de changements d'état (fusion, vaporisation). Aux longueurs d'onde utilisées par le DPV2000 ( $\lambda_1 = 787$  nm et  $\lambda_2 = 995$  nm), TOULOUKIAN et al [1972] rapportent que la zircone yttrée se comporte comme un corps gris avec un rapport d'émissivité unitaire. Cependant, l'étalonnage des pyromètres est réalisé à l'aide d'une lampe tungstène dont le comportement radiatif diffère de celui d'un corps gris. D'après les données de FINCKE et al [2001], l'émissivité du tungstène à 2000K varie de 0,42 à 0,314 sur une gamme spectrale de 800 nm à 1350 nm et le rapport des émissivités est égal à  $\varepsilon_{\lambda_1}/\varepsilon_{\lambda_2} = 1,23$  pour  $\lambda_1 = 950$  nm et  $\lambda_2 = 1350$  nm. Pour des longueurs d'onde proches de celles du DPV2000, nous avons alors pour le tungstène  $\varepsilon_{\lambda_1}/\varepsilon_{\lambda_2} = 1,09$  avec  $\lambda_1 = 800$  nm et  $\lambda_2 = 950$  nm. L'écart entre la température relevée  $T_{lue}$  lors de l'étalonnage avec la lampe au tungstène et la température réelle  $T_{réelle}$  des particules de zircone yttrée est donné par la formule suivante :

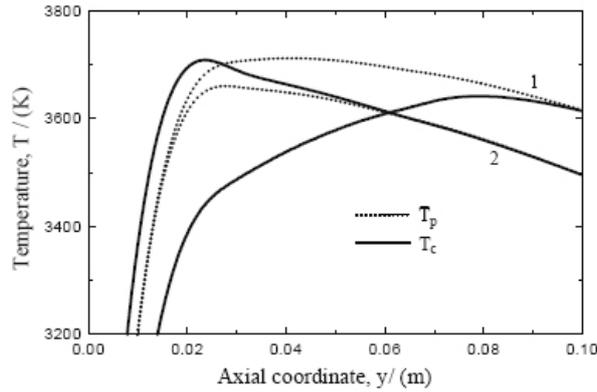
$$(I-4) \quad \frac{1}{T_{réelle}} = \frac{1}{T_{lue}} + \frac{\ln \left( \frac{\varepsilon_{\lambda_1} \left| \varepsilon_{\lambda_2} \right|}{\varepsilon_{\lambda_2} \left| \varepsilon_{\lambda_1} \right|} \right)}{C_2 \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}$$



**Figure I-9 : (a) Comparaison entre la température obtenue par pyrométrie bichromatique ( $\lambda_1 = 800$  nm et  $\lambda_2 = 950$  nm) après étalonnage avec une lampe tungstène et la température réelle de particules YSZ (hypothèse  $\varepsilon_{\lambda_1}/\varepsilon_{\lambda_2} = 1$ ) ; (b) Erreur de mesure correspondante.**

L'étalonnage en température du DPV2000 avec une lampe à ruban de tungstène conduit à sous-estimer la température réelle des particules de zirconne yttrée en vol (Figure I-9). Cet écart s'élève à 250 K pour des particules dont la température réelle est proche du point de fusion de la zirconne yttrée ( $T_f = 3000$  K).

Il convient également de s'interroger sur la signification physique de la grandeur « température » mesurée. La notion communément mise en avant dans de nombreux travaux [MOREAU et al, 1994] [PLANCHE et al, 2003] [ZHAO et al, 2003] est celle de température de surface qui ne peut être admise que si les particules sont opaques au rayonnement à  $\lambda_1 = 787$  nm et  $\lambda_2 = 995$  nm. Ce n'est pas le cas pour des particules de zirconne yttrée avec l'existence de forts gradients de température comme l'a montré DOMBROVSKY [2002] (Figure I-7). Le transfert radiatif interne tend à homogénéiser légèrement la température. Cet effet ne dépasse pas toutefois 300 K et son amplitude dépend essentiellement du coefficient d'absorption du matériau liquide  $k_\lambda$  (Chapitre II, §II.2.2) dont la valeur pour la zirconne yttrée est mal connue. PETROV et al [1999] donnent comme valeur de  $k_\lambda$   $170 \text{ cm}^{-1}$  pour la zirconne yttrée fondue sous air tout en soulignant que cette valeur est supérieure d'au moins un ordre de grandeur en milieu réducteur. Ainsi, d'après DOMBROVSKY [2002], la température mesurée par pyrométrie bichromatique  $T_c$  présente une valeur intermédiaire entre la température de surface et la température à cœur des particules de zirconne yttrée. Il est intéressant de comparer la valeur de  $T_c$  à la température moyenne évaluée sur le volume de la particule  $\bar{T}_p$  (Figure I-10).



**Figure I-10 : Ecart entre la température mesurée par pyrométrie bichromatique  $T_c$  et la température moyenne de volume  $\bar{T}_p$  en fonction de  $k_\lambda$  : (1)  $10^4 \text{ m}^{-1}$  (2)  $10^5 \text{ m}^{-1}$  [DOMBROVSKY, 2002].**

L'écart entre  $\bar{T}_p$  et  $T_c$  dépend de l'épaisseur optique de la particule :  $\tau = k.d$  avec  $k$  le coefficient d'absorption (cf. Chapitre II, relation II-10) et  $d$  le diamètre de la particule. Le DPV2000 conduit à surestimer la température moyenne de la particule pour une épaisseur optique faible (cas 1 :  $k = 10^4 \text{ m}^{-1}$ ,  $\tau = 0,3$ ), à la sous-estimer dans le cas inverse (cas 2 :  $k = 10^5 \text{ m}^{-1}$ ,  $\tau = 3$ ). L'erreur de mesure est comprise entre 200 et 300 K et s'atténue quand le gradient thermique interne diminue. Comme  $k$  augmente avec la température (comme cela est communément observé pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [CABANNES et al, 1987]), l'épaisseur optique de la particule augmente. La température mesurée par pyrométrie bichromatique est par conséquent supérieure à la température moyenne des particules dans le jet de plasma dans le cas de matériaux semi-transparents. Cet écart disparaît pour une distance axiale d'au moins 100 mm lorsque le gradient thermique interne aux particules devient faible.

En résumé, la température mesurée n'a pas une signification physique évidente. Les valeurs mesurées doivent par conséquent être utilisées à titre comparatif entre différentes conditions de tir. Une estimation du degré de fusion passe par l'utilisation de dispositifs de diagnostic complémentaires.

### 1.3.4.3. Collecte des particules en vol

L'étude de particules collectées en vol fournit de nombreux renseignements sur le traitement thermique des particules dans le jet de plasma. Une fois collectées, les particules peuvent être analysées pour déterminer leur granulométrie, leur composition chimique, leur état cristallographique et leur caractéristique morphologique. La collecte de particules peut ainsi être utilisée en complément du DPV2000 pour déterminer l'état de fusion de particules

poreuses dont le cœur peut rester solide (§I.3.2). Deux critères peuvent être utilisés : la porosité interne des particules qui diminue avec le traitement thermique [KOLLENBERG et al, 1993] et leur sphéricité qui indique un passage par une fusion au moins superficielle. Toutefois, après fusion, les particules ne sont pas forcément denses : des particules à cœur creux sont souvent observées [CHEN et al, 2003] [NING et al, 2006]. Ces particules présentent une température supérieure mais proche de la température de fusion ce qui conduit dans le jet à une forte viscosité pour la zone fondue en périphérie empêchant le départ du gaz inclus dans la particule.

Les systèmes de collecte couramment utilisés se composent d'un corps cylindrique de collecte avec un diaphragme d'entrée refroidi par circulation d'eau pour en limiter l'échauffement (cf. Chapitre III, §III.5.2.1). La torche plasma est disposée en face du collecteur à une distance d'intérêt (le plus souvent la distance du tir) de manière à faire coïncider le diamètre du jet de particules avec l'orifice d'entrée du collecteur. La durée de collecte est généralement comprise entre 30 secondes et une minute pour un débit de poudre de 1 kg/h, ce temps permet de collecter suffisamment de particules pour obtenir une représentation statistique des particules en vol. De manière à recueillir les informations relatives aux particules à une distance donnée dans le jet de plasma, les particules sont refroidies avec des fluides à fort pouvoir de trempe : de l'eau [KOLLENBERG et al, 1993] [CHEN et al, 2003], de l'azote liquide [VOLENIK et al, 1999] ou des jets d'argon gazeux [SYED et al, 2002]. ESPIE et al [2005] montrent que la vitesse de refroidissement s'élève à  $10^5 \text{ K.s}^{-1}$  pour des particules d'acier ( $\phi = 60 \mu\text{m}$ ) dans un dispositif de collecte avec trois jets d'argon dans le corps cylindrique (un à contre-courant et deux disposés radialement) et un débit total de gaz de 70 l/min.

## **I.4. Formation du dépôt**

Après accélération et chauffage dans le jet de plasma, les particules viennent s'étaler sur le substrat sous forme de lamelles. Leur empilement conduit à la formation du dépôt. La lamelle constitue en ce sens la « brique » élémentaire de construction du dépôt d'un point de vue morphologique et la compréhension des mécanismes relatifs à sa formation (étalement, solidification) est nécessaire à l'établissement de corrélations entre paramètres de projection, microstructure et propriétés macroscopiques du dépôt [SAMPATH et al, 1999]. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées pour déterminer les modes d'étalement et de solidification des particules à l'impact en essayant d'identifier les paramètres-clés contrôlant ces

mécanismes. Les temps associés à ces phénomènes étant courts (1 à 2  $\mu\text{s}$  pour l'étalement des lamelles et de 0,5 à 10  $\mu\text{s}$  pour leur solidification), des modèles phénoménologiques ont d'abord vu le jour faute de moyens métrologiques ; le modèle de MADJESKI [1976] s'avère en ce sens assez complet et reste encore aujourd'hui très utilisé. Une seconde approche a consisté à étudier la morphologie des particules étalées en fonction de la vitesse et de la température des particules. Les travaux de KUDINOV et al [1989] sont une bonne illustration de cette approche mais également de ses limites : il propose 30 morphologies différentes de particules étalées en fonction de leur état thermocinétique à l'impact sans contrôler les propriétés du substrat (température, état de surface, état d'oxydation, propriétés thermiques...). Enfin, au cours des quinze dernières années, des outils métrologiques ont vu le jour pour suivre l'étalement et la solidification des particules (par pyrométrie bichromatique rapide afin de mesurer les rayonnements thermiques émis par la particule avant impact sur le substrat et lors de son étalement [VARDELLE M. et al, 1995]) et pour étudier la morphologie des lamelles engendrées (par traitement d'image). Ces études expérimentales, complétées par le développement d'outils de modélisation numérique [BERTAGNOLLI et al, 1995], ont permis d'importantes avancées dans la connaissance des modes de formation des lamelles même si certains points sont encore sujets à controverse.

### **I.4.1. Etalement et solidification des particules à l'impact sur le substrat**

#### **I.4.1.1. Modèles phénoménologiques**

Lorsqu'une particule impacte le substrat, sa brusque décélération dans les premières dizaines de nanosecondes suivant l'impact conduit à une augmentation de la pression à l'interface particule-substrat et une onde de pression se propage rapidement à l'intérieur de la particule. Trois types de comportements initiaux peuvent alors se produire : la particule peut soit rebondir soit s'étaler avec ou sans éjection de matière. MUNDO et al [1995] ont défini un nombre dit de SOMMERFELD (K) qui permet de relier le comportement des particules à l'impact à deux nombres adimensionnels : le nombre de WEBER ( $We$ ) et le nombre de REYNOLDS ( $Re$ ). Les définitions de  $We$ ,  $Re$  et  $K$  et leurs significations physiques sont présentées dans le Tableau I-2. D'après le nombre de SOMMERFELD, il y a éjection de matière pour des valeurs de  $K$  supérieures à 58. A l'inverse, lorsque  $K$  devient faible ( $K < 3$ ), les particules rebondissent à l'impact. Pour des valeurs intermédiaires, les particules s'étalent.

CEDELLE et al [2004] montrent que ce phénomène d'éclaboussure se produit quelques dizaines de nanosecondes après impact ce qui correspond à la vitesse de propagation de l'onde de pression de la base au sommet de la particule. Une fois les 100 premières nanosecondes écoulées, la particule commence à s'étaler.

**Tableau I-2 : Principaux nombres adimensionnels utilisés pour caractériser l'impact et l'étalement des particules.**

Nombre de SOMMERFELD (K)	$K = \sqrt{We}\sqrt{Re}$	Comportement des particules à l'impact : K < 3 : rebond ; 3 < K < 58 : dépôt ; K > 58 : dépôt avec éjection de matière.
Nombre de REYNOLDS (Re)	$Re = \rho v d / \mu$	Comparaison des forces d'inertie et des forces visqueuses.
Nombre de WEBER (We)	$We = \rho v^2 d / \sigma$	Comparaison des forces d'inertie et des forces de surface.
Degré d'étalement ( $\xi$ )	$\xi = D/d$	Diamètre de la particule étalée D par rapport au diamètre de la particule avant impact d.
avec $\rho$ : la masse volumique de la particule ( $\text{kg/m}^3$ ) ; d : le diamètre de la particule avant impact (m) ; v : sa vitesse (m/s) ; $\mu$ : sa viscosité dynamique (Pa.s) fonction de la température ; $\sigma$ : la tension de surface ( $\text{J/m}^2$ ) ; D : le diamètre de la particule étalée (m).		

Les modèles phénoménologiques de l'étalement des particules sont basés sur la conversion de l'énergie cinétique  $E_k$  des particules à l'impact en énergie d'écoulement visqueux  $E_v$  et en énergie de surface  $E_s$  :

$$(I-5) \quad E_k = E_v + E_s$$

La déformation est complète lorsque la totalité de l'énergie cinétique est transformée en énergie visqueuse et en énergie de surface. MADJESKI [1976] a développé une relation simple en définissant le degré d'étalement  $\xi$  comme le rapport du diamètre D de la particule étalée au diamètre d de la particule avant impact à partir des propriétés de la particule liquide (Re, We). Pour les valeurs de vitesse caractéristiques en projection plasma (100-250 m/s), l'énergie cinétique des particules est supérieure à l'énergie de surface ( $We > 1000-10000$ ) et  $\xi$  ne dépend alors que du nombre de REYNOLDS suivant l'équation de MADJESKI :

$$(I-6) \quad \xi = 1,2941 Re^{0,2}$$

L'étape de solidification de la lamelle est, dans le modèle de MADJESKI, découplée de l'étape d'étalement. La solidification se produit essentiellement par conduction thermique au niveau de l'interface et dépend de la qualité du contact interfacial et de l'épaisseur des lamelles. On peut distinguer trois types de refroidissement de lamelle en fonction des valeurs de Bi (Tableau I-3).

Lorsque la particule s'étale, sa surface d'échange avec le substrat augmente brusquement ce qui conduit à une évacuation de la chaleur à travers l'interface. La qualité du contact interfacial généralement représentée par une résistance thermique de contact ( $R_{th}$ ) contrôle le taux d'évacuation de la chaleur et donc le mode de croissance cristalline des lamelles.

**Tableau I-3 : Nombre adimensionnel caractérisant le refroidissement des lamelles.**

Nombre de BIOT (Bi)	$Bi = \frac{e_p}{R_{th} \kappa_{th}}$	$Bi > 30$ ( $R_{th} < 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ): refroidissement idéal à une vitesse $v \propto 1/e_p^2$ . $0,01 < Bi < 30$ : refroidissement intermédiaire. $Bi < 0,01$ ( $R_{th} > 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ) : transfert thermique interfacial limitant, pas de gradient thermique au sein des lamelles.
avec $e_p$ : l'épaisseur de la lamelle (m) ; $\kappa_{th}$ : la conductivité thermique du substrat ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ; $R_{th}$ : la résistance thermique de contact ( $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ).		

Si la résistance thermique est faible ( $R_{th} < 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ), la lamelle se refroidit rapidement à la vitesse de  $4 \cdot 10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  d'après les mesures de VARDELLE M. et al [1995]. La température de la couche liquide en contact avec le substrat peut descendre en dessous de la température de fusion (phénomène de surfusion) et la nucléation se produit. La progression du front de solidification (à une vitesse de l'ordre de 1 m/s) va dépendre de la capacité à évacuer la chaleur libérée lors de la cristallisation et de la vitesse d'écoulement latéral du liquide qui doit être inférieure à la vitesse de solidification. Si le contact thermique est élevé, les premiers grains formés continuent à se solidifier à l'interface solide-liquide et une croissance de type colonnaire se produit de l'interface vers la surface de la lamelle. A l'inverse, si la lamelle reste relativement homogène en température avec un saut de température à l'interface, la nucléation devance alors le front de solidification et une structure équiaxe fine va apparaître. Les travaux de CHRASKA et al [2001A] montrent pour des lamelles de zircone yttrée que la croissance colonnaire est prépondérante avec un élargissement des colonnes lors de leur croissance (30 nm à la base, 100 nm au sommet). Leur direction de croissance dépend de la direction d'évacuation de la chaleur qui n'est pas forcément perpendiculaire au substrat suivant la qualité du contact thermique. Si l'interface n'est pas homogène au niveau du contact thermique (succession de zones à bon et mauvais contact), des croissances colonnaires parallèles à l'interface sont observées [BIANCHI et al, 1997A] [CHRASKA et al, 2001A]. CHRASKA et al [2001B] relèvent par ailleurs que les sommets des grains colonnaires constituent des sites de nucléation privilégiés pour les lamelles suivantes. Une forte relation d'épitaxie est relevée à l'interface interlamellaire lorsque la qualité du contact thermique est élevée. Ceci confirme les résultats de HADDADI et al [1995] qui montrent qu'une même

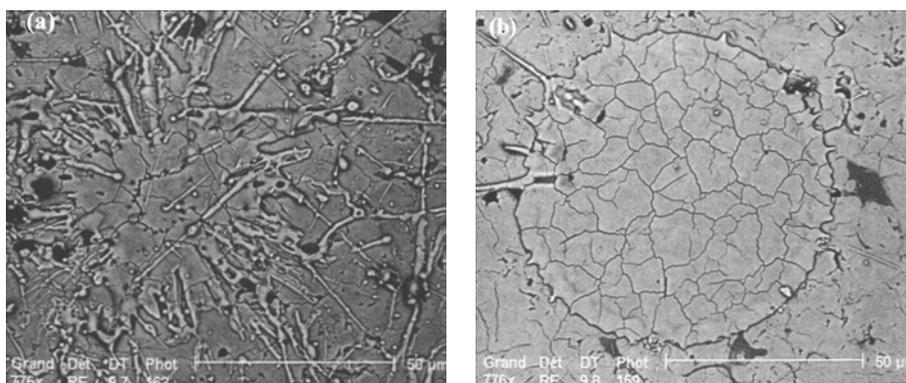
structure colonnaire peut se propager à travers plusieurs lamelles mais qu'elle s'interrompt à la fin de chaque passage de la torche plasma.

#### 1.4.1.2. Résultats expérimentaux et modèles numériques

Les études expérimentales et les modèles numériques ont permis de mettre en évidence que deux familles de paramètres influent sur les modes d'étalement et de solidification des particules et donc sur la morphologie finale des particules étalées : (1) les propriétés des particules à l'impact (température, vitesse, taille, degré de fusion, état physico-chimique), (2) la nature et les propriétés de surface du substrat (température, rugosité, état d'oxydation).

##### *a) Température de transition*

BIANCHI [1995] montre que pour des particules fondues avec un même état thermocinétique à l'impact, deux types de morphologie de lamelle sont observés suivant la température du substrat (Figure I-11). Il définit une température dite de transition morphologique  $T_t$  en dessous de laquelle les lamelles ont une forme déchiquetée et au dessus de laquelle elles s'étalent sous forme de disques très réguliers et très adhérents.  $T_t$  dépend de la nature du couple substrat-dépôt. Pour la zircone yttrée sur un substrat d'acier inoxydable ou constitué du même matériau que la lamelle,  $T_t$  se situe entre 150 et 200 °C [BIANCHI et al, 1997B]. Par ailleurs, BIANCHI et al [1997B] montrent que, pour un temps de préchauffage trop long (> 600 s) ou une température supérieure à 500 °C, les particules déchiquetées réapparaissent du fait de l'épaississement de la couche d'oxyde sur l'acier.



**Figure I-11 : Morphologie de lamelles de zircone yttrée sur substrat lisse ( $R_a \approx 0,4 \mu\text{m}$ ) (a)  $T < T_t$  (b)  $T > T_t$  [BIANCHI, 1995].**

Par la suite, FUKUMOTO et al [1998] ont établi l'existence de cette transition morphologique pour de nombreux autres matériaux (Ni, Cu, Mo, Cr...). Différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer la notion de température de transition  $T_t$ ; aucune n'est

complètement satisfaisante car le phénomène résulte de la combinaison de plusieurs effets : amélioration de la mouillabilité, désorption et évaporation des adsorbats et condensats en surface, début de solidification. BIANCHI et al [1997B] montrent ainsi qu'au niveau de la zone d'impact, un échauffement local du substrat  $\Delta T_s$  est observé 0,2  $\mu s$  après impact. Si  $\Delta T_s + T_t > T_h$  avec  $T_h$  la température de surfusion de la particule, la solidification ne se produit qu'après étalement complet de la particule. Ce résultat va dans le sens des travaux de simulation de BERTAGNOLLI et al [1995] qui relèvent que l'étalement se produit en 0,5-1,0  $\mu s$  alors que la solidification n'intervient qu'au bout de 10-20  $\mu s$  pour des lamelles de zircone yttrée sur un substrat d'acier à 150 °C. A l'inverse si  $\Delta T_s + T_{ph} < T_h$  avec  $T_{ph}$  une température de préchauffage inférieure à  $T_t$ , la solidification intervient ponctuellement dans les zones où  $R_{th} < 10^{-8} m^2.K.W^{-1}$  avant la fin de l'étalement, et la vitesse d'écoulement encore élevée entraîne l'éjection de gouttelettes : les lamelles présentent une forme déchiquetée. Pour quantifier ce phénomène, FUKUMOTO et al [2002] introduisent un nouveau critère d'éclaboussure à l'étalement (à ne pas confondre avec les éclaboussures d'impact) en tenant compte de l'évolution de la vitesse d'écoulement du liquide lors de son étalement, son expression est reportée dans le Tableau I-4. L'évolution de la vitesse d'écoulement est fonction de la vitesse d'impact des particules et de la température du substrat  $T_s$ .

**Tableau I-4 : Nombre adimensionnel caractérisant les éclaboussures à l'étalement.**

Critère d'éclaboussure à l'étalement ( $K_f$ )	$K_f = 0,5.a^{1,25} Re^{-0,3} .K$	$K_f < 7$ : formation de lamelles sous forme de disques. $K_f > 7$ : formation de lamelles déchiquetées. Remarque : $K_f$ diminue rapidement au dessus de $T_t$ .
avec $a = v_f / v_p$ : rapport de la vitesse d'écoulement du liquide $v_f$ à la vitesse d'impact des particules $v_p$ ; $Re$ : le nombre de REYNOLDS et $K$ : le nombre de SOMMERFELD.		

TANAKA et al [1999] soulignent également que l'augmentation de la température du substrat  $T_s$  ( $T_s > T_t$ ) permet d'améliorer la mouillabilité ce qui favorise l'étalement des lamelles sous forme de disque. Ils montrent que pour des substrats métalliques, la valeur de  $T_t$  dépend de l'énergie libre de formation des oxydes métalliques en surface : plus cette dernière est faible et plus  $T_t$  est basse. La formation d'oxydes conduit à une diminution de la mouillabilité et donc à la formation de lamelles déchiquetées sur des substrats métalliques après un long temps de préchauffage [BIANCHI, 1995]. SYED et al [2005] soulignent que cette formation d'oxydes s'accompagne également d'une modification de l'état de surface du substrat (topographie) avec piégeage de poches de gaz lors de l'étalement des particules. A l'impact,

la rugosité plus élevée diminue l'étalement des particules et favorise une nucléation hétérogène à l'interface lamelle-substrat. De la matière est éjectée lors de l'étalement et des bulles apparaissent au centre des lamelles résultant de l'augmentation de la pression interne des poches de gaz piégés. LI et al [1998A] et JIANG et al [2001] montrent que les condensats et les adsorbats de surface jouent un rôle-clé sur la fragmentation des particules. Comme le notent JIANG et al [2001], la gamme de température de transition (150-400 °C) est assez restreinte pour l'ensemble des matériaux étudiés alors que leurs propriétés thermiques diffèrent largement, comme si la transition morphologique était liée à un phénomène tiers, indépendant de la nature du couple substrat-lamelle. En plaçant des substrats sous vide pendant différentes durées et en les chauffant, JIANG et al [2001] ont fait varier la quantité d'adsorbats et de condensats en surface des substrats. Ils montrent après projection de particules de zircone yttrée que la fragmentation des lamelles diminue avec l'augmentation du temps de traitement soit encore avec le départ des adsorbats et condensats de surface. La température de transition serait donc associée au départ des adsorbats et condensats, ces résultats confirmant ceux de LI et al [1998A]. Avec la chaleur apportée par la particule, les adsorbats et condensats forment des poches de gaz qui peuvent éclater sous l'effet de l'échauffement ou former un film de gaz qui réduit la vitesse de refroidissement de la lamelle. LEGER et al [1996] relèvent que la vitesse de refroidissement est diminuée d'environ un ordre de grandeur (de  $5 \cdot 10^8 \text{ K.s}^{-1}$  à  $7 \cdot 10^7 \text{ K.s}^{-1}$ ) lorsque la température du substrat passe de 573 K à 348 K. Ce résultat peut s'expliquer par la formation d'un film de gaz qui réduit la surface de contact et augmente la résistance thermique interfaciale.

Les travaux que nous venons de présenter portent sur des particules complètement fondues s'étalant sur des substrats polis ( $R_a < 0,5 \mu\text{m}$ ). Seules de rares études traitent des influences de la rugosité de surface et de l'état de fusion des particules à l'impact sur le mode d'étalement et de solidification des particules. Ces deux points sont pourtant incontournables pour atteindre une bonne compréhension des mécanismes de formation du dépôt. En effet, une rugosité de surface est nécessaire à la bonne adhésion du dépôt sur le substrat qui se fait par contraction des lamelles autour des aspérités de surface alors que la dispersion en trajectoire des particules dans le jet induit des différences d'état de fusion.

### ***b) Influence de l'état de surface***

MOREAU et al [1995] ont montré que pour des particules de molybdène [32-45  $\mu\text{m}$ ] complètement fondues, le degré d'étalement  $\xi$  est multiplié par 2 lorsque la rugosité du

substrat (rugosité arithmétique moyenne Ra) passe de 9,2  $\mu\text{m}$  à 0,2  $\mu\text{m}$ . La rugosité de surface diminue donc l'étalement des lamelles et les lamelles obtenues, plus épaisses, se refroidissent plus lentement. La seule connaissance du Ra n'est toutefois pas suffisante pour évaluer l'influence de l'état de surface car comme le soulignent MOREAU et al [1995], des différences de topographie pour une même valeur de Ra conduisent à des degrés d'étalement différents.

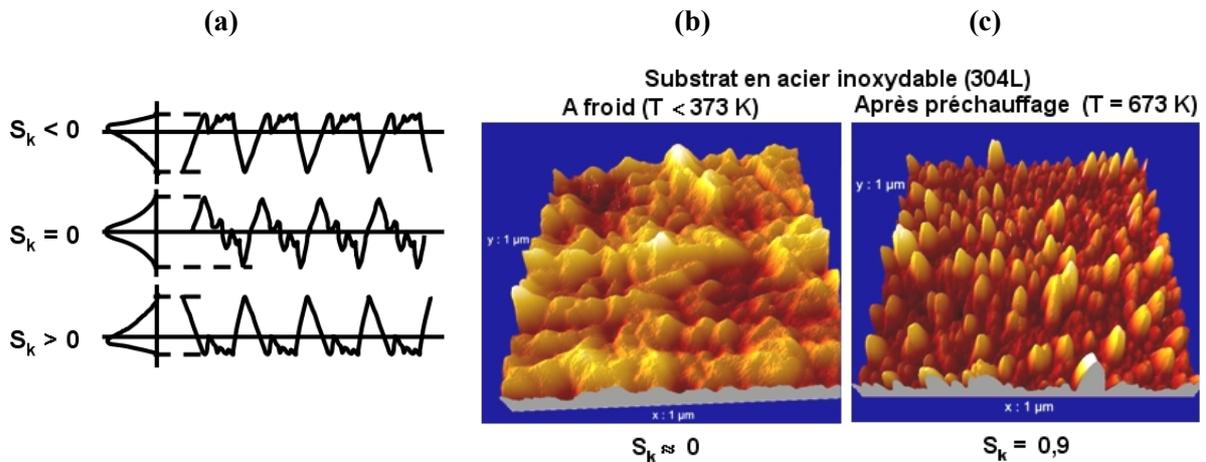
Les travaux récents de CEDELLE et al [2006], portant sur la formation de lamelles de zircone yttrée (YSZ) sur des substrats en acier inoxydable ou en YSZ projeté par plasma puis poli ( $R_a < 0,05 \mu\text{m}$  pour l'acier inoxydable et  $R_a < 0,3 \mu\text{m}$  pour YSZ), ont montré l'importance de deux paramètres sur l'étalement : la valeur du « Skewness » du substrat et la présence d'adsorbats et de condensats.

Le « Skewness » ou « paramètre d'oblicité » noté  $S_k$  est utilisé pour décrire l'évolution de la topographie de surface avant et après préchauffage (Figure I-12). Il est défini par :

$$S_k = \frac{1}{R_q^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - m)^3 \phi(z) dz$$

avec  $z$  : la hauteur du profil,  $m$  : la hauteur moyenne et  $\phi(z)$  : la

fonction de distribution des hauteurs du profil et  $R_q$  la hauteur quadratique moyenne.



**Figure I-12 : (a) Valeurs de  $S_k$  pour différentes topographies de surface. (b,c) Evolution de la topographie de surface d'un substrat en acier inoxydable (304L) avant (b) puis après (c) préchauffage (images obtenues par microscopie à force atomique) [CEDELLE et al, 2006].**

Après polissage, à froid ( $T < 373 \text{ K}$ ), les deux substrats présentent un  $S_k$  proche de 0 (Figure I.12b pour l'acier inoxydable) et des adsorbats et condensats en surface. Pour l'acier inoxydable avec le préchauffage, le  $S_k$  devient de l'ordre de 1 avec la formation en surface, via l'oxydation, d'un nombre plus important de pics par rapport aux creux (Figure I-12c). Par contre, pour la zircone yttrée, le  $S_k$  reste nul car il n'y a pas d'oxydation. Au-delà de 473 K, quel que soit le substrat, les condensats et adsorbats ont disparu. Sur les deux substrats, à température ambiante, la vitesse de refroidissement des lamelles est respectivement inférieure

à  $40.10^6 \text{ K.s}^{-1}$  pour l'acier inoxydable et comprise entre 10 et  $20.10^6 \text{ K.s}^{-1}$  pour YSZ, valeurs en accord avec les effusivités respectives de ces matériaux. Dans les deux cas, le temps d'étalement des particules est compris entre 2 et 5  $\mu\text{s}$ . A chaud ( $T = 673 \text{ K}$ ), pour l'acier inoxydable ( $S_k \approx 1$ ), la vitesse de refroidissement est supérieure à  $80.10^6 \text{ K.s}^{-1}$  et comprise entre 30 et  $40.10^6 \text{ K.s}^{-1}$  pour YSZ ( $S_k = 0$ ), conformément aux effusivités des deux matériaux. Par contre, la vitesse d'étalement sur l'acier inoxydable est plus que doublée (temps d'étalement entre 1 et 2  $\mu\text{s}$ ) alors que pour YSZ, cette variation est moins forte (x1,7) avec un temps d'étalement plus long (jusqu'à 3  $\mu\text{s}$ ). Sur des substrats en acier inoxydable préchauffés à 673 K puis refroidis à l'ambiante, la vitesse de refroidissement est de 50 à  $70.10^6 \text{ K.s}^{-1}$  alors que le temps d'étalement augmente légèrement (entre 2 et 3  $\mu\text{s}$ ). Pour les substrats en YSZ, l'absence de modification topographique avec le préchauffage et la formation d'adsorbats et de condensats lors du retour à la température ambiante conduisent à des vitesses de refroidissement et des temps d'étalement sensiblement identiques à ceux observés sur des substrats non préchauffés.

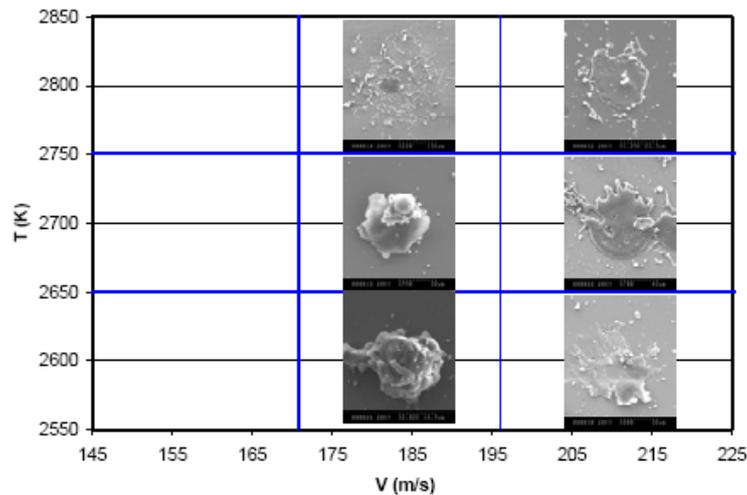
On constate ainsi deux phénomènes :

- sur un substrat en YSZ, le préchauffage n'entraîne que la désorption des adsorbats et condensats ce qui améliore le contact lamelle-substrat et donc la vitesse de refroidissement conformément aux travaux de BIANCHI [1995]. La vitesse d'étalement est multipliée par un facteur d'environ 1,7.
- sur un substrat en acier inoxydable, outre la désorption des adsorbats et condensats, la topographie de surface est modifiée ( $S_k \approx 1$ ), les vitesses d'étalement et de refroidissement sont plus que doublées et le contact fortement amélioré. Par contre, pour des substrats refroidis à la température ambiante, les adsorbats et condensats se forment à nouveau et diminuent la vitesse d'étalement qui reste cependant, du fait du  $S_k \approx 1$ , supérieure à celle avec un  $S_k$  quasi-nul.

En bon accord avec les résultats de FUKOMOTO et al [2005] pour d'autres matériaux (Cu, Ni, Cr), ces travaux permettent de faire la synthèse entre les deux phénomènes principaux liés au substrat qui influent sur l'étalement : la topographie de surface (valeur de  $S_k$ ) et la désorption des adsorbats et condensats.

### c) Influence de l'état de fusion des particules

La loi d'étalement de MADJESKI n'est plus valable si les particules sont partiellement fondues, la présence d'un cœur solide s'accompagnant de la formation de noyaux solides au centre des lamelles, ou si avant impact une couche solide se forme en surface. SAMADI et al [2006] montrent ainsi que les lamelles présentent des morphologies différentes suivant la température et la vitesse d'impact des particules (Figure I-13).

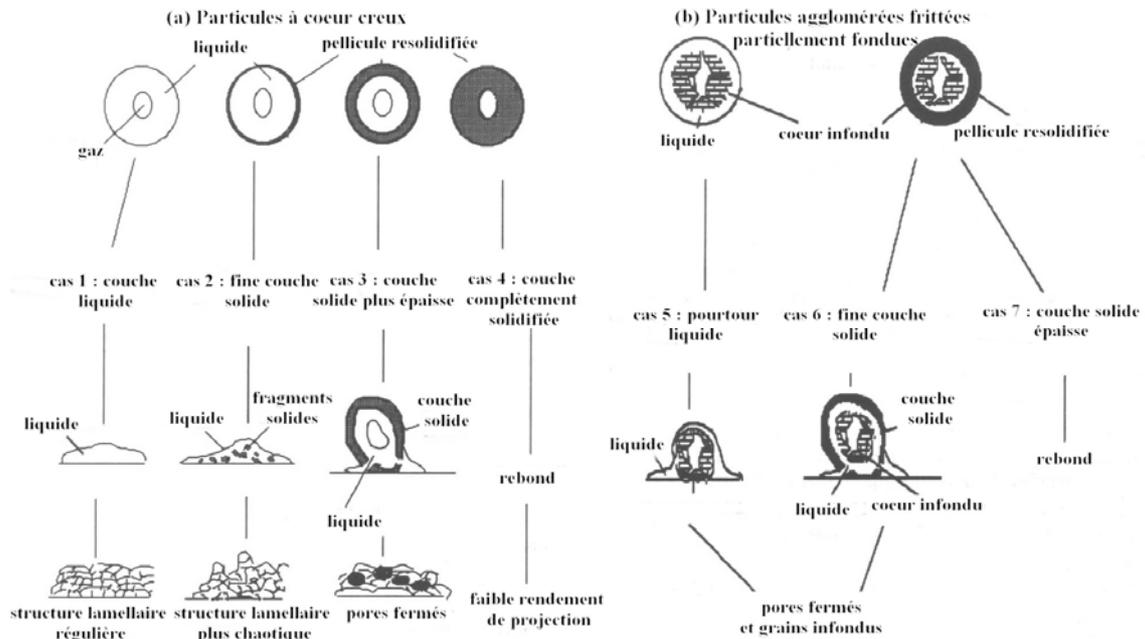


**Figure I-13 : Morphologie de lamelles de  $MgAl_2O_4$  [20-35  $\mu m$ ] en fonction de la température et de la vitesse des particules à l'impact (mesurées avec le DPV2000) [SAMADI et al, 2006].**

L'état de fusion des particules à l'impact dépend de leur mode de fabrication et leur traitement dans le jet de plasma. Pour des poudres agglomérées frittées, les particules peuvent être, après projection, complètement fondues, fondues avec une poche de gaz à cœur, fondues en surface et conserver leur structure agglomérée à cœur ou infondues.

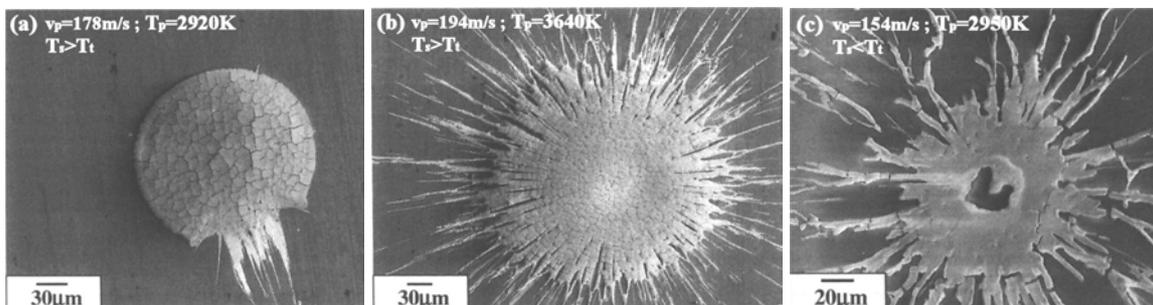
DIEZ et al [1993] ont proposé différents mécanismes d'étalement de particules agglomérées frittées d'yttrine (Figure I-14) après examen microstructural des dépôts obtenus. Pour une particule fondue à cœur creux, si son pourtour reste liquide avant étalement, le gaz piégé s'en échappe à l'impact et les lamelles obtenues sont denses (cas 1). Si, à l'inverse, la particule est suffisamment refroidie dans l'air ambiant pour qu'une pellicule solide se forme, son comportement à l'impact est totalement différent (cas 2-3-4) et dépend essentiellement de l'épaisseur de la pellicule solide : plus cette dernière est épaisse et moins la particule s'étale. Il y a alors création de porosité au sein des dépôts. Si les particules sont totalement resolidifiées avant impact (cas 4), elles peuvent soit rebondir et ne pas participer à la formation du dépôt soit être piégées dans le dépôt. Pour une particule partiellement fondue, en absence de refroidissement de la surface liquide (cas 5), la particule s'étale pour former une lamelle avec à cœur un noyau solide conservant la structure agglomérée de la poudre initiale qui peut

éclater à l'impact suivant la solidité des agglomérats. Pour une particule partiellement fondue et resolidifiée (cas 6-7), son mode de déformation à l'impact dépend des épaisseurs relatives de la pellicule solide et de la couche liquide intermédiaire.



**Figure I-14 : Comportement de particules agglomérées frittées : (a) fondues à cœur creux, (b) partiellement fondues à l'impact sur le substrat. Adapté de DIEZ et al [1993].**

SOLONENKO et al [2003] ont observé expérimentalement ces comportements à l'impact pour des particules de zircone yttrée partiellement fondues et/ou présentant un cœur creux (Figure I-15). Dans ce dernier cas, une vitesse de particules élevée et un pourtour bien fondu (faible viscosité) conduisent à la formation de lamelles déchiquetées même au dessus de la température de transition  $T_t$  (Figure I-15b) alors qu'en dessous, l'éjection de matière se produit également au centre de la lamelle perpendiculairement au substrat (creux au centre de la lamelle sur la Figure I-15c).



**Figure I-15 : Morphologie de lamelles de zircone yttrée obtenues après projection plasma de particules à cœur creux sur un substrat poli en acier avec  $T_s > T_t$  (a, b) ou en verre avec  $T_s < T_t$  (c) [SOLONENKO et al, 2003].**

## I.4.2. Empilement des lamelles : construction du dépôt

### I.4.2.1. Caractéristiques microstructurales

Les dépôts plasma sont formés par empilement successif des lamelles. Le substrat à revêtir est généralement positionné sur un cylindre en rotation face à la torche alors que cette dernière est animée d'un mouvement de translation. La distribution radiale du flux de particules dans le jet de plasma étant presque gaussienne, chaque passage du substrat devant le jet de particules conduit à la formation d'un cordon de dépôt. La hauteur de ce cordon dépend de la vitesse relative du substrat par rapport à la torche « vitesse d'éclairément », du débit massique de poudre et du rendement de dépôt (rapport pondéral des quantités de particules déposées et projetées). L'amplitude du mouvement transversal de la torche lors d'une rotation du substrat (pas de la torche) détermine le taux de recouvrement des cordons. Le passage de la torche devant la totalité du substrat conduit par surchappement des cordons à la formation d'une passe de projection. Un cycle correspond à un mouvement aller-retour de la torche devant le substrat soit encore à deux passes. Pour limiter les gradients thermiques au sein du dépôt et l'endommagement par cyclage thermique à chaque passage de torche, un taux de recouvrement voisin de 50% est recommandé avec une épaisseur de passe de 10  $\mu\text{m}$  au maximum [BERNARD et al, 1990].

Ce mode d'élaboration confère aux dépôts plasma une structure lamellaire anisotrope et hétérogène provenant de la disparité des caractéristiques des particules à l'impact (§I.3.3) qui influent sur leurs modes d'étalement et de solidification (§I.4.1) pouvant induire des défauts d'empilement. Un exemple illustrant cette hétérogénéité microstructurale est reporté sur la Figure I-16.

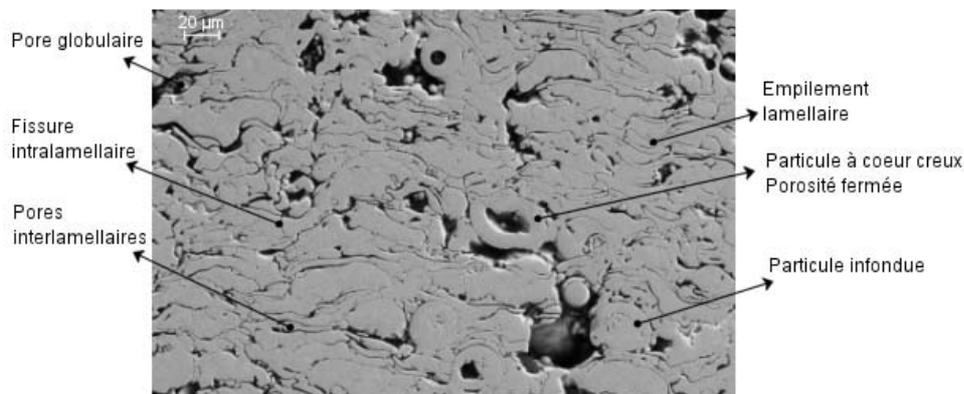


Figure I-16 : Principales caractéristiques microstructurales d'un dépôt plasma.

En ajustant les conditions de tir, en jouant sur les caractéristiques de la poudre et en contrôlant les propriétés du substrat, il est possible d'obtenir des microstructures diverses présentant une large gamme de porosité (de quelques % à 20%). Différents processus sont à l'origine de la formation de la porosité : (i) les phénomènes d'éclaboussure à l'étalement qui sont autant de défauts d'empilement pour les lamelles suivantes, (ii) la présence de particules infondues ou partiellement fondues avec conservation d'une porosité interne (Figure I-14), (iii) un défaut de remplissage des interstices laissés vacants par la lamelle sous-jacente lors de l'étalement de la particule suivante, (iv) le piégeage de poches gazeuses à l'interface lamelle-substrat ou à l'intérieur des lamelles pour des particules creuses (Figure I-16), (v) la contraction des lamelles lors de leur refroidissement rapide ( $10^6$ - $10^8$  K.s<sup>-1</sup>, [BIANCHI et al, 1997B]) ce qui conduit, suivant la qualité du contact interfacial, à une décohésion des lamelles (généralement en leur périphérie) et à l'apparition de contraintes de trempe en tension. Ces contraintes sont relaxées par fluage dans le cas de matériaux métalliques et par microfissuration verticale des lamelles dans le cas de matériaux céramiques (Figure I-11b) [BIANCHI, 1995]. La densité de microfissures augmente avec la qualité du contact thermique et le degré d'étalement des lamelles céramiques [HADDADI et al, 1995].

La variété des processus de formation de la porosité conduit à la formation de pores de forme et de taille disparates qui sont généralement classés en trois catégories [LI et al, 1998B] [ALLEN et al, 2001] [ILAVSKY et al, 2005] [ANTOU et al, 2006] : (1) les *pores globulaires* résultant de défauts de remplissage et de la présence de particules infondues ont une taille comprise entre un et plusieurs dizaines de microns et présentent une forte sphéricité, (2) les *pores interlamellaires* résultant du faible contact entre les lamelles, sont orientés horizontalement avec une épaisseur faible de l'ordre de 0,1  $\mu$ m, (3) les *fissures intralamellaires* résultant de la relaxation des contraintes de trempe sont orientées verticalement avec une largeur inférieure à 0,1  $\mu$ m. La première catégorie de pores a une géométrie sphérique alors que les deux autres sont des objets 2D avec des dimensions qui diffèrent d'un ordre de grandeur suivant la direction considérée [WANG et al, 2005]. La porosité est essentiellement ouverte (> 80-90% de la porosité totale), les pores fermés résultant pour l'essentiel d'un défaut de fusion des particules.

Ces caractéristiques singulières font des dépôts plasma une « plateforme d'étude » des plus intéressantes pour établir des corrélations entre les caractéristiques microstructurales et les propriétés macroscopiques [WEI et al, 2004]. LI et al [1998B] soulignent par exemple que la relation générale pour calculer la conductivité thermique  $\kappa_{th}$  d'un matériau poreux avec des

pores sphériques n'est pas applicable pour un dépôt plasma : pour un échantillon avec un taux de porosité compris entre 5 et 15%, la conductivité thermique est théoriquement égale à 80% de celle du matériau dense  $\kappa_{th}^{dense}$  alors qu'elle ne correspond expérimentalement qu'à 20% de  $\kappa_{th}^{dense}$ . Cet exemple montre que l'étude des propriétés macroscopiques des dépôts plasma passe par la prise en compte de l'architecture du réseau poreux et ne doit pas se limiter à la simple détermination du taux de porosité. Les travaux de ANTOU et al [2006] illustrent une telle approche : en combinant des mesures par poussée hydrostatique, par analyse d'image et par analyse électrochimique, ils déterminent les contributions respectives de chaque famille de pores à la porosité et la fraction de porosité interconnectée dans des dépôts plasma  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ . Les résultats sont interprétés en fonction de l'état thermocinétique des particules en introduisant des nombres adimensionnels caractérisant l'impact et l'étalement des particules (Tableau I-2). Ils notent ainsi que l'augmentation du nombre de REYNOLDS (Re) améliore l'étalement des particules ce qui favorise un bon contact interlamellaire et le remplissage des anfractuosités de surface : les fractions de pores globulaires et interlamellaires diminuent alors que la densité de fissures intralamellaires augmente. Le nombre de WEBER (We) permet d'évaluer la fragmentation des particules : son augmentation favorise la création de pores globulaires alors que la fissuration intralamellaire diminue, le niveau de contrainte de trempe à relaxer étant plus faible pour des volumes réduits de matière. Le nombre de SOMMERFELD (K) combine les influences de Re et We et son augmentation correspond à une diminution progressive des fissures intralamellaires.

#### 1.4.2.2. Contraintes résiduelles

Lors de l'élaboration d'un dépôt plasma, des contraintes résiduelles internes, ainsi nommées car subsistant en absence de sollicitations extérieures, apparaissent au sein du dépôt plasma et leur relaxation peut conduire à un endommagement du dépôt avec la formation de macro et microfissures. Ainsi, la compréhension et la modélisation des contraintes résiduelles au sein des dépôts plasma fait l'objet d'un intérêt croissant comme l'illustrent les travaux de KURODA et al [1995], BARADEL [1999] et plus récemment PATRU [2005]. Le niveau global de contraintes résiduelles après projection plasma dépend de la nature du dépôt et du substrat, de l'histoire thermique du dépôt et de la préparation de surface du substrat [FAUCHAIS, 2004]. Les contraintes résiduelles générées sont de différentes natures :

- Contraintes en compression en surface après sablage du substrat.

- Contraintes de trempe en tension qui résultent, comme nous l'avons vu (§I.4.2.1), de la contraction des lamelles lors de leur refroidissement. Leur relaxation partielle par microfissuration pour les lamelles céramiques réduit leur intensité ( $< 50$  MPa).
- Contraintes liées à un gradient thermique interne lors de l'élaboration du dépôt qui conduit à une dilatation différentielle selon la profondeur du dépôt. Ces contraintes peuvent être en compression et/ou en tension mais peuvent être réduites en contrôlant la température du dépôt et sa cinétique d'élaboration (recouvrement, vitesse d'éclairement).
- Contraintes lors du refroidissement du dépôt liées au différentiel entre les coefficients de dilatation du dépôt  $\alpha_d$  et du substrat  $\alpha_s$ . Pour un revêtement céramique sur un substrat métallique ( $\alpha_s > \alpha_d$ ), cette contrainte est en compression dans le dépôt et son niveau dépend de la valeur ( $\alpha_s - \alpha_d$ ) et de l'écart entre la température de dépôt et la température ambiante.
- Contraintes structurales induites par une variation de volume lors d'un changement de phase cristallographique. Le matériau est généralement stabilisé (avec l'ajout de  $Y_2O_3$  pour  $ZrO_2$ ) pour éviter ce type de contrainte qui peut être fatal au dépôt.

Le niveau final de contrainte résiduelle correspond à la somme algébrique des différents types de contrainte. Pour un dépôt de zircone yttrée réalisé sur substrat inox 304L ( $Ra = 7 \mu m$ ) à une température de projection de  $200 \text{ }^\circ C$ , la contrainte résiduelle au sein du dépôt est en compression et ne dépasse pas 30 à 40 MPa [PATRU, 2005]. BARADEL [1999] relève par ailleurs que la température joue un rôle clé sur la nature : le niveau de contrainte évolue de quelques dizaines de MPa en tension à  $75 \text{ }^\circ C$  à quelques dizaines de MPa en compression à  $225 \text{ }^\circ C$ .

## I.5. Conclusions du Chapitre I

Les nombreuses études réalisées ces trente dernières années et le développement d'outils de diagnostic et de modèles numériques ont permis d'accéder à une meilleure compréhension de l'influence des paramètres opératoires à chaque étape de l'élaboration d'un dépôt plasma :

- (1) *Génération du jet de plasma* : en ajustant le débit massique et la composition du mélange plasmagène, l'intensité de courant, le diamètre interne de tuyère, il est possible d'obtenir, dans les limites de stabilité de la torche, des jets de plasma avec des propriétés thermodynamiques (enthalpie) et des propriétés de transport (conductivité thermique,

viscosité) différentes afin de modifier le traitement des particules en vol. Les mélanges ternaires Ar-He-H<sub>2</sub> présentent un intérêt indéniable car ils permettent de concilier la forte conductivité thermique de l'hydrogène avec la viscosité élevée de l'hélium.

- (2) *Traitement des particules en vol* : les conditions d'injection (position de l'injecteur, diamètre interne de l'injecteur, débit de gaz porteur) et les caractéristiques des particules (composition, morphologie, masse volumique, granulométrie) doivent scrupuleusement être contrôlées pour assurer aux particules un traitement optimal dans le jet. Il est nécessaire de trouver un compromis entre le transfert de quantité de mouvement et le transfert de chaleur pour obtenir à l'impact des particules suffisamment fondues et accélérées pour participer à la formation d'un dépôt. Des outils de diagnostic tels que le DPV2000 [MOREAU et al, 1994], le SPRAYWATCH [HAMALAINEN et al, 2000], le SDC [RENAULT et al, 2001] et la collecte de particules à l'impact peuvent en la matière apporter une aide précieuse. Rappelons également que les particules sont soumises en vol à des modifications physico-chimiques (pour les oxydes par exemple : thermo-réduction puis réoxydation) dont il faut tenir compte lors de l'étude des propriétés finales du dépôt.
- (3) *Construction du dépôt* : pour des particules fondues, des modèles phénoménologiques simples permettent de déterminer, en fonction de leur état thermocinétique, les comportements des particules à l'impact (nombre de SOMMERFELD), à l'étalement (équation de MADJESKI) et au refroidissement (nombre de BIOT) à condition de contrôler les propriétés du substrat : température, état de surface, degré d'oxydation et nature d'oxyde. Pour établir des corrélations entre les paramètres de projection et la microstructure, il apparaît plus simple de s'affranchir de l'influence du substrat en fixant ses propriétés de manière à obtenir des lamelles sous forme de disque régulier (sur substrat lisse). Ceci passe notamment par un contrôle rigoureux de la température du substrat puis du dépôt en cours de projection ( $T > T_t$  : température de transition). Notons cependant que pour des particules infondues des modes différents d'étalement et de solidification entrent en jeu. L'empilement des lamelles conduit à la formation d'un dépôt avec des caractéristiques microstructurales variées (forme et taille des pores, épaisseur des lamelles, particules infondues). L'étude des propriétés optiques des dépôts plasma passe par la prise en compte de cette diversité microstructurale tout en veillant à identifier les éléments microstructuraux les plus influents.



**CHAPITRE II.  
PROPRIETES OPTIQUES  
DES MILIEUX SOLIDES HETEROGENES  
- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE -**



## II.1. Introduction

Pour un milieu solide homogène, la seule connaissance des indices optiques de réfraction  $n$  et d'extinction  $\kappa$  permet de déterminer complètement ses propriétés optiques (transmissivité et réflectivité) à partir des lois de FRESNEL et DESCARTES. Il en va tout autrement pour un milieu solide hétérogène où la description du comportement radiatif passe par un examen des interactions (absorption et diffusion) entre le rayonnement électromagnétique et les hétérogénéités. La notion d'hétérogénéité est définie par opposition au milieu homogène environnant : la présence d'une hétérogénéité s'accompagne d'un contraste optique (différence d'indices optiques) au niveau de l'interface avec la matrice homogène. Ainsi par défaut, tout milieu peut être considéré comme hétérogène à une échelle d'observation donnée. Pour l'étude des propriétés optiques, l'échelle d'observation qui importe est celle fixée par la longueur d'onde du rayonnement incident. Une hétérogénéité est alors définie en introduisant la notion de paramètre de taille pour comparer son diamètre (plus précisément son périmètre) à la longueur d'onde. La nature des interactions avec le rayonnement dépend des caractéristiques des hétérogénéités : leur paramètre de taille, leur nature (contraste optique), leur forme et leur distribution spatiale. Les propriétés optiques d'un milieu hétérogène sont alors gouvernées à la fois par les indices optiques des différents matériaux constitutifs et leurs caractéristiques microstructurales.

Après avoir rappelé les mécanismes d'interaction d'une onde électromagnétique dans un matériau homogène, nous allons dans ce chapitre examiner les méthodes d'étude des propriétés optiques de matériaux poreux. Une description phénoménologique de la propagation du rayonnement dans un matériau hétérogène nous amènera alors à choisir deux approches complémentaires : la première au niveau macroscopique en calculant les coefficients d'absorption et de diffusion ; la seconde au niveau microscopique pour identifier les influences de la microstructure.

## II.2. Propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu homogène

Lors de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu solide homogène, une partie de l'onde incidente est réfléchi sur la face avant, une autre partie se propage dans le

matériau avec plus ou moins d'atténuation. Si cette onde atteint la face arrière du matériau, une partie est transmise en dehors du matériau et une seconde partie est réfléchie et se propage dans le sens inverse. La fraction transmise dépend donc des réflectivités sur les interfaces avant et arrière du matériau et de l'atténuation du rayonnement en son sein.

La somme des énergies réfléchie, transmise et absorbée est égale à l'énergie de l'onde électromagnétique incidente. Ce bilan de conservation de l'énergie correspond à la seconde loi de KIRCHHOFF :

$$(II-1) \quad R + T + A = 1$$

avec R, T et A : les fractions de lumière incidente qui sont respectivement réfléchie, transmise, et absorbée. La première loi de KIRCHHOFF énonçant que l'émissivité spectrale  $\varepsilon$  est égale à l'absorptivité spectrale A, la relation (II-1) devient :

$$(II-2) \quad \varepsilon = 1 - R - T$$

Cette loi permet de mettre directement en relation les propriétés thermoradiatives du matériau avec ses propriétés optiques. Ainsi, pour étudier les propriétés radiatives d'un matériau, il convient de s'intéresser aux mécanismes d'interaction du rayonnement avec un milieu homogène ou non.

### II.2.1. Fonction diélectrique et indice de réfraction complexe

Lors de sa propagation dans un milieu homogène, l'onde électromagnétique « voit » la matière comme constituée d'un ensemble de charges électriques : des électrons, des ions et des moments dipolaires. Ces charges électriques vont avoir tendance à se déplacer sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$  de l'onde incidente, tout en y étant empêchées car étant liées les unes aux autres au sein du matériau. Ce déplacement s'accompagne d'une modification de la localisation des barycentres des charges positives et négatives, créant une polarisation électrique  $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$  avec  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $\chi$  la susceptibilité électrique du matériau. Cette dernière grandeur représente la capacité du nuage de charge à se déformer c'est-à-dire à se polariser sous l'effet du champ  $\vec{E}$ . Le déplacement électrique  $\vec{D}$  est alors égal, d'après les lois de l'électromagnétisme à :

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

où  $\varepsilon_r = (1 + \chi)$  correspond à la permittivité diélectrique relative ou encore la fonction diélectrique du matériau. La notation habituelle omettant l'indice r,  $\varepsilon$  désigne par la suite la fonction diélectrique relative  $\varepsilon_r$  même si rigoureusement  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ .

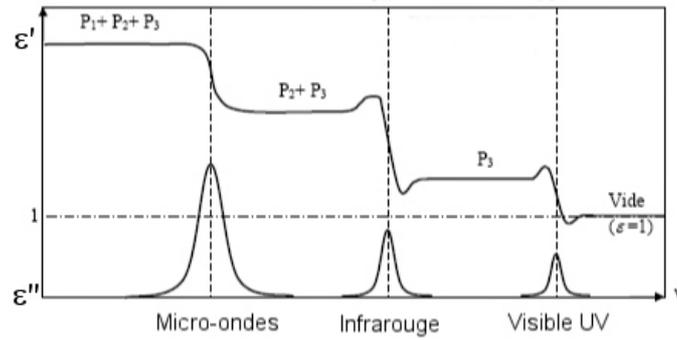
D'après la relation (II-3), la fonction diélectrique  $\varepsilon$  décrit la réponse du matériau à la propagation d'une onde électromagnétique. Pour un matériau diélectrique (sans charge électrique susceptible de se déplacer de façon macroscopique), trois sortes de polarisation peuvent être définies en fonction de la fréquence de l'onde incidente :

- Aux basses fréquences (micro-onde) avec des matériaux polaires, il y a réorientation des moments dipolaires permanents. Cette contribution correspond à la polarisation orientationnelle.
- A des fréquences plus élevées (infrarouge moyen et infrarouge lointain), des polarisations atomiques et ioniques apparaissent, les noyaux se déplaçant les uns par rapport aux autres. Ces déplacements induisent des vibrations du réseau cristallin auxquelles on associe des quasi-particules : les phonons.
- A hautes fréquences (infrarouge proche, visible et/ou ultraviolet), le nuage électronique entourant chaque noyau se déforme sous l'effet du champ électrique. Il y a alors formation d'un moment dipolaire pour chaque atome et on parle de polarisation électronique.

Pour un matériau comportant des dipôles permanents, les trois phénomènes contribuent à la polarisation électrique du milieu aux basses fréquences (champ variant lentement). Aux fréquences plus élevées, seules les charges qui arrivent à suivre le champ électrique vont contribuer à  $\varepsilon$ , les autres charges auront un mouvement déphasé puis cesseront de suivre les oscillations du champ électrique. La fonction diélectrique  $\varepsilon$  peut donc s'écrire :

$$(II-4) \quad \varepsilon = 1 + \chi_{dipole} + \chi_{ionique} + \chi_{électronique} + \dots = 1 + \sum_u \chi_u$$

où  $\chi_u$  (u : dipôle, ionique, électronique) représente la susceptibilité électrique de chaque contribution. La fonction diélectrique est un nombre complexe :  $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$  où  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  correspondent respectivement à la polarisation en phase et aux pertes dans le diélectrique liées au déphasage entre les ondes électromagnétiques à l'intérieur du matériau. Les influences des différentes polarisations sur les parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon$  sont schématisées sur la Figure II-1.



**Figure II-1: Contribution des polarisations orientationnelle ( $P_1$ ), vibrationnelle ( $P_2$ ) et électronique ( $P_3$ ) à la fonction diélectrique  $\epsilon$  en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique ([BOHREN et HUFFMAN, 1983], p.266).**

L'équation de propagation générale du champ électrique s'obtient alors à partir de la relation (II-3) et des lois de l'électromagnétisme, elle s'écrit :

$$(II-5) \quad \vec{\nabla}^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

Cette équation admet comme solutions particulières des ondes planes dont le champ électrique s'écrit :

$$(II-6) \quad \vec{E} = \vec{E}_o e^{-j(kz - \omega t)}$$

avec  $k$  le vecteur d'onde  $k = (\omega/c) \cdot \sqrt{\epsilon}$ ,  $\omega$  la pulsation de l'onde et  $c = (\mu_o \epsilon_o)^{-1/2}$  la vitesse de la lumière dans le vide. A partir de la fonction diélectrique  $\epsilon$ , on définit l'indice de réfraction complexe par  $m = \sqrt{\epsilon}$ .  $\epsilon$  étant complexe,  $m$  l'est également :  $m = n - j\kappa$  avec  $\epsilon' = n^2 - \kappa^2$  et  $\epsilon'' = 2n\kappa$ . L'expression ((II-6) devient :

$$(II-7) \quad \vec{E} = \vec{E}_o e^{\left(-\frac{\omega\kappa z}{c}\right)} e^{\left(j\omega\left(t - \frac{nz}{c}\right)\right)}$$

Le champ électrique est donc le produit d'un terme d'amortissement et d'un terme de propagation laissant apparaître clairement les significations physiques de  $n$  et  $\kappa$ . Ainsi,  $n$ , l'indice de réfraction, traduit la modification de la vitesse  $v$  de propagation de l'onde de  $\vec{E}$  dans le matériau ( $n = c/v$ ) alors que  $\kappa$ , l'indice d'extinction, correspond à l'amortissement de l'onde le long de son parcours de propagation.

## II.2.2. Réflectivité et transmissivité – Opacité et transparence

La réflectivité et la transmissivité d'un échantillon peuvent être calculées en écrivant les relations de continuité du champ électromagnétique à chacune de ses interfaces. On en déduit

les lois de FRESNEL et de DESCARTES qui donnent accès, sous incidence normale et pour une interface {air ( $m = 1$ ) - diélectrique ( $m = n-j\kappa$ )}, à la réflectivité  $R$  :

$$(II-8) \quad R = \left| \frac{m-1}{m+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

L'intensité du rayonnement étant, à une constante multiplicative près, le carré du module du champ  $\vec{E}$ , on peut exprimer la fraction d'énergie transmise à travers une lame d'épaisseur  $d$  du matériau à partir de la relation (II-7). En tenant compte des réflectivités aux interfaces (supposées identiques sur les faces avant et arrière), on en déduit la loi de BEER-LAMBERT :

$$(II-9) \quad T = (1 - R)^2 e^{-kd}$$

avec  $R$  la réflectivité aux interfaces donnée par la relation (II-8) et  $k$  le coefficient d'absorption du rayonnement défini par :

$$(II-10) \quad k = 4\pi\kappa/\lambda_0$$

avec  $\kappa$  l'indice d'extinction et  $\lambda_0$  la longueur d'onde du rayonnement dans le vide.

Trois types de comportement optique pour un échantillon donné peuvent alors être définis suivant l'aptitude du rayonnement à se propager ou non en son sein. Un échantillon est dit *opaque* si le rayonnement est immédiatement atténué en son sein. A l'inverse, si le rayonnement n'est pas absorbé lors de sa propagation, l'échantillon est dit *transparent*. Le cas intermédiaire correspond à un échantillon *semi-transparent* où le rayonnement est absorbé après avoir parcouru une distance importante. A partir du coefficient d'absorption, on peut ainsi définir une *profondeur de pénétration* du rayonnement avant absorption égale à  $1/k$  : une valeur élevée de  $k$  conduit à une faible pénétration du rayonnement et les interactions lumière-matériau se produisent en surface de l'échantillon.

Si on s'intéresse à l'intensité transmise par l'échantillon, les définitions précédentes sont incomplètes : un échantillon semi-transparent peut devenir opaque au rayonnement ( $T = 0$ ) si son épaisseur  $d$  est supérieure à la profondeur de pénétration de l'onde. Pour compléter les définitions des zones de transparence et d'opacité, on introduit la notion d'*épaisseur optique*  $kd$ . On en déduit alors, d'après la loi de BEER-LAMBERT (relation (II-9)), que :

- si  $kd \gg 1$ , l'échantillon est optiquement épais et la fraction transmise  $T$  est nulle,
- si  $kd \ll 1$ , l'échantillon est optiquement mince et la fraction transmise  $T$  est élevée,
- pour des valeurs intermédiaires de  $kd$ , l'échantillon est semi-transparent.

La connaissance des propriétés optiques en réflectivité et en transmissivité d'un matériau homogène passe par la détermination des variations des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Ceci revient à établir la loi de dispersion du matériau  $\varepsilon = f(\lambda)$  à partir de modèles d'oscillation des charges sous l'effet d'un champ excitant.

### II.2.3. Loi de dispersion de la fonction diélectrique

Différents modèles théoriques existent pour décrire les mouvements d'oscillation des charges sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$  de l'onde électromagnétique. Les polarisations atomiques (mouvement des électrons liés aux atomes) et ioniques sont décrites à l'aide du modèle de LORENTZ dont l'approche consiste à décrire les effets de la polarisation à l'aide d'un oscillateur amorti forcé. Dans le cas des métaux, la présence d'électrons libres conduit à adopter un modèle sans amortissement connu sous le nom de modèle de DRUDE. Pour les polarisations orientationnelles (alignement des dipôles permanents), le modèle de DEBYE est introduit pour rendre compte du caractère non instantané de l'alignement des moments dipolaires permanents du matériau sous l'effet du champ  $\vec{E}$ . L'ensemble de ces modèles fait l'objet de descriptions détaillées dans différents ouvrages [BOHREN et HUFFMAN, 1983] [FOX, 2001]. Nous intéressant aux propriétés optiques d'un matériau diélectrique (zircone yttrée) de 0,25 à 20  $\mu\text{m}$ , nous nous limitons par la suite à une description du modèle de LORENTZ et des effets de couplage entre charges.

Le concept de dipôle oscillant introduit par LORENTZ consiste à traiter les électrons et les ions comme des oscillateurs harmoniques, c'est-à-dire des « ressorts » qui sont écartés de leur position d'équilibre sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$ . Soit  $\vec{E}_{eff}$ , le champ électrique effectif vu localement par un dipôle induit ( $\vec{E}_{eff}$  est proportionnel à  $\vec{E}$ ). Pour un système de masse effective  $\mu$  et de charge  $q$ , ce champ est vu comme une force externe  $q.E_{eff}$  qui conduit au déplacement  $\vec{x}$  des barycentres des charges positives et négatives. La réponse du système à cette excitation se traduit par l'apparition d'une force de rappel du système  $-K.\vec{x}$  avec  $K$  la constante de raideur et d'une force de frottement  $-\gamma d\vec{x}/dt$  avec  $\gamma$  la constante d'amortissement. L'équation du mouvement s'écrit alors :

$$(II-11) \quad \mu \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + K\vec{x} = q\vec{E}_{eff}$$

Les solutions de cette équation sont sous forme d'ondes planes de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  devant vérifier l'équation de MAXWELL  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$  soit encore d'après la relation (II-3) :

$$(II-12) \quad \vec{k} \cdot \vec{D} = \varepsilon_o \cdot \varepsilon \cdot \vec{k} \cdot \vec{E} = 0$$

Deux solutions existent [FOX, 2001] : une onde transverse optique notée TO pour  $\vec{k}$  orthogonal à  $\vec{E}$  et une onde longitudinale optique notée LO pour  $\varepsilon$  nulle. La résolution de l'équation (II-11) permet d'en déduire l'expression de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence de pulsation de l'onde. Cette expression appelée *loi de dispersion* correspond pour un système à n oscillateurs à la somme de la contribution de chaque oscillateur :

$$(II-13) \quad \varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\varepsilon_j \frac{\omega_{j,TO}^2}{\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$$

avec  $\varepsilon_\infty$  la fonction diélectrique à haute fréquence ( $\omega \rightarrow \infty$ ),  $\gamma_j$  la constante d'amortissement du j<sup>ième</sup> oscillateur,  $\omega_{j,TO}$  ( $\omega_{j,LO}$ ) la fréquence de pulsation du mode transverse (longitudinale) optique et où  $\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_\infty (\omega_{j,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2) / \omega_{j,TO}^2$ .

La relation (II-13) constitue la loi de dispersion de la fonction diélectrique appelée également modèle à 3 paramètres ( $\omega_{TO}$ ,  $\gamma_{TO}$ ,  $\omega_{LO}$ ). Pour des bandes TO-LO larges, un modèle à 4 paramètres ( $\omega_{TO}$ ,  $\gamma_{TO}$ ,  $\omega_{LO}$ ,  $\gamma_{LO}$ ) est introduit, les modes LO et TO n'ayant plus les mêmes constantes d'amortissement.

Pour ces mécanismes dits du premier ordre, l'absorption devient très faible en dehors des fréquences de résonance alors qu'elle reste relativement importante dans la réalité. Des mécanismes d'absorption d'ordres supérieurs sont alors introduits. Ainsi, la zone de semi-transparence des diélectriques est due à des couplages anharmoniques entre phonons. Ces processus d'absorption dits processus multiphonons même faibles deviennent non négligeables en dehors de la bande d'absorption du premier ordre. BILLARD [1982] montre que, pour des échantillons de magnésie et de corindon, de tels mécanismes participent à l'absorption pour des fréquences égales à 2 ou 3 fois  $\omega_{LO}$  soit encore à partir d'une longueur d'onde comprise entre 4,7 et 7,1  $\mu\text{m}$  pour la zircone yttrée ( $\omega_{LO} = 700\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{LO} \approx 14,2 \mu\text{m}$  [LIU et al, 1988]).

Le modèle classique de dispersion permet une bonne modélisation des propriétés optiques d'un matériau homogène dans les régions spectrales où l'absorption est forte mais conduit en revanche à une sous-estimation de l'absorption dans les zones de semi-transparence. De

meilleurs résultats de modélisation sont obtenus en introduisant un modèle de dispersion semi-quantique pour prendre en compte les interactions multiphonons et les fortes variations en fréquence des termes d'amortissement qui en résultent [DE SOUSA MENESES et al, 2004].

Dans le proche infrarouge, d'autres mécanismes d'absorption peuvent également intervenir au sein d'un matériau diélectrique et peuvent être reliés à la présence d'impuretés ou encore à des couplages électron-phonon. Dans le premier cas, les impuretés sont généralement des oxydes de métaux de transition dont le cation subit un éclatement des niveaux d'énergie des orbitales d selon la théorie du champ cristallin<sup>1</sup>. Des transitions intra-atomiques peuvent alors se produire dans l'infrarouge proche et le rayonnement est absorbé : cette propriété peut être mise à profit pour réaliser le frittage laser de poudres céramiques (en les dopant avec des éléments de transition : Fe, Co, Cu...) en phase solide [FAURE, 2004]. Dans le second cas, les couplages électron-phonon sont décrits à l'aide de pseudo-particules nommées polarons. On fait généralement intervenir cette notion, quand au sein d'un cristal, des porteurs de charge sont plus ou moins piégés au voisinage d'un site cationique ou anionique. Leur mouvement sous l'effet du champ  $\vec{E}$  s'accompagne, à leur voisinage, d'un réarrangement du réseau qui peut être vu comme une excitation élémentaire du matériau appelé polaron [FOX, 2001]. ROUSSEAU [2001] montre ainsi qu'un scénario de type polaronique permet d'expliquer les variations spectrales d'émissivité en température avec la sur-stoechiométrie  $\delta$  en oxygène pour un métal noir<sup>2</sup> ( $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ).

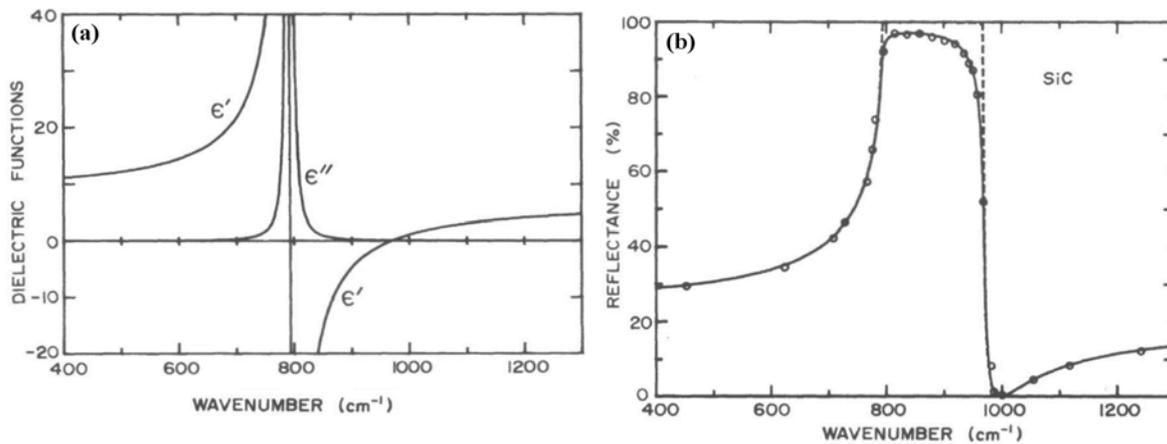
A partir de la loi de dispersion (relation (II-13)) et en considérant une seule résonance, on peut tracer l'évolution des parties réelle  $\varepsilon'$  et imaginaire  $\varepsilon''$ , au voisinage de la fréquence de résonance  $\omega_{\text{TO}}$ , pour en déduire les valeurs de  $n$  et  $\kappa$  et de la réflectivité. D'après la Figure II-2,  $\varepsilon'$  peut prendre des valeurs négatives pour des fréquences légèrement supérieures à  $\omega_{\text{TO}}$  suivant l'intensité de la résonance alors que  $\varepsilon''$  est une lorentzienne centrée sur  $\omega_{\text{TO}}$ . Si la résonance est de faible intensité, le rayonnement est simplement absorbé. Quand la résonance est forte, la réflectivité est élevée pour  $\varepsilon' < 0$  et  $\varepsilon''$  élevé. C'est notamment le cas pour des composés ioniques où il existe un fort couplage entre les vibrations de réseau et l'onde

---

<sup>1</sup> La théorie du champ cristallin décrit les effets des interactions de l'environnement sur les niveaux d'énergie des orbitales d'un ion métallique de transition. Les interactions résultent des champs électrostatiques dus aux charges anioniques et groupes dipolaires ou ligands, traités comme des charges négatives ponctuelles, qui coordonnent l'ion.

<sup>2</sup> Le terme « métal noir » décrit une famille d'oxydes faiblement conducteurs et de couleur noire dont le comportement optique est intermédiaire entre celui des métaux et des diélectriques (avec une émissivité élevée de l'infrarouge lointain au visible et un niveau de réflectivité plus faible que les métaux conventionnels).

électromagnétique [FOX, 2001]. Cette bande de réflexion intense se situe entre les fréquences  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  et correspond à la bande du rayonnement rétro-réfringé<sup>1</sup>. Nous verrons dans le paragraphe II.4.3.4, que la forme de cette bande est particulièrement sensible à l'état de surface du matériau [ANDERSSON et al, 1993].



**Figure II-2 : Influence des variations des parties réelle  $\epsilon'$  et imaginaire  $\epsilon''$  de la fonction diélectrique autour de  $\omega_{TO}$  ( $= 793 \text{ cm}^{-1}$ ) sur la réflectance de SiC : bande du rayonnement rétro-réfringé (le nombre d'onde est défini comme  $1/\lambda$ ) [BOHREN et HUFFMAN, 1983].**

### II.3. Propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu hétérogène

Le problème de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une hétérogénéité peut être traité de deux manières : une approche directe qui consiste à déduire les propriétés optiques effectives du milieu homogène équivalent au milieu hétérogène réel à partir des caractéristiques des hétérogénéités ; une approche inverse dans laquelle il faut identifier les caractéristiques des hétérogénéités responsables des propriétés optiques du milieu. La deuxième approche est sans conteste la plus difficile mais également la plus intéressante car elle permet de déduire les caractéristiques des hétérogénéités à partir de la lumière diffusée. Les ouvrages de référence en la matière sont ceux de VAN DE HULST [1981] et de BOHREN et HUFFMAN [1983] : le traitement du sujet est essentiellement axé sur la diffusion et l'absorption par une particule ou une collection de particules (milieu particulaire) dans une matrice non absorbante (nuage de poussière, aérosol) avec une approche très calculatoire, réalisée notamment par VAN DE HULST [1981]. L'extension de cette approche à des milieux poreux est peu traitée dans ces ouvrages : une méthodologie pour l'étude des propriétés

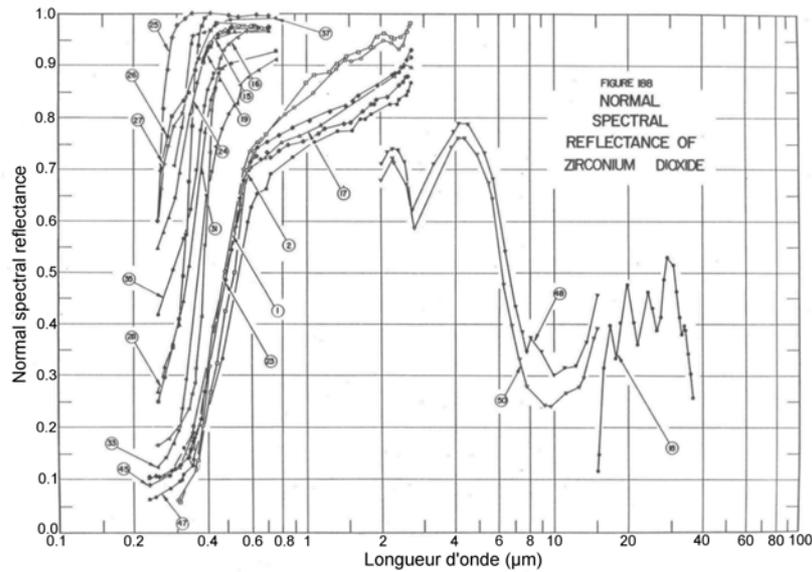
<sup>1</sup> L'expression « rayonnement rétro-réfringé » est la terminologie officielle (*Journal Officiel* n°223, 26/09/1990, réf. MENZ9002179A) adoptée en substitution du terme « Reststrahlen » (rayon résiduel en allemand).

optiques et radiatives (coefficients d'absorption et de diffusion) de matériaux poreux est donc à définir.

Nous avons choisi, dans un premier temps, de réaliser une description phénoménologique des interactions entre les hétérogénéités et le rayonnement incident en soulignant notamment la compétition entre les phénomènes de diffusion et d'absorption du rayonnement. Comme cette compétition régit les propriétés radiatives des matériaux, nous nous intéressons, dans un second temps, aux méthodes de résolution de l'équation du transfert radiatif (ETR) pour calculer les coefficients macroscopiques d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$ . Ensuite, nous verrons comment relier ces coefficients aux caractéristiques microstructurales des matériaux à l'aide de la théorie de MIE, tout en discutant de son cadre d'applicabilité. Cet examen sera complété par une analyse bibliographique pour cerner les influences des caractéristiques microstructurales sur les propriétés radiatives des matériaux hétérogènes.

### **II.3.1. Description phénoménologique de la propagation du rayonnement dans un matériau hétérogène**

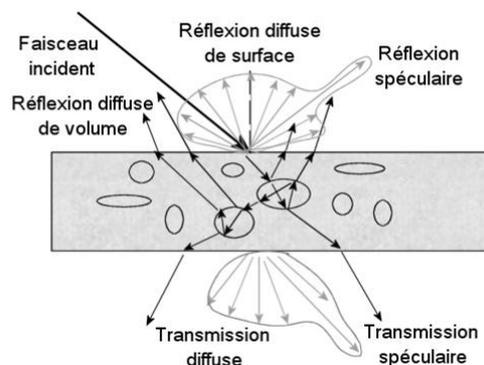
Un matériau solide hétérogène peut être décrit de manière simplifiée comme une matrice solide homogène dans laquelle sont dispersées des hétérogénéités. Par hétérogénéité, nous désignerons par la suite l'ensemble des caractéristiques microstructurales qui peuvent induire un contraste optique avec la matrice. Dans un matériau polycristallin, les hétérogénéités peuvent être tout aussi bien des défauts de surface [RICHMOND, 1965], des joints de grains [HANNA, 1965] que des inclusions ou des pores [BUDWORTH, 1970]. La présence d'hétérogénéités dans une matrice homogène conduit à une modification des propriétés optiques de l'échantillon. TOULOUKIAN et al [1972] montrent ainsi que des échantillons de zircone yttrée présentent des réponses optiques en réflectance différentes suivant leur mode d'élaboration et leurs caractéristiques microstructurales (Figure II-3).



**Figure II-3 : Compilation des spectres de réflectance pour des échantillons de zircone yttrée (chaque numéro de spectre correspond à un échantillon qui diffère par son mode d'élaboration et sa microstructure) [TOULOUKIAN et al, 1972].**

Ces écarts par rapport au matériau homogène peuvent être reliés à la grosseur des grains pour un échantillon fritté [CABANNES, 1966], au taux de porosité [GRIMM et al, 1971], à la distribution en taille des pores [PEELEN, 1973] et à la rugosité de surface [GANNON et al, 1964]. Par ailleurs, contrairement au matériau homogène qui présente un comportement optique spéculaire, une partie du rayonnement est réfléchi (ou transmise) dans toute la demi-sphère directe (ou rétrograde) et les contributions totales dites hémisphériques sont mesurées avec une sphère d'intégration (Chapitre III, Figure III-5) pour collecter la totalité de la réponse optique du matériau. Les quantités réfléchi et transmise par un échantillon hétérogène ne dépendent donc plus seulement des propriétés optiques intrinsèques de la matrice mais également des caractéristiques des hétérogénéités. Par la suite, comme le préconisent TOULOUKIAN et al [1972], nous adopterons les terminologies « réflectance » et « transmittance » pour désigner respectivement les fractions réfléchi et transmise du rayonnement incident par un échantillon hétérogène, la notion de réflectivité étant reliée aux propriétés optiques intrinsèques d'un échantillon homogène optiquement lisse.

Examinons maintenant l'influence des hétérogénéités sur le cheminement du rayonnement dans un échantillon poreux exempt de défauts d'autre nature.

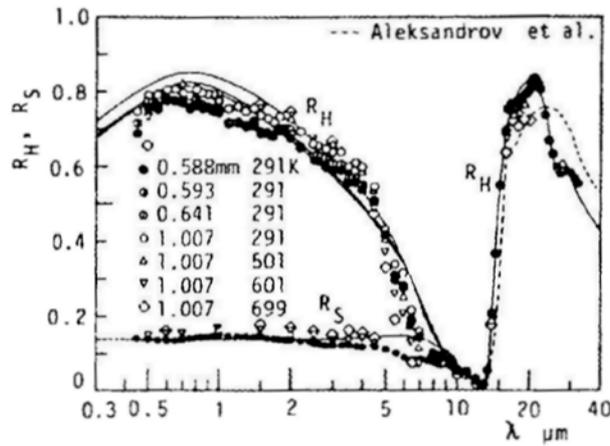


**Figure II-4 : Description schématique de la propagation d'un rayon incident dans un milieu poreux. Origine des contributions en réflexion et en transmission. Adapté de PEELLEN [1973].**

Sous illumination collimatée, une partie du rayonnement incident est réfléchi en surface de façon spéculaire avec une contribution notée  $R_S$  et de façon diffuse  $R_{DS}$  lors de la diffusion de la lumière par les aspérités de surface. Pour une surface quelconque, ces deux contributions coexistent [CABANNES, 1966] alors qu'une surface optiquement lisse présente une réflectivité purement spéculaire. Le reste du rayonnement incident se propage dans le volume du matériau dans lequel il est plus ou moins atténué le long de son trajet optique suivant le coefficient d'absorption  $k$  de la matrice (relation (II-10)). Dans la zone de semi-transparence, des rayons peuvent être directement transmis s'ils ne rencontrent aucun pore, ils participent alors à la transmissivité spéculaire  $T_S$ . Dans le cas inverse, lorsque le rayonnement rencontre une interface {matrice-pore}, il y a modification de sa direction de propagation avec une fraction réfléchi et une fraction transmise à l'intérieur du pore. Comme les pores n'ont pas de caractère absorbant ( $\kappa_{\text{air}} \approx 0$  en dehors des bandes d'absorption de l'eau (2,5-4  $\mu\text{m}$ ) et du  $\text{CO}_2$  (4,6  $\mu\text{m}$ )), la fraction transmise peut subir de multiples réflexions sur l'interface interne sans atténuation avant d'être redistribuée dans le matériau. Suivant la fraction volumique de pores, des rayons émergents peuvent être rediffusés par des pores voisins (diffusion multiple). Leur contribution finale à la réponse optique du matériau dépend de leur direction de propagation : les rayons dirigés vers la demi-sphère rétrograde sont dits rétrodiffusés et participent à la réflectance diffuse volumique  $R_{DV}$  ; les autres participent à la transmittance sous la forme d'une contribution diffuse volumique  $T_{DV}$ . La transmittance et la réflectance hémisphériques sont égales aux sommes des différentes contributions diffuses et spéculaires.

L'importance relative de ces contributions à la réponse optique globale dépend des caractéristiques des centres de diffusion (§II.4.3), mais également des propriétés optiques intrinsèques (indices  $n_{\text{mat}}$  et  $\kappa_{\text{mat}}$ ) de la matrice. Il est possible, d'un point de vue expérimental, (Chapitre III, §III.9.2.2) de séparer les contributions spéculaires des contributions diffuses.

Les travaux de MAKINO et al [1985] montrent ainsi pour un échantillon polycristallin poli de zirconne yttrée ( $R_{DS} = 0$ ) que la réflectance hémisphérique est essentiellement due à la contribution diffuse volumique  $R_{DV}$  jusqu'à  $5 \mu\text{m}$  alors que cette contribution devient négligeable au-delà (Figure II-5).



**Figure II-5 : Contribution de la réflectivité spéculaire  $R_s$  à la réflectance hémisphérique  $R_H$  d'un échantillon poli de zirconne yttrée [MAKINO et al, 1985].**

ELDRIDGE et al [2002] rapportent un comportement identique pour des dépôts plasma de zirconne yttrée. Ce comportement est lié au caractère faiblement absorbant de la matrice de  $0,5$  à  $5 \mu\text{m}$  comme l'ont relevé par ailleurs FERRIERE et al [2000] et MANARA et al [2000] en réalisant des mesures d'absorbance<sup>1</sup>. CABANNES [1966] précise que les propriétés optiques sont essentiellement contrôlées par la diffusion volumique dans les domaines de transparence ou de semi-transparence des matériaux poreux où l'influence de l'état de surface devient alors peu significative. Par ailleurs, une augmentation de l'absorption liée à la présence d'impuretés [CABANNES, 1966] ou d'eau incluse dans les pores [MANARA et al, 2000] s'accompagne d'une diminution de la contribution diffuse avec apparition de bandes d'absorption spécifiques (de  $2,5$  à  $4 \mu\text{m}$  pour l'eau). KOBOLEV et al [1990] montrent que la réalisation d'un recuit sur des échantillons de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  conduit à l'inverse à une augmentation de leur réflectance et à une diminution de l'indice d'extinction  $\kappa$  d'après des mesures d'ellipsométrie. Il convient donc de tenir compte des effets liés à la sous-stoechiométrie.

Ces exemples illustrent le rôle limitant de l'absorption sur la diffusion volumique. Une explication simple peut en être donnée : la diffusion volumique est importante si la lumière peut pénétrer au cœur du matériau pour y subir un grand nombre de phénomènes de diffusion (réflexion, réfraction, diffraction) au voisinage des hétérogénéités avant d'être atténuée. Dans

<sup>1</sup> L'absorbance notée  $A$  mesure la capacité du milieu à absorber la lumière qui le traverse. Elle est définie par :  $A = -\log T$  avec  $T$  la transmittance.

ce cas, les propriétés optiques d'un échantillon hétérogène dépendent alors des caractéristiques microstructurales et de la nature des différents constituants (cf. §II.4.3.1). Pour une atténuation forte (zone phonon par exemple), le rayonnement ne pénètre plus au-delà des premières couches du matériau, la diffusion volumique est nulle, la diffusion surfacique devient prépondérante avec une influence de la rugosité de surface (cf. §II.4.3.4).

Dans la zone de semi-transparence d'une matrice hétérogène, il y a donc compétition entre la diffusion volumique induite par les hétérogénéités et l'absorption de la matrice. Par conséquent, il est nécessaire de séparer les contributions respectives de l'absorption et de la diffusion dans la réponse optique globale du milieu.

### **II.3.2. Approche macroscopique : résolution de l'équation du transfert radiatif (ETR)**

Une description mathématique de la propagation de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants est basée sur l'Equation du Transfert Radiatif (ETR). L'ETR consiste à établir un bilan des flux radiatifs entrants et sortants d'un élément de volume  $dV$ . La résolution de l'ETR passe par la connaissance des propriétés radiatives du milieu [KAVIANY, 1995]: *le coefficient de diffusion  $s$ , le coefficient d'absorption  $k$  et la fonction de phase  $\Phi$*  qui correspond à la probabilité de diffusion dans une direction donnée du rayonnement incident. L'ETR étant une équation de type intégro-différentielle, elle s'avère en pratique délicate à résoudre. Des revues bibliographiques existant sur le transfert radiatif dans les milieux hétérogènes [BAILLIS ET SACADURA, 2000] [TIEN ET DROLEN, 1987], nous nous limitons ici à la présentation de la méthode de résolution de l'ETR à  $N$  flux ( $N = 2, 4, \dots$ ). A partir de valeurs  $k$  et  $s$  données, ces modèles à  $N$  flux permettent de calculer les réflectance et transmittance hémisphériques d'une couche, puis de remonter, par inversion des spectres expérimentaux, aux propriétés radiatives d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$  de l'échantillon étudié.

#### **II.3.2.1. Méthode d'inversion à $N$ flux**

En considérant un milieu homogène et isotrope, il est possible de résoudre l'ETR en établissant les variations d'intensité de  $N$  flux à travers une couche infinitésimale d'épaisseur  $dz$  [MUDGETT et al, 1971]. La résolution de l'ETR se ramène alors à celle d'un système de  $N$

équations différentielles couplées avec des conditions aux limites qui reflètent au mieux le cas étudié.

L'utilisation d'une méthode d'inversion à N flux comprend 5 grandes étapes :

(i) *Homogénéisation du milieu étudié*

La formulation mathématique de l'ETR est valable si le milieu peut être considéré comme homogène, continu et aléatoirement diffusant [BAILLIS et SACADURA, 2000]. La théorie du milieu effectif permet de déterminer la fonction diélectrique  $\varepsilon_{eff}$  d'un milieu homogène optiquement équivalent à un milieu hétérogène. Des échantillons poreux de zircone yttrée peuvent être décrits comme des milieux comprenant une matrice solide de zircone yttrée et une dispersion de pores caractérisées respectivement par les couples  $\{\varepsilon_{YSZ}, 1-P\}$   $\{\varepsilon_{air} = 1, P\}$  avec P le taux de porosité. La fonction diélectrique du milieu homogénéisé équivalent  $\varepsilon_{eff}$  s'écrit d'après la formule de BRUGGEMAN [BOHREN et HUFFMAN, 1983] :

$$(II-14) \quad \varepsilon_{eff} = \frac{(1-P)\varepsilon_{YSZ} + \frac{3P\varepsilon_{YSZ}}{2\varepsilon_{YSZ} + 1}}{(1-P) + \frac{3P\varepsilon_{YSZ}}{2\varepsilon_{YSZ} + 1}}$$

(ii) *Ecriture du système de N équations différentielle couplées*

Cette étape peut être plus ou moins fastidieuse suivant le nombre de flux considéré. Nous limitons notre approche aux modèles les plus courants à savoir le modèle de KUBELKA-MUNK (2 flux) et le modèle de GOUESBET-MAHEU (4 flux) car comme le soulignent MAHEU et al [1984], la perte de précision liée à l'utilisation d'un modèle à N flux ( $2 \leq N \leq 4$ ) reste le plus souvent peu significative (de l'ordre de 5 à 10%) et est largement compensée par la simplicité du modèle.

(iii) *Choix des conditions aux limites*

Cette étape s'avère assez délicate car les conditions aux limites doivent couvrir la réalité physique du milieu étudié et des conditions d'illumination (diffus, collimaté) tout en restant assez facilement calculables. Ainsi, les interfaces sont considérées comme optiquement lisses. La réflectivité à l'interface externe {air-matériau} est exprimée à partir des lois de FRESNEL (§II.2.2) en prenant en compte le caractère diffusant ou collimaté du rayonnement incident. La réflectivité à l'interface interne {matériau-air} est plus difficilement accessible car elle dépend du caractère plus ou moins diffus du rayonnement au sein du matériau [MOLENAAR et al, 1999].

(iv) *Résolution du système d'équations différentielles*

La résolution de ces équations différentielles est largement traitée dans la littérature que ce soit pour le modèle à 2 flux [KUBELKA, 1948] [VARGAS et al, 1997A] [MOLENAAR et al, 1999] ou le modèle à 4 flux [MAHEU et al, 1984] [MAHEU et al, 1986]. Les solutions permettent d'exprimer les propriétés optiques (réflectance et transmittance) en fonction des coefficients  $k$  et  $s$  et de l'épaisseur de l'échantillon étudié.

(v) *Détermination des coefficients de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$*

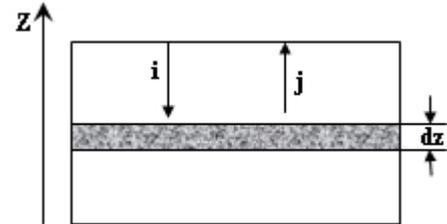
En se donnant des valeurs pour les coefficients  $k$  et  $s$ , la réflectance et la transmittance d'une couche matérielle peuvent être calculées. Par inversion des spectres expérimentaux, on en déduit les coefficients  $k$  et  $s$  du matériau réel.

### II.3.2.2. Modèle à 2 flux

**a) Théorie de KUBELKA-MUNK**

La théorie de KUBELKA-MUNK s'intéresse à un milieu homogène, isotrope, d'épaisseur finie  $Z$  avec des surfaces planes, parallèles et infinies de telle sorte que les effets de bords puissent être négligés. Ce milieu est éclairé par une lumière incidente diffuse et homogène. Considérons alors la propagation de 2 flux lumineux diffus et isotropes. Soient  $i$  le flux se propageant dans le sens du rayonnement incident et  $j$  le flux dans le sens rétrograde (Tableau II-2). KUBELKA et MUNK introduisent des coefficients d'absorption  $K$  et de rétrodiffusion  $S$  dont les significations physiques respectives diffèrent de celles des coefficients intrinsèques d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$  (cf. §II.3.2.2.c).

**Tableau II-1 : Modèle à 2 flux de KUBELKA-MUNK.**

$-\frac{di}{dz} = -(K + S) i + S j$ $\frac{dj}{dz} = -(K + S) j + S i$	
<p>Pour la première équation, le flux <math>i</math> dans la couche <math>dz</math> est atténué par absorption et rétrodiffusion dans le sens incident (terme <math>-(K+S) \cdot i \cdot dz</math>) et amplifié par rétrodiffusion du flux <math>j</math> (terme <math>+S \cdot j \cdot dz</math> : fraction de <math>j</math> rétrodiffusée dans le sens direct). Le changement de signe dans la deuxième équation tient compte de la propagation de <math>j</math> dans le sens de l'axe <math>z</math>.</p>	

La résolution de ce système à deux équations différentielles permet d'obtenir des expressions théoriques de la réflectance  $R_h$  et de la transmittance  $T_h$  hémisphériques en fonction des coefficients  $K$  et  $S$  et de l'épaisseur de l'échantillon  $Z$  [KUBELKA, 1948] :

$$(II-15) \quad R_h = \frac{\exp\left[SZ\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty\right)\right] - 1}{\frac{\exp\left[SZ\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty\right)\right]}{R_\infty} - R_\infty} \quad (II-16) \quad T_h = \frac{(1 - R_\infty)^2 \exp(-bSZ)}{1 - R_\infty^2 \exp(-2bSZ)}$$

avec  $R_\infty$  la réflectance d'un échantillon optiquement épais et  $b = \frac{1}{S} \cdot \sqrt{K(K + 2S)}$ .

Pour un matériau optiquement épais ( $T = 0$ ), la relation (II-15) s'écrit :

$$(II-17) \quad R_{h,\infty} = \frac{S}{S + K + \sqrt{K(K + 2S)}} \quad (II-18) \quad \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{h,\infty})^2}{2R_{h,\infty}}$$

La relation (II-18) est connue sous le nom de formule de KUBELKA, elle est à l'origine du succès de la théorie de KUBELKA-MUNK puisqu'elle permet de déterminer le rapport entre l'absorption et la rétrodiffusion à partir de la simple valeur de réflectance d'un dépôt optiquement épais.

### b) Choix des conditions aux limites

Ce modèle ne prend pas en compte les réflexions aux interfaces air-matériau et matériau-air. Pour en rendre compte, il est nécessaire d'introduire deux coefficients de réflexion : un pour l'interface externe  $r_{de}$  (passage air-matériau) et un autre pour l'interface interne  $r_{di}$  (passage matériau-air). L'expression de  $r_{de}$  est déterminée à partir des relations de FRESNEL sous lumière collimatée et pour un angle d'incidence  $\theta$  qui s'écrit pour un matériau faiblement absorbant (indice d'extinction  $\kappa$  faible) :

$$(II-19) \quad \rho(\theta) = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} - \cos \theta}{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} + \cos \theta} \right)^2 + \left( \frac{n^2 \cos \theta - (n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{n^2 \cos \theta + (n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right)^2 \right]$$

Sous éclairage diffus isotrope, cette expression doit être intégrée sur l'ensemble du demi-espace supérieur :

$$(II-20) \quad r_{de} = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \cos \theta \rho(\theta)$$

Le calcul analytique de cette intégrale conduit à l'expression suivante [DUNTLEY, 1942] :

$$(II-21) \quad r_{de} = \frac{1}{2} + \frac{(n-1)(3n+1)}{6(n+1)^2} + \left( \frac{n^2(n^2-1)^2}{(n^2+1)^3} \right) \ln \left( \frac{n-1}{n+1} \right) - \frac{2n^3(n^2+2n-1)}{(n^2+1)(n^4-1)} + \left( \frac{8n^4(n^4+1)}{(n^2+1)(n^4-1)^2} \right) \ln(n)$$

Le coefficient de réflexion interne  $r_{di}$  est difficilement calculable car il dépend de la nature même du rayonnement au sein du matériau. Le caractère diffus isotrope du rayonnement incident ne garantit en rien que ce rayonnement reste diffus isotrope lors de la traversée du matériau. Ainsi, LATIMER et al [1987] montrent que la diffusion tend à augmenter le caractère collimaté de la lumière même sous incidence diffuse. Pour MOLENAAR et al [1999], la valeur de  $r_{di}$  est comprise entre deux valeurs limites :

$$- \text{ si l'échantillon est totalement diffusant : } r_{di} = r_{di,max} = 1 - \frac{(1-r_{de})}{n^2} \quad (II-22)$$

$$- \text{ si l'échantillon est non diffusant : } r_{di} = r_{di,min} = r_{de} \quad (II-23)$$

Les premières corrections des expressions initiales de KUBELKA-MUNK ont porté sur un échantillon optiquement épais, par conséquent sans réflexion sur la face arrière. MOLENAAR et al [1999] présentent un modèle plus complet qui tient compte des réflectivités aux deux interfaces du matériau. Les expressions (II-15) et (II-16) deviennent :

$$(II-24) \quad R'_h = r_{de} + \frac{(1-r_{de})(1-r_{di})}{1-r_{di}R_h} \left[ R_h + \frac{T_h^2 r_{di}}{(1-r_{di}R_h)^2 - T_h^2 r_{di}^2} \right] \quad (II-25) \quad T'_h = \frac{(1-r_{de})(1-r_{di})T_h}{(1-r_{di}R_h)^2 - T_h^2 r_{di}^2}$$

### c) Signification physique des coefficients K et S

Les coefficients d'absorption K et de rétrodiffusion S introduits par KUBELKA et MUNK ont des significations physiques limitées en ce sens que les luminances<sup>1</sup> « directe » et « inverse » sont considérées isotropes en chaque point. KUBELKA [1948] conscient des limitations du modèle initial, a développé un modèle généralisé qui prend en compte le trajet moyen parcouru par le rayonnement dans une couche d'épaisseur dz de l'échantillon. Si un rayon est dévié d'un angle  $\phi$  en traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dz, il parcourt un chemin optique égal à dz/cos $\phi$ . Kubelka [1948] définit alors les trajets moyens des flux i et j :

$$(II-26) \quad d\xi_i = dz \int_0^{\pi/2} \frac{\partial i}{i \partial \phi} \frac{d\phi}{\cos \phi} = u dz \quad (II-27) \quad d\xi_j = dz \int_0^{\pi/2} \frac{\partial j}{j \partial \phi} \frac{d\phi}{\cos \phi} = v dz$$

Les équations différentielles du modèle initial deviennent alors :

<sup>1</sup> La luminance correspond au flux spectral émis par unité de surface et par unité d'angle solide, à une température T dans une direction  $\theta$ .

$$(II-28) \quad -\frac{di}{dz} = -(k + s) u i + s v j$$

$$(II-29) \quad \frac{dj}{dz} = -(k + s) v j + s u i$$

avec  $k$  et  $s$  respectivement les coefficients réels d'absorption et de diffusion.

Si le rayonnement est considéré comme parfaitement diffus et isotrope dans le matériau, les valeurs de  $u$  et  $v$  sont égales et constantes. L'intensité du flux lumineux est alors la même dans toutes les directions et on montre que  $u = 2$ . En clair, dans un milieu parfaitement diffusant, la diffusion s'accompagne d'un doublement du chemin optique du rayonnement. En comparant les équations du modèle de base à celles du modèle généralisé (II-30) et (II-31), il est possible d'établir une première relation entre les coefficients d'absorption  $K$  et de rétrodiffusion  $S$  et les coefficients d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$  intrinsèques au matériau :

$$(II-30) \quad K = 2 k$$

$$(II-31) \quad S = 2s$$

PHILIPPS et al [1976] soulignent que la relation (II-31) est trop simple pour relier des coefficients  $s$  et  $S$  qui ne décrivent pas les mêmes phénomènes. Le coefficient de diffusion  $s$  présente une signification physique intrinsèque en traduisant les interactions {rayonnement – hétérogénéité} à l'origine de la diffusion tandis que  $S$  correspond au rayonnement rétrodiffusé dans le cas d'une diffusion multiple. MUDGETT et al [1971] ont essayé à l'aide d'une méthode à N flux de trouver de nouvelles relations. Leurs résultats sont en bonne adéquation avec les expressions obtenues par BRINKWORTH [1971] à partir d'un modèle de diffusion photonique et s'écrivent :

$$(II-32) \quad K = 2 k$$

$$(II-33) \quad S = 0,75 s - k$$

Pour  $k \ll 1$ , la relation (II-33) s'écrit :  $S = 0,75s$ . PHILIPPS et al [1976] ont complété cette expression en introduisant le facteur d'asymétrie de diffusion (cf. définition §II.4.1.2.a) pour tenir compte de la distribution du flux diffusé dans les demi-sphères directe et rétrograde :

$$(II-34) \quad S = 0,75s(1 - g)$$

#### ***d) Limites de validité de la théorie de KUBELKA-MUNK***

Le modèle à 2 flux, de par sa simplicité, est un modèle séduisant qui permet de déterminer assez facilement les coefficients d'absorption et de diffusion d'un matériau à partir des valeurs expérimentales de réflectance et de transmittance. Comme nous l'avons détaillé, il repose toutefois sur des hypothèses assez restrictives :

- (i) le rayonnement incident doit être diffus alors que les spectromètres actuels travaillent par défaut sous illumination collimatée (Chapitre III, §III.9.2),

- (ii) le rayonnement à l'intérieur du matériau doit être également diffus. Les travaux de LATIMER et al [1987] ont montré qu'un rayonnement incident diffus ne garantit en rien son caractère diffus à l'intérieur du matériau,
- (iii) le rayonnement au sein du matériau doit être diffusé de manière isotrope. La théorie de MIE permet d'estimer la distribution du rayonnement diffusé et son caractère plus ou moins isotrope en fonction des caractéristiques des centres de diffusion (§II.4.1.2.a).

En pratique, le cas réel étudié peut s'éloigner rapidement du modèle initial de KUBELKA-MUNK. Pour autant, cette théorie peut être étendue à des cas réels en ayant conscience de ses limitations. VARGAS et al [1997A] ont évalué la validité de la théorie de KUBELKA-MUNK pour des échantillons éclairés sous lumière collimatée. Ils ont comparé les résultats obtenus à partir de cette théorie à ceux obtenus à l'aide d'une méthode à 4 flux (§ II.3.2.3). La théorie de KUBELKA-MUNK reste valable sous incidence collimatée si les couches étudiées sont optiquement épaisses et si les centres de diffusion de la lumière sont non absorbants. MOLENAAR et al [1999] ont déterminé une valeur minimale d'épaisseur d'échantillon  $Z$  qui limite les erreurs d'estimation sur  $K$  et  $S$ . Cette valeur dépend du libre parcours moyen d'un photon au sein du matériau  $(K+S)^{-1}$  et de la nature du rayonnement incident. Le rayonnement interne étant supposé diffus, l'échantillon doit avoir une épaisseur supérieure à  $3,5.(K+S)^{-1}$  sous un rayonnement incident collimaté alors que sous un rayonnement diffus, l'épaisseur limite est égale à  $0,5.(S+K)^{-1}$ .

VARGAS et al [1997A] se sont également intéressés à l'effet de la taille des centres de diffusion sur l'applicabilité du modèle à 2 flux. Il en résulte que, pour des centres de diffusion peu absorbants et de petite taille par rapport à la longueur d'onde c'est-à-dire pour le régime de RAYLEIGH (§II.4.1.2.c), le modèle à 2 flux conduit à une surestimation de la réflectance par rapport au modèle à 4 flux. Ainsi, le modèle à 4 flux bien que légèrement plus complexe que son analogue à 2 flux donne de meilleures estimations de  $k$  et  $s$  [VARGAS et al, 1997A].

### II.3.2.3. Modèle à 4 flux : modèle de GOUESBET-MAHEU

#### *a) Présentation*

GOUESBET et MAHEU [1984] considèrent le flux incident comme la somme de deux composantes : une composante collimatée et une composante diffuse. Soit une couche infinitésimale d'épaisseur  $dz$ , homogène et isotrope. Dans cette couche, nous pouvons distinguer 4 flux lumineux (Tableau II-2) : 2 flux dans le sens direct dont un flux lumineux

collimaté noté  $i_c$  et un flux lumineux diffus noté  $i_d$  et 2 flux dans le sens opposé dont un flux lumineux collimaté noté  $j_c$  et un flux lumineux diffus noté  $j_d$ .

**Tableau II-2 : Modèle à 4 flux de GOUESBET-MAHEU.**

$\frac{di_c}{dz} = (k + s) i_c$ $\frac{dj_c}{dz} = -(k + s) j_c$ $-\frac{di_d}{dz} = -\varepsilon k i_d - \varepsilon(1-\zeta) s i_d + \varepsilon(1-\zeta) s j_d + \zeta s i_c + (1-\zeta) s j_c$ $\frac{dj_d}{dz} = -\varepsilon k j_d - \varepsilon(1-\zeta) s j_d + \varepsilon(1-\zeta) s i_d + (1-\zeta) s i_c + \zeta s j_c$	
<p>avec : <math>k</math> et <math>s</math> resp. les coefficients d'absorption et de diffusion du flux collimaté, <math>\varepsilon k</math> : le coefficient d'absorption du flux diffus sur le chemin optique réel, <math>\zeta s</math> et <math>(1-\zeta)s</math> resp. les coefficients de diffusion du flux diffusé dans le sens direct et dans le sens rétrograde.</p>	

La couche étudiée est alors caractérisée par ses coefficients intrinsèques d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$ . Deux paramètres supplémentaires sont introduits pour tenir compte à la fois du chemin optique réel dans le matériau et du caractère isotrope ou non du rayonnement diffusé. Le premier paramètre est noté  $\varepsilon$ , il traduit l'augmentation du trajet optique liée à la diffusion.  $\varepsilon$  est égal à 1 pour un rayonnement collimaté et à 2 pour un rayonnement diffus isotrope. Le second paramètre  $\zeta$  est défini comme le rapport du flux diffusé dans le sens direct sur le flux diffusé dans les deux directions opposées. La portion du flux rétrodiffusé est donc  $(1-\zeta)$ . La diffusion est symétrique pour  $\zeta$  égal à 1/2. Le système d'équations différentielles couplées est obtenu en écrivant le bilan radiatif sur une couche  $dz$ .

**b) Conditions aux limites et expressions de R et T**

Les formulations mathématiques de MAHEU et al [1984][1986] et les conditions aux limites utilisées pour calculer, après inversion des spectres expérimentaux de réflectance et de transmittance, les valeurs des coefficients d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$  sont présentées en Annexe A (§A.1). Sous éclairément collimaté, les expressions des réflectance et transmittance hémisphériques ( $R_h$  et  $T_h$ ) s'écrivent comme la somme d'une contribution collimatée (indice c) et d'une contribution diffuse (indice d):

$$(II-35) \quad R_h = R_c + R_d$$

$$(II-36) \quad T_h = T_c + T_d$$

**c) Choix des paramètres  $\varepsilon$  et  $\zeta$**

Les valeurs de  $\varepsilon$  et  $\zeta$  sont directement liées aux phénomènes de diffusion de la lumière au sein du matériau. La valeur de  $\zeta$  est ainsi calculable à partir de la théorie de MIE (§II.4) pour des centres de diffusion aux caractéristiques bien définies (taille donnée, forme sphérique).  $\zeta$  est relié, en première approximation, au facteur d'asymétrie  $g$  (cf. définition §II.4.1.2.a) [ROZE et al, 2001A] :

$$(II-37) \quad \zeta = \frac{(1+g)(\sqrt{1+g^2}-1+g)}{2g\sqrt{1+g^2}} \text{ si } g \neq 0 ; \zeta = 0,5 \text{ si } g = 0$$

De manière rigoureuse, le paramètre  $\zeta$  varie suivant la nature interne du flux considéré. VARGAS et al [1997B] ont ainsi différencié deux paramètres  $\zeta_c$  et  $\zeta_d$  pour les fractions collimatée et diffuse du flux interne. Toutefois, pour des particules diffusantes et une épaisseur optique d'échantillon supérieure à 10, il est possible de considérer  $\zeta = \zeta_c \approx \zeta_d$ . Dans ces conditions, la relation (II-37) constitue une bonne approximation sous flux collimaté pour calculer  $\zeta$  comme l'ont montré récemment VARGAS et al [2006].

Le paramètre  $\varepsilon$  est plus difficilement calculable. Le plus souvent,  $\varepsilon$  est défini comme une constante égale à 2 pour un échantillon diffusant ou à  $\sqrt{3}$  pour un cas intermédiaire. Or, d'après sa définition,  $\varepsilon$  dépend comme  $\zeta$  de la nature du flux interne et donc des propriétés diffusantes ou non de l'échantillon. ROZE et al [2001A] donnent des expressions polynomiales de  $\varepsilon$  et de  $\zeta$  en fonction de l'albédo  $\omega = s/(k+s)$ , du coefficient d'extinction  $(k+s)$  et du facteur d'asymétrie  $g$  en détaillant les coefficients des polynômes (60 au total !). Les formules de ROZE et al [2001A] ne sont toutefois applicables que pour des épaisseurs optiques faibles (= 16 au maximum). VARGAS et al [2006] proposent d'estimer  $\varepsilon$  en considérant que ce paramètre dépend linéairement de  $\zeta$ . Quand  $\zeta$  tend vers 1, le rayonnement est diffusé de manière directionnelle dans le sens direct, il n'y a presque pas d'augmentation du trajet optique et  $\varepsilon$  tend vers 1. A l'inverse pour une diffusion symétrique,  $\zeta = 0,5$  et  $\varepsilon$  tend vers 2. En première approximation, on a alors :

$$(II-38) \quad \varepsilon(\lambda) = 3 - 2\zeta(\lambda)$$

Le choix des paramètres  $\varepsilon$  et  $\zeta$  fait encore l'objet de discussions : une étude préliminaire sera réalisée dans le chapitre V pour évaluer l'influence du choix de ces paramètres sur les valeurs de  $k$  et  $s$ .

**d) Discussion sur le modèle à 4 flux**

Ce modèle présente un domaine d'application plus large puisqu'il reste valable quelle que soit la nature du flux incident (collimaté ou diffus). Les paramètres  $\varepsilon$  et  $\zeta$  qui tiennent compte respectivement du trajet réel du rayonnement et de la symétrie de diffusion donnent accès aux coefficients  $k$  et  $s$  intrinsèques à l'échantillon. Les paramètres  $K$  et  $S$  introduits par KUBELKA et MUNK peuvent être reliés aux coefficients  $k$  et  $s$  du modèle à 4 flux [MAHEU et al, 1986] [VARGAS, 2002] :

$$(II-39) \quad K = \varepsilon k \quad (II-40) \quad S = \varepsilon (1 - \zeta) s$$

De plus, les valeurs de  $k$  et  $s$  peuvent être exprimées en fonction des sections efficaces de diffusion  $C_{dif}$ , d'absorption  $C_{abs}$  calculées à partir de la théorie de MIE (§II.4.1.2.b) et la fraction volumique de pores  $N_v$ . Dans le cas d'une matrice faiblement absorbante, pour des pores sphériques suffisamment dilués dans la matrice, nous avons [MAHEU et al, 1984] :

$$(II-41) \quad k = N_v C_{abs} \quad (II-42) \quad s = N_v C_{dif}$$

Cette relation illustre la convergence entre les approches macroscopique et microscopique. Dans la première approche, les coefficients macroscopiques  $k$  et  $s$  sont déterminés par inversion des spectres expérimentaux à l'aide d'une méthode à  $N$  flux alors que, dans la seconde, on s'intéresse à l'interaction du rayonnement avec les hétérogénéités (théorie de MIE). Ces deux approches sont interdépendantes et leur utilisation devrait permettre d'identifier les centres de diffusion responsables des propriétés optiques de matériaux hétérogènes.

FAURE [2004] a comparé les valeurs obtenues à partir des modèles à 2 et 4 flux à celles calculées par simulation de tracé de rayons à l'aide de la méthode de MONTE CARLO (§II.3.3). Le modèle à 4 flux permet d'interpréter, en choisissant une valeur de  $\varepsilon$  adéquate, la variation d'intensité du flux interne en fonction de la nature du rayonnement incident (diffus ou collimaté). La meilleure corrélation est obtenue pour  $\varepsilon = 1,5$  ; la valeur de  $\zeta$  semblant être sans grande influence, elle a été choisie nulle. L'utilisation d'un modèle à 2 flux donne alors des résultats pertinents sous flux collimaté à condition de corriger la valeur de  $R_c$  par  $R_d$ , soit encore pour  $\zeta = 0$  [FAURE, 2004] :

$$(II-43) \quad R_d = \frac{1 - \sqrt{1 - R_c^2 (1 - \varepsilon^2)}}{R_c (1 - \varepsilon)}$$

### II.3.3. Approche de MONTE CARLO

#### II.3.3.1. Principe

Les modèles à N flux sont des approches calculatoires de résolution de l'ETR qui ne rendent pas compte de manière phénoménologique de l'influence de la microstructure sur les propriétés optiques. Pour une vision plus « texturale » du matériau, une approche de type MONTE CARLO peut être employée.

La méthode de MONTE CARLO [HOWELL, 1998] est une technique numérique basée sur l'étude des caractéristiques statistiques d'un processus physique : ici, la propagation de rayons lumineux dans un matériau hétérogène. Deux descriptions peuvent être adoptées de ce processus. La première consiste à considérer que les photons se propagent dans le milieu étudié en effectuant une marche aléatoire. La seconde est une technique de tracé de rayon : il s'agit de suivre le parcours d'un rayon jusqu'à son absorption ou sa sortie du milieu étudié. Lorsque le rayon se propage dans un milieu hétérogène, il peut être soit absorbé par la matrice solide, soit diffusé ou transmis suivant les lois de l'optique géométrique (relations de FRESNEL et de DESCARTES) s'il rencontre une interface. La méthode consiste donc à faire avancer pas à pas un rayon lumineux. Connaissant son point de départ et sa direction de propagation, il est possible de déterminer l'hétérogénéité impactée et l'angle d'impact. Un nombre aléatoire est alors généré pour décider du sort du rayon (réfraction ou réflexion) et la nouvelle direction de propagation du rayon est calculée. Ces opérations sont répétées pour N rayons jusqu'à leur sortie ou leur absorption.

La localisation et les propriétés optiques des inclusions étant connues, cette méthode de tracé de rayons ne requiert que trois paramètres d'entrée supplémentaires : l'indice de réfraction  $n$ , l'indice d'extinction  $\kappa$  et l'épaisseur de l'échantillon. Ce dernier peut être :

- soit généré de manière numérique en considérant une taille ou une distribution en taille de pores,
- soit reconstruit à partir d'images micrographiques ou tomographiques.

Rozenbaum [1999] a montré tout le potentiel de cet outil de simulation pour étudier l'influence de la porosité sur l'émissivité spectrale d'alumine et de silice à bulle. Nous présentons des résultats de son étude dans le paragraphe II.4.3.2 pour illustrer les effets des caractéristiques des pores et des propriétés optiques intrinsèques de la matrice sur les propriétés radiatives d'un échantillon poreux.

### II.3.3.2. Applicabilité de la simulation par tracé de rayons

La simulation du trajet de rayons dans un milieu hétérogène repose sur le cadre de l'optique géométrique qui permet de déterminer la redistribution du rayonnement (réflexion ou réfraction) autour d'une hétérogénéité. Les lois de l'optique géométrique ne sont valables que si le diamètre de la particule est grand par rapport à la longueur d'onde. L'interface peut alors être considérée comme plane, sa courbure devenant négligeable. La limite de validité de l'optique géométrique reste mal définie :

$$x \gg 1 \text{ ou encore } x > 1$$

avec  $x = \pi.d/\lambda$  le paramètre de taille,  $d$  le diamètre de l'inclusion et  $\lambda$  la longueur d'onde dans la matrice :  $\lambda = \lambda_o / m_{mat}$  où  $m_{mat}(= n_{mat}-j.k_{mat})$  est l'indice de réfraction complexe de la matrice et  $\lambda_o$  la longueur d'onde du rayonnement dans le vide.

Cette méthode est donc à utiliser avec précaution dès que la taille des hétérogénéités devient du même ordre de grandeur que  $\lambda$ , et est à éviter en présence d'hétérogénéités de plus faible taille ( $x < 1$ ).

## II.4. Approche microscopique : application de la théorie de MIE

### II.4.1.1. Introduction

L'approche microscopique consiste à s'intéresser aux interactions individuelles des hétérogénéités avec le rayonnement incident. Cette approche repose sur la théorie de MIE qui donne une solution exacte de l'interaction d'un rayonnement monochromatique avec une particule sphérique homogène dans une matrice non absorbante. Son extension à une population de particules, sous certaines hypothèses (diffusion indépendante, particules sphériques) donne alors accès aux propriétés radiatives du milieu. Toutefois, les milieux hétérogènes réels sont rarement aussi simples et présentent une large diversité de taille et de forme des hétérogénéités dans la matrice solide. Une description théorique de ces milieux est généralement réalisée en se plaçant dans le cadre d'applicabilité de la théorie de MIE avec des hétérogénéités de forme sphérique et une matrice non absorbante. Des méthodes d'extension des calculs de diffusion à des particules non sphériques existent cependant [ASANO et

YAMAMOTO, 1975] [BOHREN et HUFFMAN, 1983], nous nous contenterons d'en présenter les résultats pour des particules de forme particulière (oblate, prolata...).

Basée sur la résolution des équations de MAXWELL et sur la prise en compte des conditions de continuité du champ électromagnétique à l'interface d'une sphère {matrice-inclusion}, la théorie de MIE passe par un développement mathématique relativement lourd qui peut faire perdre de vue les mécanismes originels d'interaction du rayonnement avec les particules. Nous avons donc opté, dans un premier temps, pour une description simplifiée de cette théorie, les ouvrages de référence [VAN DE HULST, 1981] [BOHREN et HUFFMAN, 1983] faisant largement état par ailleurs de son développement et des outils mathématiques utilisés (polynômes de LEGENDRE, fonctions de RICCATI-BESSEL...). Son extension à des échantillons poreux mêmes idéalisés (pores sphériques de taille homogène) n'est pas immédiate car il convient de tenir compte de l'absorption liée à la matrice et de son influence sur la diffusion de la lumière par les pores. La généralisation de la théorie de MIE en milieu absorbant fait ainsi l'objet, depuis une trentaine d'années, de nombreuses publications qui n'ont toutefois pas permis d'arrêter une solution théorique. Nous avons donc choisi, dans un second temps, de faire état des différentes tentatives d'extension de la théorie de MIE au cas de la matrice absorbante pour en examiner les limites.

#### II.4.1.2. Diffusion et absorption de la lumière en milieu non absorbant

##### *a) Diffusion et absorption de la lumière par une sphère*

Considérons une inclusion sphérique homogène et isotrope d'indice optique complexe  $m_{part} = n_{part} - j\kappa_{part}$  dans une matrice homogène et non absorbante ( $m_{mat} = n_{mat}$ ). La présence de cette inclusion sphérique au cœur de la matrice s'accompagne d'une discontinuité des indices optiques au niveau de l'interface {inclusion-matrice}. On définit généralement la notion de contraste optique à partir du rapport des indices de réfraction de la particule et du milieu :

$$(II-44) \quad m = m_{part} / m_{mat}$$

Lorsqu'une onde électromagnétique monochromatique plane rencontre une particule, deux phénomènes vont se produire : une partie de l'onde se propage dans la particule avec atténuation si  $\kappa_{part} \neq 0$  comme dans un matériau macroscopique (§II.2), l'autre partie est diffusée par la particule, cette diffusion s'accompagnant d'une dispersion de la lumière dans

toutes les directions de l'espace. La notion de diffusion recouvre à la fois les phénomènes de réflexion, de réfraction et de diffraction dont les contributions relatives dépendent de la forme, de la taille et de la nature de l'inclusion. Le critère de forme étant fixé dans la théorie de MIE (sphérique), seules sont prises en compte les influences de la nature et de la taille de la particule par l'intermédiaire respectivement du contraste optique (formule (II-44) et du paramètre de taille  $x$  :

$$(II-45) \quad x = \frac{2\pi m_{mat}}{\lambda_o} r \text{ soit encore } x = kr$$

avec  $k = 2\pi m_{mat} / \lambda_o$  le vecteur d'onde du rayonnement incident dans la matrice,  $r$  le rayon de la particule et  $\lambda_o$  la longueur d'onde du rayonnement dans le vide. Soulignons que les calculs de diffusion sont réalisés avec la longueur d'onde du rayonnement dans la matrice soit encore dans un milieu non absorbant ( $\kappa_{mat} = 0$ ) :  $\lambda = \lambda_o / n_{mat}$ .

La théorie de MIE donne accès à la répartition en intensité de la lumière diffusée selon les diverses directions en résolvant les équations de continuité du champ électromagnétique à l'interface {particule-matrice}. Dans une direction donnée, à l'extérieur de la particule, le champ résultant  $\vec{E}_{tot}$  est alors obtenu en superposant le champ incident  $\vec{E}_{inc}$  et le champ diffusé  $\vec{E}_{dif}$ , en tenant compte de leur différence de phase. Le champ à l'intérieur de la particule est noté  $\vec{E}_{inc}$ .

La résolution mathématique de la diffusion fait appel à l'écriture des conditions aux limites sur la surface de la particule,  $\vec{E}_{inc}$  et  $\vec{E}_{dif}$  obéissant aux équations de MAXWELL. Une représentation adaptée à la géométrie du problème est adoptée : les fonctions d'onde sont exprimées en termes d'harmoniques sphériques à l'aide des polynômes de LEGENDRE et des fonctions de BESSEL. FARDELLA [1996] présente un développement mathématique détaillé de ces formulations. Après résolution des conditions aux limites, les champs incident et diffus sont alors exprimés à partir de séries infinies de fonctions d'onde pondérées par les coefficients de MIE :  $a_n$  et  $b_n$  pour le champ diffus.

$$(II-46) \quad a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - \Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\Psi_n'(mx)} \quad (II-47) \quad b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - m\Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\Psi_n'(mx)}$$

avec  $x$  le paramètre de taille des particules,  $m$  le contraste optique,  $\Psi_n$  et  $\xi_n$  les fonctions de RICCATI-BESSEL,  $\Psi_n'$  et  $\xi_n'$  leurs dérivées respectives.

Pour calculer  $E_{dif}$ , les séries sont tronquées en considérant que les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  deviennent quasi-nuls pour  $n > N$ .  $N$  est un nombre entier dont la valeur est du même ordre de grandeur que le paramètre de taille  $x$  de la particule d'après VAN DE HULST [1981]. Le critère proposé par BOHREN et HUFFMAN [1983] et généralement admis est :

$$(II-48) \quad N = x + x^{1/3} + 2$$

Pour rendre compte de la physique de la diffusion, le champ diffusé est exprimé linéairement en fonction du champ incident à l'aide d'une matrice de diffusion noté  $S(\theta)$  qui permet de décrire la dépendance angulaire de l'amplitude diffusée. Pour une particule sphérique, cette matrice est diagonale et la relation générale entre le champ incident et le champ diffusé à une distance  $z$  du centre d'une particule de rayon  $r$  est donnée par :

$$(II-49) \quad \begin{vmatrix} E_{dif //} \\ E_{dif \perp} \end{vmatrix} = \frac{\exp(j(z-r))}{jkr} \begin{vmatrix} S_1(\theta) & 0 \\ 0 & S_2(\theta) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_{inc //} \\ E_{inc \perp} \end{vmatrix}$$

où les notations // et  $\perp$  décrivent les composantes longitudinales et transversales de  $E_{dif}$  et  $E_{inc}$  et  $S_1(\theta)$  et  $S_2(\theta)$  sont les fonctions d'amplitude du rayonnement. Ces fonctions ne dépendent que de l'angle de diffusion  $\theta$  défini par rapport à la direction de propagation de l'onde incidente.  $S_1(\theta)$  et  $S_2(\theta)$  sont exprimées à l'aide de fonctions angulaires  $\pi_n$  et  $\tau_n$  qui sont définies à partir des polynômes de LEGENDRE [BOHREN et HUFFMAN, 1983] :

$$(II-50) \quad S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\theta) + b_n \tau_n(\theta)]$$

$$(II-51) \quad S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n(\theta) + a_n \tau_n(\theta)]$$

Les fonctions d'amplitude permettent de définir la distribution angulaire du flux diffusé. La fraction d'énergie diffusée dans une direction donnée  $\theta$  est exprimée avec la fonction de phase de diffusion  $\Phi(\theta)$  définie par :

$$(II-52) \quad \Phi(\theta) = \frac{1}{2} \frac{|S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2}{\sum_1^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)}$$

Pour une estimation de la symétrie de diffusion, le facteur d'asymétrie  $g$  est introduit. Il est défini comme le cosinus moyen de l'angle du flux diffusé et s'exprime à partir de la fonction de phase de diffusion suivant :

$$(II-53) \quad g = \overline{\cos \theta} = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi(\theta) \cos \theta d\Omega$$

avec pour  $g > 0$  : la diffusion se produit préférentiellement dans le sens direct,

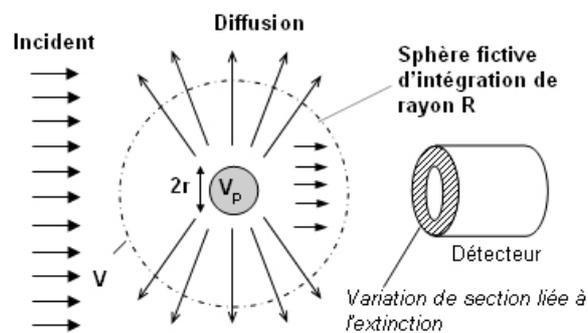
$g < 0$  : le rayonnement est majoritairement rétrodiffusé par la particule,

$g = 0$  : le rayonnement est diffusé de manière symétrique dans les sens direct et indirect et la diffusion est isotrope si  $\Phi(\theta) = 1$ .

Le calcul des coefficients de MIE  $a_n$  et  $b_n$  à partir du paramètre de taille et du contraste optique d'une particule permet ainsi d'accéder à l'expression du champ diffusé et à sa distribution angulaire. Toutefois, bien qu'il s'agisse d'un passage obligé dans la théorie de MIE, ce développement mathématique fait perdre de vue l'aspect phénoménologie de la diffusion. Une approche énergétique du problème permet de s'en rapprocher.

**b) Approche énergétique : notion d'efficacité et de section efficace**

Un traitement énergétique de la diffusion dans une matrice non absorbante revient à faire le bilan entre les flux d'énergie entrant et sortant d'une sphère fictive de volume  $V$  et de surface  $\Sigma$  centrée sur une particule de volume  $V_p$  et l'entourant entièrement (Figure II-6). Comme la matrice entourant la sphère est non absorbante, il n'y a pas d'atténuation dans le volume  $V-V_p$  et l'extinction du rayonnement incident est liée à sa diffusion et à son absorption par la particule (si  $\kappa_{part} \neq 0$ ).



**Figure II-6 : Bilan d'énergie autour d'une sphère fictive contenant une particule. Illustration de la notion de section efficace d'extinction.**

Les flux d'énergie incidente, diffusée, absorbée et éteinte peuvent être exprimés à l'aide du vecteur de POYNTING  $\vec{\Pi}_{tot}$  intégré sur la surface  $\Sigma$  de la sphère fictive. A l'extérieur de la particule, le champ total correspond à la superposition des champs diffusé  $\vec{E}_{dif}$  et incident  $\vec{E}_{inc}$ . L'énergie absorbée par le volume  $V$  est alors égale à :

$$(II-54) \quad W_{tot} = \int_V \nabla \vec{\Pi}_{tot} dV = \int_{\Sigma} \vec{\Pi}_{tot} \cdot \vec{n} dA$$

$$\text{avec } \vec{\Pi}_{tot} = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_{tot} \wedge \vec{H}_{tot}^*) = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{inc}^* + \vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{dif}^* + \vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{dif}^* + \vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{inc}^*)$$

La matrice étant sans perte, l'énergie absorbée par le volume compris entre la particule et la sphère fictive est nulle.  $W_{tot}$  correspond donc à l'énergie absorbée par la particule soit  $W_{abs}$ . La décomposition du vecteur de POYNTING permet de différencier le flux d'énergie diffusé  $W_{dif}$  (terme  $\vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{dif}^*$ ), le flux d'énergie perdu lié aux interférences entre les champs incident et diffusé  $W_{ext}$  (terme  $-(\vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{dif}^* + \vec{E}_{dif} \wedge \vec{H}_{inc}^*)$ ) et le flux d'énergie perdu après passage du champ incident dans la sphère en absence de particule  $W_{inc}$  (terme  $-\vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{inc}^*$ ). Le bilan d'énergie dans la sphère fictive peut alors s'écrire :

$$(II-55) \quad -W_{abs} = W_{dif} - W_{ext} - W_{inc} \text{ soit encore } W_{abs} + W_{dif} = W_{inc} + W_{ext}$$

Dans une matrice non absorbante, en l'absence de particule,  $W_{inc}$  est par définition nulle et nous vérifions que le flux d'énergie enlevé par la particule est égal à la somme des flux absorbé et diffusé :

$$(II-56) \quad W_{ext} = W_{abs} + W_{dif}$$

En ramenant ces expressions au flux d'énergie incident  $I$  reçu par unité de surface ( $W/m^2$ ), on définit alors les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion:

$$(II-57) \quad C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I}, \quad (II-58) \quad C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I}, \quad (II-59) \quad C_{dif} = \frac{W_{dif}}{I}$$

La section efficace d'extinction peut être interprétée comme la variation de la section de détection liée à la présence d'une particule entre la source lumineuse et le détecteur (Figure II-6). Pour travailler avec des quantités adimensionnelles, un facteur d'efficacité est généralement introduit en calculant le rapport entre la section efficace optique et la section géométrique de la particule :

$$(II-60) \quad Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi r^2}, \quad (II-61) \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi r^2}, \quad (II-62) \quad Q_{dif} = \frac{C_{dif}}{\pi r^2}$$

Ces facteurs d'efficacité sont calculables à partir des coefficients de Mie  $a_n$  et  $b_n$  suivant les relations :

$$(II-63) \quad Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^N (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \text{ avec Re : la partie réelle.}$$

$$(II-64) \quad Q_{dif} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^N (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

$$(II-65) \quad Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{dif}$$

**c) Cas particuliers de la théorie de MIE**

Les solutions de la théorie de MIE sont valables dans une matrice faiblement absorbante quels que soient le paramètre de taille et la nature de la particule sphérique. Des expressions simplifiées peuvent être utilisées lorsque la taille de la particule n'est plus du même ordre de grandeur que la longueur d'onde [VAN DE HULST, 1981] soit encore, d'après la relation (II-45), pour un paramètre de taille  $x$  très grand ou très petit par rapport à 1.

- $x \ll 1$  : Régime de RAYLEIGH

De faible taille par rapport à la longueur d'onde, la particule peut être considérée comme « baignant » dans un champ électrique incident homogène. La particule se comporte alors comme un dipôle induit qui rayonne dans toutes les directions. La diffusion de la lumière est quasi-isotrope ( $g = 0$ ), les expressions de  $Q_{dif}$  et  $Q_{abs}$  sont simplifiées et on obtient :

$$(II-66) \quad Q_{dif} \propto x^4 \quad \text{et} \quad (II-67) \quad Q_{abs} \propto x$$

- $x \gg 1$  : Optique géométrique

Avec un diamètre élevé, le rayon de courbure de la particule devient faible par rapport à  $\lambda$  et les lois de l'optique géométrique (FRESNEL, DESCARTES) peuvent être utilisées pour calculer les fractions réfléchie et réfractée du champ incident. Dans ce cadre, il est possible d'appliquer la méthode du tracé de rayon (§-II.4) pour calculer les propriétés optiques d'un matériau hétérogène. Pour des valeurs élevées de  $x$ , l'efficacité d'extinction  $Q_{ext}$  tend vers 2 comme si la particule éteignait deux fois plus de lumière qu'elle n'en recevait. C'est le paradoxe de l'extinction qui s'explique par la diffraction de la lumière suivant le principe de HUYGENS. Le rayonnement diffracté se propage dans la direction directe suivant un lobe de diffraction étroit et intense.

Remarquons, enfin, que l'augmentation du paramètre de taille s'accompagne, pour une particule, d'une diminution de la symétrie de diffusion avec une propagation privilégiée dans le sens direct.

### II.4.1.3. Extension de la théorie de MIE à une population de particules

#### a) *Frontière entre les régimes dépendant et indépendant de diffusion*

Pour étendre la théorie de MIE à une population de particules sphériques dans une matrice non absorbante, l'hypothèse de la diffusion indépendante est généralement formulée : les rayonnements diffusé et absorbé par une particule le sont indépendamment de ses voisines. Dans le cas contraire, la diffusion est dépendante et l'extension de la théorie de MIE à la population de particules devient délicate puisque chaque particule interagit avec ses voisines. La frontière entre les régimes dépendant et indépendant est définie à l'aide de deux critères :

- Un critère purement géométrique  $C/d$ , avec  $C$  la distance interparticule et  $d$  le diamètre de la particule. Ce rapport dépend de la fraction volumique  $f_v$  de particules.
- Un second  $C/\lambda$  qui compare la distance interparticule  $C$  à la longueur d'onde.

TIEN et DROLEN [1987] proposent une cartographie des régimes indépendant et dépendant en fonction de  $f_v$  et du paramètre de taille  $x$  (Figure II-7). Notons qu'il n'y a plus d'effet de dépendance quelle que soit la taille des particules lorsque  $f_v < 0,006$ .

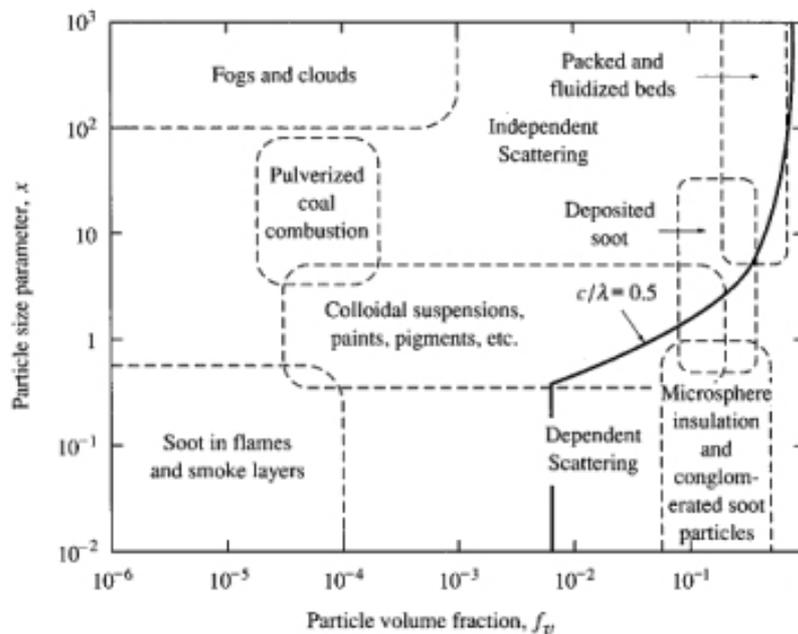


Figure II-7 : Cartographie des régimes indépendant et dépendant de diffusion en fonction de  $f_v$  et  $x$  [TIEN et DROLEN, 1987].

***b) Diffusion en régime dépendant***

D'un point de vue phénoménologique, la diffusion dépendante intègre deux effets :

- un effet en champ lointain avec des interférences qui affectent les caractéristiques diffusantes du matériau [BAILLIS et SACADURA, 2000] et qui dépendent du critère optique  $C/\lambda$ .
- un effet en champ proche où le rayonnement est multidiffusé : une onde diffusée par une particule devient une onde incidente pour une autre particule. Ces effets de diffusion multiple dépendent de la fraction volumique  $f_v$  et du caractère absorbant de la matrice. VAN DE HULST [1981] propose un critère pour déterminer si la diffusion est simple ou multiple en fonction de l'épaisseur optique d'un échantillon  $\tau = (k+s)Z$  avec  $Z$  l'épaisseur de l'échantillon. La diffusion devient multiple pour  $\tau > 0,3$ , elle est double pour  $0,1 < \tau < 0,3$  et simple pour une valeur inférieure.

Dans une revue bibliographique, KAVIANY [1995] montre avec une méthode de MONTE CARLO que les effets de dépendance s'accompagnent d'une diminution de la transmittance  $T$  pour des lits de poudre par rapport aux prédictions de la théorie de MIE en régime indépendant. Il vérifie de plus que le régime dépendant conduit à une augmentation de l'absorption des particules et à une diminution de la diffusion du rayonnement. Ainsi, les effets de dépendance se traduisent par une augmentation nette de l'extinction pour des particules absorbantes et par une diminution pour des particules non absorbantes, la contribution diffuse étant plus faible. Les travaux de HESPEL [1999] confirment la diminution effective de la diffusion avec les effets de dépendance, cette atténuation est plus marquée dans le sens direct à cause des interférences entre les champs diffusés.

La prise en compte du caractère dépendant de la diffusion est donc importante pour l'étude des propriétés radiatives des milieux hétérogènes. Elle s'avère toutefois délicate par la complexité des approches à mettre en œuvre et nécessite une bonne connaissance de la distribution spatiale des inclusions. SIMON [1994] et HESPEL [1999] présentent des méthodes pour calculer les effets de dépendance. BAILLIS ET SACADURA [2000] proposent par ailleurs une revue bibliographique des travaux récents sur les effets de dépendance et concluent sur la nécessité d'en améliorer le traitement théorique.

**c) Diffusion en régime indépendant**

Avec l'hypothèse d'une diffusion indépendante, la théorie de MIE peut être facilement étendue à une population de particules dispersées dans une matrice non absorbante. Soient des populations de particules notées  $i$  caractérisées chacune par un paramètre de taille  $x_i$  et un nombre de particules par unité de volume  $N_i$ . Les propriétés radiatives d'un tel milieu sont alors égales à la somme des contributions de chaque population  $i$  à l'absorption et à la diffusion du rayonnement. On en déduit les expressions des coefficients macroscopiques de diffusion  $s$ , d'absorption  $k$  et d'extinction  $\beta$ .

$$(II-68) \quad s = \sum_i C_{dif,i} N_i, \quad (II-69) \quad k = \sum_i C_{abs,i} N_i \quad \text{et} \quad (II-70) \quad \beta = k + s = \sum_i C_{ext,i} N_i$$

avec  $C_{u,i}$  ( $u = \text{abs, dif, ext}$ ) : les sections efficaces d'une particule de chaque population  $i$ .

Pour une dispersion de particules de taille unique, la somme est réalisée sur une seule population de particules, la section efficace de chacune étant identique. Notons, par ailleurs, que la fonction de phase de diffusion  $\Phi_i(\theta)$  d'un ensemble de particules de taille unique est égale à celle  $\Phi(\theta)$  d'une seule particule [BAILLIS et SACADURA, 2000].

Dans le cas d'une distribution granulométrique de particules, les coefficients macroscopiques peuvent être calculés à partir de la fonction de distribution volumique en taille  $N(r)$ . Soit, par exemple pour le coefficient d'extinction  $\beta$  :

$$(II-71) \quad \beta = \int_0^{\infty} C_{ext}(r)N(r)dr$$

avec  $N(r)$  le nombre de particules par unité de volume dont le rayon est compris entre  $r$  et  $r+dr$ .

Pour une distribution gaussienne d'écart-type  $\sigma$ , BOHREN et HUFFMAN [1983] montrent que la distribution granulométrique a un effet de lissage des structures d'interférence mais influent également sur les coefficients de diffusion et de d'absorption. En modélisant avec la théorie de MIE la courbe d'extinction de céramiques de ZnS, CHEN et al [1993] montrent qu'une bonne adéquation entre les courbes théorique et expérimentale ne peut être obtenue qu'en considérant une distribution en taille de pores (bimodale pour le cas étudié). VAN DE HULST [1981] et SIMMONS [1976] proposent enfin de traiter les effets de dispersion en taille des particules en définissant un rayon effectif équivalent  $r_{eff}$ , soit pour un matériau poreux :

$$(II-72) \quad r_{eff} = \frac{3}{4} \times \frac{\text{volume total des pores}}{\text{section géométrique totale des pores}}$$

## II.4.2. Diffusion de la lumière en milieu absorbant

Le cadre de la théorie de MIE postule le caractère non absorbant de la matrice entourant les particules. Pour des milieux hétérogènes poreux, cette condition n'est plus valable car la matrice même faiblement absorbante ( $\kappa_{mat} \neq 0$ ), comme dans le cas des diélectriques dans le proche infrarouge (§II.2.3), l'est plus que les pores dont les propriétés optiques intrinsèques sont celles de l'air :  $n_{part} = 1$  et  $\kappa_{part} = 0$ .

La théorie de MIE doit donc être généralisée au cas de la matrice absorbante mais le bilan énergétique effectué sur la surface d'une sphère fictive entourant la particule (Figure II-6) n'est pas aussi immédiat que dans le cas d'une matrice non absorbante. La relation (II-55) est toujours vérifiée mais elle ne peut pas être simplifiée pour obtenir la relation (II-56) car  $W_{inc} \neq 0$ . L'écart entre les flux entrant et sortant de la sphère en absence de la particule n'est pas nul car il y a atténuation du rayonnement par absorption de la matrice. Le caractère absorbant de cette matrice soulève ainsi deux problèmes majeurs :

- (i) Les flux nets  $W_{abs}$ ,  $W_{dif}$ ,  $W_{ext}$  dépendent du rayon de la sphère fictive  $R$ , le rayonnement étant atténué dans le volume  $V-V_p$  par la matrice suivant une loi exponentielle :

$$(II-73) \quad \exp(-\beta(R-r))$$

avec  $\beta = 4\pi\kappa_{mat}/\lambda$  où  $\lambda = \lambda_o/m_{mat}$  : le coefficient d'absorption de la matrice (on suppose ici la matrice absorbante mais non diffusante) ;  $R$  et  $r$  : les rayons respectifs de la sphère fictive et de la particule.

- (ii) Il devient impossible de différencier les effets de diffusion dus à l'interaction du champ incident avec la particule, de l'atténuation du champ diffusé liée à la propagation du rayonnement dans la matrice.

Le calcul des sections efficaces suivant les formules (II-57) (II-58) (II-59) n'est plus réalisable car, pour être valable, ce calcul suppose une intensité incidente constante alors qu'elle est atténuée : la particule voit un gradient d'éclairement lié à l'absorption.

MUNDY et al [1974] furent les premiers à se pencher sur une correction des formules des sections efficaces pour étendre leur validité au cas de la matrice absorbante. Ils proposent de multiplier ces expressions par le terme exponentiel (II-73), mais ils ignorent le terme  $W_{inc}$  dans le bilan énergétique. CHYLEK [1977] ajoute  $W_{inc}$  à l'équation d'extinction mais les expressions obtenues dépendent alors du rayon de la sphère fictive. Un développement plus poussé est proposé par QUINTEN et al [1996] mais ne permet toujours pas de lever cette

dépendance. BOHREN et GILRA [1979] préfèrent étendre l'application du théorème optique à une matrice absorbante. Le théorème optique consiste à placer un détecteur à une grande distance de la particule pour recevoir les flux d'énergie sous un faible angle solide. Avec cette approche, une expression de  $C_{ext}$  proche de celle relevée dans une matrice non absorbante est obtenue :

- matrice absorbante [BOHREN et GILRA, 1979] : 
$$C_{ext} = -2\pi \operatorname{Re} \left( \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \frac{a_n + b_n}{k_{mat}^2} \right) \quad (\text{II-74})$$

- matrice non absorbante [VAN DE HULST, 1981] :

$$C_{ext} = -\frac{2\pi}{k_{mat}^2} \operatorname{Re} \left( \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (a_n + b_n) \right) \quad (\text{II-75})$$

avec  $k_{mat} = 2\pi m_{mat} / \lambda_0$  qui devient une quantité complexe dans le cas d'une matrice absorbante ( $m_{mat} = n_{mat} - j\kappa_{mat}$ ).

La nouvelle définition de  $C_{ext}$  donne des valeurs négatives si la particule est moins absorbante que la matrice, sa présence s'accompagnant d'une diminution de l'extinction.

Pour s'affranchir de l'absorption du rayonnement par la matrice dans le volume  $V-V_p$ , FARDELLA [1996] propose de travailler à la surface de la particule soit encore avec une sphère fictive de même rayon ( $R = r$ ). Il redéfinit les flux d'énergie  $W_{inc}$ ,  $W_{abs}$ ,  $W_{dif}$  et  $W_{ext}$  mais contrairement aux travaux antérieurs, il remet en cause la notion de section efficace, cette dernière englobant à la fois les effets du milieu et de la particule. FARDELLA [1996] préfère alors définir des rapports de flux d'énergie :

$$(\text{II-76}) \quad q_{ext} = \frac{W_{ext}}{W_{inc}}, \quad q_{dif} = \frac{W_{dif}}{W_{inc}}, \quad q_{abs} = \frac{W_{abs}}{W_{inc}}$$

La loi de conservation de l'énergie (formule (II-55)) devient alors :

$$(\text{II-77}) \quad q_{ext} + 1 = q_{dif} + q_{abs}$$

En considérant une lame d'épaisseur  $d$  du milieu hétérogène absorbant, FARDELLA montre que l'atténuation du rayonnement incident s'écrit :

$$(\text{II-78}) \quad I = I_o \exp(-\alpha d) \text{ avec } \alpha = \beta(1 + f_v q_{ext})$$

avec  $\beta = 4\pi\kappa_{mat} / \lambda$  : le coefficient d'absorption de la matrice ( $\lambda = \lambda_o / n_{mat}$ ) et  $f_v$  : la fraction volumique en particules.

LEBELEV et al [1999], dans une approche similaire, confirment ce résultat et montrent que les approches de FARDELLA [1996] et de BOHREN et GILRA [1979] s'intéressent à la même quantité : la différence d'énergie reçue par un détecteur, avec et sans particule. La seule

différence réside dans le positionnement du détecteur : la formule de FARDELLA [1996] est valable en surface des particules (champ proche) alors que la formule de BOHREN et GILRA [1979] n'est utilisable qu'en champ lointain ce qui pose problème dans une matrice absorbante.

SUDIARTA et CHYLEK [2001], FU et SUN [2001] utilisent les travaux de LEBELEV et al [1999] pour en déduire des expressions des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction. Ils montrent que, lorsque le paramètre de taille est grand, l'efficacité d'extinction  $Q_{\text{ext}}$  tend vers 1 en milieu absorbant contre une valeur de 2 (§II.4.1.2.c) en absence d'absorption de la matrice, ceci pouvant s'expliquer par une forte atténuation des rayons frappant le pourtour de la particule, rayons à l'origine du phénomène de diffraction. De manière paradoxale, l'efficacité d'absorption  $Q_{\text{abs}}$  ne varie que faiblement avec l'absorption du milieu alors que la diffusion ( $Q_{\text{dif}}$ ) tend vers 0 pour des particules absorbantes à fort paramètre de taille. FU et SUN [2001] démontrent, par ailleurs, que les effets de l'absorption du milieu sur la distribution du rayonnement diffusé sont limités pour des paramètres de taille inférieurs à 25. Dans ce cas, la fonction de phase de diffusion  $\Phi(\theta)$  peut donc être légitimement calculée à partir de la formule établie en milieu non absorbant (relation (II-52)).

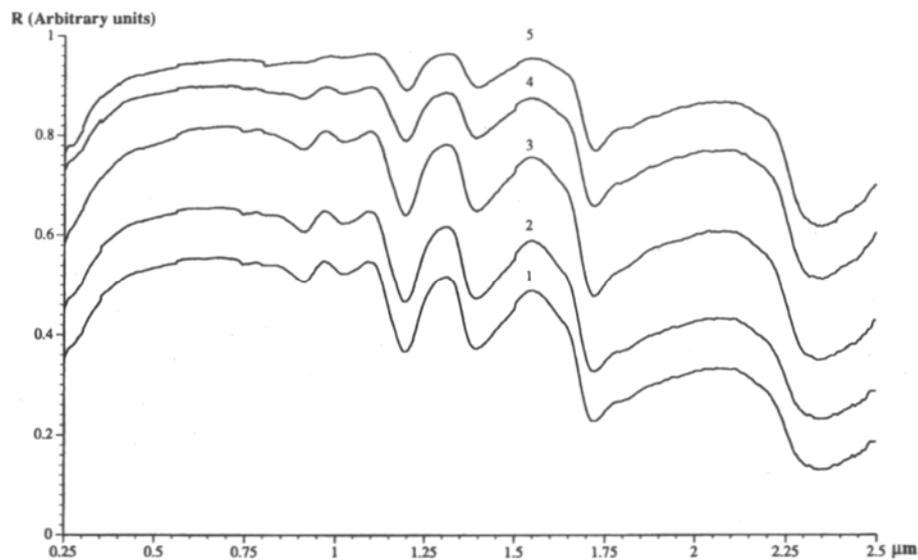
En faisant un état des lieux du traitement de la théorie de MIE en milieu absorbant, VIDEEN et SUN [2003] soulignent qu'aucune des approches en champ proche (FARDELLA, SUDIARTA et CHYLEK, FU et SUN, LEBELEV et al) ne rend compte du rôle actif joué par l'absorption du milieu sur le processus de diffusion. Seule l'approche de BOHREN et GILRA [1979] avec l'application du théorème optique y parvient mais sans pouvoir toutefois discriminer les contributions de l'absorption de la matrice et de la diffusion des particules dans le terme d'extinction du rayonnement. Notons enfin que pour une matrice faiblement absorbante, les quantités définies en champ proche ou en champ lointain sont équivalentes.

### **II.4.3. Influence des caractéristiques microstructurales sur les propriétés optiques des matériaux hétérogènes**

#### **II.4.3.1. Etude d'un milieu particulaire : influence de la taille des grains**

De nombreuses études ont été réalisées sur des milieux particuliers plus ou moins dilués où chaque particule est traitée séparément [VINCENT et al, 1968][PAPINI, 1993][MOERSCH et al,

1995] [MUSTARD et al, 1997]. Les particules jouent alors le rôle de centres de diffusion et le milieu environnant, le plus souvent de l'air, constitue la matrice homogène. Ces études concluent sur l'influence marquée de la taille des particules sur les propriétés optiques des milieux particuliers. PAPINI [1993], pour ne citer que lui, montre que la réflectance d'un lit de poudres de polypropylène augmente lorsque la taille des particules diminue (Figure II-8) dans la gamme spectrale où la diffusion volumique est prépondérante (absorption faible).



**Figure II-8 : Influence de la taille des grains sur la réflectance hémisphérique du polypropylène. Les courbes 1-5 correspondent à des tailles décroissantes de grains 1000, 710, 200, 50 et 25 μm et sont décalées par un facteur de 0,1 ua en ordonnée pour des raisons de clarté [PAPINI, 1993].**

Ayant pour unité l'inverse d'une longueur, le coefficient de diffusion peut alors être interprété comme la fraction d'énergie diffusée par toutes les particules par unité de longueur, le long d'une direction du rayon incident. On comprend dès lors que la diminution de la taille des particules s'accompagne d'une augmentation du nombre d'interfaces rencontrées sur lesquelles une fraction du rayonnement est réfléchi. En première approximation, CABANNES [1966] estime ainsi que le nombre de réflexions est inversement proportionnel à la taille des particules. Plus ce nombre de réflexions est élevé, plus la fraction transmise du rayonnement est faible. BUDWORTH [1970] relève qu'un échantillon polycristallin dense d'alumine perd son caractère transparent pour une taille de grain inférieure à 20 nm.

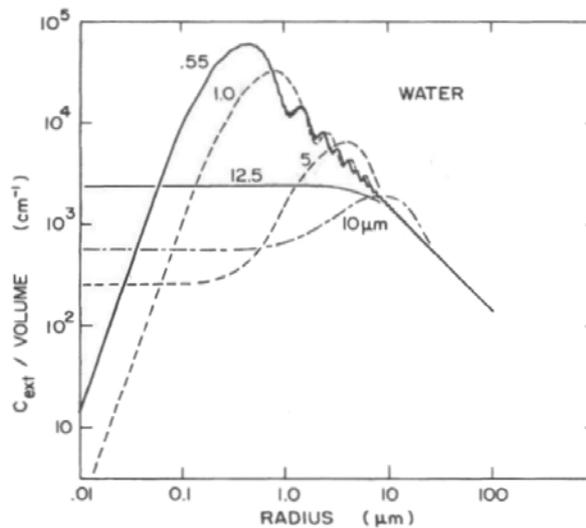
MUSTARD et al [1997] montrent qu'il existe une taille des inclusions critique  $d_c$  en dessous de laquelle la réflectance commence à diminuer avec leur diamètre. Cette taille critique correspond au début du régime de RAYLEIGH (§II.4.1.2.c) qui s'accompagne d'une variation rapide de la diffusion (en  $x^4$ ) et d'une atténuation plus lente de l'absorption (en  $x$ ). D'après VAN DE HULST [1981], LEE et KINGERY [1960], pour des particules faiblement absorbantes

avec un contraste optique inférieur à 1 ( $|m - 1| < 1$ ),  $Q_{\text{ext}}$  prend une valeur maximale ( $Q_{\text{ext}} = 2$ ) en fonction de  $\rho = 2x|m - 1|$  lorsque  $\rho = 4$  ( $x$  : paramètre de taille ;  $m$  : contraste optique  $m = m_{\text{part}}/m_{\text{mat}}$ ). MUSTARD et al [1997] proposent de définir  $d_c$  pour cette valeur maximale d'extinction :

$$(II-79) \quad d_c = \frac{2\lambda}{\pi|m - 1|}$$

BOHREN et HUFFMAN [1983] illustrent cette notion de diamètre critique en traçant l'évolution du coefficient d'extinction  $\beta$  avec le rayon de gouttelettes d'eau (Figure II-9). Deux comportements sont observés au niveau de l'extinction du rayonnement :

- $d > d_c$  : l'extinction est inversement proportionnelle au rayon des particules. Lorsque la taille des particules diminue, la réflectance augmente et la transmittance diminue comme l'ont observé respectivement CABANNES [1966] et BUDWORTH [1970].
- $d < d_c$  : compte tenu de la forte diminution du coefficient de diffusion, l'extinction diminue avec la taille des particules. Il y a alors diminution de la réflectance et augmentation de la transmittance en dessous du diamètre critique.



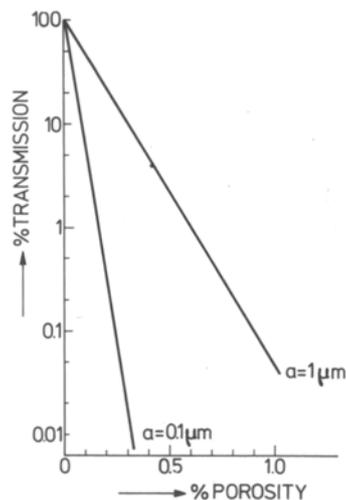
**Figure II-9 : Evolution du coefficient d'extinction  $C_{\text{ext}}$  en fonction de la taille de gouttelettes d'eau à différentes longueurs d'onde. Le diamètre critique  $d_c$  correspond au maximum d'extinction ([BOHREN ET HUFFMAN, 1983], p.309).**

Notons, enfin, que cette notion de diamètre critique n'est plus valable lorsque la contribution de l'absorption à l'extinction devient importante. Dans ce cas, l'extinction ne varie plus avec le rayon pour des particules de petite taille (courbe à  $\lambda = 12,5 \mu\text{m}$  sur la Figure II-9).

### II.4.3.2. Etude d'un milieu poreux : influence de la porosité

Une description d'un échantillon poreux à partir d'un milieu particulaire dilué n'est pas satisfaisante : la matrice solide formant un continuum de matière dans le cas d'un échantillon poreux alors que les particules sont considérées séparément dans un milieu particulaire. L'effet de la porosité peut être cependant pris en compte en terme de défaut de compaction. FAURE [2004] montre ainsi qu'indépendamment de la taille des particules, une augmentation de la réflectance se produit pour des milieux particuliers faiblement compactés.

Pour étudier un milieu poreux, il convient d'adopter une description qui donne un rôle central aux pores dans les mécanismes de diffusion. PEELLEN [1970] montre en effet que pour des échantillons polycristallins d'alumine, la fraction transmise est essentiellement liée à la taille des pores et au taux de porosité (Figure II-10) dans sa zone de transparence.



**Figure II-10 : Evolution de la transmittance spéculaire ( $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ ) d'un échantillon poreux d'alumine en fonction du taux de porosité pour différentes tailles de pores [PEELLEN, 1970].**

La transmittance spéculaire  $T_s$  décroît exponentiellement avec l'épaisseur d'échantillon  $d$  suivant une loi de type BEER-LAMBERT où, en négligeant l'absorption, le coefficient d'atténuation peut être relié à la section efficace de diffusion  $C_{dif}$  :

$$(II-80) \quad T_s = \exp(-sd)$$

où  $s$  est le coefficient de diffusion calculé pour une population monodisperse de pores, soit encore d'après la relation (II-68) :  $s = N.C_{dif}$  avec  $N$  la fraction volumique de pores.

PEELLEN [1970] relève, par ailleurs, que la présence de petits pores s'accompagne d'une augmentation de la réflectance au détriment de la transmittance. Ce résultat peut être attribué à une augmentation relative de la fraction rétrodiffusée du rayonnement pour les faibles tailles

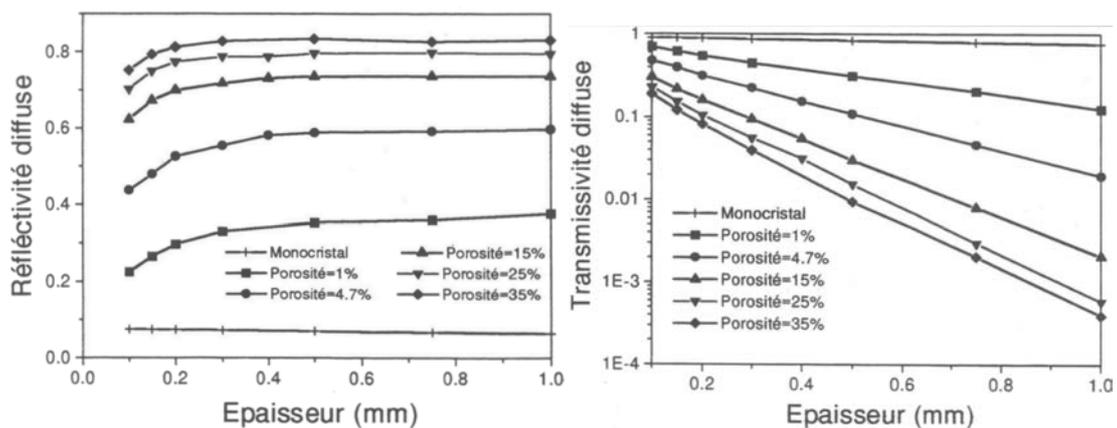
de pores comme le prévoit le régime de RAYLEIGH (§II.4.1.2.c) avec une plus grande symétrie de diffusion. Les effets, liés à la taille des grains sur la propagation du rayonnement, sont en comparaison négligeables [GRIMM et al, 1971]. Ils ne deviennent significatifs qu'en présence d'impuretés ou d'une seconde phase dans les joints de grains [BUDWORTH, 1970].

Les pores étant ainsi les principaux centres de diffusion de la lumière dans les milieux poreux, MANARA et al [1999] montrent qu'il est possible de remonter à la distribution en taille des pores à partir de mesures en réflectance et en transmittance. Cette détermination passe par l'utilisation d'une méthode d'inversion à 3 flux des spectres expérimentaux, le meilleur paramétrage étant obtenu en introduisant une distribution gaussienne en taille de pores. Des résultats similaires ont été obtenus par CHEN et al [1993] sur des échantillons denses de ZnS à l'aide d'une distribution bimodale de pores. A travers ces travaux, il apparaît que les caractérisations optiques peuvent être utilisées comme une méthode non intrusive pour déterminer les distributions en taille des pores. Toutefois, comme le soulignent leurs auteurs, ces méthodes sont adaptées pour des matériaux à faible porosité ( $P < 5\%$ ) afin de s'affranchir des effets de dépendance (§II.4.1.3.b). De plus, ce n'est qu'une approche partielle négligeant la forme des pores, leur distribution spatiale et le rôle absorbant (même faible) de la matrice.

PILON et VISKANTA [2003] proposent une formulation générale des caractéristiques radiatives d'un verre de silice semi-transparent contenant des bulles d'air de taille supérieure à la longueur d'onde. Ils montrent que la présence de bulles s'accompagne d'une diminution du coefficient d'absorption (déjà faible) dans la zone de semi-transparence de la matrice ( $0,5 < \lambda < 4,5 \mu\text{m}$ ) et d'une augmentation de la diffusion d'autant plus importante que la taille moyenne des bulles diminue (1-0,5 mm). Les bulles jouent donc le rôle de centres de diffusion et l'augmentation de leur fraction volumique s'accompagne d'un accroissement de la diffusion au détriment de l'absorption. Néanmoins, ces effets s'estompent lorsque le matériau devient absorbant, l'absorption de la matrice gouvernant alors les propriétés radiatives du milieu. Pour BAILLIS et al [2004], l'augmentation de la diffusion pour des bulles de petite taille s'explique par une augmentation de la surface des interfaces {bulle-matrice}, la diffusion obéissant aux lois de l'optique géométrique pour les tailles de bulles examinées.

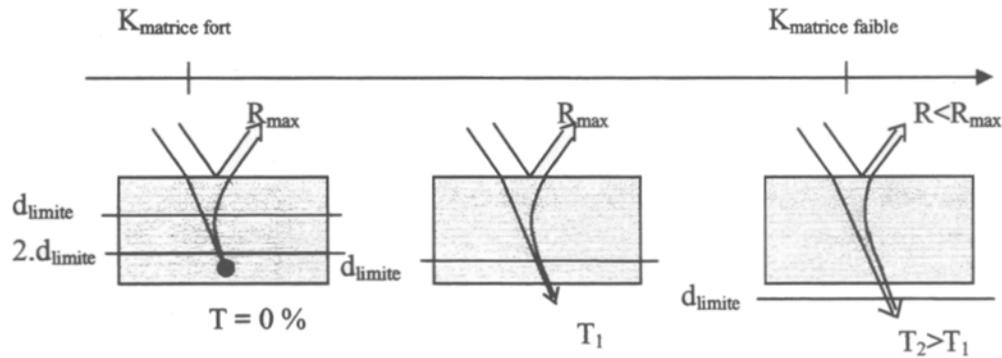
Pour obtenir une vision plus microstructurale du matériau, ROZENBAUM [1999] simule les propriétés optiques de céramiques poreuses à l'aide d'une méthode de tracé de rayons (§II.3.3) après reconstruction 3D de leur microstructure. Il montre notamment les influences combinées des indices optiques de la matrice ( $n_{\text{mat}}$ ,  $\kappa_{\text{mat}}$ ) et du taux de porosité sur la propagation du rayonnement. Ainsi, l'augmentation graduelle de  $n_{\text{mat}}$ , couramment observée

pour les céramiques dans leur zone de semi-transparence lorsque la longueur d'onde diminue, s'accompagne, à  $\kappa_{\text{mat}}$  constant, d'une augmentation de la contribution diffuse en réflexion au détriment du signal en transmission. L'augmentation de l'indice d'extinction  $\kappa_{\text{mat}}$  limite la distance parcourue par le rayonnement et se traduit alors par une diminution de la réflectance et de la transmittance des dépôts. En pratique, dans la zone de transparence,  $\kappa_{\text{mat}}$  est faible et  $n_{\text{mat}}$  est constant pour les céramiques. La contribution volumique est par conséquent prépondérante et ROZENBAUM vérifie par simulation que la réflectance diffuse  $R_d$  des céramiques augmente avec le taux de porosité et tend vers une valeur asymptotique quand l'échantillon devient optiquement épais (Figure II-11). A l'inverse, la transmittance diffuse  $T_d$  diminue, avec la porosité, de manière exponentielle en fonction de l'épaisseur (Figure II-11). Par analogie à la loi de BEER-LAMBERT (II-9), un coefficient d'extinction effectif  $\beta_{\text{eff}}$  peut être introduit, les expressions du modèle à 2 flux montrent que  $\beta_{\text{eff}} = \sqrt{k(k + 2s)}$ .



**Figure II-11 : Simulation de l'influence de la porosité sur la réflectance et la transmittance diffuses en fonction de l'épaisseur de l'échantillon ( $n_{\text{mat}} = 1,5$ ,  $k_{\text{mat}} = 2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 1300 \text{ K}$ ) [ROZENBAUM, 1999].**

Pour interpréter la valeur seuil de réflectance (Figure II-11), ROZENBAUM [1999] propose d'introduire la notion d'épaisseur limite  $d_{\text{limite}}$  qui est une extension pour les milieux poreux, de la notion de profondeur de pénétration ( $1/k$ ) utilisée pour les milieux homogènes (§II.2.2).  $d_{\text{limite}}$  est définie de telle sorte que la transmittance  $T_d$  soit égale à 10% à une profondeur  $d_{\text{limite}}$  et à 1% pour  $2.d_{\text{limite}}$  avec une réflectance  $R_d$  maximale pour cette épaisseur.  $d_{\text{limite}}$  dépend donc, d'après sa définition, du coefficient d'absorption du matériau  $k_{\text{mat}}$ , de l'indice de réfraction  $n_{\text{mat}}$  et de la porosité : plus le dépôt est poreux et plus  $d_{\text{limite}}$  est faible (Figure II-11). A une épaisseur et une microstructure de matériau données,  $R_d$  et  $T_d$  prennent des valeurs différentes suivant les positions relatives de  $d_{\text{limite}}$  et  $2.d_{\text{limite}}$  dans la matrice (Figure II-12).

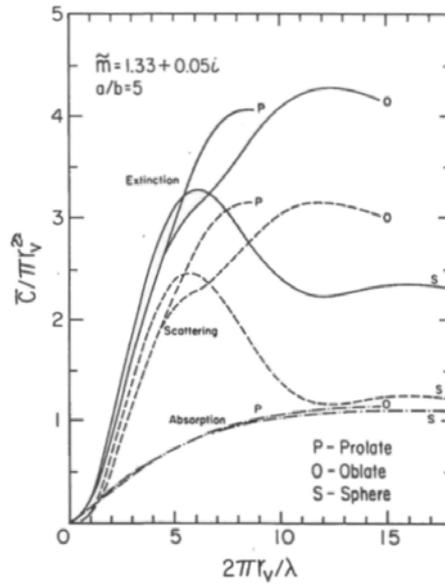


**Figure II-12 : Evolution de la réflectance et de la transmittance d'un matériau poreux pour une microstructure et une épaisseur données en fonction du coefficient d'absorption de la matrice  $k$  [ROZENBAUM, 1999].**

### II.4.3.3. Influence de la forme des hétérogénéités

La prise en compte des effets de forme sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec une hétérogénéité n'est pas aisée car il convient de trouver des fonctions d'onde adaptées à la symétrie du problème [FARDELLA, 1996] tout en prenant en compte l'orientation de ces hétérogénéités par rapport à l'onde incidente [ASANO et YAMAMOTO, 1975]. Une des difficultés supplémentaires réside dans le choix d'une longueur caractéristique pour réaliser les calculs. Des extensions de la théorie de MIE pour des sphéroïdes allongées (prolates) ou aplaties (oblates) [ASANO et YAMAMOTO, 1975] voire des cylindres [VAN DE HULST, 1981] existent mais elles restent peu utilisées car leurs développements mathématiques sont complexes et longs.

ASANO et SATO [1980] ont déterminé les sections efficaces de particules prolates (grand axe orienté parallèlement suivant le rayonnement incident) et oblates (grand axe orienté perpendiculairement au rayonnement incident) pour un paramètre de taille défini à partir du rayon d'une sphère de volume équivalent (Figure II-13).



**Figure II-13 : Evolution des sections efficaces  $C_{\text{ext}}$ ,  $C_{\text{dif}}$ ,  $C_{\text{abs}}$  normalisées par la section  $(\pi r_v^2)$  d'une particule sphérique de volume équivalent (terme  $\tilde{C}/\pi r_v^2$ ) pour des particules oblates, prolates et sphériques [ASANO et SATO, 1980] en fonction du paramètre de taille (terme  $2\pi r_v/\lambda$ ). La quantité tracée recouvre la notion d'efficacité.**

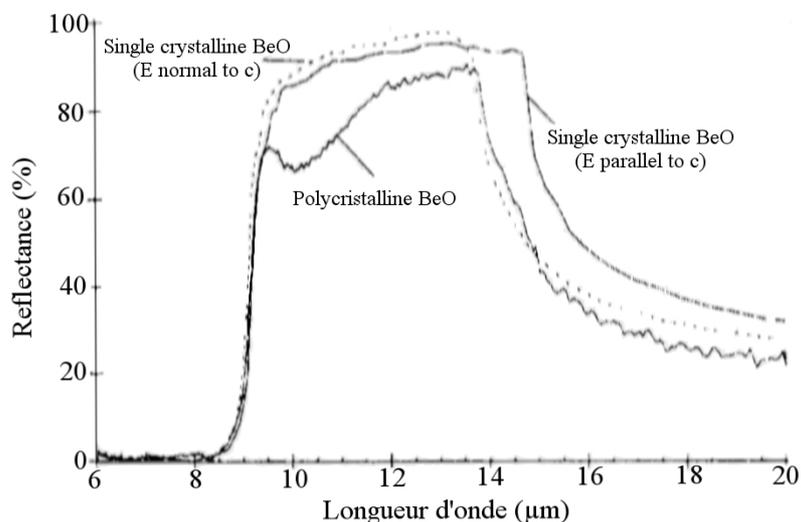
D'après la Figure II-13, la diffusion semble être sous-estimée quand on se place dans le cadre de la théorie de Mie (particules sphériques) pour calculer les propriétés radiatives d'une population de particules allongées ou aplaties présentant des paramètres de taille élevés. A l'inverse, elle apparaît légèrement surestimée dans le cas contraire jusqu'à un paramètre de taille limite dont la valeur dépend du cas étudié (forme des particules, contraste optique). Quel que soit le paramètre de taille, l'influence de la forme des particules est négligeable sur la section efficace d'absorption  $C_{\text{abs}}$ . En s'éloignant de la sphéricité, ASANO et SATO [1980] montrent également que la diffusion est dirigée plus fortement dans le sens direct pour des particules oblates ou prolates qu'en présence de particules sphériques.

#### II.4.3.4. Influence de la rugosité

En comparant des spectres de réflectance d'échantillons polis à ceux d'échantillons non polis de silice à bulles, ROZENBAUM [1999] montre que dans la zone phonons, la rugosité s'accompagne d'une diminution de la réflectance alors qu'aucune influence n'est relevée dans la zone de semi-transparence du matériau. De façon similaire, GANNON et al [1964], CABANNES [1966] soulignent que la rugosité n'a pas d'effet sur les propriétés optiques d'échantillons d'alumine dans la zone de transparence ( $\lambda < 7 \mu\text{m}$ ). La rugosité d'un matériau

hétérogène influe donc sur ses propriétés optiques lorsque le caractère absorbant de la matrice devient important. Les rayons n'interagissent alors que sur les premières couches du matériau et sont diffusés par les aspérités de surface. Cette diffusion surfacique s'accompagne d'une atténuation de la réflectance. Ceci peut s'expliquer par une absorption supplémentaire consécutive au « piégeage » du rayonnement : les rayons subissent des réflexions multiples dans les creux de rugosité avec une fraction absorbée à chaque réflexion.

ANDERSSON et al [1994] proposent de traiter la rugosité de surface comme une surface granulaire où chaque particule oscille sous l'effet du champ avec une réponse qui dépend de la taille et de la forme des particules. Ainsi, une compréhension des effets de la rugosité sur les propriétés optiques passe par une analyse topographique détaillée de la surface du matériau, la connaissance de la rugosité ne suffisant pas à sa caractérisation. Sur des échantillons de BeO, ANDERSSON et al [1994] montrent que la structure de la bande du rayonnement rétro-réfringé (§II.2.3), bande de réflexion élevée entre  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$ , est modifiée suivant la morphologie des grains en surface (Figure II-14). Pour des particules sphériques, une bande d'absorption apparaît près de la fréquence LO alors que des particules de forme oblate absorbent le rayonnement près de la fréquence TO. Des résultats identiques ont été obtenus par LUXON et al [1969] qui montrent par ailleurs que l'augmentation de la taille des particules conduit à une diminution de l'intensité des bandes d'absorption.



**Figure II-14 : Influence de l'état de surface d'un échantillon de BeO sur la bande du rayonnement rétro-réfringé. La formation d'une bande d'absorption vers  $\omega_{LO}$  est liée à la présence de grains sphériques en surface [ANDERSSON et al, 1994].**

## II.5. Conclusions du Chapitre II

Ce chapitre nous a permis d'identifier les étapes indispensables pour étudier les propriétés optiques d'un matériau hétérogène. Un tel milieu pouvant être décrit comme une matrice homogène dans laquelle sont dispersées des hétérogénéités, il faut d'abord connaître les propriétés intrinsèques de la matrice c'est-à-dire ses indices optiques  $n$  et  $\kappa$ . Les mécanismes de diffusion de la lumière vont en effet dépendre des caractéristiques des hétérogénéités mais aussi du contraste optique avec la matrice et de son caractère absorbant. Ce dernier point est essentiel car l'absorption a un rôle limitant sur la diffusion : les effets de la microstructure ne sont ainsi sensibles que dans la zone de semi-transparence où la diffusion volumique est prépondérante. A l'inverse, lorsque le matériau devient absorbant, seule la rugosité de surface influe sur les propriétés optiques. Dans une seconde étape, il convient donc de déterminer si c'est le régime diffusant ou absorbant qui gouverne les propriétés optiques du matériau. Les modèles à 2 et 4 flux permettent par inversion des spectres expérimentaux de déterminer les coefficients de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$ . Toutefois, de tels modèles requièrent une homogénéisation optique du milieu et les valeurs de  $k$  et  $s$  ne peuvent donc pas être directement reliées aux caractéristiques des hétérogénéités. Pour cette raison, cette approche, dite macroscopique, doit être complétée, dans une troisième étape, par une approche microscopique pour prendre en compte l'influence de la microstructure. Cette approche est basée sur l'application de la théorie de MIE. En plus de son développement mathématique lourd et de ses hypothèses restrictives (pores sphériques, diffusion indépendante), nous nous heurtons ici à un problème théorique : l'extension de la théorie de MIE à un milieu où les hétérogénéités sont moins absorbantes que la matrice. Différentes formulations ont été présentées, nous testerons les plus pertinentes en discutant les résultats obtenus dans le chapitre V.

Enfin, un examen bibliographique de l'influence des caractéristiques microstructurales nous permet de conclure sur le rôle central joué par la porosité et ses caractéristiques dans les mécanismes de diffusion de la lumière au sein des matériaux poreux. Il convient alors de prendre en compte la porosité dans toute sa diversité (forme, taille, distribution) ce qui, pour des matériaux tels que les dépôts plasma, est chose difficile. L'utilisation de modèles phénoménologiques simples apparaît en ce sens préférable afin d'identifier les éléments microstructuraux qui influent le plus significativement sur les propriétés optiques.

## **CHAPITRE III. STRATEGIE EXPERIMENTALE**



## **III.1. Introduction**

Dans le chapitre précédent, l'examen des propriétés optiques des milieux hétérogènes nous a permis de mettre en avant le rôle central joué par les hétérogénéités en général et en particulier par les pores dans le processus de diffusion de la lumière au sein d'échantillons poreux. Une étude des propriétés optiques des dépôts plasma passe donc par la réalisation d'échantillons avec des caractéristiques microstructurales différentes (taux de porosité, taille, forme et distribution spatiale des pores...).

Dans le chapitre I, ont été identifiés les processus de formation de la porosité qui dépendent fortement de l'état thermocinétique des particules à l'impact lorsque les propriétés du substrat (température, état de surface, degré d'oxydation) sont contrôlées. Nous avons donc choisi de faire varier les caractéristiques des particules en vol (température, vitesse) en ajustant les conditions de projection afin d'obtenir des dépôts avec des différences significatives sur le plan microstructural. Des réactions de thermo-réduction et de réoxydation des poudres pouvant intervenir en vol (Chapitre I, §I.3.3), il convient également de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du matériau après projection.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons donc à présenter les matériaux sélectionnés (poudre et substrat), à exposer la méthodologie de choix des paramètres de projection, à décrire les dispositifs expérimentaux de projection et de diagnostic des particules en vol puis à détailler les techniques de caractérisation des propriétés microstructurales, physico-chimiques et optiques des dépôts.

## **III.2. Matériaux d'étude**

### **III.2.1. Poudre de zircone yttrée**

D'après le chapitre I (§I.3), le traitement thermocinétique des particules dans le jet de plasma dépend des propriétés thermodynamiques du jet de plasma mais également des caractéristiques de la poudre initiale (masse volumique, granulométrie, morphologie, composition chimique). Ces caractéristiques sont fonction du mode d'élaboration des poudres (fusion-broyage, agglomération-frittage...).

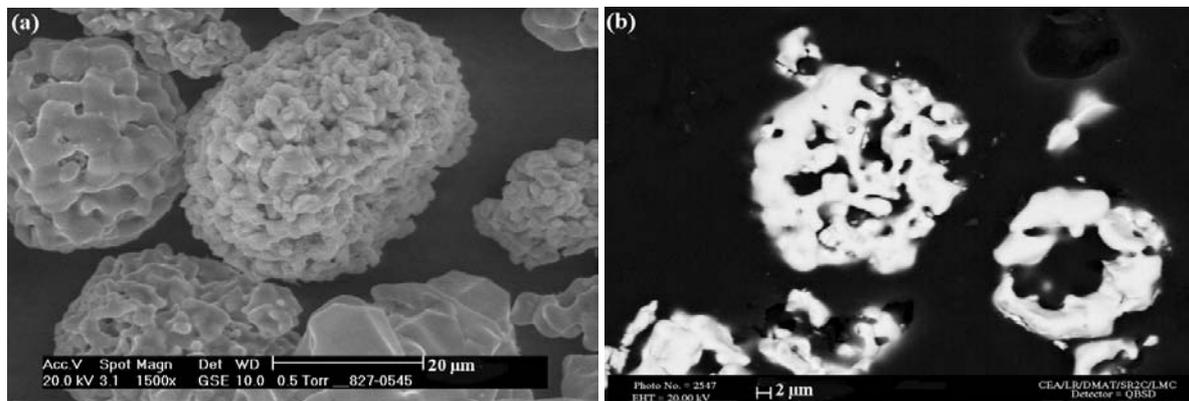
Une poudre agglomérée frittée a été retenue pour notre étude. Ce type de poudre présente, du fait de sa porosité interne, une plus faible conductivité thermique que les poudres denses de

type fondu broyé ce qui tend à favoriser la formation de dépôts poreux (Chapitre I, § I.3.2v)). La poudre sélectionnée est une poudre à 7% massique en yttrine commercialisée par la société STARCK (BAYER S.A.S, H.C. STARCK, Bureau de liaison, 49-51 quai de DION BOUTON, 92815 PUTEAUX, FRANCE) sous la référence AMPERIT 827.054. Des mesures de composition chimique (Tableau III-1) permettent de relever un pourcentage massique en yttrine (8,4%) supérieur à celui annoncé et la présence de nombreuses impuretés. Après analyse (Annexe B, Figure B-2), la phase majoritaire est de type tétragonale métastable, notée  $t'$  conformément au diagramme de phase de la zircone yttrée [SCOTT, 1975] (Annexe B, Figure B-1).

**Tableau III-1 : Composition chimique de la poudre STARCK AMPERIT 827.054 [22-45  $\mu\text{m}$ ]. Analyses ICP/AES de type LECO (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry).**

	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O
% massique	88,5	8,4	1,9	0,190	0,039	0,039	0,027	0,014	/

Des observations micrographiques ont été réalisées pour visualiser la morphologie caractéristique de cette poudre. Du fait de son mode d'élaboration, la poudre est constituée d'agglomérats de grains élémentaires de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen (Figure III-1a). Des observations en coupe de particules permettent de vérifier que ce mode d'élaboration conduit à des particules avec une certaine porosité interne (Figure III-1b).



**Figure III-1 : Micrographies électroniques de la poudre AMPERIT STARCK 827.054. (a) morphologie externe (b) vue en coupe pour visualiser la porosité interne.**

La distribution granulométrique en volume de la poudre est après mesure plus resserrée que celle annoncée par le fournisseur : [22-45  $\mu\text{m}$ ] au lieu de [10-45  $\mu\text{m}$ ]. Cette distribution granulométrique permet de limiter la dispersion de trajectoires dans le jet de plasma (Chapitre I, §I.3.1) et d'obtenir ainsi une fusion relativement homogène sur l'ensemble des particules.

Notons cependant, qu'elle implique déjà un rapport de masse de 8 entre des particules de taille extrême.

### III.2.2. Choix du substrat

Le substrat (pastille  $\phi$  : 25 mm ; épaisseur : 5 mm) est une nuance d'acier inoxydable (X13M), avec, en pourcentage massique, 0,1% de carbone et 13% de chrome. Cette nuance d'acier a été choisie pour limiter les contraintes mécaniques dues au différentiel de dilatation (Chapitre I, §I.4.2.2), son coefficient de dilatation thermique étant proche de celui de la zircone yttrée :  $\alpha_{X13M} = 11,3.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (20→300 °C) et  $\alpha_{YSZ} = 10,6.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Pour assurer un bon ancrage mécanique du dépôt, les substrats sont sablés afin d'obtenir une rugosité arithmétique moyenne (Ra) de 4  $\mu\text{m}$ , les paramètres de sablage sont reportés dans le Tableau III-2. Après sablage, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons puis dégraissés à l'éthanol.

**Tableau III-2 : Conditions de sablage des substrats X13M et valeurs de rugosité correspondantes (mesures réalisées avec un rugosimètre mécanique MAHR-PERTHOMETER).**

Sableuse	Agent de sablage	Pression (MPa)	Angle de sablage (°)	Distance (mm)	Rugosité	
					Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rt <sup>1</sup> ( $\mu\text{m}$ )
VAPORBLAST (à suction)	Corindon AVB 46 (350 $\mu\text{m}$ )	0,6	90	100	3,8 ± 0,5	37,1 ± 1,5

### III.3. Elaboration des dépôts par projection plasma

Pour notre étude, nous avons choisi, dans un premier temps, de travailler sur la composition et le débit massique des mélanges plasmagènes. Notre choix s'est notamment porté sur l'emploi de mélanges ternaires Ar-He-H<sub>2</sub>. En jouant sur leur débit massique et leur composition, ces mélanges peuvent être avantageusement utilisés pour modifier les transferts thermiques et de quantité de mouvement plasma-particules afin d'obtenir une large gamme de températures et de vitesses à l'impact sur le substrat. En complément, un mélange binaire Ar-H<sub>2</sub> (45-15 NI/min) sert de référence car il est couramment utilisé pour obtenir des dépôts denses.

Dans un second temps, un diagnostic de l'état thermocinétique des particules à l'impact est réalisé avec le DPV2000. Les résultats obtenus nous conduiront à affiner les réglages d'intensité de courant d'arc et à choisir un diamètre de tuyère adéquat afin d'élargir la gamme de vitesse et de température des particules tout en assurant une bonne stabilité en

<sup>1</sup> Rt : hauteur entre le pic de rugosité le plus élevé et le creux le plus profond.

fonctionnement de la torche. Les mesures au DPV2000 sont, à ce stade, complétées par l'analyse de particules collectées en vol afin d'évaluer leur distribution en taille et leur état de fusion.

L'étude de la phase particulaire permet ainsi d'identifier les conditions de tir pour élaborer des dépôts de microstructures différentes. Le choix final est effectué après mesure du rendement pondéral de dépôt : seules les conditions de tir avec un rendement supérieur à 20% sont retenues pour notre étude. Rappelons qu'en conditions industrielles, un rendement de tir de 50% est généralement la règle pour la réalisation de barrières thermiques en zircone yttrée.

### III.3.1. Débit et nature du mélange plasmagène

Le caractère réducteur de l'hydrogène tend à favoriser la désoxydation des poudres céramiques dans le jet de plasma (Chapitre I, §I.3.3). Pour cette raison, nous avons préféré travailler avec des mélanges ternaires Ar-He-H<sub>2</sub> avec un pourcentage volumique en hydrogène compris entre 5 et 17% auxquels s'ajoute un mélange binaire.

- Mélange binaire : Ar-H<sub>2</sub> (75/25% vol.)

Ce mélange nous sert de référence : il permet d'obtenir, avec des particules fondues broyées [22-45 µm], des dépôts denses (porosité inférieure à 10%) avec un rendement de projection élevé (5-6 µm/cycle<sup>1</sup>) [BIANCHI, 1995] [VARACALLE et al, 1994]. Le débit volumique est fixé à 60 NI/min soit 1,359 g/s de débit massique total, la torche étant stable en fonctionnement pour cette valeur de débit.

- Mélange ternaire : Ar-He-H<sub>2</sub>

En ajustant les proportions respectives en gaz plasmagène (Ar, He, H<sub>2</sub>) dans le mélange ternaire, il est possible de faire varier la viscosité (avec le pourcentage en hélium), la conductivité thermique (avec le pourcentage en hydrogène et dans une moindre mesure avec le pourcentage en hélium) et le débit massique du jet (avec le pourcentage en argon).

Pour nos travaux, nous avons choisi d'étudier deux types de mélange ternaire (Tableau III-3) :

- Type 1 : ce sont des mélanges ternaires riches en argon (55-65% vol.), à plus fort débit massique (de 1,26 à 2 g/s) avec un pourcentage en hélium maintenu à 30% pour assurer

---

<sup>1</sup> La notion de cycle a été définie dans le Chapitre I (§I.4.2.1) et correspond à un déplacement aller-retour de la torche à plasma devant le substrat.

une bonne viscosité et un pourcentage en hydrogène entre 5 et 17% (suivant le pourcentage en argon) afin de modifier le transfert thermique plasma-particules.

- Type 2 : ce sont des mélanges ternaires avec un faible débit massique (inférieur à 0,5 g/s) et un fort pourcentage volumique en hélium (de 60 à 75%) pour limiter les phénomènes d'engouffrement d'air et avoir des jets à faible vitesse. L'hydrogène est présent à hauteur de 5 à 8% vol.

**Tableau III-3 : Liste des mélanges plasmagènes Ar-He-H<sub>2</sub> étudiés.**

	Débit volumique en gaz (Nl/min)			% volumique			Débit volumique total (Nl/min)	Débit massique total (g/s)
	Ar	He	H <sub>2</sub>	Ar	He	H <sub>2</sub>		
Type 1	65	30	5	<b>65</b>	30	5	100	2,027
	40	20	12	<b>55</b>	28	17	72	1,266
Type 2	12	45	3	20	<b>75</b>	5	60	0,495
	8	15	1,5	33	<b>61</b>	6	24,5	0,284
	6	12	1,5	30	<b>62</b>	8	19,5	0,216

Des problèmes d'instabilité en fonctionnement de la torche ont été reportés par JANISSON [1999] pour un faible débit massique en gaz plasmagène (0,36 g/s) et un pourcentage élevé en hélium {Ar-He-H<sub>2</sub> : 40-50-10% vol., 600 A, tuyère de 6 mm}. Ces instabilités de jet peuvent affecter le traitement des particules dans le plasma. Des mesures au DPV2000 (§III.5.1) sont répétées, pour les différentes conditions de projection étudiées, afin de quantifier l'influence d'éventuelles instabilités sur l'état thermocinétique des particules à l'impact.

### III.3.2. Intensité du courant d'arc

En ajustant l'intensité du courant d'arc, il est possible de faire varier la vitesse des particules sans modifier de manière significative leur température (Chapitre I, §I.2.3.3). Pour notre étude, nous avons choisi de travailler avec des valeurs d'intensité comprises entre 320 et 600 A suivant les conditions de tir et la stabilité de fonctionnement de la torche.

### **III.3.3. Diamètre de tuyère**

Des tuyères droites de 6 et 8 mm de diamètre (c'est-à-dire un rapport de surface de 1,8) ont été utilisées afin de faire varier la vitesse des particules, leur temps de séjour et leur température à l'impact.

### **III.3.4. Distance de tir**

La distance de projection utilisée est de 120 mm, valeur qui s'avère être un bon compromis entre le rendement de projection et le contrôle de la température du substrat, notamment pour des conditions très énergétiques (Ar-H<sub>2</sub> : 45-15 NI/min, 600 A,  $\phi$  6 mm).

### **III.3.5. Température du substrat**

La notion de température de transition (Chapitre I, §I.4.1.2.a) nous conduit à fixer la température du substrat à 200 °C. Cette valeur permet de limiter l'oxydation de surface du substrat, particulièrement lors du préchauffage, tout en obtenant en cours de projection, pour des particules fondues impactant sur un substrat lisse, des lamelles sous forme de disques réguliers.

### **III.3.6. Injection de la poudre**

Afin de limiter la dispersion spatiale lors de l'injection des poudres (Chapitre I, §I.3.1), un injecteur de 1,5 mm de diamètre interne a été utilisé. Il est positionné perpendiculairement à l'axe de la torche à plasma de type, à 6 mm en sortie de tuyère (zones chaudes du jet de plasma) et à une distance radiale de 12 mm pour limiter l'échauffement de l'injecteur.

Le débit de gaz porteur est ajusté pour chaque condition de tir afin d'obtenir une trajectoire moyenne des particules déviée d'un angle compris entre 3-4° par rapport à l'axe de tir [VARDELLE M. et al, 1993]. La déviation du jet est mesurée en réalisant un cordon de dépôt (torche fixe et substrat en rotation) : elle correspond à la distance entre l'axe de tir et la hauteur maximale du cordon. Le DPV2000 est utilisé en complément car il permet facilement de déterminer la position radiale correspondant au flux maximal de particules détectées.

Le débit de poudre est fixé à 1 kg/h pour éviter un refroidissement du jet par effet de charge.

### III.3.7. Récapitulatif des conditions de tir

Les conditions de tir utilisées pour la réalisation des dépôts sont récapitulées dans le Tableau III-4.

**Tableau III-4 : Tableau récapitulatif des conditions de projection.**

Torche et type de tuyère		F4VB SULZER-METCO à tuyère droite	
Diamètre interne de tuyère		6 / 8 mm	
Injection	Type	externe perpendiculaire à l'axe de la torche	
	Diamètre interne de l'injecteur	1,5 mm	
	Positionnement	6 mm par rapport à la sortie de la torche 12 mm par rapport à l'axe de la torche	
	Débit de gaz porteur	ajusté pour chaque condition (déviation moyenne des particules dans le jet de 3,5°)	
	Débit de poudre	1 kg/h	
Distance de tir		120 mm	
Température du substrat		200 °C	
Intensité de courant d'arc		de 320 à 600 A	
Mélange plasmagène		Ar-H <sub>2</sub>	Ar-He-H <sub>2</sub>
Composition du mélange plasmagène		75-25% vol.	Type 1
			Type 2
		45-15 NI/min	riche en argon %Ar = 55-65% vol.
Débit massique total		1,359.10 <sup>-3</sup> kg/s	cf. Tableau III-3
		de 1,266 à 2,027.10 <sup>-3</sup> kg/s	de 0,216 à 0,495.10 <sup>-3</sup> kg/s

## III.4. Description du dispositif de projection

### III.4.1. Torche de projection

La torche plasma utilisée est la torche F4VB commercialisée par la société SULZER METCO. Il s'agit d'une torche à cathode chaude, la thermo-émission électronique s'effectuant à partir de

la pointe de cathode en fusion. La cathode est en tungstène thorié (2% en masse de thorium) et l'anode en cuivre, de haute pureté, garanti sans oxygène. L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau glycolée à un débit nominal de 13 l/min.

L'usure des électrodes en fonctionnement pouvant modifier drastiquement les transferts de chaleur et de quantité de mouvement plasma-particules et donc les caractéristiques microstructurales des dépôts, nous avons choisi de changer le jeu d'électrodes toutes les 15 à 20 heures, tout en contrôlant le nombre de démarrages de la torche (environ 100).

Pour chaque condition de tir, les paramètres de fonctionnement de la torche ont été relevés afin de calculer la puissance utile  $P_u$  et en déduire l'enthalpie spécifique  $\Delta H_{spé}$  du jet de plasma.  $P_u$  est définie comme la différence entre la puissance électrique mise en jeu pour créer le jet de plasma et la puissance perdue dans la torche au niveau des parois des électrodes (perte thermique) :

$$(III-1) P_u [W] = U.I - m_{eau}^o \cdot c_p \cdot (T_s - T_e)$$

avec U la tension d'arc (V), I l'intensité de courant d'arc (A),  $m_{eau}^o$  le débit massique d'eau dans le circuit de refroidissement ( $kg \cdot s^{-1}$ ),  $c_p$  la chaleur spécifique de l'eau ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $T_e$  et  $T_s$  (K) les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie du circuit de refroidissement de la torche. L'enthalpie spécifique du jet de plasma  $\Delta H_{spé}$  correspond à la puissance utile rapportée au débit massique total du mélange de gaz plasmagènes  $m_{tot}^o$  ( $kg \cdot s^{-1}$ ) :

$$(III-2) \Delta H_{spé} [J \cdot kg^{-1}] = P_u / m_{tot}^o$$

## III.4.2. Enceinte de projection

Les campagnes de réalisation des dépôts plasma ont été conduites dans différentes enceintes de projection du Laboratoire de Projection Thermique du CEA LE RIPULT. Bien que ces enceintes puissent présenter certaines spécificités propres à leur conception (volume de l'enceinte, pupitre de commande plasma, configuration de projection...), elles sont équipées des mêmes éléments constitutifs afin d'élaborer des dépôts plasma dans des conditions opératoires contrôlées et reproductibles.

### III.4.2.1. Cinématique de projection

La construction du dépôt plasma est obtenue grâce au mouvement relatif torche-substrat : les substrats, fixés sur un cylindre de projection de 165 mm de diamètre, sont animés d'un mouvement de rotation alors que la torche est translatée parallèlement à l'axe de rotation.

Les paramètres cinématiques sont ajustés de manière à obtenir des cordons de projection se recouvrant à mi-largeur avec une hauteur assez faible (10  $\mu\text{m}$ ) afin de limiter le développement de contraintes (Chapitre I, §I.4.2.2). La vitesse d'éclairement, résultante de la vitesse tangentielle de rotation du cylindre et de la vitesse de translation de la torche, est fixée à 1,5 m/s. Le déplacement de la torche à chaque rotation du cylindre (pas de projection) est de 6 mm. La cinématique correspondante est présentée dans le Tableau III-5.

**Tableau III-5 : Paramètres cinématiques de projection.**

Pas de projection	6 mm
Vitesse d'éclairement	1500 mm/s
Diamètre du cylindre	165 mm
Vitesse de rotation du cylindre	174 tours/min
Vitesse de translation de la torche	17,5 mm/s
Longueur de passe	55 mm

### III.4.2.2. Régulation en température

Le contrôle de la température du couple substrat-dépôt est primordial en projection plasma car la température influe sur les modes d'étalement et de solidification des particules (Chapitre I, §I.4.1.2) et le développement des contraintes résiduelles (Chapitre I, §I.4.2.2).

Le suivi en température est assuré à l'aide d'un pyromètre infrarouge de marque IRCON (modèle : MODLINE 4) à émissivité fixe (0.95) avec un temps de réponse de 0.1 s et une bande spectrale de détection de 8 à 14  $\mu\text{m}$  pour couvrir une plage de température comprise entre 0 et 600°C. Les températures des substrats puis des dépôts sont contrôlées juste avant leur passage devant le panache plasma. Pour travailler à une température de 200 °C (§III.3.5), un dispositif de refroidissement par cryogénie argon est utilisé : de l'argon liquide ( $T = 85 \text{ K}$ ) est pulvérisé sous forme de fines gouttelettes à l'aide de quatre buses d'atomisation pneumatique. Les valeurs de réglage (pression de gaz d'atomisation, pression de liquide) sont ajustées suivant les conditions de projection pour atteindre un équilibre entre les différentes sources thermiques (plasma, particules, cryogénie) aux alentours de 200 °C. Avant projection, les substrats sont préchauffés ( $T \approx 180 \text{ °C}$ ). Pour limiter leur oxydation en surface, la durée de

cette étape ne dépasse pas généralement 2 minutes en utilisant si besoin un mélange plasmagène plus énergétique ou en réduisant la vitesse d'éclairement.

#### III.4.2.3. Atmosphère de projection

Des essais préliminaires ont montré que le refroidissement par cryogénie argon s'accompagne d'un appauvrissement en oxygène de l'atmosphère de projection (% vol.O<sub>2</sub> < 5%). En absence d'oxygène, il n'y a plus réoxydation des particules par engouffrement d'air dans le jet et les dépôts de zircone yttrée sont de couleur noire après thermo-réduction des particules dans les zones chaudes du jet de plasma (Chapitre I, §I.3.3). Pour limiter ce phénomène, les essais ultérieurs ont été réalisés dans des enceintes avec arrivée d'air frais et la teneur en oxygène de l'atmosphère de projection a été contrôlée à l'aide d'un analyseur à oxygène.

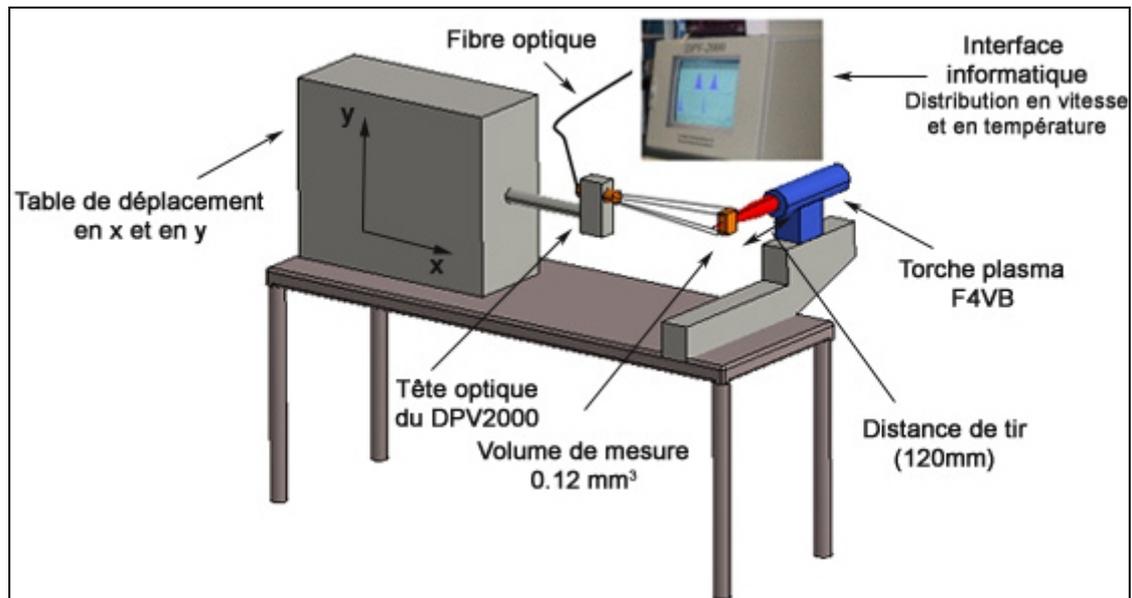
### III.5. Diagnostic des caractéristiques des particules en vol

L'étude de l'état thermocinétique des particules en vol a été réalisée avec deux outils de diagnostic complémentaires : le DPV2000 et un système de collecte de particules. Le DPV2000 permet d'estimer la vitesse des particules et donne des ordres de grandeur de température à des fins comparatives. L'estimation du degré de fusion des particules est effectuée par l'analyse des micrographies de coupes de particules collectées. Pour avoir accès aux caractéristiques des particules à l'impact, le diagnostic a été réalisé à la distance de tir (120 mm), en absence de substrat.

#### III.5.1. Mesures avec le DPV2000

Le montage expérimental de mesure des particules en vol s'articule autour d'un support qui permet d'accueillir la torche plasma, un module de déplacement suivant le plan  $xy$  (Figure III-2) et la tête optique du DPV2000. La tête optique est fixée sur le bras de déplacement de la table, dans un plan perpendiculaire à l'axe de projection, à 120 mm en sortie de tuyère. Une arrivée de gaz permet de refroidir la tête optique, tout en la protégeant des poussières de projection. Pour régler précisément la position de la tête optique, un laser d'alignement est utilisé. La position en  $x$  de la tête optique est réglée de manière à obtenir une image nette des spots laser dans le plan de la torche plasma (positionnement au foyer). La tête optique est

déplacée en  $y$  pour la centrer sur l'axe de la torche et décalée légèrement vers le bas pour compenser la non-horizontalité du jet (angle de  $3,5^\circ$  par rapport à l'axe de la torche). Le positionnement final est défini comme position zéro pour l'ensemble des mesures. Cette option peut être mise à profit pour évaluer la trajectoire moyenne des particules (déviations) en relevant la valeur de l'ordonnée du point d'autocentrage par rapport à l'axe de la torche [PLANCHE et al, 2003].



**Figure III-2 : Dispositif expérimental de mesure des vitesses et des températures des particules en vol à l'aide du DPV2000.**

Un étalonnage préliminaire du DPV2000 est réalisé à l'aide d'un boîtier de calibrage qui comprend une lampe à ruban de tungstène obturée par un disque tournant percé de deux trous sur son pourtour. La température est étalonnée en faisant varier l'intensité de la lampe puis en calculant les coefficients correctifs entre les valeurs théoriques et les valeurs lues.

Pour notre étude, un ensemble de 2 séries de 5 mesures a été réalisé pour chaque condition de tir afin d'évaluer la reproductibilité des résultats. Une première série est réalisée, avec la fonction d'autocentrage, pour mesurer les caractéristiques des particules à l'endroit où le flux de particules est maximal. Pour la seconde série de mesures, le déplacement de la tête optique est programmé de manière à établir un profil radial en température et en vitesse des particules dans le jet. Le pas de déplacement est de 2 mm sur une longueur de 20 mm de part et d'autre de la trajectoire moyenne des particules.

Pour chaque série de mesures, les critères de rejet des signaux sont réglés de manière à obtenir, dans la zone où le flux de particules est maximal, entre 4 et 5% de particules dites « bonnes » (particules au signal exploitable). Les valeurs moyennes de température et vitesse

sont calculées à la suite de plusieurs échantillonnages sur une population de 1000 à 5000 particules « bonnes » suivant les conditions de tir. Une statistique correcte est obtenue après une durée minimale d'acquisition d'environ une minute, le temps maximal variant d'une condition de tir à une autre.

### III.5.2. Collecte de particules et estimation de leur degré de fusion

#### III.5.2.1. Dispositif expérimental

Afin d'estimer l'état de fusion des particules à l'impact, un dispositif de collecte des particules en vol a été mis au point : il est modulable et compact (Figure III-3). Sa polyvalence le rend opérationnel dans les différentes enceintes de projection utilisées lors de cette étude.



Figure III-3 : Dispositif expérimental pour la collecte des particules en vol.

Le fluide utilisé pour tremper les particules et les figer dans leur état avant impact est de l'argon liquide pulvérisé à l'aide de deux buses, à contre courant du jet de particules. Des corps cylindriques de même diamètre interne (100 mm) mais de longueurs différentes (200-400-600 mm) ont été usinés, permettant d'adapter la longueur du collecteur à la vitesse des particules et ainsi d'éviter tout étalement ou fractionnement des particules en fond de

collecteur. Un système de 4 évents (12,5 mm en diamètre) obturables permet de réguler la pression à l'intérieur du collecteur pour une bonne pénétration des particules. La partie supérieure du collecteur est composée d'une pièce en cuivre, percée d'un trou de 25 mm de diamètre, refroidie par circulation d'eau pressurisée. Cette pièce est protégée du jet de particules par un diaphragme d'entrée en acier inox. L'ensemble est facilement démontable.

Dans des conditions opérationnelles, le dispositif de collecte est positionné à la distance de tir et à une hauteur réglée de manière à faire coïncider la trajectoire moyenne des particules avec le centre de l'orifice d'entrée. Les paramètres de refroidissement sont adaptés pour chaque condition de tir : de 100 à 200 kPa pour la pression en argon liquide, de 200 à 300 kPa pour le gaz d'atomisation (utilisé pour fractionner le jet d'argon liquide en fines gouttelettes). Des essais de refroidissement sous air ont également été réalisés afin d'évaluer l'influence des conditions de refroidissement sur la teinte des poudres et donc leur état de stoechiométrie.

### III.5.2.2. Analyse des particules collectées

Après collecte, les particules sont enrobées dans une résine époxy puis l'ensemble est poli pour être observé au microscope électronique à balayage (MEB) LEO-435VP. Pour estimer le degré de fusion, deux critères d'évolution des caractéristiques des particules après passage dans le plasma ont été retenus. Le premier critère porte sur la morphologie des poudres : un bon traitement thermique des particules s'accompagne d'une augmentation de leur sphéricité. Pour étudier ce critère, le degré de sphéricité a été mesuré par analyse d'image à l'aide de la relation :  $S = 4\pi A/p^2$  avec  $A$  l'aire de la section de la particule et  $p$  son périmètre. Le deuxième critère porte sur l'évolution des caractéristiques de la porosité interne des particules: la fusion des particules conduit à une diminution de leur taille et de leur teneur en pores, c'est notamment le cas pour des particules agglomérées frittées qui possèdent une porosité initiale de 7,5%. Les valeurs choisies pour caractériser la porosité interne sont le pourcentage surfacique de pores par particule et la taille moyenne des pores.

L'analyse morphologique des poudres a été réalisée sur des images obtenues avec un grandissement de 200. Dans ces conditions, la surface analysée est de 1800  $\mu\text{m}$  x 1350  $\mu\text{m}$  et l'analyse porte en moyenne sur 1500 à 2000 particules offrant ainsi une statistique correcte. Pour étudier la porosité interne, un grandissement de 1000 a été retenu, ce qui correspond à une image de 360  $\mu\text{m}$  x 270  $\mu\text{m}$  avec en moyenne 300 à 400 particules.

Avant analyse, différentes opérations de traitement d'image sont réalisées. La première étape consiste à augmenter le contraste à la frontière entre particules et résine d'enrobage. L'étape suivante comprend une opération de seuillage sur les niveaux de gris afin de créer une image binaire. A ce stade, les opérations de traitement diffèrent suivant la nature de l'analyse. Pour l'étude de la morphologie, des opérations de fermeture morphologique sont réalisées afin de prendre en compte l'intégralité du contour des particules et mettre en évidence d'éventuelles protubérances ou cavités. Les particules dont la sphéricité est inférieure à 0,2 sont écartées de l'analyse morphologique car assimilées à des fragments de particule. Par la suite, pour séparer des particules accolées, des opérations d'érosion et de dilatation sont réalisées par étapes successives de manière à laisser un pixel entre chaque particule. Pour l'analyse de la porosité interne, une opération logique d'intersection entre deux plans binaires est réalisée : le premier plan contient les particules et la résine d'enrobage alors que le second comporte la résine d'enrobage et les particules après leur remplissage interne. Les particules en bord d'image sont éliminées du plan binaire à analyser.

## **III.6. Outils de caractérisation microstructurale des dépôts plasma**

Pour obtenir une description la plus complète possible de la microstructure des dépôts plasma, différentes méthodes de caractérisation ont été combinées. La porosité des dépôts plasma a d'abord été mesurée par des méthodes volumétriques : porosimétrie par intrusion de mercure et poussée hydrostatique. Des micrographies optiques et des micrographies électroniques au MEB ont été également réalisées sur des coupes transversales de dépôts afin de pouvoir visualiser leur microstructure et en extraire par analyse d'image les caractéristiques choisies.

### **III.6.1. Préparation des échantillons**

Avant caractérisation, les dépôts plasma sont désolidarisés de leur substrat en acier inoxydable par attaque acide. Cette opération est nécessaire pour caractériser les dépôts par des méthodes volumétriques et réaliser des mesures optiques en transmission.

L'attaque acide consiste à immerger à température ambiante (durée : 1-2 h) les dépôts avec leur substrat dans un mélange « eau régale » : HCl 30 ml + HNO<sub>3</sub> 10 ml + H<sub>2</sub>O 30 ml. Cette

attaque permet de dissoudre, à l'interface « substrat-dépôt », les aspérités sur lesquelles viennent se solidifier les premières lamelles du dépôt. Le dépôt est alors décollé du substrat, il est par la suite rincé abondamment sous eau, passé aux ultrasons pour éliminer toute pollution puis séché à l'étuve à 100 °C.

Cette attaque semble être sans conséquence visible sur la microstructure puisque le dépôt désolidarisé présente une micrographie similaire à celle d'un échantillon avec substrat. Son influence sur la composition du dépôt est également limitée : les éléments Zr et Y présentent un taux de dissolution très faible dans les solutions de HNO<sub>3</sub> et HCl [SHOJAI et al, 2000].

### III.6.2. Mesures de densité et de porosité ouverte

#### III.6.2.1. Poussée hydrostatique

La détermination de la porosité ouverte par poussée hydrostatique est réalisée à température ambiante en relevant les masses sèche, immergée et humide des échantillons. Les dépôts sont passés à l'étuve à 90 °C pendant une heure puis pesés pour obtenir leur masse sèche notée  $m_s$ . Pour optimiser la pénétration de l'eau dans le dépôt, les échantillons sont dégazés puis imprégnés d'eau sous vide pendant 20 minutes. Leur masse immergée  $m_i$  est alors obtenue en pesant les dépôts dans l'eau à l'aide d'une balance hydrostatique. Puis, en les essuyant avec un chiffon humide pour ne laisser qu'une mince pellicule d'eau en surface, nous obtenons leur masse humide  $m_h$ . Les densités apparente et réelle (ou squelettique) sont calculées à partir des formules suivantes:

$$\text{(III-3)} \quad \rho_{réelle} = m_s / (m_s - m_i) \quad \text{et} \quad \text{(III-4)} \quad \rho_{apparente} = m_s / (m_h - m_i)$$

La porosité ouverte est donnée par :

$$\text{(III-5)} \quad P_{ouverte} = (m_h - m_s) / (m_h - m_i)$$

Une estimation du taux de la porosité fermée  $P_{fermée}$  est réalisée en calculant le taux de porosité totale  $P_{totale}$  à partir des valeurs de densité théorique  $\rho_o$  relevées dans la littérature [INGEL et al, 1986] ( $\rho_o = 6046 \text{ kg/m}^3$  pour ZrO<sub>2</sub> à 8% massique Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

$$\text{(III-6)} \quad P_{totale} = 1 - (\rho_{apparente} / \rho_o) \quad \text{et} \quad \text{(III-7)} \quad P_{fermée} = P_{totale} - P_{ouverte}$$

### III.6.2.2. Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une méthode volumétrique utilisée pour déterminer la teneur et la distribution en taille de pores ouverts. Le réseau de porosité est modélisé par un ensemble d'orthocylindres (cylindre dont le diamètre est égal à la hauteur) présentant la même surface et le même volume que le réseau poreux réel. Le mercure, liquide non mouillant par excellence, ne pénètre dans le réseau que sous l'effet de la pression. En appliquant des pressions  $p$  croissantes, il est possible d'atteindre des pores de plus en plus petits puis d'en déduire leur diamètre  $d$  à l'aide de l'équation de WASHBURN :

$$(III-8) \quad d = -\frac{4\gamma \cos \theta}{p}$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du mercure et  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et les parois des pores.

Pour notre étude, les mesures ont été réalisées avec un porosimètre MICROMETRICS AUTOPORE III-9410 avec un angle de contact à l'intrusion de  $130^\circ$  et une tension superficielle de  $0,475$  N/m. Lors de l'essai, l'échantillon à analyser est dégazé à une pression de l'ordre de  $0,3$  Pa pour évacuer les gaz adsorbés. On applique ensuite une pression de  $8,6$  kPa sous laquelle le mercure pénètre dans les pores de diamètre compris entre  $60$  et  $100$   $\mu\text{m}$ . En augmentant graduellement la pression jusqu'à  $400$  MPa, le mercure pénètre dans des pores de diamètre d'entrée de plus en plus faible (jusqu'à  $10$  nm). A ce stade, la majorité des pores est remplie de mercure et on a alors accès au volume de pores ouverts (sous réserve de la non-crédation de fissures sous l'effet de la pression), à la densité réelle et la densité du squelette. En pratique, le taux de porosité mesuré est proche de celui déterminé par poussée hydrostatique.

Notons, par ailleurs, que le diamètre mesuré peut différer d'un rapport de  $2$  (au moins) par rapport aux dimensions réelles du pore [ILAVSKY et al, 1997]. C'est notamment le cas pour des pores de forme évasée où la dimension mesurée correspond au plus faible diamètre. De la même façon, pour une fissure débouchant sur un pore sphérique, la dimension mesurée est celle de l'orifice d'entrée de la fissure. La largeur des pics de distribution en taille des pores permet d'estimer la forme des pores : plus le pic est fin et plus le pore a une forme proche d'un orthocylindre.

### III.6.3. Micrographies optiques et électroniques des dépôts

#### III.6.3.1. Préparation métallographique des échantillons

La zone découpée pour l'observation micrographique est située au centre du dépôt pour se dédouaner de tout effet de bord. Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte sous vide primaire pour être dégazés puis imprégnés de résine époxy (référence AXSON-EPOLAM 2020). Cette étape favorise la pénétration de la résine au cœur du dépôt, dans le réseau de pores et microfissures, et augmente ainsi la résistance mécanique de l'échantillon [KARTHIKEYAN et al, 1996]. Après imprégnation et passage à l'étuve à 80 °C pendant 1 heure, les échantillons sont enrobés dans une résine époxy MECAPREX IP commercialisée par la société PRESI (38820 BRIE ET ANNONNES, GRENOBLE, FRANCE) puis polis à une finition inférieure à 1  $\mu\text{m}$  en utilisant successivement des papiers abrasifs SiC et des feutres imprégnés de suspension diamant (Tableau III-6).

**Tableau III-6 : Gamme de préparation métallographique des dépôts plasma de zircone ytriée. Machine de pré-polissage et de polissage semi-automatique ROTOPOL-2<sup>a</sup>.**

Etape	Papier/Feutre	Abrasif	Force (par échantillon) (N)	Temps (min)	Vitesse de rotation (tours/min)	Sens Support / Echantillon
1	Papier SiC	120	25	3	150	Opposé
2	Papier SiC	240	25	3	150	Opposé
3	Papier SiC	500	25	3	150	Opposé
4 <sup>b</sup>	Papier SiC	1200	25	3	150	Opposé (2 min) Identique (1 min)
5 <sup>c</sup>	Feutre DP DAC <sup>a</sup>	Diamant 9 / 3 $\mu\text{m}$	25	4	150	Identique
6	Feutre MD NAP <sup>a</sup>	Diamant 1 $\mu\text{m}$	25	1	150	Identique (30 s) Opposé (30 s)

<sup>a</sup> Ces références correspondent aux matériels et produits commercialisés par la société STRUERS (STRUERS S.A.S, 370 RUE DU MARCHE ROLLAY, 94507 CHAMPIGNY, FRANCE). <sup>b</sup> Passage à l'étape suivante en absence de macro-rayures sinon polissage avec SiC 1200 dans les deux sens pendant 30 s. <sup>c</sup> Suivant la quantité de rayures, les suspensions diamantées 9 ou 3  $\mu\text{m}$  peuvent être utilisées. Rinçage à l'alcool entre chaque étape de polissage de finition et en fin de gamme.

#### III.6.3.2. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB)

Les coupes polies des dépôts ont été observées en microscopie optique (NIKON MICROPHOT FXA) avec une platine motorisée puis en microscopie électronique à balayage (LEO-435VP)

sous vide secondaire en mode électrons rétrodiffusés. La microscopie optique permet d'évaluer l'homogénéité des dépôts sur toute leur épaisseur avec un objectif x10 puis d'étudier la forme et la taille des pores avec un objectif x40. Toutefois, la résolution de l'objectif utilisé étant de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ , tout défaut microstructural de taille inférieure (microfissure ou pore) n'est pas détecté [SIEBERT et al, 1999]. La microscopie électronique en balayage avec une plus grande profondeur de champ et de plus forts grossissements (de x400 à x14000 pour notre étude) autorise une analyse détaillée mais localisée de la microstructure. Pour obtenir une vision représentative du matériau, il faut faire un compromis entre deux notions fondamentalement contradictoires : la largeur de champ et le niveau de résolution. A fort grossissement, il est nécessaire de multiplier le nombre de champs observés pour avoir une vision représentative du matériau. Sous un grossissement de 1000, 15 champs successifs sont à observer pour estimer correctement le taux de porosité des dépôts plasma par analyse d'image [DU et al, 2005].

Pour étudier des points qui ont trait directement à la morphologie des dépôts (taille des lamelles, fissures interlamellaires...), une attaque chimique a été réalisée. Elle permet de révéler les défauts microstructuraux présents dans des zones d'attaque préférentielle (fissures, joints de grain). L'attaque chimique a été réalisée avec de l'acide fluorhydrique à 50% volumique [LI et al, 2005] [MIKESKA et al, 2000] en suivant l'évolution de la microstructure par observation optique après différents temps d'attaque. Un temps d'attaque compris entre 5 et 10 minutes a finalement été appliqué suivant les caractéristiques du dépôt (densité, contact interlamellaire...). L'attaque chimique conduit cependant à un agrandissement de la porosité ce qui nécessite de prendre des précautions quant aux déterminations de taille de pores après attaque.

### III.6.3.3. Analyse d'image

Des analyses d'image ont été réalisées pour décrire de manière quantitative les dépôts plasma et dégager des tendances qui devraient faciliter par ailleurs l'interprétation des propriétés optiques de ces dépôts. Dans un premier temps, ces analyses ont porté sur des micrographies optiques pour obtenir une vision globale du matériau et déterminer la taille, la forme et la teneur en pores. Les résultats ont été obtenus sur 10 champs successifs observés sous un objectif x40. Le taux de porosité est déterminé à partir du seuillage de l'image en niveau de

gris. La taille des pores est calculée à partir de la méthode des diamètres de FERET<sup>1</sup> avec une mesure tous les 2° alors que l'anisotropie est estimée en faisant le rapport du plus grand diamètre de FERET sur le plus petit. Un bon échantillonnage est obtenu car cette étude porte sur 14000 à 22000 pores suivant les échantillons. Toutefois, des défauts microstructuraux de taille inférieure à 0,5 µm (pores, fissures intralamellaires) échappent à cette analyse.

Des analyses ont donc été réalisées dans un second temps sur des micrographies électroniques avec un grandissement de 2000. Différentes caractéristiques ont été analysées : le pourcentage de pores avec une limite de détection de 0,2 µm ; la taille des pores ; les pourcentages relatifs de pores sphériques, de fissures et de forme quelconque ; l'orientation des fissures par rapport à l'horizontale et enfin la distance entre fissures. Pour ces analyses, l'image a été traitée pour en augmenter fortement le contraste et éliminer les niveaux de gris parasites liés à l'attaque chimique qui a tendance à rendre la surface moins lisse. L'orientation des lamelles est déterminée par rapport à l'horizontale en positionnant l'échantillon de telle façon que les faces haute et basse soient parallèles à cette direction. La distance entre fissures horizontales est estimée à l'aide d'une grille verticale tous les 1,5 µm. La Figure III-4 permet de se faire une idée des fissures interlamellaires détectées et des mesures de distance entre fissures. Les grandeurs mesurées permettent seulement de juger du caractère lamellaire des dépôts à cette échelle d'observation.

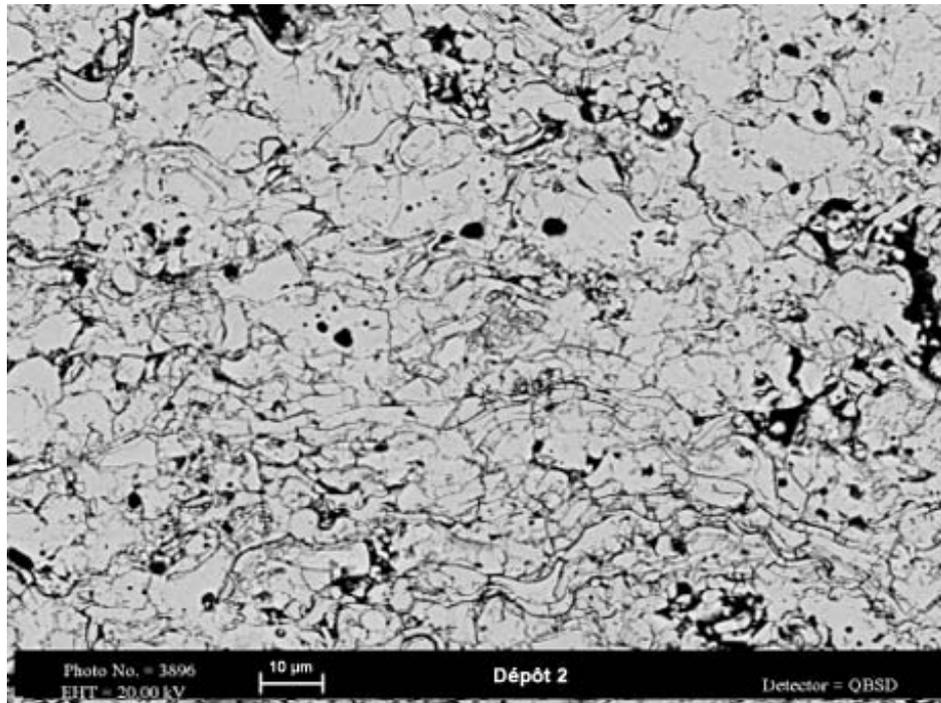
### III.6.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Des expertises microstructurales ont été réalisées par microscopie électronique à transmission (MET) pour évaluer plus précisément l'épaisseur des lamelles et leur structure interne (équiaxe, colonnaire (cf. Chapitre I, §I.4.1.1)). Pour cela, des lames minces ont été préparées par la méthode d'amincissement par « cross section » puis par amincissement ionique des échantillons, ces derniers étant préalablement enrobés dans une résine adaptée du fait de leur porosité élevée. Les observations ont été réalisées avec le MET JEOL 2100F fonctionnant à 200 kV et équipé d'un canon à émission de champ. Les images ont été acquises à l'aide de la caméra GATAN® ULTRASCAN 1000 à 4 MPixels. En complément, des analyses en dispersion d'énergie des photons X ont été effectuées pour évaluer les proportions en Zr et Y dans les lames minces et les comparer à celles relevées pour la poudre initiale.

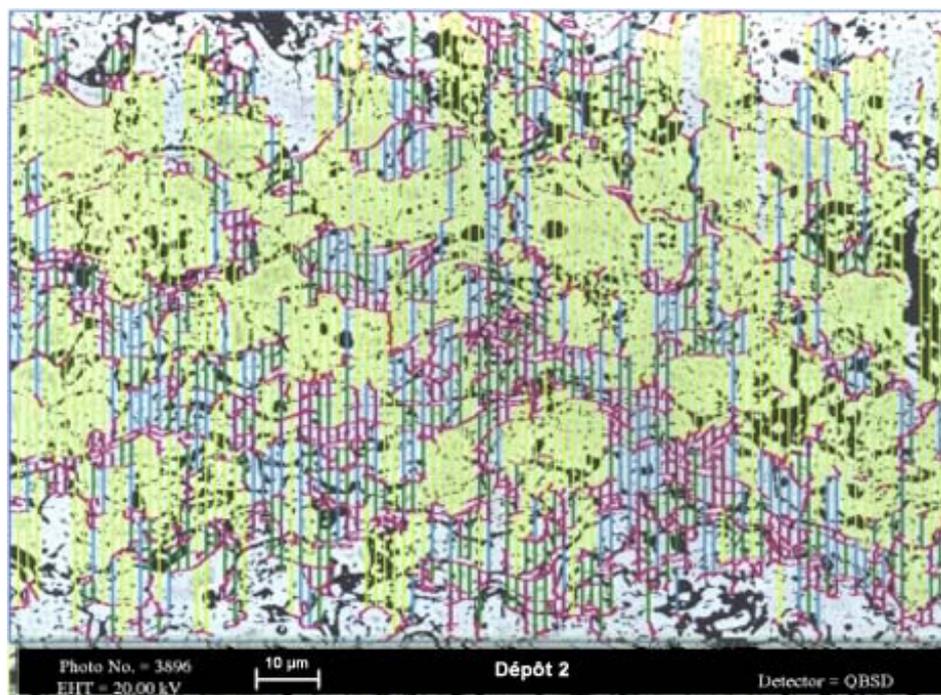
---

<sup>1</sup> Le diamètre de FERET correspond à la distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule.

(a)



(b)



**Figure III-4 : Estimation de la distance entre les fissures interlamellaires détectées (b) à partir d'une image MEB (a) d'un dépôt plasma. Fissures analysées (rose) ; Distances entre fissures : < 3 µm (violet), 3-6 µm (vert), 6-9 µm (bleu), > 9 µm (jaune).**

### III.6.4. Diffractométrie à rayons X

La nature cristallographique des dépôts plasma a été analysée avec un diffractomètre SIEMENS D5000 présentant les caractéristiques suivantes : anticathode en cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,05406 \text{ \AA}$  ;  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ ), tension 40 kV, intensité 30 mA, filtre  $K_{\beta}$ , monochromateur arrière à lame de graphite. Les analyses ont été réalisées pour des angles  $2\theta$  compris entre 10 et 90° avec un temps de comptage de 1,5 s et un pas de 0,02°, l'échantillon étant en rotation.

### III.7. Recuit et retour à la stoechiométrie en oxygène des dépôts plasma

Pour réduire la sous-stoechiométrie en oxygène des dépôts plasma de zircone yttriée après projection, des recuits ont été réalisés sous air à 500 °C pendant différents temps (de 5 min à 24 h). La température de recuit a été choisie de manière à limiter toute modification microstructurale et cristallographique au sein des dépôts. En effet, d'après les travaux de ILAVSKY et al [1998], aucune évolution microstructurale significative n'est relevée pour des dépôts plasma de zircone yttriée recuits à une température inférieure à 600 °C alors qu'au-delà, le réseau de microfissures intralamellaires commence à évoluer. Pour le vérifier, de nouvelles caractérisations microstructurales et cristallographiques sont réalisées après recuit.

L'étude du retour à la stoechiométrie en oxygène a été réalisée à l'aide de deux méthodes complémentaires. La première méthode repose sur l'évolution des propriétés optiques des dépôts de zircone yttriée avec le temps de recuit. Cette méthode originale consiste, comme nous le verrons dans le chapitre V (§V.4.3.1), à suivre l'évolution du coefficient d'absorption de la matrice YSZ en fonction du temps de recuit. La seconde méthode consiste à essayer d'étudier le retour à la stoechiométrie par analyse thermogravimétrique en mesurant les cinétiques d'oxydation à différentes températures : 400, 600 et 800 °C pendant 12 heures. Cette étude a été effectuée à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM TAG 24 à fléau symétrique, avec une sensibilité de l'ordre du microgramme. La montée en température (10 °C/min) est réalisée sous hélium puis l'enceinte du four est mise sous atmosphère oxydante quand la température de palier est atteinte.

### III.8. Ellipsométrie : détermination des indices $n$ et $\kappa$ de la zircone yttrée

D'après le chapitre II (§II.4.3.2), l'étude des propriétés optiques des dépôts plasma de zircone yttrée passe au préalable par la connaissance des indices de réfraction  $n$  et d'extinction  $\kappa$  du matériau. Ces indices ont été déterminés par ellipsométrie sur un monocristal de zircone yttrée de composition proche (8% massique en  $Y_2O_3$ ).

L'ellipsométrie est une technique optique fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Le champ électrique  $E_i$  d'une onde plane polarisée rectilignement avec une direction donnée (généralement  $45^\circ$ ) possède deux composantes : l'une parallèle au plan d'incidence  $E_p$ , l'autre perpendiculaire au plan d'incidence  $E_s$ . La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients, définis comme des quantités complexes, agissant sur chacune des composantes du champ: (i) le coefficient de réflexion pour la polarisation parallèle  $r_p$ , (ii) le coefficient de réflexion pour la polarisation perpendiculaire  $r_s$ . En pratique, la quantité mesurée est le rapport complexe  $\rho$  de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$(III-9) \quad \rho = r_p / r_s = \tan(\Psi) \exp(j\Delta)$$

avec  $\tan(\Psi) = |r_p| / |r_s|$  rapport des modules et  $\Delta$  le déphasage introduit par la réflexion.

L'indice de réfraction complexe ( $m = n - j\kappa$ ) de l'échantillon est déterminé à partir des mesures de  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  en fonction de la longueur d'onde de 1,5 à 18,1  $\mu\text{m}$ . Les spectres obtenus par ellipsométrie sont paramétrés à partir d'une loi de comportement optique afin d'en extraire la fonction diélectrique complexe  $\epsilon$ . En utilisant le modèle de Lorentz (Chapitre II, §II.2.3), la fonction diélectrique est calculée en modélisant les spectres expérimentaux  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  par autant d'oscillateurs qu'il y a de bandes d'absorption discernables.

Pour des matériaux faiblement absorbants comme les céramiques dans leur zone de semi-transparence, il devient difficile de mesurer  $\Delta$  avec précision, sa valeur devenant proche de zéro. Par conséquent, les valeurs de l'indice d'extinction  $\kappa$  obtenues par ellipsométrie ne sont représentatives que pour des valeurs de  $\kappa$  supérieures à  $10^{-3}$  d'après MONTERRAT et al [2003]. En pratique, la valeur de  $\kappa$  dans la zone de semi-transparence du matériau est déterminée à

partir du spectre de transmission de l'échantillon en appliquant la loi de BEER-LAMBERT (Chapitre II, relations (II-9) et (II-10)).

## **III.9. Spectrométrie : mesure des propriétés optiques des dépôts**

Nous avons choisi de collecter les contributions spéculaire, diffuse de volume et diffuse de surface qui participent à la réflectance et la transmittance totales des dépôts plasma. Pour déterminer l'importance de la contribution diffuse, des mesures ont été réalisées en éliminant la contribution spéculaire qui peut être estimée soit par différence entre les réponses diffuse et hémisphérique soit avec un banc dédié aux mesures spéculaires. Les mesures sont effectuées du proche ultraviolet (UV) au moyen infrarouge (IR), de 0,25 à 20  $\mu\text{m}$  en utilisant deux spectromètres : un spectromètre VARIAN CARY 5000 de 0,25 à 2,5  $\mu\text{m}$  et un spectromètre infrarouge à transformée de FOURIER (FTIR) BRUCKER IFS 66v/S de 1,8 à 20  $\mu\text{m}$ .

### **III.9.1. Spectrométrie UV-Visible-Proche IR**

Le spectromètre VARIAN CARY 5000 repose, comme pour tout spectromètre, sur le principe de dispersion de la lumière, c'est-à-dire sa séparation en rayonnements monochromatiques. L'élément dispersif utilisé est un réseau de diffraction qui permet d'obtenir une sélectivité directionnelle en longueur d'onde. Une source incidente de lumière est transformée en un faisceau parallèle grâce à un système de fentes d'entrée de largeur réglable qui permettent d'ajuster l'intensité et l'homogénéité de la source de manière à ne pas saturer le(s) détecteur(s) utilisé(s). Le faisceau lumineux issu de ces fentes est ensuite focalisé à l'aide d'un miroir d'entrée sphérique sur le réseau qui le décompose en rayonnements quasi-monochromatiques. Un second miroir sphérique focalise chaque rayonnement sur les fentes de sortie pour régler leur largeur spectrale. Le faisceau de sortie est par la suite dédoublé. Une partie est dirigée sur l'échantillon, l'autre partie sert de faisceau de référence ce qui permet de s'affranchir des fluctuations de la source en calculant le rapport entre ces deux flux.

Pour nos expériences, nous avons choisi de travailler avec des fentes réduites afin d'obtenir une résolution en longueur d'onde pouvant atteindre 0,01 nm dans l'UV-visible et 0,04 nm dans le proche IR [www.varianinc.com]. La valeur du pas de mesure en longueur d'onde  $\Delta\lambda$  a

été fixée par rapport au pas de mesure du spectromètre FTIR BRUCKER IFS 66V/S. Ce dernier travaillant en  $\Delta\sigma$  constant (avec  $\sigma = 1/\lambda$ , le nombre d'onde), on a  $\Delta\lambda = 1/\Delta\sigma = 0,0057 \mu\text{m}$ . Pour collecter le flux hémisphérique transmis ou réfléchi par l'échantillon, une sphère d'intégration de 110 mm de diamètre interne est utilisée. Sa surface interne est revêtue d'un dépôt blanc de polytétrafluoroéthylène (PTFE), matériau choisi pour ses hautes propriétés réfléchives et diffusantes dans le domaine spectral étudié. Le spectre est enregistré à l'aide d'un photomultiplicateur PbS puis les données sont traitées à l'aide du logiciel CARY WIN UV (VARIAN, USA).

### **III.9.2. Spectrométrie IR à transformée de FOURIER**

#### **III.9.2.1. Principe de la spectrométrie à transformée de FOURIER**

La spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER (FTIR) est basée sur un principe fondamentalement différent de celui utilisé dans les spectromètres à réseau ou à prisme. Alors que l'acquisition des données spectrales est de type séquentielle pour les spectromètres à réseau, les différents éléments du spectre étudié sont enregistrés simultanément en spectrométrie par transformée de FOURIER, chaque élément étant modulé à une fréquence différente. Cette technique est connue sous le nom de multiplexage. Nous nous cantonnons par la suite à une description sommaire de la spectrométrie à transformée de FOURIER, des descriptions détaillées pouvant être trouvées dans la littérature [GRIFFITHS et al, 1986] [DALIBART et al, 2000].

L'organe central du spectromètre à transformée de FOURIER est un interféromètre de MICHELSON dont on fait varier la différence de marche par translation de l'un des miroirs parallèlement à son plan. Ce dispositif permet de générer un interférogramme qui rend compte des variations de l'intensité lumineuse en fonction de la différence de marche. La transformée de FOURIER inverse permet de récupérer la décomposition spectrale de la source lumineuse, soit encore son spectre. Alors que le spectromètre à réseau permet en dédoublant le faisceau d'obtenir directement le spectre résultat, un spectre FTIR est toujours un rapport de flux entre une mesure directe également appelée référence (sans échantillon) et une mesure avec échantillon.

### III.9.2.2. Utilisation du spectromètre BRUCKER IFS 66v/S

Le spectromètre BRUCKER IFS 66v/S dispose de différentes sources, séparatrices et détecteurs selon la gamme spectrale étudiée. Pour travailler de 1,8 à 20  $\mu\text{m}$ , le spectromètre est équipé :

- d'une source GLOBAL (bâtonnet de SiC parcouru par un courant électrique) moyen infrarouge (1,8 à 25  $\mu\text{m}$ ),
- d'une séparatrice en germanium sur support en bromure de potassium,
- d'un détecteur MCT (Mercure Cadmium Telluride) qui utilise les propriétés photodélectriques de ce semi-conducteur. Le détecteur est rapide mais fortement sensible aux bruits, en particulier au bruit thermique. Il est par conséquent refroidi à l'azote liquide (77 K).

Par un jeu de miroirs plans et paraboliques, le faisceau issu de la source GLOBAL passe par un diaphragme circulaire de diamètre réglable qui contrôle le diamètre du spot en sortie (1,2 x le diamètre d'ouverture) puis est dirigé vers l'interféromètre de MICHELSON. Pour notre étude, le faisceau est collimaté en un faisceau parallèle de diamètre nominal 7,2 mm (diaphragme de 6 mm). Une sphère d'intégration (Figure III-5), de 76 mm de diamètre interne, recouverte d'un dépôt intérieur d'or est utilisée pour collecter la réponse hémisphérique de l'échantillon au faisceau incident.

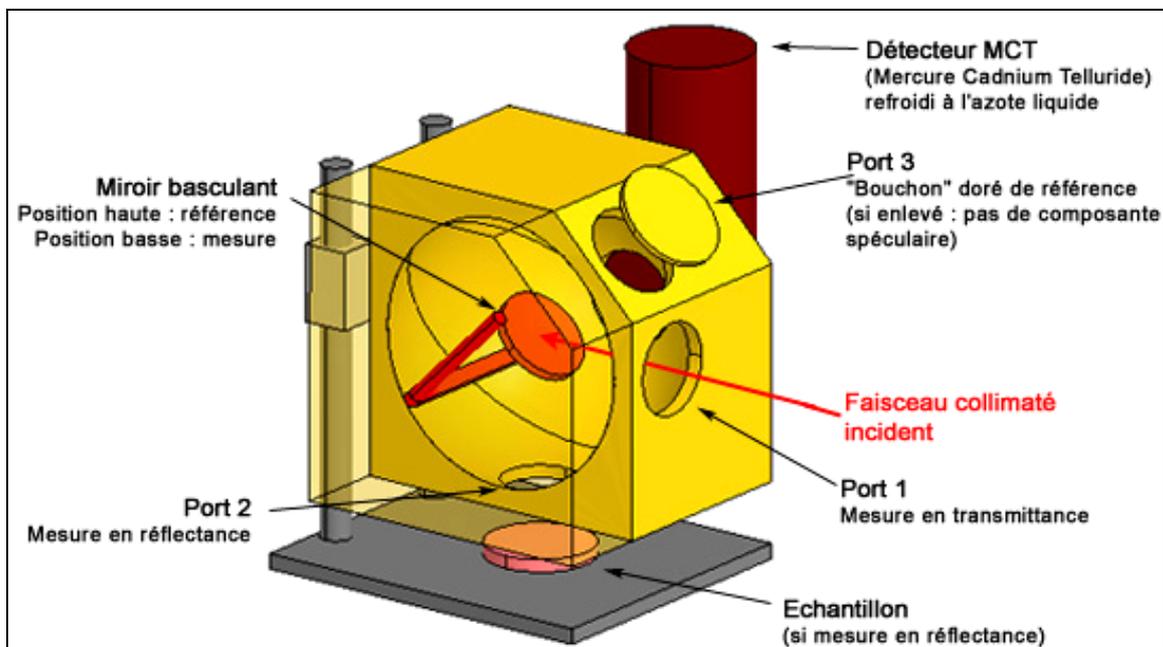


Figure III-5 : Schéma de principe de la sphère d'intégration (76 mm de diamètre interne) utilisée sur le spectromètre BRUCKER IFS 66v/S.

Les mesures peuvent être réalisées en transmittance ou en réflectance suivant le positionnement de l'échantillon sur la sphère : port 1 ou port 2. La composante spéculaire peut être éliminée en enlevant le bouchon doré placé sur le port 3. Un système de miroir basculant permet de réaliser une mesure de référence en dirigeant le faisceau sur le bouchon doré puis d'effectuer ensuite la mesure optique sur l'échantillon, en rebasculant le miroir. Les acquisitions sont réalisées sous vide primaire ( $P = 2-3$  kPa) pour limiter les absorptions atmosphériques dues principalement à l'eau et au dioxyde de carbone. Un système de valve permet d'isoler le compartiment « échantillon » du compartiment « composants optiques » ce qui réduit les temps de pompage à chaque changement d'échantillon. Les données sont traitées numériquement puis exploitées grâce au logiciel OPUS (BRUKER OPTIK GMBH).

### III.9.2.3. Exploitation des spectres UV-visible et moyen IR

Les mesures effectuées avec le spectromètre VARIAN CARY présentent une meilleure précision en amplitude que celles réalisées avec le spectromètre BRUCKER et sa sphère d'intégration : environ 1% sur les spectres de transmittance et réflectance. Les données collectées avec le spectromètre VARIAN sont donc prises comme référence pour fusionner les spectres obtenus avec les deux spectromètres et obtenir ainsi la réponse spectrale des dépôts plasma en transmittance et en réflectance de 0,25 à 20  $\mu\text{m}$ .

Les spectres ont également été lissés entre 0,25 et 2  $\mu\text{m}$  pour gommer les légères fluctuations liées au changement de réseau lors des acquisitions avec le spectromètre VARIAN.

**CHAPITRE IV.  
ELABORATION ET ETUDE DES  
CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES ET  
PHYSICO-CHIMIQUES DES DEPOTS PLASMA DE  
ZIRCON YTTREE**



## IV.1. Introduction

La projection par plasma d'arc est caractérisée par un grand nombre de paramètres opératoires dont les influences combinées sur la microstructure sont difficiles à déterminer. Dans le chapitre I, nous avons examiné, en nous appuyant sur des travaux antérieurs, l'influence des principaux paramètres de projection sur les caractéristiques des particules en vol (vitesse et état de fusion). L'état thermocinétique de la phase particulaire influe sur le mode d'étalement et de solidification des particules sur le substrat et donc plus généralement sur la microstructure du dépôt et ses propriétés macroscopiques. Le diagnostic des caractéristiques des particules peut être ainsi mis à profit pour établir des relations transverses entre les paramètres opératoires et les caractéristiques microstructurales des dépôts.

Dans la première partie de ce chapitre, nous examinons l'état de fusion et la vitesse des particules à l'impact pour l'ensemble des conditions de tir sélectionnées dans le chapitre précédent (Tableau III-4). Le traitement des particules de zircone yttrée dans le jet de plasma ne se limite cependant pas aux seuls transferts de quantité de mouvement et de chaleur entre le jet de plasma et les particules, des réactions physico-chimiques se produisent également. Nous essayons donc de comprendre le phénomène de thermo-réduction des particules en vol qui conduit à l'obtention de dépôts sous-stoechiométriques en oxygène après projection.

Dans une seconde partie, nous nous intéressons aux dépôts plasma et à leurs caractéristiques microstructurales. Ces données sont corrélées à l'état thermocinétique des particules à leur impact sur un substrat lisse à l'aide des formules d'étalement et des nombres adimensionnels (REYNOLDS, WEBER, SOMMERFELD) introduits dans le chapitre I (§I.4.1.1).

Dans une troisième partie, la cinétique de réoxydation des dépôts plasma est étudiée afin de mettre au point une procédure de recuit pour réduire les différences de stoechiométrie des dépôts. Des caractérisations microstructurales réalisées sur des dépôts recuits sont également présentées pour déterminer l'influence du recuit sur la microstructure des échantillons.

## IV.2. Etude des caractéristiques des particules en vol

### IV.2.1. Diagnostic des températures et vitesses des particules en vol à l'aide du DPV2000 : sélection des conditions de tir

#### IV.2.1.1. Exploration des conditions de tir

Les mesures avec le DPV2000 ont été réalisées à 120 mm en sortie de la torche pour déterminer les températures et vitesses des particules au moment de leur impact sur le substrat. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I (§I.3.4.2.b), le DPV2000 donne un ordre de grandeur en température car la température est mesurée avec une imprécision d'environ 20% par rapport à la température réelle de surface des particules. A l'inverse, la détermination de la vitesse est précise avec une erreur inférieure à 5%. A défaut de fournir une estimation exacte de l'état thermocinétique des particules, le DPV2000 peut cependant être avantageusement utilisé pour comparer des conditions de tir entre elles, l'objectif final étant de trouver une gamme de conditions avec de fortes différences en vitesse et température des particules.

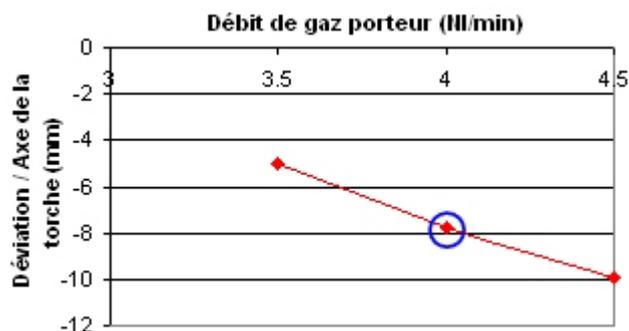
Dans le Tableau IV-1, sont reportées les conditions de projection qui constituent la base de nos travaux.

**Tableau IV-1 : Récapitulatif des conditions de tir sélectionnées.**

Réf.	Mélange plasmagène Ar/He/H <sub>2</sub> (Nl/min)	% volumique Ar/He/H <sub>2</sub>	Débit massique total (x 10 <sup>-3</sup> kg/s)	I (A)	Diamètre de tuyère (mm)	Enthalpie spécifique (MJ/kg)
1	45/0/15	75/0/25	1,359	600	6	19,5
2	65/30/5	65/30/5	2,027	550	6	10,7
3	12/45/3	20/75/5	0,495	450	6	24,0
4	6/12/1,5	30/62/8	0,216	450	8	14,2
5	40/20/12	55/28/17	1,266	600	8	22,0
6	8/15/1,5	33/61/6	0,284	600	8	26,7

Les conditions d'injection de la poudre correspondent à celles définies dans le chapitre III (III.3.6), avec un débit de gaz porteur ajusté de manière à obtenir une trajectoire moyenne des particules faisant un angle de 3-4° par rapport à l'axe de la torche [VARDELLE M. et al, 1993]. A une distance de tir de 120 mm, cet angle équivaut à une déviation comprise entre 6 et 8 mm

en dessous de l'axe de la torche. Pour le vérifier, nous avons utilisé la fonction autocentrage du DPV2000 afin de détecter la zone où le flux de particules est maximal puis mesurer la déviation radiale du jet de particules. Le débit de gaz porteur est ensuite ajusté en ligne pour obtenir une déviation entre 6 et 8 mm, un exemple d'ajustement réalisé pour la condition de tir 1 est reporté sur la Figure IV-1.



**Figure IV-1 : Evolution de la déviation du jet avec le débit de gaz porteur à une distance de tir de 120 mm. Mesures réalisées avec la fonction autocentrage du DPV2000 – Condition de tir 1.**

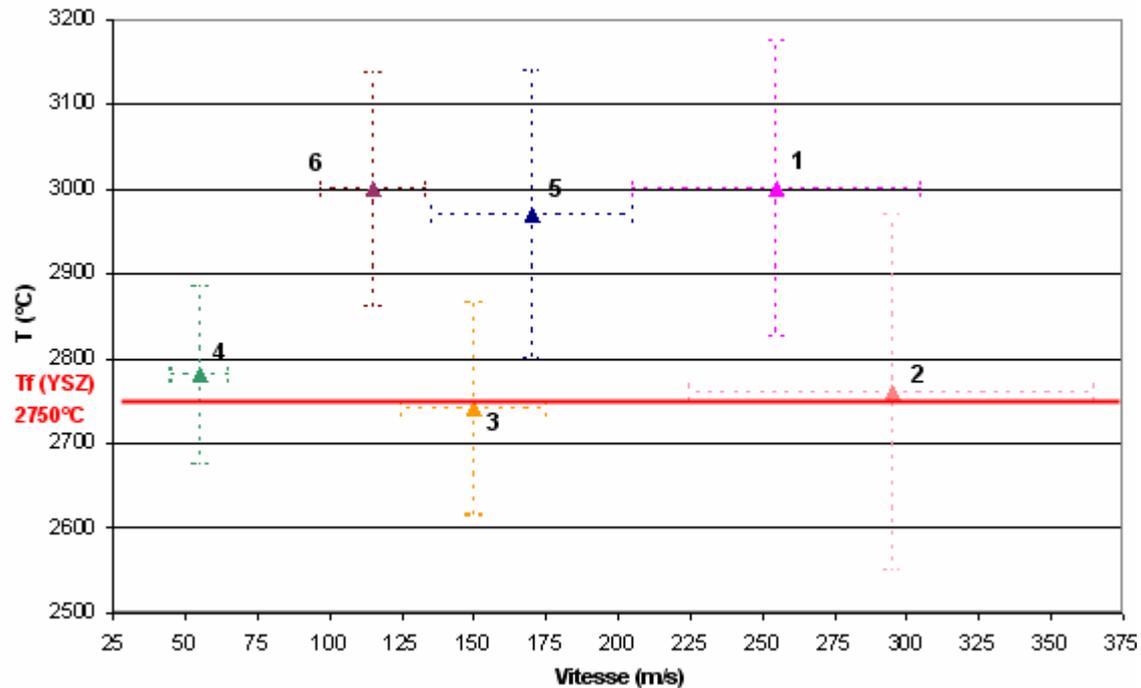
Les température et vitesse des particules en vol pour les six conditions de tir sélectionnées sont présentées dans le Tableau IV-2. Ces premières mesures ont été réalisées dans la zone du jet où le flux de particules est maximal.

**Tableau IV-2 : Mesures au DPV2000 de la température et de la vitesse des particules et valeurs du débit de gaz porteur après ajustement. Pour rappel,  $T_f$  (YSZ) = 2750 °C.**

Réf.	Débit de gaz porteur (l/min)	Déviaton / à l'axe (mm)	T moyenne des particules (°C)	Ecart type T (°C)	V moyenne des particules (m/s)	Ecart type V (m/s)
1	4,0	-6,5	3000	175	255	50
2	4,5	-7,0	2760	210	295	70
3	3,0	-8,0	2740	125	150	25
4	1,5	-8,5	2780	105	55	10
5	3,2	-8,0	2970	170	170	35
6	1,5	-6,5	3000	140	115	20

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau IV-2, les six conditions de tir sélectionnées conduisent à des différences significatives de température et de vitesse pour les particules à l'impact. Pour mieux visualiser ces différences, nous avons choisi de positionner chaque condition de tir sur une cartographie vitesse-température (Figure IV-2). Pour chaque point, des barres d'erreur sont reportées, elles correspondent aux écarts-types donnés par le DPV2000 sur la détermination de la température et de la vitesse des particules. Même

resserrée [22-45  $\mu\text{m}$ ], la granulométrie de la poudre conduit en effet à une dispersion en température et en vitesse pour les particules traversant le volume de mesure.



**Figure IV-2 : Cartographie vitesse-température des particules à l'impact sur le substrat (Chaque point est associé à la référence d'une condition de tir étudiée).**

D'après la Figure IV-2, les conditions de tir étudiées peuvent être scindées en deux classes selon la température moyenne des particules :

- Classe I : les conditions de tir 1, 5 et 6 qui conduisent à des températures de particule de l'ordre de 3000 °C.
- Classe II : les conditions de tir 2, 3 et 4 pour lesquelles la température moyenne des particules est proche de la température de fusion de la zircone yttrée ( $T_f = 2750$  °C).

Dans chaque catégorie, nous arrivons à faire varier graduellement la vitesse des particules avec des conditions de tir judicieusement choisies. Notons, d'ores et déjà, qu'il n'est pas aisé de faire varier la vitesse des particules sans en affecter la température. En effet, la température des particules dépend du transfert de chaleur plasma-particule, soit encore de l'enthalpie spécifique du mélange plasmagène, de sa conductivité thermique mais également du temps de séjour des particules dans le jet de plasma. Pour obtenir des vitesses de particules différentes tout en conservant une même valeur de température, il faut combiner plusieurs paramètres de tir (intensité de courant, composition et débit de mélange plasmagène, diamètre de tuyère) de manière à ce que la quantité totale de chaleur reçue par la particule après passage dans le jet de plasma soit la même. Le DPV2000, comme outil rapide de diagnostic des particules,

apporte une aide essentielle pour y parvenir, chaque paramètre pouvant être ajusté en ligne tout en suivant les variations de vitesse et de température.

Ainsi, la vitesse des particules a été diminuée de manière graduelle en partant des conditions de tir 1 et 2. Pour ces deux conditions de tir, de fortes vitesses sont obtenues en travaillant avec des débits massiques élevés en gaz plasmagène (de 1,359 à  $2,027 \cdot 10^{-3}$  kg/s), une forte intensité de courant d'arc (550-600 A) et un faible diamètre de tuyère (6 mm). Partant de ces conditions, les paramètres opératoires sont ajustés séparément puis conjointement afin de diminuer la vitesse des particules tout en conservant une même valeur de température. Le pourcentage volumique en hydrogène est fixé aux alentours de 5% pour limiter la réduction des particules en vol à l'exception de la condition de tir 5 où il est de 17% de manière à améliorer le transfert thermique aux particules et leur température à l'impact. Pour les autres conditions, nous avons examiné l'influence des trois actions suivantes (a, b, c) sur les caractéristiques des particules :

(a) Diminuer le débit massique du mélange plasmagène

Le pourcentage en hélium est augmenté au détriment de celui d'argon ce qui conduit à une diminution du débit massique du mélange plasmagène et par conséquent, à une diminution de la quantité de mouvement du jet de plasma et l'obtention de particules à faible vitesse (conditions de tir 3, 4 et 6). L'utilisation d'hélium peut être également mise à profit pour augmenter la température des particules, ce gaz présentant une conductivité thermique aussi élevée que celle de l'hydrogène au dessus de 11000 K et plus élevée que celle de l'argon à toutes températures (Chapitre I, §I.2.3.4). Pour obtenir des différences significatives de vitesse de particules, nous avons fait diminuer le débit massique en gaz plasmagènes de 2,027 à 0,226 g/s. Cette dernière valeur correspond à la condition de tir 4 pour laquelle nous travaillons aux limites de fonctionnement de la torche. Des questions relatives à la stabilité du jet de plasma et ses conséquences sur le traitement des particules seront abordées dans le paragraphe IV.2.1.2 de ce chapitre.

(b) Augmenter le diamètre interne de tuyère

Le passage d'un diamètre interne de tuyère de 6 mm à 8 mm s'accompagne théoriquement d'une diminution de la vitesse d'un facteur égal au rapport de leurs diamètres au carré, soit environ 0,56. Pour la condition de tir 5, l'utilisation d'une tuyère de 8 mm permet ainsi de

diminuer la vitesse de 45% avec une légère hausse de la température des particules (de 5% environ).

(c) Diminuer l'intensité du courant d'arc

La diminution de l'intensité s'accompagne d'une diminution de la vitesse des particules de l'ordre de 21% et de 36% en passant respectivement de 600 à 420 A et de 600 à 320 A pour la condition 5 (Figure IV-3). La température n'est pas affectée de manière significative puisque sa diminution n'est que de 2,5 et 6%. En ajustant l'intensité de courant, il est ainsi possible de faire varier la vitesse des particules tout en conservant un même ordre de grandeur de température. La diminution de l'intensité de courant s'accompagne en fait d'une réduction de la vitesse du jet de plasma mais également d'une diminution modérée de l'enthalpie spécifique du mélange plasmagène et d'un raccourcissement du jet de plasma. Par conséquent, les particules sont moins accélérées mais leur temps de séjour dans le jet de plasma reste sensiblement le même et les particules subissent un traitement thermique quasi-identique. Ceci explique l'effet marqué de l'intensité sur la vitesse des particules et son effet moindre sur la température (Figure IV-3). Pour des variations importantes d'intensité (de 600 à 320 A par exemple), l'effet sur la température des particules n'est toutefois plus négligeable car l'enthalpie spécifique du mélange plasmagène diminue alors brutalement (de 43%).

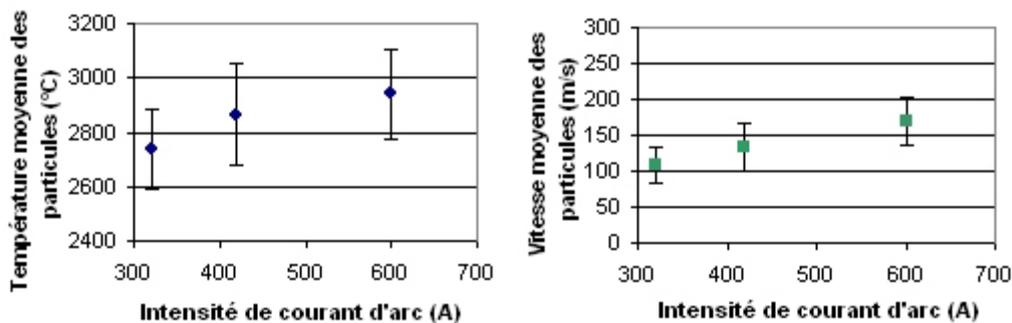


Figure IV-3 : Température et vitesse moyennes des particules à l'impact en fonction de l'intensité de courant. Condition de tir 5 avec  $I = 320, 420$  ou  $600$  A.

En ajustant l'ensemble de ces paramètres, il est possible de balayer une large gamme de vitesse et température de particules. Par exemple, en partant de la condition de tir 2 pour obtenir la condition de tir 3, le débit massique en gaz plasmagène est diminué en augmentant le pourcentage d'hélium dans le mélange de 30 à 75% au détriment du pourcentage en argon. L'intensité de courant est alors ajustée à 450 A pour travailler à une température du même ordre de grandeur que celle de la condition 2. Pour réduire encore la vitesse des particules et obtenir la condition de tir 4, le débit massique est divisé par 2 en réduisant le débit volumique

total de gaz (18,5 NI/min contre 60 NI/min pour la condition 3) et en utilisant une tuyère de 8 mm de diamètre interne. La composition du mélange plasmagène et l'intensité sont par la suite ajustées de manière à obtenir un jet de plasma stable.

#### IV.2.1.2. Reproductibilité des mesures moyennes de température et vitesse

Pour évaluer la reproductibilité des mesures des températures et vitesses moyennes des particules dans le jet, une campagne de 5 acquisitions de 30 secondes a été réalisée lors d'un tir d'une durée de 5 minutes. Lors de chaque acquisition, 7 valeurs moyennes de température et vitesse sont calculées successivement sur des populations de 1000 particules chacune. L'objet de cette campagne de mesure est d'estimer, d'une part, le caractère reproductible des mesures réalisées avec le DPV2000 mais également d'évaluer l'influence d'éventuelles instabilités de fonctionnement de la torche sur le traitement des particules dans le jet. Cette dernière étude est partielle puisque tous les phénomènes rapides qui s'accompagnent d'instabilités (provenant principalement du mouvement du pied d'arc avec une fréquence caractéristique de 5 à 20 kHz) sont occultés par le temps moyen d'acquisition du DPV2000 (environ 5 secondes). Pour évaluer les conditions de fonctionnement de la torche, l'enthalpie spécifique du mélange plasmagène est calculée au début de chaque acquisition (Chapitre III, relations (III-1) et (III-2)). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV-3.

**Tableau IV-3 : Influence des variations d'enthalpie spécifique sur les caractéristiques des particules à l'impact (série de 5 acquisitions de 7 mesures).**

Réf.	Enthalpie spécifique			Reproductibilité des mesures	
	Valeur moyenne (MJ/kg)	Ecart type (5 mesures) (MJ/kg)	Variation relative (%)	Température moyenne des particules (%)	Vitesse moyenne des particules (%)
1	21,0	0,27	2,6	0,9	4,4
2	10,7	0,26	4,2	0,2	4,7
3	24,6	0,92	8,8	1,8	10,5
4	13,0	0,69	10,6	1,1	17,4
5	21,8	0,92	8,4	2,5	10,1
6	26,7	1,23	9,2	0,8	16,4

Les variations de l'enthalpie spécifique du jet de plasma sont particulièrement marquées pour des mélanges plasmagènes à faible débit massique. Pour ces mélanges, nous nous trouvons

aux limites de fonctionnement de la torche. Ces résultats sont en adéquation avec les travaux de JANISSON [1999] où des problèmes similaires d'instabilité de fonctionnement sont relevés pour des mélanges riches en hélium ( $\%He > 50\%$ ) et à faible débit massique en gaz plasmagène. Comme mentionné dans le chapitre I (§I.2.3.2.b), ces instabilités sont liées au faible débit massique en argon dont la valeur est insuffisante pour pousser la colonne de connexion {colonne d'arc-anode} suffisamment en aval. Le mode de claquage-réamorçage n'est plus le mode principal de fluctuation du pied d'arc mais des modes oscillant ou intermédiaire (alternance entre le mode oscillant et le mode de claquage-réamorçage) apparaissent et entraînent des fluctuations plus importantes de tension [JANISSON, 1999].

Ces variations d'enthalpie spécifique conduisent à des différences dans le traitement thermocinétique des particules dans le jet de plasma. Les variations relevées sur la température moyenne des particules sont limitées. Ceci peut s'expliquer à la fois par la forte inertie thermique de la zircone yttrée et par l'évolution de la température du jet avec son enthalpie spécifique : une augmentation significative de la température n'est observée dans les zones chaudes du jet ( $> 10000\text{ K}$ ) que si l'enthalpie spécifique est au minimum doublée d'après le Chapitre I (§I.2.3.3). Notons par ailleurs que ces variations de température sont peu significatives puisque la détermination de la température présente au niveau de l'appareillage une reproductibilité de l'ordre de 5% [PLANCHE et al, 1998B] mais des erreurs de mesure supérieures à 20% (Chapitre I, §I.3.4.2.b). A l'inverse, la sensibilité du DPV2000 est meilleure sur la vitesse et donne de bonnes indications quant à l'influence des instabilités du jet de plasma sur le traitement des particules. Les variations d'enthalpie spécifique s'accompagnent ainsi d'une augmentation des variations de la vitesse des particules. Ces variations relatives peuvent atteindre 17% et engendrer des différences microstructurales.

#### IV.2.1.3. Distribution radiale en température et vitesse des particules dans le jet de plasma

La détermination des vitesse et température moyennes des particules n'est pas suffisante pour décrire le traitement thermocinétique des particules en vol. En effet, ces mesures portent sur une population de particules situées dans la zone du jet de plasma où le flux de particules est maximal. Les grandeurs mesurées sont donc celles de particules participant majoritairement à la construction du dépôt, mais compte tenu de la granulométrie de la poudre initiale, il convient d'évaluer la dispersion des caractéristiques des particules dans le jet de plasma. Cette

dispersion peut en effet conduire à la création de défauts microstructuraux au sein des dépôts, comme par exemple l'inclusion de particules infondues ou partiellement fondues.

Pour évaluer l'homogénéité du traitement des particules dans le jet, nous avons retenu, comme paramètre d'étude, la largeur à mi-hauteur du profil radial de répartition des particules dans le jet de plasma à la distance de tir. Pour l'obtenir, la fonction balayage du DPV2000 est activée avec un pas de déplacement de 2 mm sur un parcours de 20 mm de part et d'autre de la trajectoire moyenne des particules dans le jet. Les résultats correspondants sont présentés dans le Tableau IV-4.

**Tableau IV-4 : Evaluation de la largeur à mi-hauteur de la répartition radiale des particules dans le jet de plasma à l'impact sur le substrat.**

Réf.	% volumique Ar/He/H <sub>2</sub>	Débit massique total (x 10 <sup>-3</sup> kg/s)	I (A)	φ tuyère (mm)	Largeur à mi-hauteur du profil radial (mm)	Maximum d'intensité des profils		
						Nombre de particules /s	T (°C) / Ecart type	v (m/s) / Ecart type
1	75/0/25	1,359	600	6	16,3	607150	2940 / 190	235 / 40
2	65/30/5	2,027	550	6	14,1	477090	2710 / 205	275 / 60
3	20/75/5	0,495	450	6	12,1	430410	2735 / 45	170 / 30
4	30/62/8	0,216	450	8	19,7	731020	2880 / 146	70 / 10
5	55/28/17	1,266	600	8	29,7	514070	3030 / 145	165 / 30
6	33/61/6	0,284	600	8	29,3	541230	2930 / 110	90 / 20

Les particules sont distribuées, à l'impact sur le substrat, suivant un profil quasi-gaussien, plus ou moins large, centré sur la trajectoire moyenne des poudres dans le plasma soit à une distance radiale comprise entre 6,5 et 8,5 mm en dessous de l'axe de tir. Trois exemples de profils radiaux des particules dans le jet sont reportés sur la Figure IV-4 avec les températures et vitesses associées. Ils illustrent les différences de dispersion des caractéristiques des particules dans le jet suivant les conditions de tir.

L'utilisation d'une tuyère de 6 mm de diamètre interne permet ainsi d'obtenir une tache de poudre à l'impact plus étroite avec des températures assez homogènes sur toute la demi-largeur du profil. La vitesse diminue quand on s'éloigne de l'axe de tir. Les plus faibles valeurs de vitesse pour une distance radiale de 10 mm en dessous de la trajectoire moyenne correspondent à de grosses particules qui traversent de part en part le jet de plasma. A l'inverse, les particules faiblement déviées ont une taille plus faible et sont fortement accélérées en périphérie du jet avec une température finale moins élevée. Toutefois, que ce soit pour les petites ou les grosses particules, leur température reste supérieure à la

température de fusion de la zircone yttrée ( $T_f = 2750 \text{ °C}$ ) sur toute la largeur à mi-hauteur du profil de répartition des particules. Le risque d'inclusion de particules infondues lors de l'élaboration des dépôts est donc limité. Notons également que l'utilisation d'un mélange riche en hélium semble contribuer à une constriction du jet de particules avec une diminution de la largeur à mi-hauteur (conditions 2-3-4, Tableau IV-4). Ces résultats sont en adéquation avec les travaux antérieurs de RENOARD-VALLET [2004] et peuvent s'expliquer par une meilleure pénétration des particules dans le jet de plasma [JANISSON, 1999], la quantité de mouvement du jet de plasma diminuant significativement avec l'ajout d'hélium.

Pour une tuyère de 8 mm de diamètre interne, la plus faible constriction de la colonne d'arc conduit à l'obtention d'un jet de plasma plus large et donc à une augmentation du diamètre de la tache de poudre à l'impact. Ce changement de tuyère s'accompagne d'une augmentation des gradients radiaux de température et de vitesse dans le jet de plasma (Chapitre I, §2.3.4). Les caractéristiques des particules varient alors de manière notable sur la largeur à mi-hauteur du profil de répartition (Figure IV-4). C'est notamment vrai pour les conditions de tir 4 et 6 où la vitesse des particules varie de manière parabolique de 40 m/s (à 10 mm en dessous de l'axe), jusqu'à 80 m/s à proximité de l'axe. Ces particules à faible vitesse présentent également des valeurs de température faibles (2500-2600 °C) augmentant le risque d'inclusion de particules infondues ou partiellement fondues lors de l'élaboration des dépôts plasma. Ce risque est moins élevé pour la condition de tir 5 où le pourcentage élevé en hydrogène (17% vol.) conduit à un meilleur transfert de chaleur entre le jet de plasma et les particules. Ces dernières présentent alors une température supérieure à 2750 °C sur toute la largeur à mi-hauteur du jet malgré des différences marquées de vitesse : de 100 à 200 m/s.

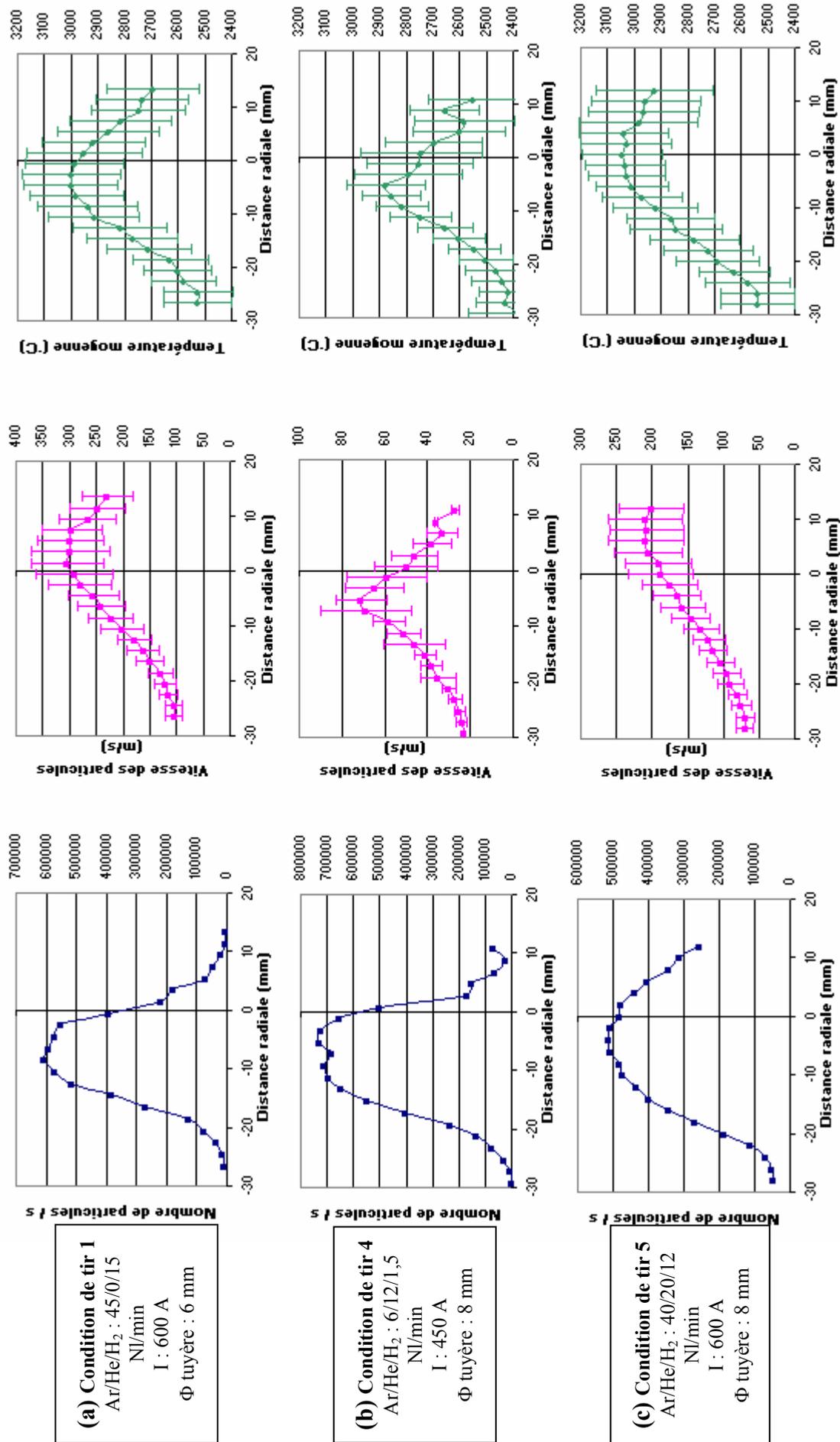


Figure IV-4 : Profil radial de répartition en nombre, en vitesse et en température des particules en vol dans le jet de plasma. Influence des conditions de tir - (a) : Condition de tir 1 ; (b) : Condition de tir 4 ; (c) : Condition de tir 5.

## **IV.2.2. Analyse des particules collectées en vol**

Les mesures réalisées au DPV2000 ne permettent pas de quantifier l'état de fusion des particules à l'impact sur le substrat. La température mesurée n'a pas de signification physique directe et sa détermination est entachée d'une forte incertitude de mesure (environ 20%). De plus, de par son principe de fonctionnement, le DPV2000 ne peut pas discerner de petites particules surchauffées de particules de plus grande taille mais avec une température pouvant être inférieure de plusieurs centaines de degrés. Pour estimer l'état de fusion des particules à l'impact, un dispositif de collecte des particules en vol a été utilisé en complément, avec de l'air ou de l'argon comme fluide de refroidissement.

Notons à ce stade que le diamètre de 25 mm de l'orifice d'entrée limite la collecte des particules à des profils radiaux étroits de répartition des particules dans le jet de plasma. C'est la raison pour laquelle la collecte des particules n'a été réalisée que pour les conditions de tir 1-2-3-4 pour lesquelles la largeur à mi-hauteur du profil radial de répartition des particules est inférieure à 25 mm (Tableau IV-4). L'analyse a porté sur la distribution granulométrique de la poudre collectée et les micrographies électroniques au MEB des coupes transversales des particules.

### **IV.2.2.1. Distribution granulométrique des particules collectées**

Les distributions granulométriques des particules collectées ont été évaluées sur les conditions de tir 1-2-3-4. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-5 où sont reportés les diamètres à 10, 50 et à 90% de la distribution granulométrique en volume.

L'analyse de la distribution granulométrique des poudres collectées répond à un double objectif :

- S'assurer que le dispositif de collecte est disposé de manière adéquate : la trajectoire moyenne des poudres doit coïncider avec le centre de l'orifice d'entrée du collecteur de manière à collecter un maximum de poudre.
- Mettre en évidence d'éventuelles modifications de la taille des particules après passage dans le plasma. La diminution de la taille des particules après projection peut être liée à deux phénomènes : l'évaporation pour des particules de faible taille surchauffées ou la désagglomération pour des particules agglomérées mais faiblement frittées.

**Tableau IV-5 : Evolution de la répartition granulométrique de la poudre de projection après traitement dans le jet de plasma - Distance de collecte : 120 mm.**

Réf. Echantillon poudre		Distribution granulométrique ( $\mu\text{m}$ )			
		D 10%	D 50%	D 90%	
Poudre agglomérée frittée [22-45 $\mu\text{m}$ ] STARCK AMPERIT 827.054	Avant projection	20	36	57	
	Après projection	1	<b>11</b>	22	<b>36</b>
		2	21	26	43
		3	17	30	45
		4	20	31	50

La distribution granulométrique de la poudre collectée est sensiblement identique à celle de la poudre initiale pour les conditions de tir 2-3-4 caractérisées par de faibles températures de particules d'après les mesures au DPV2000 (Figure IV-2). A l'inverse, pour la condition de tir 1, la répartition granulométrique est décalée vers de plus faibles tailles. Ceci peut s'expliquer soit par une désagglomération des particules en vol soit par leur évaporation lors de leur traitement dans le jet de plasma. Concernant cette seconde hypothèse, les mesures au DPV2000 indiquent une température moyenne de particules de l'ordre de 3000 °C à 120 mm de la torche, mais dans le cœur du jet de plasma, leur surface pourrait atteindre une température supérieure à la température d'ébullition de la zircone yttrée ( $T_{\text{vap}} = 4275 \text{ °C}$ ). Ce point semble être confirmé par les travaux de modélisation de MARQUES et al [2006] qui, en prenant en compte la conduction interne de la chaleur au sein de particules de zircone yttrée, ont déterminé leur profil axial de température pour une condition de tir {Ar-H<sub>2</sub> : 50-8 Nl/min ; I = 500 A ;  $\phi = 6 \text{ mm}$ } d'enthalpie spécifique (17,9 MJ/kg) légèrement inférieure à la nôtre (19,5 MJ/kg). Il en ressort que la température de surface des particules de zircone yttrée dépasse 4275 °C entre 10 mm et 30 mm en sortie de torche avec un maximum à 4700 °C à une distance de 20 mm. Les températures de surface des particules pourraient être plus élevées dans notre cas puisque le pourcentage élevé d'hydrogène (25%) favorise le transfert thermique entre le jet de plasma et les particules.

Soulignons au final que des mesures de rendement de collecte (rapport pondéral de la quantité de poudre collectée sur celle projetée) pourraient permettre de déterminer l'hypothèse (désagglomération ou évaporation) qui permet d'expliquer le mieux les variations de taille relevées avec la condition de tir 1.

#### IV.2.2.2. Estimation de l'état de fusion des particules collectées

Les micrographiques électroniques des coupes de particules collectées pour les conditions de tir 1-2-3-4 sont présentées sur la Figure IV-5 et permettent de visualiser l'évolution de la porosité interne. A titre de comparaison, une micrographie de la poudre de référence est également reportée. La détermination de la sphéricité des poudres a été réalisée sur plus de 1000 particules à plus faible grandissement (x200) pour obtenir une meilleure statistique. Les micrographies correspondantes sont reportées en Annexe C (Figure C-1).

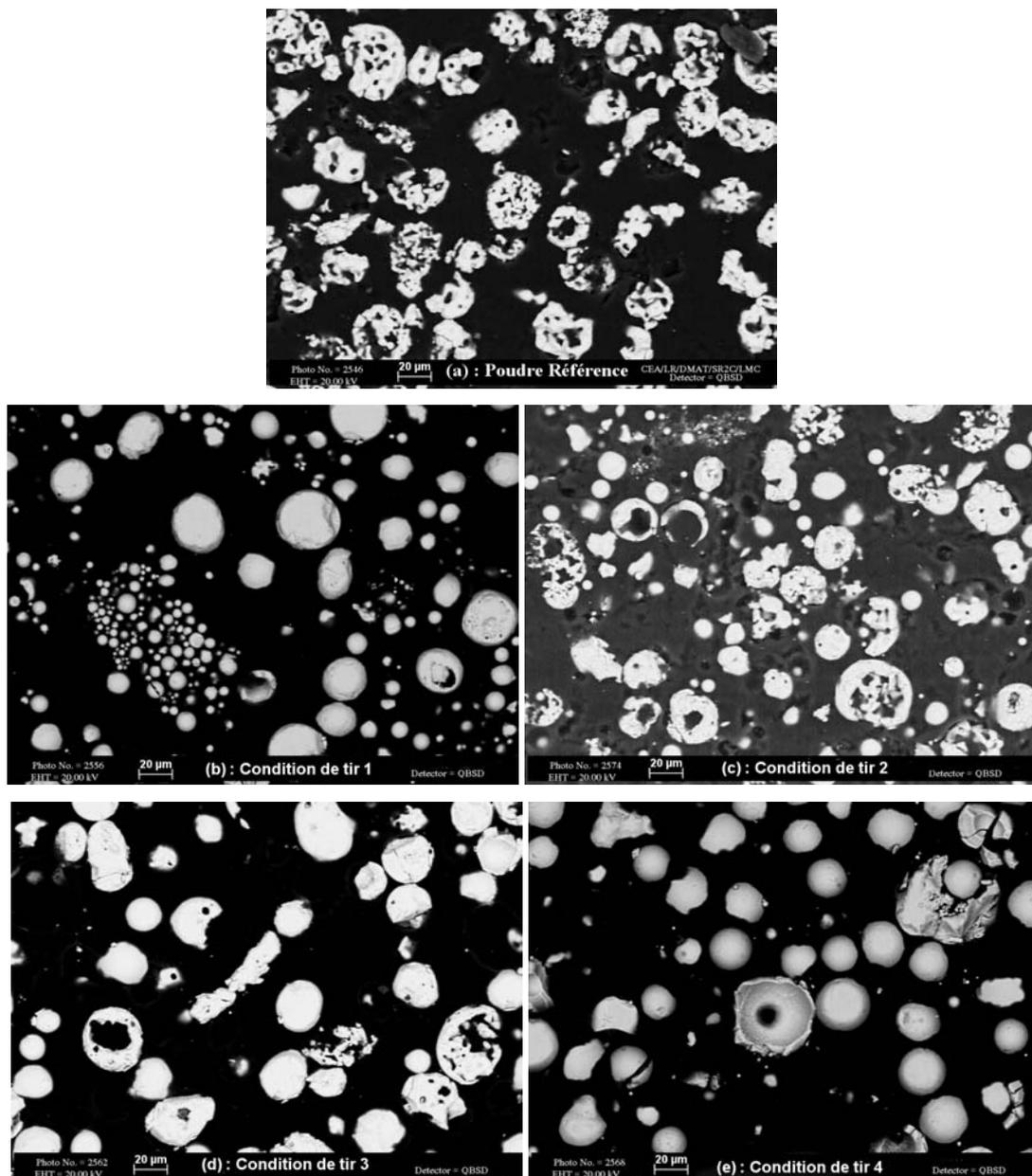


Figure IV-5 : Observations MEB de coupes de particules avant (a) et après projection plasma, (b): condition de tir 1, (c): condition de tir 2, (d): condition de tir 3, (e): condition de tir 4.

Le traitement thermique des particules dans le plasma s'accompagne d'une modification des caractéristiques des particules que ce soit au niveau de leur porosité interne ou de leur morphologie. Les caractéristiques des poudres (Figure IV-5) diffèrent suivant les conditions de tir ce qui illustre des différences d'état de fusion pour les particules à l'impact.

Pour le quantifier, des analyses d'image ont été réalisées sur les particules avant et après collecte. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV-6.

**Tableau IV-6 : Evolution du degré de sphéricité et des caractéristiques de la porosité interne des particules avant et après passage dans le jet de plasma.**

Réf.	Degré de sphéricité / Ecart type	Taux de porosité interne des particules (%)	Taille moyenne des pores internes aux particules (µm) / Ecart type
Poudre initiale	0,92 / 0,14	7,4	1,54 / 2,50
Condition de tir 1	0,97 / 0,08	2,2	0,60 / 0,74
Condition de tir 2	0,89 / 0,16	7,1	1,08 / 2,07
Condition de tir 3	0,95 / 0,07	3,3	1,18 / 2,26
Condition de tir 4	0,93 / 0,11	1,5	0,78 / 1,02

L'analyse d'image indique une augmentation du degré de sphéricité des poudres et une diminution à la fois de la taille et de la teneur en pores internes, consécutivement au traitement des particules à cœur dans le jet de plasma. L'écart-type sur le degré de sphéricité est lié à la distribution granulométrique de la poudre de référence qui conduit à des différences de trajectoire et donc de traitement thermique dans le jet de plasma. L'échantillon de poudre 1 présente le degré de sphéricité le plus élevé avec des pores internes de petite taille. Ces éléments nous permettent de conclure au bon degré de fusion des particules avant leur impact sur le substrat. Ce résultat est en bonne adéquation avec les mesures de la température moyenne des particules réalisées avec le DPV2000. A l'inverse, pour les conditions 2, 3 et 4, les mesures au DPV2000 indiquent un même ordre de grandeur de température alors que les particules présentent visiblement des différences d'état de fusion (Figure IV-5). Par conséquent, il est préférable de discuter ces résultats en fonction du temps de séjour des particules dans le jet de plasma et des paramètres opératoires de projection (Tableau IV-1).

#### **a) Condition de tir 1**

L'enthalpie spécifique élevée du jet de plasma (19,5 MJ/kg) combinée à un fort pourcentage en hydrogène permet d'atteindre une fusion quasi-complète des particules, y compris à cœur.

Ces dernières sont particulièrement denses avec un degré de sphéricité élevé. En outre, une forte proportion de particules de taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$  est observée sur la Figure IV-5b avec une sphéricité quasi-parfaite. Leur faible diamètre pourrait résulter de leur évaporation partielle dans le jet de plasma comme nous l'avons relevé lors de l'analyse de la distribution granulométrique des particules collectées (§IV.2.2.1).

#### ***b) Condition de tir 2***

En dépit d'une vitesse du même ordre de grandeur que celle relevée pour la condition de tir 1, les particules collectées sont moins sphériques et ont un taux de porosité interne proche de celui de la poudre initiale. Ces caractéristiques sont révélatrices du faible degré de fusion des particules : ces dernières sont fondues en surface mais pas à cœur. Ceci peut s'expliquer conjointement par de plus faibles valeurs de conductivité thermique du jet de plasma (%H<sub>2</sub> : 5% vol.) que la condition de tir 1 ainsi que par une enthalpie spécifique moins élevée (10,7 MJ/kg).

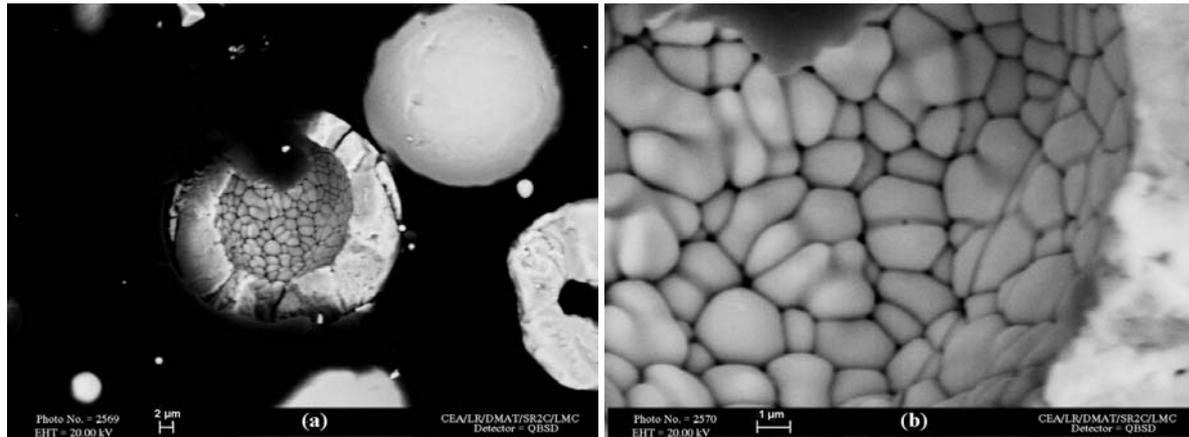
#### ***c) Condition de tir 3***

Le degré de fusion des particules est légèrement plus élevé que celui obtenu avec la condition de tir 2 puisque qu'une densification et une augmentation de la sphéricité des particules sont simultanément observées. Au niveau des paramètres opératoires, la diminution du débit massique en gaz plasmagène s'accompagne d'une réduction de la vitesse des particules en vol (Tableau IV-2). Les particules ont donc un temps de séjour plus élevé dans le jet de plasma, ce dernier présentant par ailleurs une forte enthalpie spécifique et une conductivité thermique améliorée dans les zones où la température dépasse 10000 K (du fait du fort pourcentage en hélium). Tous ces éléments permettent d'augmenter le transfert thermique entre les particules en vol et le jet de plasma, et donc le degré de fusion des particules à l'impact sur le substrat.

#### ***d) Condition de tir 4***

Avec une faible vitesse des particules en vol et un fort pourcentage en hélium, cette condition de tir permet d'obtenir, en dépit d'une faible valeur d'enthalpie spécifique, des particules avec un bon état de fusion. L'analyse d'image montre, en effet, que les particules présentent après passage dans le jet de plasma, peu de pores internes, ces derniers ayant le cas échéant une petite taille. Il est intéressant de relever la présence de particules à cœur creux. Des micrographies à fort grandissement ont été réalisées sur ces particules pour en détailler les

caractéristiques. D'après la Figure IV-6, la fusion se produit jusqu'à environ 5  $\mu\text{m}$  de profondeur avec, sur la paroi interne du pourtour fondu, des grains élémentaires composant les agglomérats de la poudre initiale. Ces grains sont plus sphériques après traitement dans le jet, ils ont donc été fondus dans le jet de plasma mais à une température certainement proche de la température de fusion ( $T_f = 2750\text{ }^\circ\text{C}$ ) puisqu'ils ne s'agrègent pas complètement entre eux. Dans ce cas précis, le gaz inclus dans les particules ne peut alors pas s'échapper à travers l'enveloppe liquide du fait de sa viscosité élevée (température proche de  $T_f$ ).



**Figure IV-6 : Micrographies électroniques d'une particule à cœur creux – Condition de tir 4.**

En résumé, les conditions de tir 1 et 4 conduisent à des particules avec un bon degré de fusion en dépit de vitesses et de conditions plasmagènes très différentes. Pour la condition de tir 3, les particules présentent un degré de fusion moyen alors qu'elles ne sont fondues que de manière très superficielle pour la condition de tir 2. Les conséquences de ces différences d'état de fusion sur la microstructure des dépôts sont examinées dans le paragraphe IV.3.

### **IV.2.3. Thermo-réduction des particules de zircone yttriée dans le jet de plasma**

L'un des premiers phénomènes mis en évidence lors de l'étude de la phase particulaire puis lors de la réalisation des dépôts est la variation de couleur de la zircone yttriée après projection. Ainsi, la poudre initialement de couleur jaunâtre subit un noircissement dans le jet de plasma pour des conditions de tir énergétiques alors qu'elle ne change pas de couleur pour des conditions qui le sont moins. Bien que son origine soit encore sujet à discussions (Chapitre I, §I.3.3), ce phénomène est généralement associé au départ d'atomes d'oxygène au sein de la zircone yttriée. Pour essayer d'identifier les paramètres qui régissent ce phénomène

de thermo-réduction, des essais de collecte ont été réalisés sous air puis sous argon pour différentes conditions de tir.

Les particules refroidies par cryogénie argon dans le dispositif de collecte présentent après projection une couleur sombre. Aucune différence significative de couleur n'est observée entre la condition de tir 1 très énergétique et la condition de tir 3. De plus, une augmentation du débit d'argon dans l'enceinte accentue le noircissement des poudres collectées. A l'inverse, les particules collectées sous air conservent leur couleur d'origine pour l'ensemble des conditions de tir. L'atmosphère de projection semble donc avoir une influence fondamentale sur la couleur finale des particules et donc la composition chimique de la zircone yttrée.

Pour comprendre les réactions chimiques entre les particules et les gaz environnants, il est intéressant d'identifier à quels stades de la projection ces réactions se produisent. Les particules sont soumises à deux types de réactions (cf. Chapitre I, §I.3.3) : (i) une réaction de thermo-réduction dans les zones chaudes du plasma qui dépend de la température, du temps de séjour des particules et de la composition du mélange plasmagène dans ces zones (pourcentage en hydrogène), (ii) une réaction de réoxydation par engouffrement d'air frais et au contact de l'air environnant en sortie du jet de plasma.

La réoxydation des particules dépend de la nature de l'atmosphère de projection. L'utilisation de cryogénie argon pour refroidir les dépôts s'accompagne d'un appauvrissement en oxygène dans l'enceinte de projection. Un pourcentage volumique de 5% en oxygène est ainsi relevé dans une enceinte fermée après 5 minutes de projection avec la condition de tir 1. Les dépôts obtenus sont de couleur sombre puisque la perte en oxygène ne peut être compensée par réoxydation faute d'un apport suffisant en oxygène. Dans le cas de conditions de tir très énergétiques (conditions de tir 1, 2 et 5), nous nous trouvons dans une situation particulièrement favorable à l'obtention de dépôts sous-stoechiométriques en oxygène. Les particules sont fortement réduites dans le jet de plasma (température et pourcentage en hydrogène élevés) et ont une température plus importante à l'impact. L'utilisation accrue de cryogénie argon pour refroidir le dépôt empêche la réoxydation en vol des particules.

Pour évaluer l'influence de l'atmosphère de projection sur la composition chimique des particules, des analyses élémentaires ont été réalisées pour la condition de tir 3 sur des particules collectées sous air puis sous argon. Aucune variation réellement significative de composition n'est observée (Tableau IV-7). Ce résultat tend à confirmer l'hypothèse de INGO [1991] selon laquelle le noircissement n'est pas lié au départ d'impuretés de type Hf, Ti. Ce

phénomène semble correspondre à des écarts à la stoechiométrie en oxygène sans doute faibles puisque l'analyse ICP/AES n'est pas assez sensible pour les mesurer.

**Tableau IV-7 : Evolution de la composition chimique des particules après projection plasma (condition de tir 3) suivant l'atmosphère de collecte (air, argon). Analyses ICP/AES de type LECO (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry).**

	% massique	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O
Condition de tir 3	Collecte sous air	89,0 ±3,6	8,5 ±0,3	1,92 ±0,06	0,045 ±0,006	0,037 ±0,005	0,030 ±0,008	0,016 ±0,004	/
	Collecte sous argon	88,5 ±3,5	8,4 ±0,4	1,89 ±0,06	0,042 ±0,006	0,033 ±0,005	0,031 ±0,008	0,018 ±0,004	/

Nous nous attachons par la suite (§IV.4) à étudier le retour à la stoechiométrie en oxygène des dépôts plasma par analyse thermogravimétrique puis à mettre en évidence les conséquences de la sous-stoechiométrie sur les propriétés optiques des dépôts (Chapitre V, §V.3.2).

### **IV.3. Caractérisations microstructurales des dépôts plasma de zircone yttrée**

Il s'agit maintenant d'examiner les caractéristiques microstructurales des dépôts obtenus avec cette gamme de conditions de tir pour les corrélérer aux caractéristiques des particules à l'impact sur le substrat. Nous veillons également à établir une classification des dépôts en dégagant pour chaque dépôt un ou plusieurs éléments microstructuraux caractéristiques (taux de porosité, forme et taille des pores, épaisseur et orientation des lamelles...). Cette classification va nous aider dans le chapitre V à sélectionner un modèle adapté au matériau étudié pour en déduire des corrélations entre les propriétés optiques et les caractéristiques microstructurales des dépôts.

A ce stade, il convient de souligner que la microstructure des dépôts a été observée par microscopie à l'échelle du micron pour en réaliser une analyse quantitative. Cette analyse est partielle car, malgré une attaque chimique (HF 50%vol, de 5 à 10min) pour révéler la microstructure des dépôts, certains éléments microstructuraux restent difficilement visualisables (notamment la structure lamellaire dans le cas de dépôts denses). Il est toutefois possible de considérer que les résultats d'analyse d'image sont représentatifs de la

microstructure des dépôts, un même protocole ayant été respecté lors de l'observation puis de l'exploitation de leurs micrographies.

### IV.3.1. Prédiction de la microstructure des dépôts à partir des caractéristiques des particules à l'impact

#### IV.3.1.1. Calcul des paramètres d'étalement des particules

Nous avons calculé, Tableau IV-8, les nombres adimensionnels qui permettent de décrire les mécanismes d'étalement et de solidification des particules sur le substrat. La collecte des particules nous permet de disposer du diamètre moyen des particules à l'impact. Connaissant la température et la vitesse des particules avec le DPV2000, nous pouvons alors estimer les nombres de REYNOLDS  $Re$ , de WEBER  $We$  et de SOMMERFELD  $K$  (Tableau IV-8).

**Tableau IV-8 : Evaluation des nombres adimensionnels décrivant l'étalement des particules à l'impact à partir des caractéristiques moyennes des particules en vol.**

Réf.	Caractéristiques des particules à l'impact sur le substrat				Paramètres moyens d'étalement des particules		
	v (m.s <sup>-1</sup> ) / Ecart type	T (°C) / Ecart type	Diamètre moyen (μm)	μ (Pa.s)	Re -	We -	K -
1	255 / 50	3000 / 175	22	0,024	1424	20219	873
2	295 / 70	2760 / 210	26	0,028	1667	31515	1134
3	150 / 25	2740 / 125	30	0,030	988	9848	556
4	55 / 10	2780 / 110	31	0,027	384	1363	163
5	170 / 35	2970 / 170	27	0,024	1161	11206	618
6	115 / 20	3000 / 140	25	0,024	733	4717	357

Les calculs ont été réalisés à partir des valeurs moyennes de température et vitesse, tout en gardant à l'esprit que la température mesurée ne reflète pas l'état de fusion des particules à l'impact (§IV.2.2.2). L'absence de données physiques sur la zircone yttrée liquide nous conduit à considérer la masse volumique  $\rho$  et la tension superficielle  $\sigma$  comme constantes et égales à :

$$(IV-1) \rho = 6046 \text{ kg.m}^{-3} \text{ d'après INGEL et al [1986].}$$

$$(IV-2) \sigma = 0,43 N.m^{-1} \text{ d'après VARDELLE M. et al [1995].}$$

SHINODA et al [2005] ont déterminé une loi de variation de la viscosité de la zircone yttrée liquide en fonction de la température en mesurant le degré d'étalement de particules de zircone yttrée puis en le comparant avec la loi de MADJESKI (Chapitre I, §I.4.4.1). Cette relation s'exprime par :

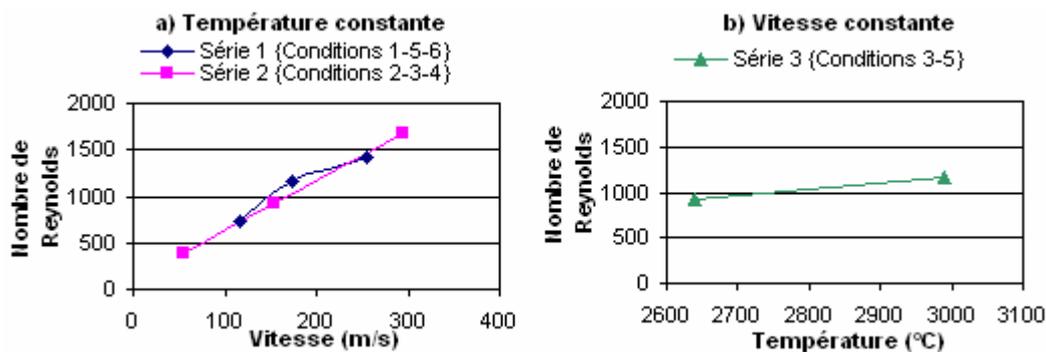
$$(IV-3) \mu = 0,0037 \exp\left(\frac{6100}{T}\right)$$

avec  $\mu$  la viscosité dynamique du liquide (Pa.s) et T la température de la particule liquide (K).

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I (§I.4.1.1), le nombre de REYNOLDS permet d'évaluer l'étalement des particules à l'impact. Les particules avec un excellent état de fusion et une vitesse élevée (condition de tir 1) vont venir s'étaler en épousant les anfractuosités du dépôt. Pour dissocier l'influence de la température de celle de la vitesse sur l'étalement des particules, les conditions de tir ont été regroupées de manière à travailler :

- à température similaire : série 1 (conditions de tir 1-5-6), série 2 (conditions de tir 2-3-4),
- à vitesse proche : série 3 {conditions de tir 3-5}.

L'augmentation de la température des particules (Figure IV-7a) s'accompagne d'une diminution de la viscosité des particules liquides qui s'étalent mieux et combrent les espaces vides dans les couches sous-jacentes. Avec une vitesse plus faible, les particules se déforment moins à l'impact (Figure IV-7b), les lamelles obtenues sont plus épaisses.



**Figure IV-7 : Evolution du nombre de REYNOLDS avec la vitesse (a) et la température (b) des particules à l'impact.**

Le nombre de WEBER étant supérieur à 1000, l'essentiel de l'énergie des particules est conservée sous forme d'énergie cinétique, l'énergie liée aux tensions de surface est négligeable pendant la majeure partie de l'étalement. Le degré d'étalement des particules sur une surface lisse dépend alors uniquement du nombre de REYNOLDS suivant l'équation de

MADJESKI (Chapitre I, §I.4.1.1) :  $\xi = 1,2941.Re^{0,2}$ . Avec une température de surface maintenue à 200 °C (température de transition morphologique), des lamelles sous forme de disque parfait sont obtenues théoriquement dont nous pouvons, à partir du degré d'étalement  $\xi$ , estimer l'épaisseur moyenne. Les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau IV-9.

**Tableau IV-9 : Evolution du degré d'étalement moyen  $\xi$  des particules et de l'épaisseur moyenne des lamelles en fonction des conditions de tir.**

Réf.	1	2	3	4	5	6
$\xi = D/d$	5,5	5,7	5.1	4,3	5,3	4,8
Epaisseur moyenne des lamelles ( $\mu\text{m}$ )	0,48	0,53	0,76	1,14	0,64	0,71

Les conditions de tir 1-2-5 avec un fort débit en gaz plasmagène permettent d'obtenir un bon degré d'étalement des particules à l'impact ce qui laisse augurer la présence de lamelles de faible épaisseur ( $< 0,65 \mu\text{m}$ ) avec un bon contact interlamellaire lors de l'élaboration des dépôts. Pour de plus faibles débits en gaz plasmagène, la plus faible énergie cinétique des particules à l'impact conduit à un étalement moindre qui, pour des particules de faible température et donc de viscosité élevée (condition de tir 4), s'accompagne de la formation de lamelles d'épaisseur supérieure au micron. Dans ce dernier cas, avec un nombre de REYNOLDS faible (Tableau IV-8), le contact interlamellaire doit être peu marqué et les particules en s'étalant ne comblent pas les défauts sous-jacents.

L'étude de l'étalement des particules à l'impact nous permet donc de prédire deux types de microstructure :

- pour les conditions de tir 1-2-5 : le contact interlamellaire élevé et la faible épaisseur des lamelles doivent conduire à une microstructure lamellaire dense et fine donc difficilement discernable par microscopie optique compte tenu de la résolution de l'appareil (environ  $0,5 \mu\text{m}$ , Chapitre III, §III.6.3.2).
- pour les conditions de tir 3-4-6 : des lamelles de plus forte épaisseur et faiblement étalées doivent faciliter la visualisation du caractère lamellaire des dépôts. La présence de pores globulaires liée au faible étalement des particules et la diminution du contact interlamellaire doivent s'accompagner d'une augmentation substantielle du taux de porosité globale.

Toutefois, il convient de compléter cette discussion en prenant en compte trois points essentiels :

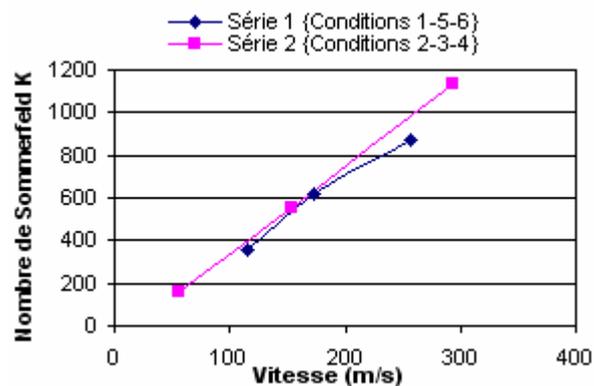
- la distribution granulométrique des particules,
- le risque d'éclaboussure des particules à l'impact,
- le comportement des particules partiellement fondues.

#### **a) Influence de la distribution granulométrique**

La distribution granulométrique des particules conduit à une dispersion des trajectoires et donc à des différences en température et vitesse des particules à l'impact. Ceci laisse présager une distribution en épaisseur des lamelles au sein du dépôt. Les particules ayant une vitesse et une température élevées doivent conduire à la formation de lamelles moins épaisses alors que les grosses particules s'étalent moins sur les couches sous-jacentes.

#### **b) Evaluation du risque d'éclaboussure à l'impact**

Le risque d'éclaboussure lors de l'impact des particules apparaît être plus la règle que l'exception pour les conditions de tir sélectionnées. Le nombre de SOMMERFELD K (Chapitre I, §I.4.1.1) est en effet largement supérieur à 58 (Tableau IV-8), valeur seuil au-delà de laquelle les particules impactent avec éjection de matière sous forme de gouttelettes de quelques dixièmes de  $\mu\text{m}$  de diamètre [ESQUIRE et al, 2003]. Le phénomène d'éclaboussure dépend fortement de la vitesse des particules à l'impact (Figure IV-8).



**Figure IV-8 : Evolution du risque d'éclaboussure à l'impact (nombre de SOMMERFELD K) en fonction de la vitesse des particules à température similaire.**

Les conditions de tir 1 et 2 avec des vitesses élevées sont celles où ce phénomène est le plus marqué. Les valeurs d'épaisseur des lamelles calculées dans le Tableau IV-9 sont probablement très légèrement surestimées, l'hypothèse de conservation de la matière à l'impact étant implicitement posée. De plus, les données concernant la viscosité de la zircone yttrée liquide proposées par SHINODA et al [2005] n'ont pas été vérifiées expérimentalement. Par ailleurs, un phénomène différent d'éclaboussure peut également se produire en fin d'étalement (Chapitre I, §I.4.1.2). Toutefois, pour notre étude, la température du dépôt a été contrôlée de manière à en limiter le risque :  $T \approx 200 \text{ °C}$  soit à un niveau du même ordre de grandeur que la température de transition morphologique  $T_t$  d'après BIANCHI et al [1997B] afin d'obtenir des lamelles sous forme de disques.

### *c) Influence du degré de fusion des particules*

Les calculs des nombres adimensionnels (Tableau IV-8) ont été réalisés en considérant que les particules sont à l'état liquide avec une température homogène à l'impact sur le substrat. L'analyse des particules collectées en vol nous a montré que les particules sont fondues de manière hétérogène avec, pour certaines conditions de tir, la conservation d'une porosité résiduelle à cœur. La loi d'étalement de MADJESKI n'est plus valable et une fraction de la porosité interne aux particules peut être conservée. Trois cas peuvent alors être envisagés [DIEZ et al, 1993], ils conduisent à des différences notables au niveau de l'étalement des particules et donc des caractéristiques finales des dépôts (cf. Figure I-14 du chapitre I).

Pour la condition de tir 1, les particules sont complètement fondues et leur mode d'étalement suit la loi de MADJESKI. Pour les conditions de tir 2 et 3, certaines particules sont partiellement fondues à cœur et leur comportement à l'impact dépend de l'épaisseur de la pellicule solide en surface (cas 5, 6 et 7 sur la Figure I-14). Pour la condition de tir 4, des particules présentent un cœur creux et leur vitesse faible (50 m/s en moyenne) favorise la formation d'une pellicule solide en surface ce qui laisse augurer la présence de particules infondues ou mal fondues au sein du dépôt (cas 3 sur la Figure I-14).

### IV.3.2. Examen des caractéristiques microstructurales des dépôts

#### IV.3.2.1. Evolution de l'épaisseur déposée par cycle

L'évolution de l'épaisseur déposée par cycle en fonction de la vitesse et de la température des particules est présentée sur la Figure IV-9.

L'épaisseur déposée par cycle peut servir d'indicateur du comportement des particules sur le substrat pour savoir notamment si celles-ci rebondissent ou participent à la construction du dépôt. D'après la Figure IV-9, l'épaisseur déposée par cycle atteint une valeur maximale pour une gamme de vitesse comprise entre 150 et 200 m/s.

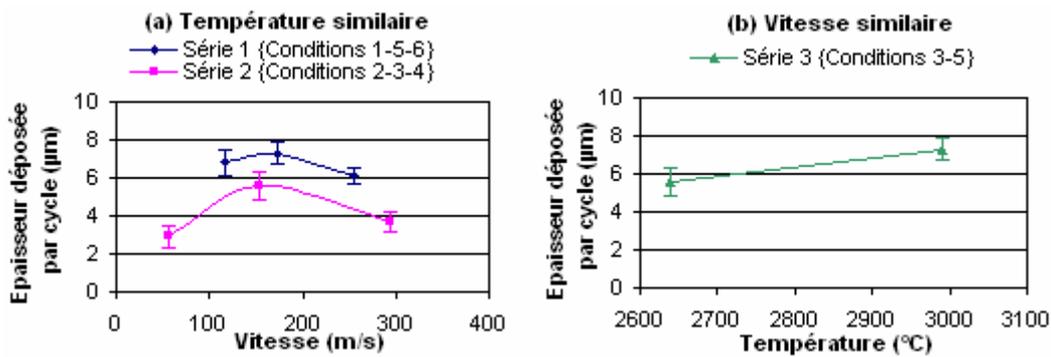


Figure IV-9 : Evolution de l'épaisseur déposée par cycle en fonction de la vitesse (a) et de la température (b) des particules à l'impact.

La variation de l'épaisseur déposée par cycle peut s'expliquer par le comportement particulier à l'impact des particules à forte ou faible vitesse. A forte vitesse, le nombre de SOMMERFELD est très élevé (Tableau IV-8) et le phénomène d'éclaboussure à l'impact se produit ( $K > 58$ ). D'après les travaux de ESCURE et al [2003], une faible quantité de matière est éjectée une dizaine de nanosecondes après impact sous la forme de fines gouttelettes ( $0,1 \mu\text{m}$  de diamètre). Ces dernières sont généralement entraînées par le courant de gaz plasmagènes arrivant sur le dépôt car elles sont majoritairement au-delà de la couche limite du dépôt. A faible vitesse, une pellicule solide peut se former à la surface des particules, en dehors des zones chaudes du plasma, conduisant au rebond des particules à l'impact ou à leur piégeage au sein du dépôt (cas 4 de la Figure I-14). A vitesse modérée (150 m/s), le nombre de Reynolds augmente (Tableau IV-8) ce qui favorise l'étalement des particules à l'impact et donc leur taux d'incorporation dans le dépôt.

#### IV.3.2.2. Nature cristallographique des dépôts

D'après le spectre de diffraction aux rayons X (Annexe B, Figure B-3), la phase majoritaire pour le dépôt obtenu avec la condition de tir 1 est la phase tétragonale métastable  $t'$  non transformable conformément au diagramme de phase de SCOTT [1975] (Annexe B, Figure B-1). Son obtention est liée au refroidissement rapide des lamelles ( $10^6$  à  $10^8$  K.s<sup>-1</sup>) après étalement qui conduit à la transformation cristallographique de la phase cubique en phase  $t'$  avec une teneur en yttrine de l'ordre de 8% massique. La phase minoritaire est la phase monoclinique  $m$  dont les pics les plus caractéristiques sont de faible intensité et situés entre 28° et 32°. Sa présence à l'état résiduel pourrait être attribuée à des particules infondues ou partiellement fondues piégées dans le dépôt d'après FOUJANET S<sup>TE</sup> CATHERINE [1990]. Pour l'ensemble des dépôts, la faible intensité des pics monocliniques ne permet toutefois pas de calculer de façon appréciable le pourcentage de phase  $m$  comme le proposent TORAYA et al [1984] à partir des hauteurs relatives des pics. La teneur en phase monoclinique ne peut donc pas être utilisée pour servir d'indicateur sur le taux d'infondus dans les dépôts.

#### IV.3.2.3. Taux de porosité ouverte et distribution en taille des pores

Le taux de porosité ouverte a été déterminé en combinant la mesure par poussée hydrostatique (méthode d'ARCHIMEDE) et la porosimétrie par intrusion de mercure. La poussée hydrostatique nous permet également d'accéder à une estimation de la teneur en pores fermés dans les dépôts à partir de la mesure de la densité apparente et de la densité théorique  $d_{th}$  de la zircone yttrée (Chapitre III, §III.6.2.1). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV-10.

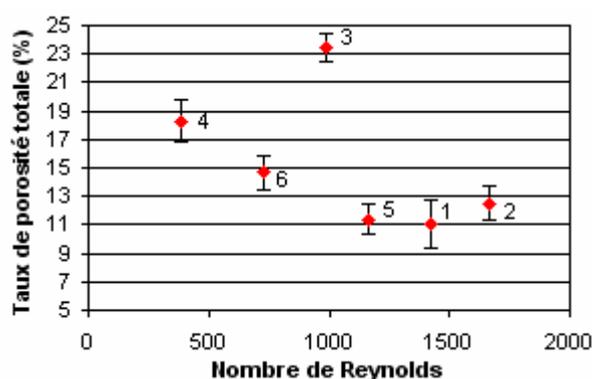
Les six conditions de tir sélectionnées permettent d'obtenir des dépôts avec une gamme de porosité variant de 11 à 23%. Le dépôt le plus dense est obtenu avec la condition de tir 1 où les particules, caractérisées par leur forte vitesse et leur haut degré de fusion, s'étaient fortement sur le dépôt. La condition de tir 3 permet d'obtenir le dépôt avec le plus fort taux de porosité (23%). Pour cette condition, le DPV2000 fournit un ordre de grandeur de température particulièrement faible alors que l'analyse des particules en vol semble indiquer un bon degré de fusion des particules dans le jet de plasma (Figure IV-5d). A priori contradictoire, ces résultats le sont moins si l'on considère que les particules se resolidifient

en vol au contact de l'air environnant. La formation d'une pellicule solide s'accompagnerait alors d'une réduction de l'étalement des particules et permettrait ainsi d'expliquer l'augmentation de la porosité pour la condition de tir 3.

**Tableau IV-10 : Détermination du taux de porosité des dépôts par poussée hydrostatique et par porosimétrie par intrusion de mercure.**

Réf.	Caractéristiques des particules en vol		Porosimétrie par intrusion de mercure	Poussée hydrostatique (méthode d'ARCHIMEDE)		
	v (m.s <sup>-1</sup> ) / Ecart type	T (°C) / Ecart type	P ouverte %	P ouverte %	P fermée %	P totale %
					d <sub>th</sub> = 6,046 [INGEL et al, 1986]	
1	255 / 50	3000 / 175	11±1	10,6±1,7	0,4	11,0
2	295 / 70	2760 / 210	13±1	11,7±1,2	0,8	12,5
3	150 / 25	2740 / 125	23±1	22,7±1,0	0,7	23,4
4	55 / 10	2780 / 110	18±1	18,1±1,5	0,2	18,3
5	170 / 35	2990 / 170	11±1	11,3±1,0	0,1	11,3
6	115 / 20	3000 / 145	15±1	14,6±1,2	0,1	14,7

Plus généralement, le taux de porosité des dépôts dépend essentiellement du mode d'étalement des particules à l'impact, il est donc intéressant d'en tracer l'évolution en fonction du nombre de REYNOLDS (Figure IV-10).



**Figure IV-10 : Variation du taux de porosité totale (poussée hydrostatique) avec le nombre de REYNOLDS. (Les numéros correspondent aux références des conditions de tir).**

A l'exception notable de la condition de tir 3, le taux de porosité des dépôts décroît avec le nombre de REYNOLDS. La présence de la condition de tir 3 en marge de cette tendance semble indiquer que l'étalement des particules pour cette condition n'obéit pas aux lois classiques décrivant ce mécanisme pour des particules fondues. Ceci semble confirmer l'hypothèse selon laquelle, pour cette condition de tir, une pellicule solide se forme en surface de la particule

alors que son cœur n'est pas complètement fondu (Figure IV-5d) ce qui perturbe son étalement. Pour la condition de tir 4, un comportement similaire est attendu puisque les particules présentent une température à l'impact proche et une vitesse encore plus faible. Le risque de solidification en surface avant impact est accru notamment pour de grosses particules à plus faible vitesse. Toutefois, le bon traitement thermique des particules à cœur après passage dans le jet de plasma (Figure IV-5e) conduit pour des particules de taille médiane à un meilleur étalement (cas 1, 2 - Figure I-14) et donc à une porosité plus faible que celle relevée pour le dépôt 3. Pour les autres conditions de tir, la diminution de la porosité est liée au meilleur étalement des particules à l'impact avec un remplissage des interstices laissés vacants par les lamelles sous-jacentes et une augmentation du contact interlamellaire. Pour la condition de tir 2, une légère augmentation du taux de porosité est observée. Elle peut être attribuée au plus faible degré de fusion des particules (Tableau IV-6) avant impact.

Les conditions de tir sélectionnées conduisent également à des distributions en taille de pores différentes (analyse par porosimétrie par intrusion de mercure : Figure IV-11). Les dépôts 1-2-5 de faible porosité (10-12%) présentent les pores de plus faible diamètre. L'augmentation du taux de porosité s'accompagne d'un décalage de la distribution en taille des pores vers des diamètres plus élevés. Les dépôts 3-4 ont ainsi un diamètre moyen de pores supérieur au micron alors que pour les autres conditions de tir, nous obtenons des pores submicroniques.

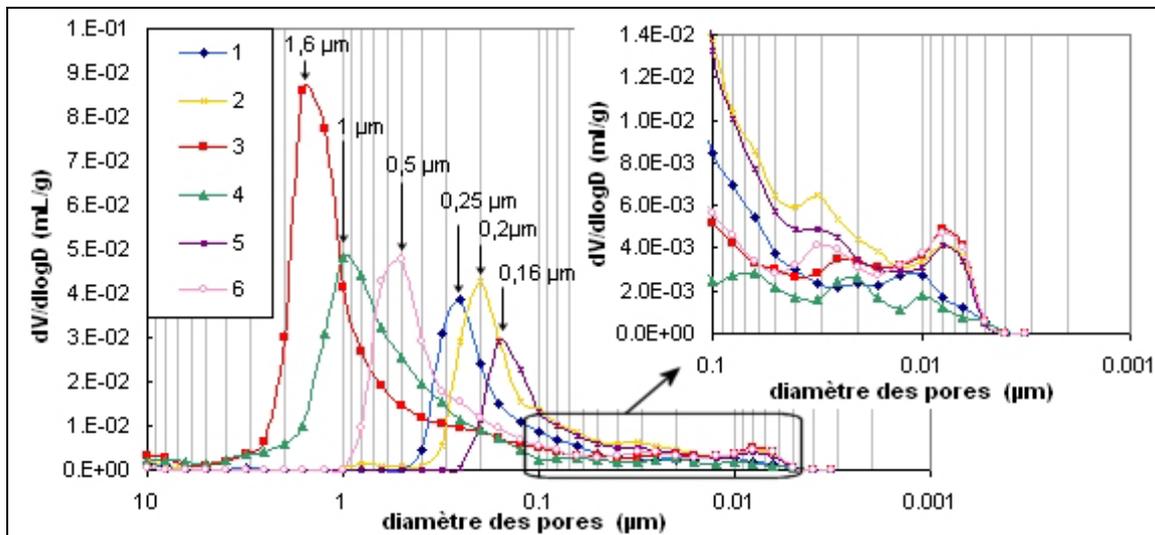


Figure IV-11 : Evaluation de la distribution en taille des pores par porosimétrie par intrusion de mercure.

La variation en taille des pores peut être rattachée à des différences au niveau du processus de création de la porosité lors de l'élaboration des dépôts. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I (§I.4.2.1), la porosité des dépôts peut être classée en trois catégories suivant sa

taille, sa forme et son mécanisme de création : les pores globulaires, les fissures interlamellaires et les fissures intralamellaires. Pour les conditions de tir 3 et 4, le faible étalement des particules et la présence d'éventuelles particules infondues (faible température à l'impact) conduit à la formation de pores globulaires dont la taille, d'après la littérature [ALLEN et al, 2001] [LI et al, 1998B], est supérieure au micron. L'augmentation du nombre de REYNOLDS pour la condition de tir 5 s'accompagne d'un meilleur remplissage des défauts de surface du dépôt et donc d'une diminution de la taille de ces pores. Pour les conditions de tir 1-2-5, les particules s'étaient en épousant mieux les imperfections de surface. La création de porosité résulte aussi de l'accroissement de la fissuration des lamelles, du fait de leur meilleur contact, liée à la relaxation des contraintes de trempe lors de leur solidification [BIANCHI, 1995].

Un examen plus précis des pores de diamètre inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$  (Figure IV-11) montre qu'il existe un second pic de porosité (de faible intensité) vers  $0,008 \mu\text{m}$  pour les conditions de tir 2-3-5-6. Il est difficile d'associer ce pic à la microfissuration intramellaire qui devrait être le cas échéant plus marquée pour le dépôt 1 du fait de la température élevée des particules à l'impact et du fort contact interlamellaire qui en découle, et pas aussi marqué pour les conditions de tir avec un plus faible degré d'étalement (dépôts 3, 4 et 6). Il semble en revanche que ce pic puisse être associé au degré de fusion incomplet des particules pour les conditions de tir 2 et 3 alors que pour les conditions 1 et 4 avec un meilleur degré de fusion, ce pic n'est pas observé. Des analyses restent à réaliser pour identifier plus précisément l'origine de ce pic. Par ailleurs, ces résultats doivent être nuancés puisqu'on se situe pour cette gamme de taille de pores dans la limite de détection basse du porosimètre par intrusion de mercure (Chapitre III, §III.6.2.2). Une étude de la mésoporosité (pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm) pourrait être réalisée à l'aide d'une méthode d'adsorption gazeuse, comme par exemple la méthode B.E.T.

Notons enfin que la porosimétrie par intrusion de mercure ne permet pas d'estimer les dimensions réelles des pores. Ceci est particulièrement vrai lorsque l'on s'éloigne du modèle de l'orthocylindre (Chapitre III, §III.6.2.2) utilisé pour déterminer leur taille caractéristique. Ainsi, la plupart des défauts est caractérisée par au moins deux dimensions caractéristiques. Pour des fissures intralamellaires, nous déterminons par porosimétrie par intrusion de mercure leur largeur d'entrée (entre  $1/100$  et  $1/10 \mu\text{m}$ ) alors que suivant leur direction de propagation, leur taille est comparable à l'épaisseur de la lamelle. Pour caractériser la microstructure des

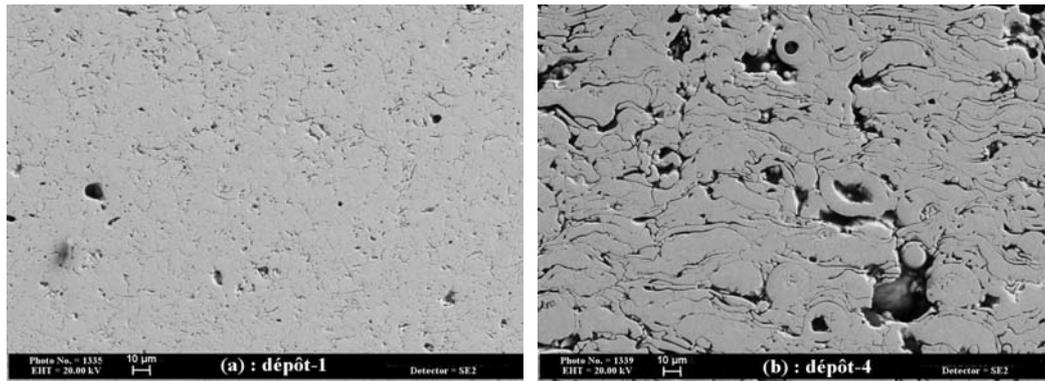
dépôts, il est donc nécessaire d'en réaliser des analyses quantitatives en étudiant notamment la structure lamellaire.

#### IV.3.2.4. Micrographies et détermination quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts

##### *a) Description qualitative de la microstructure des dépôts*

Des observations sur des coupes transversales permettant de visualiser l'épaisseur du dépôt ont été réalisées par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage. Les micrographies optiques sont reportées en Annexe D (Figure D-1). Elles permettent d'observer la microstructure globale des dépôts sans toutefois en visualiser les détails. Il apparaît ainsi que les dépôts réalisés avec de forts débits de gaz plasmagène (conditions de tir 1-2-5) sont particulièrement denses et que l'empilement de lamelles n'est pas aisément discernable. A l'inverse, le dépôt 4 présente une structure lamellaire marquée avec des particules sphériques incluses en son sein. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les prédictions réalisées à partir des caractéristiques des particules à l'impact (§IV.3.1.1). La présence de particules sphériques dans le dépôt 4 résulte de la faible vitesse des grosses particules qui induit en vol un refroidissement plus élevé au contact de l'air environnant. Une pellicule solide se forme avant impact, les particules s'étalent peu et conservent leur forme sphérique. Ainsi, des particules à cœur creux sont par exemple observées, elles présentent des caractéristiques similaires à celles obtenues lors de la collecte des particules.

Pour atteindre un niveau de détail plus élevé, nécessaire à l'étude de l'empilement des lamelles et à l'identification des différents types de pores, nous avons choisi de réaliser une analyse quantitative de la microstructure des dépôts sur des micrographies électroniques. Sur la Figure IV-12, sont présentées les micrographies électroniques à balayage des dépôts 1 et 4 pour lesquels les température et vitesse des particules sont très différentes (Figure IV-2).



**Figure IV-12 : Micrographies MEB du dépôt 1 (a) et du dépôt 4 (b) sans attaque chimique.**

La porosité du dépôt 4 est de nature globulaire à proximité des particules infondues et à l'intérieur de ces dernières, de nature interlamellaire pour des particules faiblement étalées. Pour le dépôt 1, le bon contact interlamellaire ne permet pas de mettre en évidence la structure lamellaire du dépôt, empêchant toute détermination quantitative de ses caractéristiques microstructurales. Ce résultat semble être en bonne adéquation avec la valeur moyenne de l'épaisseur des lamelles estimée à partir du degré d'étalement (§-IV.3.1.1). Pour le dépôt 4, les lamelles paraissent plus épaisses (5  $\mu\text{m}$  en moyenne) que ce que le laissait augurer le calcul (1,14  $\mu\text{m}$ ) et une forte dispersion en épaisseur est relevée. Dans tous les cas, il faut cependant rappeler que les lamelles sont obtenues sur un substrat rugueux alors que les calculs théoriques sont réalisés avec l'hypothèse d'un substrat lisse et des données de viscosité non mesurées directement. D'après le chapitre I (§I.4.1.2.b), la rugosité réduit fortement l'étalement des particules surtout lorsqu'elles sont proches de la température de fusion augmentant ainsi l'épaisseur des lamelles de façon drastique. La dispersion en épaisseur peut s'expliquer par une plus forte hétérogénéité dans le traitement thermocinétique des particules dans le jet de plasma comme le montrent les distributions radiales en vitesse et en température à l'impact (Figure IV-4).

Des attaques chimiques (Chapitre III, §III.6.3.2) ont été réalisées pour révéler davantage la microstructure des dépôts. Les micrographies sont regroupées sur la Figure IV-13 sous la forme d'une cartographie vitesse-température pour visualiser l'influence des caractéristiques de la phase particulaire.

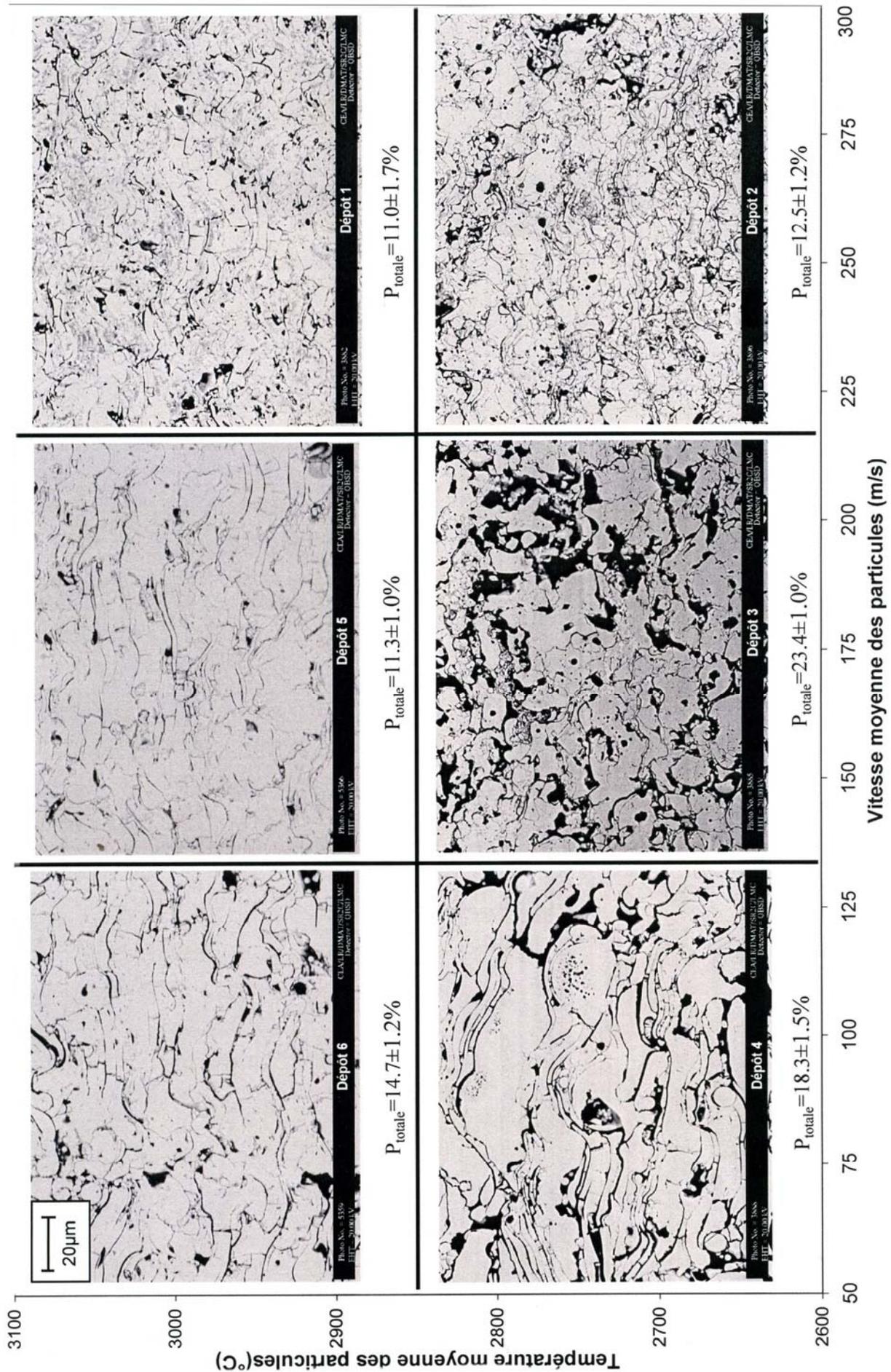


Figure IV-13 : Evolution de la microstructure des dépôts en fonction de la température et de la vitesse des particules à l'impact. Micrographies MEB après attaque chimique (HF 50% vol. pendant 5 min).

L'attaque chimique ne permet de révéler que partiellement la structure lamellaire des dépôts denses (conditions de tir 1-2 notamment) ce qui confirme leur bon contact interlamellaire, lié à des valeurs élevées du nombre de REYNOLDS des particules à l'impact. Pour le dépôt 5, la structure lamellaire du dépôt est partiellement révélée : compte tenu de la vitesse et de la température des particules à l'impact, les lamelles de cet échantillon doivent en effet présenter des épaisseurs plus faibles que celles visualisées. Pour les dépôts 4, 5 et 6, la structure lamellaire déjà visible sans attaque est plus finement détaillée avec une augmentation du contraste entre les lamelles. Le dépôt 3 présente la structure la plus chaotique avec de gros pores interconnectés et de particules infondues, qui rendent difficile la visualisation des lamelles sur la micrographie. Par ailleurs, l'attaque chimique s'accompagne pour ce dépôt d'une plus forte dégradation de sa microstructure (par comparaison avec des micrographies prises avant attaque), les résultats d'analyse d'image devront donc être discutés avec une précaution toute particulière.

***b) Détermination quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts sur des micrographies optiques et électroniques (MEB)***

Pour faciliter l'interprétation et la simulation des propriétés optiques des dépôts, une analyse quantitative est réalisée pour déterminer les éléments microstructuraux caractéristiques de chaque dépôt. Ainsi, des analyses d'image ont été réalisées sur les micrographies optiques des dépôts avant attaque acide de manière à obtenir des résultats représentatifs au niveau de la porosité des dépôts. Les méthodes d'estimation de la porosité, de la taille moyenne et de l'anisotropie des pores sont détaillées dans le Chapitre III (§III.6.3.3). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV-11.

**Tableau IV-11 : Résultats d'analyse d'image sur les micrographies optiques des dépôts. Taux, taille et anisotropie des pores.**

Réf.	Taux de porosité / Ecart type (%)	Taille moyenne des pores / Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	Anisotropie / Ecart type	Nombre de pores analysés
1	9,9 / 0,4	2,8 / 2,5	1,76 / 0,51	16090
2	11,8 / 0,9	2,9 / 3,0	1,79 / 0,52	21930
3	22,4 / 1,8	4,0 / 6,3	1,80 / 0,53	14230
4	22,2 / 2,7	3,7 / 5,4	1,92 / 0,64	15435
5	13,7 / 0,7	-	-	-
6	12,4 / 0,8	-	-	-

Portant sur des données à deux dimensions et quantifiant simultanément les porosités ouverte et fermée du dépôt, le taux de porosité estimé par analyse d'image doit être comparé avec précaution aux valeurs obtenues avec les méthodes volumétriques (§IV.3.2.3). Les pores de taille inférieure à la résolution de l'appareil ( $0,5 \mu\text{m}$ ) n'étant pas détectés, le taux de porosité obtenu par analyse d'image est légèrement inférieur aux valeurs relevées dans le Tableau IV-10 à l'exception du dépôt 5 et du dépôt 4. Pour ce dernier échantillon, l'analyse d'image mesure un taux de porosité plus élevé qui peut être relié à la présence de particules à coeur creux dont les pores ne sont pas accessibles par les méthodes volumétriques. Ce résultat doit cependant être nuancé puisqu'il peut y avoir également création de porosité par arrachement lors de la préparation métallographique.

Compte tenu de la limite de résolution de  $0,5 \mu\text{m}$ , les mesures de taille et d'anisotropie ne reflètent que les caractéristiques d'une partie de la porosité : celle visualisable par micrographie optique. Pour les dépôts 5 et 6, de telles mesures n'ont pas été réalisées mais il semble à l'examen des résultats obtenus sur les dépôts 1 à 4 qu'une corrélation entre la taille des pores et le niveau de porosité existe : les dépôts les plus denses sont ceux présentant les pores les plus petits. Ceci confirme les résultats relevés par porosimétrie au mercure sur l'évolution de la taille des pores avec le taux de porosité (Figure IV-11). De plus, l'anisotropie des pores augmente logiquement lorsque le contact lamellaire diminue : les pores anisotropes observables à cette échelle étant les pores interlamellaires avec un facteur de forme d'environ  $1/5$  [KULKARNI et al, 2003].

Comme l'analyse des micrographies optiques des dépôts ne permet pas d'obtenir une description suffisamment détaillée de ces derniers, une étude similaire a été réalisée sur les micrographies électroniques après attaque acide (Figure IV-13). Nous nous sommes attachés à déterminer les paramètres qui peuvent, d'après le chapitre II (§II.4.3), gouverner les propriétés optiques des dépôts. Ces paramètres ont trait, en premier lieu, aux caractéristiques des pores (taille, morphologie) mais également à la structure lamellaire des dépôts (épaisseur, orientation par rapport à l'horizontale) qui pourrait leur conférer un comportement optique similaire à celui des matériaux multicouches. Les résultats obtenus avec les méthodes d'analyse d'image présentées dans le chapitre III (§III.6.3.3) sont récapitulés dans le Tableau IV-12. Soulignons que la classification morphologique de la porosité n'est pas aisée car la majorité des pores ont une forme intermédiaire à celles des fissures et des pores sphériques (degré de sphéricité supérieur à  $0,9$ ). C'est notamment le cas pour le dépôt 3 où la forte interconnexion entre les pores rend difficile leur description morphologique.

**Tableau IV-12 : Détermination quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts. Répartition morphologique des pores et caractéristiques des lamelles.**

Réf.	Diamètre moyen des pores sphériques ( $\mu\text{m}$ ) / Ecart type	Pourcentage relatif en pores suivant leur morphologie			Caractéristiques des fissures interlamellaires	
		pores sphériques (%)	fissures (%)	autres (%)	Orientation / à l'horizontale	Distance moyenne entre fissures horizontales ( $\mu\text{m}$ ) / Ecart type
1	0,58 / 0,27	11,5	29	59,5	62% < 20°	17,3 / 15,6
2	0,52 / 0,23	8,5	36,5	55	61% < 20°	7,1 / 6,3
3	0,56 / 0,30	3,5	11,5	85	54% < 20°	13,9 / 14,0
4	0,59 / 0,28	2,0	44	54	60% < 20°	7,1 / 7,0
5	0,51 / 0,22	13	49,9	37,1	70% < 20°	8,4 / 7,7
6	0,61 / 0,27	7,8	27,9	64,3	72% < 20°	12,8 / 10,4

D'après le Tableau IV-12, les pores sphériques ont systématiquement une taille moyenne comprise entre 0,5 et 0,6  $\mu\text{m}$ , taille sans doute surestimée à la suite de l'attaque chimique et compte tenu de la non-détection des pores de diamètre inférieur à 0,2  $\mu\text{m}$ . Le pourcentage en pores sphériques augmente avec la vitesse des particules à l'impact (conditions de tir 1-2-5). Ce résultat est assez paradoxal puisque l'augmentation du nombre de REYNOLDS (Tableau IV-8) s'accompagne d'un meilleur étalement des particules à l'impact et donc d'une diminution de la création de pores globulaires [ANTOU et al, 2006]. Il met en fait en lumière les limites de notre approche et toutes les difficultés à obtenir une description quantitative fidèle de la microstructure des dépôts plasma. La prise en compte des fissures est par exemple relativement délicate, la frontière morphologique entre pores et fissures étant difficile à définir en présence de fissures larges.

De la même façon, l'épaisseur moyenne des lamelles est évaluée en considérant la distance entre deux fissures interlamellaires consécutives (Chapitre III, Figure III-4). Pour des dépôts à forts contacts interlamellaires (dépôt 1), cette méthode conduit à des valeurs élevées (17  $\mu\text{m}$ ) alors que les lamelles ont une épaisseur moyenne d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  d'après le modèle de MADJESKI (Tableau IV-9). La distance mesurée témoigne uniquement du caractère lamellaire du dépôt au grossissement considéré (x2000) (Figure III-4, Chapitre III). Plus cette distance est importante et plus le contact interlamellaire est élevé. Le dépôt 4 présente la plus faible distance moyenne entre fissures horizontales car le nombre de fissures interlamellaires révélées est important. Ceci peut s'expliquer par un faible contact lamellaire compte tenu d'un nombre de REYNOLDS peu élevé ( $Re = 384$ ) qui conduit à une diminution de l'étalement des

particules. L'estimation de l'orientation des lamelles par rapport au plan horizontal (parallèle au substrat) dépend également de la visualisation des contacts interlamellaires. Pour les dépôts denses, les fissures interlamellaires visibles sont proches de l'horizontale, 60% d'entre elles font un angle inférieur à  $20^\circ$  avec l'horizontale pour les dépôts 1 à 4. Pour les dépôts 5 et 6, ce pourcentage s'élève à 70% ce qui témoigne d'un empilement plus régulier des lamelles. Ce résultat illustre l'influence de l'état de fusion des particules à l'impact sur la structure lamellaire des dépôts. Les dépôts 3 et 5 sont réalisés avec des vitesses de particule similaires mais des états de fusion différents. Dans le premier cas (condition de tir 3), les particules arrivent partiellement fondues sur le substrat ce qui engendre de nombreux défauts d'empilement rendant difficilement visualisable la structure lamellaire. Dans le second cas (condition de tir 5), le bon état de fusion des particules conduit à un empilement régulier de lamelles. Remarquons également que pour une structure plus chaotique comme celle du dépôt 3, le pourcentage de lamelles avec une orientation proche de l'horizontale ( $< 20^\circ$ ) diminue légèrement mais cette diminution ne rend pas suffisamment compte du caractère désordonné du dépôt (Figure IV-13).

Enfin, la microstructure complexe des dépôts plasma rend difficile l'évaluation de la distance entre les pores plus proches voisins. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II (§II.4.1.3.a), cette distance est pourtant un paramètre-clé pour comprendre les propriétés optiques des dépôts puisqu'elle influe sur la nature du régime de diffusion. Le critère de transition entre les régimes dépendant et indépendant est  $c/\lambda > 0,5$  [TIEN et DROLEN, 1987] avec  $c$  l'espacement entre deux pores et  $\lambda$  la longueur d'onde. En considérant la distance entre pores égale à l'épaisseur d'une lamelle (environ  $1 \mu\text{m}$ ), la diffusion devient dépendante au-delà de  $2 \mu\text{m}$ . La complexité des calculs nous obligera cependant dans le chapitre V (§V.5.1) à limiter l'étude de la diffusion au régime indépendant tout en discutant des effets de dépendance.

### ***c) Observations au microscope électronique à transmission (MET) de la structure lamellaire des dépôts***

Des micrographies au MET ont été réalisées sur deux échantillons présentant des différences microstructurales marquées (Figure IV.13) : le dépôt 1 dense avec une structure lamellaire difficile à visualiser au MEB et le dépôt 3 poreux et plus chaotique.

L'observation de la microstructure du dépôt 1 (Figure IV-14) met en évidence une structure lamellaire assez régulière avec la présence, toutefois, de particules sphériques polycristallines submicroniques (environ  $250 \text{ nm}$  de diamètre) et de zones de décohésion interlamellaire.

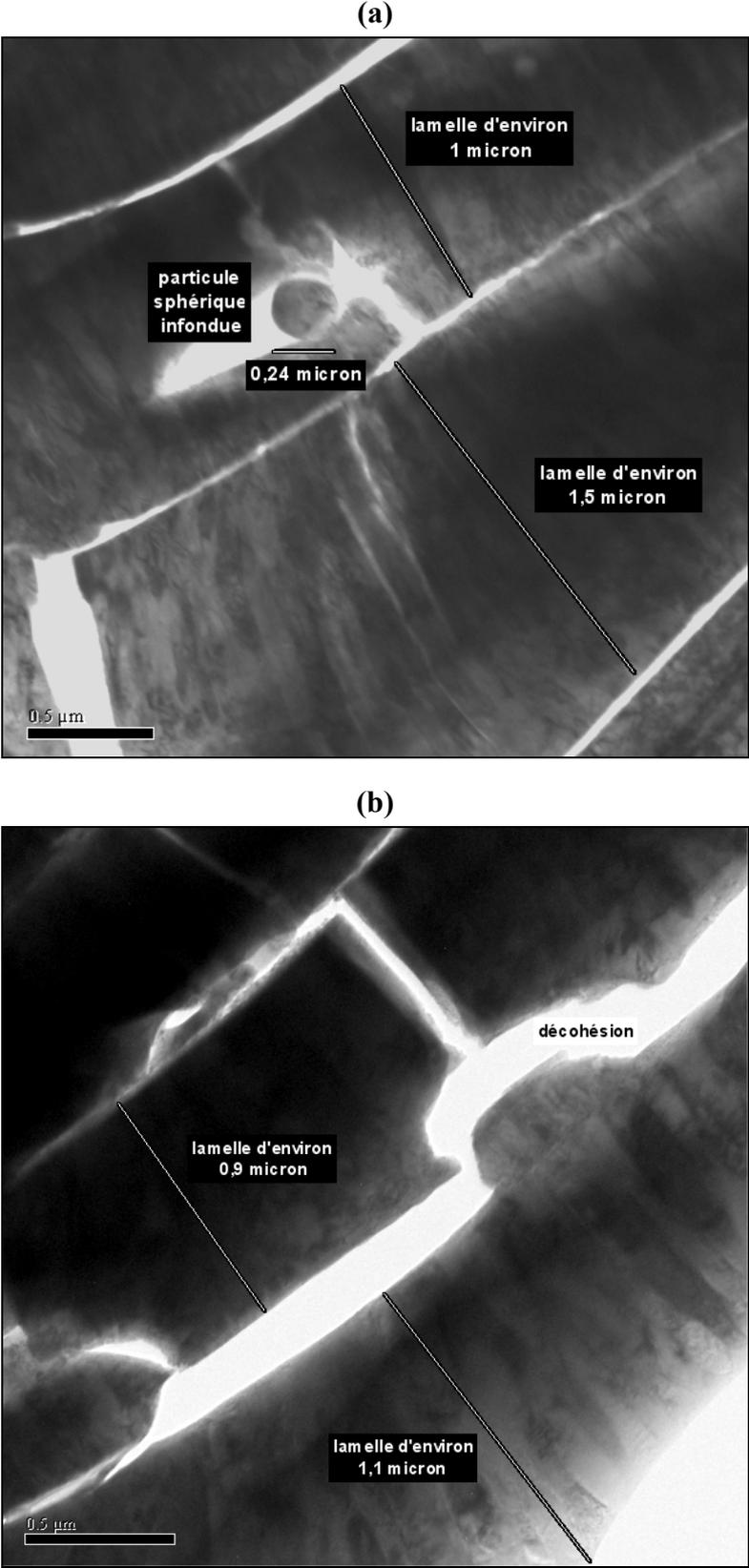
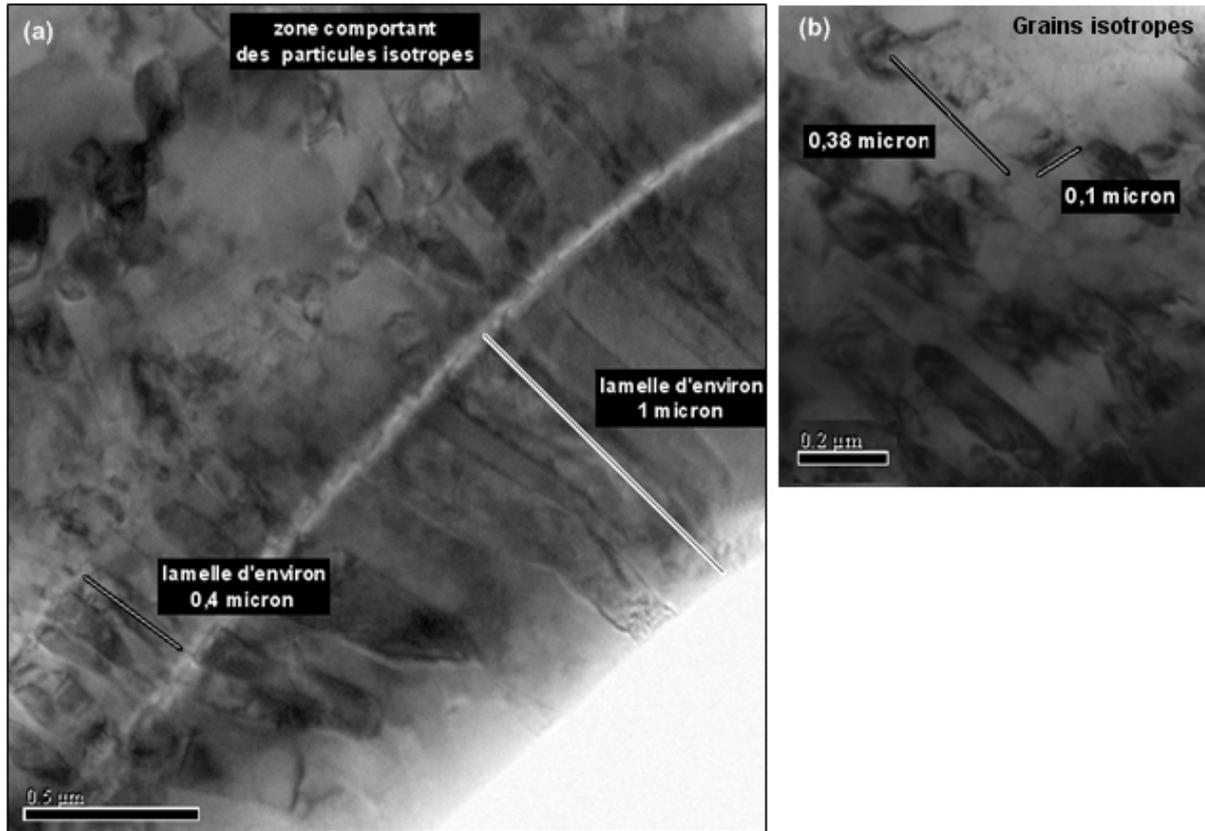


Figure IV-14 : Images MET montrant la structure lamellaire caractéristique du dépôt 1 avec la présence de quelques inclusions sphériques (a) et de zones de décohésion entre les lamelles (b).

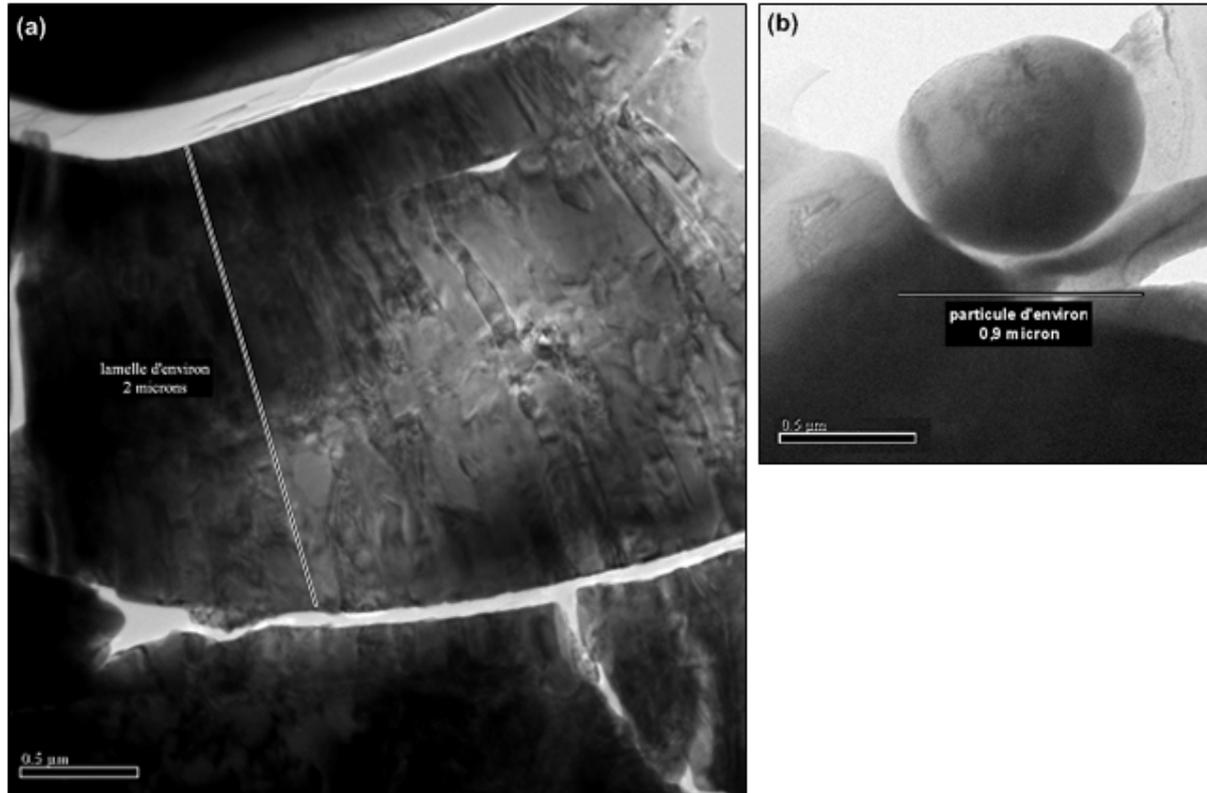
Les lamelles ont une épaisseur d'environ 0.5 à 1.5  $\mu\text{m}$  (Figures IV-14 et IV-15a) et sont constituées majoritairement de cristaux présentant une croissance colonnaire (Figure IV-15a). La largeur de ces cristaux varie d'environ 50 à 200 nm.



**Figure IV-15 : Images MET du dépôt 1 montrant la croissance colonnaire des cristaux de YSZ à l'intérieur de lamelles (a) et une zone comportant des cristaux plus isotropes (a, b).**

Ces observations sont en bonne adéquation avec les résultats relevés par CHRASKA et al [2001A] et BIANCHI et al [1997A] sur des lamelles de zircone yttrée (Chapitre I, §I.4.1.1). Notons toutefois que des zones comportant des grains plus isotropes sont également rencontrées dans les lamelles (Figure IV-15b) ou en périphérie de ces dernières. La présence de ces grains illustre des différences de mode de cristallisation suivant la capacité des lamelles à évacuer la chaleur libérée lors de cette étape. La structure colonnaire est favorisée par un contact thermique élevé et donc une faible résistance thermique entre les lamelles alors que la structure plus isotrope correspond à des zones de moins bon contact (Chapitre I, §I.4.1.1) ou à des lamelles plus épaisses dans lesquelles l'évacuation de la chaleur est plus lente.

De manière générale, le dépôt 3 semble plus désorganisé que le dépôt précédemment étudié. Ses lamelles sont plus épaisses, entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$  (Figure IV-16a), mais en moindre quantité par rapport au dépôt 1.



**Figure IV-16 : Images MET du dépôt 3 montrant la présence de lamelles de plus forte épaisseur (a) et de particules sphériques de taille micronique (b).**

Comme pour le dépôt 1, la présence de particules sphériques polycristallines (environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre) est relevée (Figure IV-16b) mais elles sont cette fois-ci plus nombreuses. Ces particules ont une taille qui correspond sensiblement à celle des grains élémentaires de la poudre agglomérée frittée initiale (Chapitre III, Figure III-1a). Elles résultent peut-être de la désagglomération de particules partiellement fondues dans le jet lors de leur impact sur le substrat.

Deux types de morphologie de grains sont observés au sein des lamelles. La première correspond à une croissance colonnaire perpendiculaire à l'axe de la lamelle avec des grains orientés [111] (Figure IV-17a). Les épaisseurs des franges mesurées sur la Figure IV-17b sont compatibles avec les paramètres de la zircone yttrée. Il est toutefois difficile de statuer sur la métrique cubique ou quadratique de la zircone dans l'échantillon étudié à partir de la seule visualisation de ces franges. Dans la seconde morphologie, les lamelles sont constituées de grains plus isotropes (Figure IV-18) et en plus grande quantité que pour le dépôt 1. Ce mode de cristallisation résulte d'un mauvais contact entre les lamelles (décohésion de part et d'autre sur la Figure IV-18) que nous pouvons relier à l'état thermocinétique des particules à l'impact. Ces dernières présentent en effet des vitesses et températures moindres que celles

relevées pour la condition de tir 1 (Tableau IV-2), donc un nombre de REYNOLDS (Re) plus faible (Tableau IV-8) limitant leur étalement à l'impact.

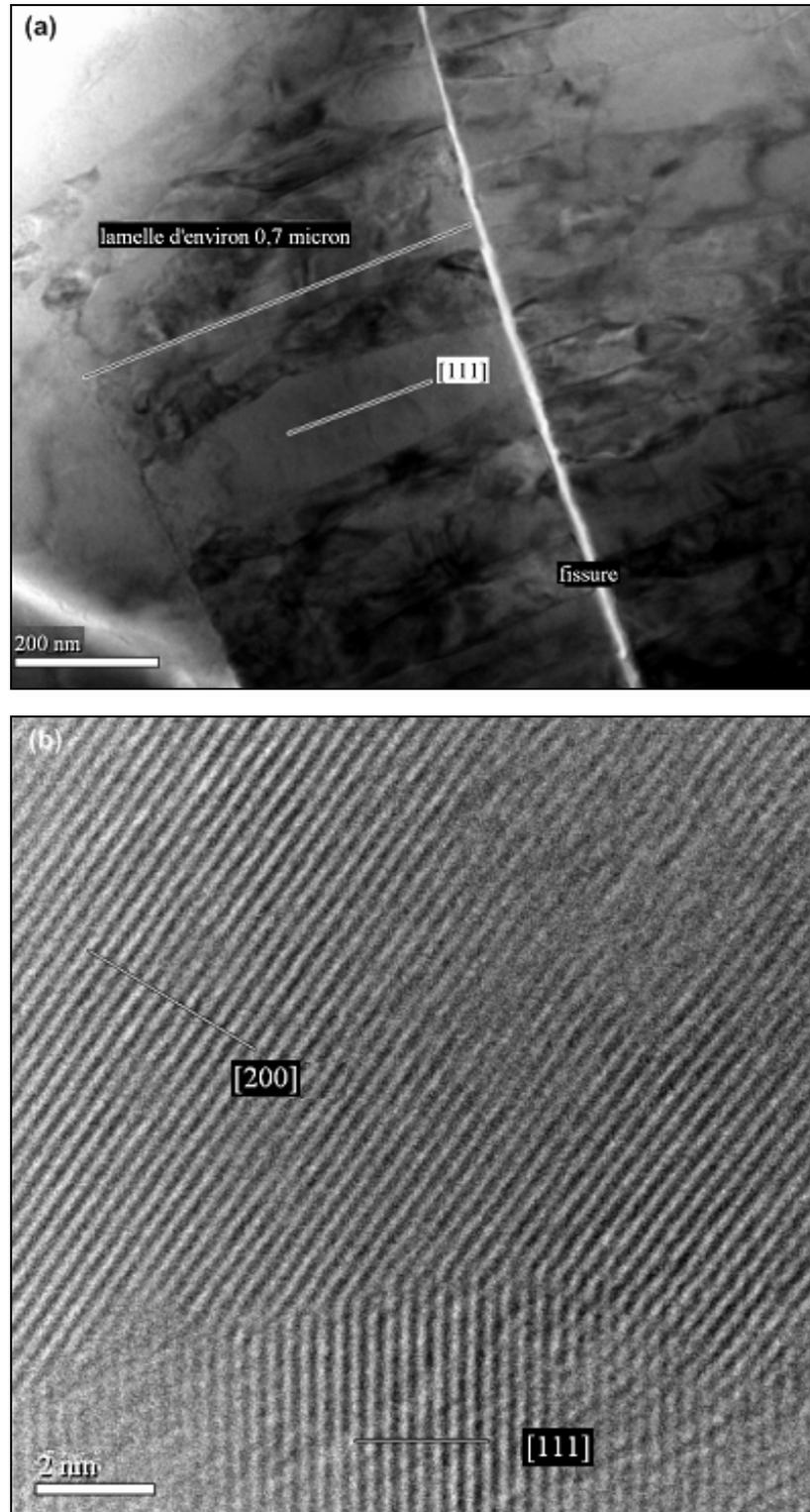
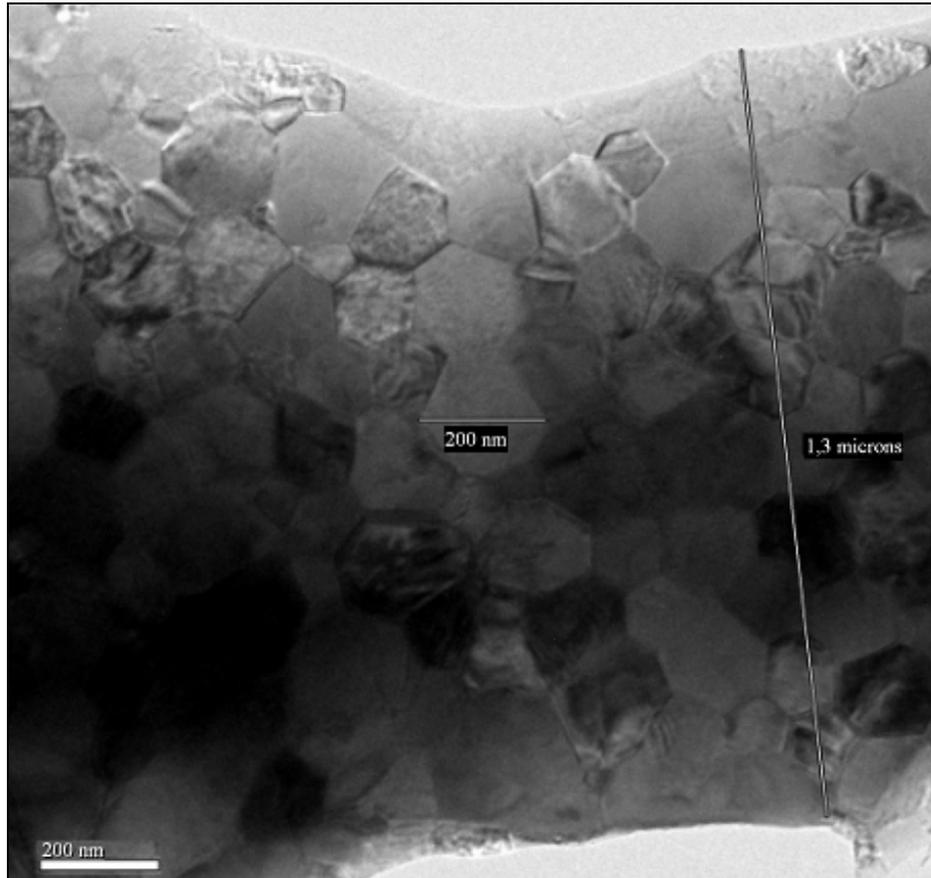
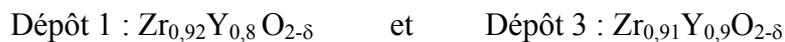


Figure IV-17 : Images MET du dépôt 3 montrant la croissance colonnaire des grains dans une lamelle (a) et l'arrangement atomique dans deux grains voisins (b).



**Figure IV-18 : Image MET du dépôt 3 montrant la croissance de grains plus isotropes au sein d'une lamelle.**

En complément, des analyses en dispersion d'énergie des photons X ont été réalisées sur les lames minces des deux échantillons étudiés (dépôts 1 et 3). Les spectres obtenus sont similaires, un exemple en est reporté en Annexe D (Figure D-3). Les analyses de ces spectres, réalisées à partir des raies K des éléments Zr et Y, montrent que les compositions moyennes obtenues pour les deux échantillons sont :



Ces valeurs sont très proches de celles attendues puisque la poudre initiale avant projection a une teneur moyenne en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de 8,4% (Chapitre III, Tableau III-1). Elles sont également en assez bonne adéquation avec les résultats obtenus par analyse ICP/AES sur la composition chimique des particules avant impact pour la condition de tir 3 (Tableau IV-7).

### **IV.3.3. Classification microstructurale des dépôts**

Les analyses d'image réalisées à la fois sur les micrographies optiques et électroniques des dépôts rendent compte de toute la difficulté rencontrée pour dégager des éléments

microstructuraux caractéristiques des dépôts, ces derniers dépendant essentiellement de l'échelle d'observation. Il s'agit pourtant là d'une étape-clé pour accéder à la compréhension des propriétés optiques des dépôts plasma. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre II (§II.4.1.2), la nature des interactions entre le rayonnement électromagnétique et les pores dépend de la taille relative des pores par rapport à la longueur d'onde ce qui conduit à la définition du paramètre de taille. Pour coller à la réalité microstructurale des dépôts, il conviendrait également de prendre en compte la forme des pores, leur distribution dans les échantillons étudiés. Toutefois, à vouloir obtenir une vision microstructurale détaillée des dépôts élaborés, nous risquons de rendre les calculs de modélisation trop complexes sans être capables par la suite de dégager les éléments microstructuraux les plus influents.

Pour cette raison, nous avons choisi d'adopter une description simplifiée de la microstructure des dépôts plasma de manière à hiérarchiser l'influence de leurs caractéristiques microstructurales sur leurs propriétés optiques. Les dépôts élaborés sont classés en fonction de leur taux de porosité, de la taille et de la nature de leurs pores ainsi qu'en fonction de la compacité de leur empilement lamellaire. A partir de ces éléments microstructuraux, nous avons déterminé trois catégories :

- Catégorie 1 : *Dépôt dense à structure lamellaire régulière et compacte*

Nous regroupons dans cette catégorie les dépôts 1, 2 et 5 qui ont en commun un faible taux de porosité (11-12,5%), un faible diamètre moyen de pores (0,16-0,25  $\mu\text{m}$ ) et un empilement lamellaire dense rendant difficile son observation à l'échelle microscopique sans révélation préalable par attaque chimique. Les observations MET permettent de vérifier que pour ce type de dépôt, les lamelles ont globalement une épaisseur inférieure au micron. Deux types de porosité dominant : (i) les pores sphériques dispersés dans l'empilement, (ii) les microfissures intralamellaires orientées perpendiculairement au substrat. En première approximation, compte tenu de leur bon contact lamellaire, nous considérons ces dépôts comme composés d'une matrice solide homogène dans laquelle des pores sphériques de faible diamètre sont dispersés aléatoirement.

- Catégorie 2 : *Dépôt poreux à structure lamellaire marquée*

Il s'agit des dépôts caractérisés par des lamelles épaisses résultant du faible étalement des particules à l'impact. Cette catégorie regroupe donc les dépôts 4 et 6 élaborés avec des particules dont la vitesse à l'impact est inférieure ou proche de 100 m/s. Pour ces dépôts, le

faible contact lamellaire leur confère un caractère lamellaire plus marqué à l'échelle microscopique. Le taux de porosité est compris entre 14 et 18% avec une taille moyenne de pores de 0,5  $\mu\text{m}$  pour le dépôt 6 et jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  pour le dépôt 4. L'empilement des lamelles est légèrement perturbé par la présence de particules infondues sans que toutefois soit véritablement observée une modification significative de l'orientation moyenne des lamelles. La difficulté à tenir compte des particules infondues dans une structure lamellaire nous conduit en première approximation à les considérer comme des lamelles épaisses issues de particules très faiblement étalées. Le dépôt peut alors être vu comme un matériau multicouche composé d'un empilement de lamelles de zircone yttrée et de lames d'air avec, si besoin, prise en compte de la porosité interne des lamelles comme dans le cas du dépôt 4 sur la figure IV-13.

- Catégorie 3 : *Dépôt à structure « chaotique » et pores microniques*

Cette catégorie comprend un seul dépôt, le dépôt 3 qui se singularise par un taux de porosité de 23% et des pores microniques de forme irrégulière. Sa structure est assez chaotique même à l'échelle des lamelles d'après les observations au MET avec des lamelles plus épaisses et des grains sphériques. Pour appliquer la théorie de Mie (Chapitre II, §II.4.1.2), nous considérons la porosité comme sphérique de taille moyenne de 1,6  $\mu\text{m}$  dispersée dans une matrice solide de zircone yttrée tout en discutant des effets de la forme des pores sur les propriétés optiques.

La classification microstructurale des dépôts a été réalisée à partir des observations micrographiques. C'est une description partielle et simpliste de la microstructure des dépôts à une échelle d'observation donnée qui ne tient compte que de la morphologie. Ainsi, pour avoir une approche multi-échelle des échantillons étudiés, différents modèles pourront être utilisés dans le chapitre V pour décrire un même échantillon : les dépôts de la catégorie 1 sont par exemple considérés comme une matrice solide contenant une dispersion de pores alors qu'à une échelle de taille inférieure (comme sur la Figure IV-14), il convient d'adopter une vision multicouche du matériau pour tenir compte également de leur structure lamellaire.

## **IV.4. Réoxydation des dépôts plasma de zircone yttrée**

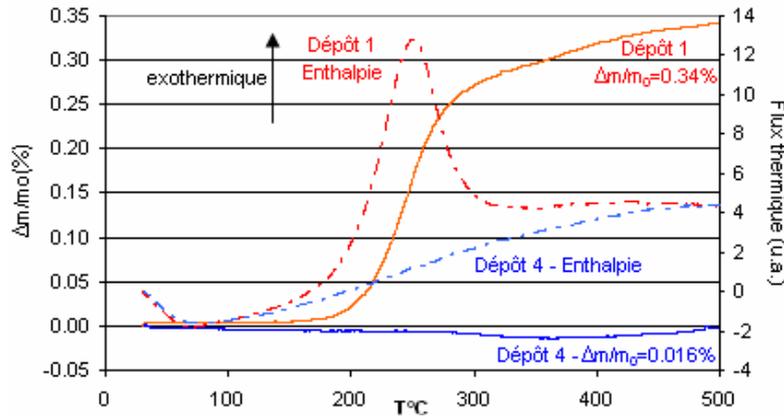
Après élaboration, les dépôts plasma de zircone yttrée présentent des différences de teinte qui s'échelonnent du gris noir pour les échantillons 1, 2, 5 et 6 au blanc pour les dépôts 3, 4. La couleur des dépôts semble essentiellement contrôlée par le pourcentage en oxygène dans l'atmosphère de projection dont la valeur dépend des conditions de refroidissement par cryogénie argon et donc indirectement des conditions de tir (§IV.2.3). Ainsi, il existe une interdépendance entre la sous-stoechiométrie en oxygène des dépôts après projection et leur microstructure. Dans le cadre de notre étude, il est nécessaire de découpler la microstructure des dépôts de leur teneur en oxygène pour en étudier les influences respectives sur les propriétés optiques. Des recuits à 500 °C sous air ont été réalisés (Chapitre III, §III.7) pour diminuer les écarts à la stoechiométrie en oxygène des dépôts. La mise au point d'une procédure de recuit s'est accompagnée d'un début d'étude de la réoxydation des dépôts par analyse thermogravimétrique et de ses effets sur la microstructure.

### **IV.4.1. Analyses thermogravimétriques des dépôts plasma de zircone yttrée**

Le suivi du retour à la stoechiométrie des dépôts plasma de zircone yttrée a été réalisé en couplant des analyses thermogravimétriques (ATG) à des analyses thermiques différentielles (ATD) avec une thermobalance SETARAM TAG 24 (Chapitre III, §III.7).

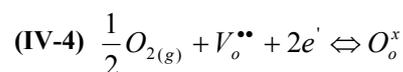
La première série d'expériences a été réalisée, en mode dynamique, en mesurant les variations de masse d'un échantillon du dépôt 1 (noir) et du dépôt 4 (blanc), sous air suivant une rampe de montée en température de 10 °C/min jusqu'à des valeurs de température de 300, 500, et 700 °C. Sur la Figure IV-19, sont présentées les courbes ATD-ATG pour les dépôts 1 et 4 pour une montée en température jusqu'à 500 °C.

Un point d'inflexion apparaît sur les deux courbes de reprise en masse entre 200 et 250 °C, température au-delà de laquelle la cinétique de gain de masse est plus lente. Les analyses thermiques différentielles permettent de visualiser un pic exothermique à cette même température pour le dépôt 1 (noir après projection) alors qu'aucun pic n'est relevé pour le dépôt 4 (blanc après projection). Ce pic exothermique peut donc être attribué à la réoxydation du dépôt plasma sous-stoechiométrique en oxygène et semble marquer la transition entre deux mécanismes de réoxydation.

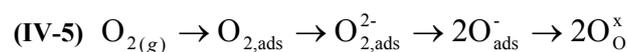


**Figure IV-19 : Courbes ATG-ATD de suivi de la réoxydation pour le dépôt 1 et le dépôt 4. Rampe de montée de 10 °C/min sous air.**

Ces observations sont similaires à celles réalisées par TOMASI et al [1993] sur des dépôts plasma de zircone yttrée. En effectuant des mesures thermogravimétriques à différentes cinétiques de montée en température (2, 5, 10, 20 et 30 °C/min) puis en appliquant la méthode de SATAVA [1970], TOMASI et al [1993] ont identifié par ailleurs le mécanisme réactionnel qui régit la réoxydation des dépôts plasma. Le retour à la stoechiométrie des dépôts plasma de zircone yttrée comprend deux étapes : une étape d'oxydation de la surface du matériau à travers le réseau de porosité ouverte et les joints de grain puis une étape de diffusion en volume. La température de 250 °C relevée lors de nos expériences correspondrait à la transition entre ces mécanismes. Les échantillons étudiés semblent donc obéir au même schéma réactionnel de réoxydation dont il convient de déterminer l'étape qui gouverne la cinétique d'oxydation. Sous atmosphère oxydante, l'incorporation de l'oxygène dans le matériau est donnée par :



avec, d'après les notations de KRÖGER-VINK,  $O_o^x$  : un atome d'oxygène sur un site d'oxygène ;  $e'$  un électron ;  $V_o^{\bullet\bullet}$  : une lacune d'oxygène doublement ionisée. Avant réaction de l'oxygène avec les lacunes du matériau, l'oxygène gazeux est adsorbé puis dissocié en anion suivant une séquence réactionnelle [MANNING et al, 1997] :



D'après les travaux de MANNING et al [1997], la dissociation de l'oxygène est l'étape limitant la vitesse pour une température supérieure à 700 °C. En dessous de cette température, l'étape de dissociation de l'oxygène diatomique se produit plus rapidement et l'incorporation de l'oxygène dans le réseau atomique devient l'étape limitante. La cinétique d'oxydation de la

zircone yttrée semble donc être contrôlée par la diffusion volumique puisque les réactions interfaciales sont rapides pour une température inférieure à 700 °C.

Notons cependant que le transport de l'oxygène dans un réseau poreux dépend de ses caractéristiques microstructurales et notamment de la taille, de la forme des porosités et de leur interconnexion et enfin de la surface spécifique de l'échantillon. Des analyses d'adsorption (méthode BET) ont été réalisées pour évaluer la surface spécifique des dépôts 1 à 4. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau IV-13.

Compte tenu de l'écart type de mesure, aucune différence significative de surface spécifique n'apparaît entre les échantillons en dépit d'une gamme de porosité assez étendue. Seul le dépôt 1 présente une valeur légèrement plus élevée qui pourrait s'expliquer par une forte interconnexion du réseau poreux à cause de la microfissuration des lamelles (cf. Chapitre I, Figure I-11b). Une étude plus précise de l'influence de la microstructure sur le transport de l'oxygène reste à réaliser.

**Tableau IV-13: Mesures de la surface spécifique par adsorption BET des dépôts plasma 1-2-3-4.**

Référence	1	2	3	4
P ouverte (%)	10,6±1,7	11,7±1,2	22,7±1,0	18,1±1,5
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	0,45±0,1	0,23±0,05	0,25±0,05	0,30±0,05

Des mesures thermogravimétriques en mode isotherme (Chapitre III, §III.7) à 400, 600 et 800 °C ont été réalisées sur le dépôt 1 pour essayer de suivre la cinétique de reprise en oxygène. Toutefois, ces premiers essais n'ont pas permis d'obtenir des résultats exploitables. Avec un creuset de 100 µl, les reprises en masse sont en effet faibles, de l'ordre de 0,15% soit 0,12 mg en mode isotherme (500 °C pendant 1 h) et de 0,34% en mode dynamique (Figure IV-19) soit 0,77 mg. De plus, des problèmes de stabilité apparaissent lors du basculement en atmosphère oxydante une fois la température de palier atteinte. Des essais avec des creusets de 1500 µl ont été effectués pour obtenir des reprises en masse plus conséquentes (> 1 mg) mais les temps de palier choisis (3 h) n'aboutissent pas à une stabilisation de la reprise en masse. D'autres expériences restent donc à réaliser notamment en augmentant le temps de palier (12 h par exemple) tout en veillant à travailler avec des échantillons aux dimensions identiques pour avoir des surfaces de réaction similaires.

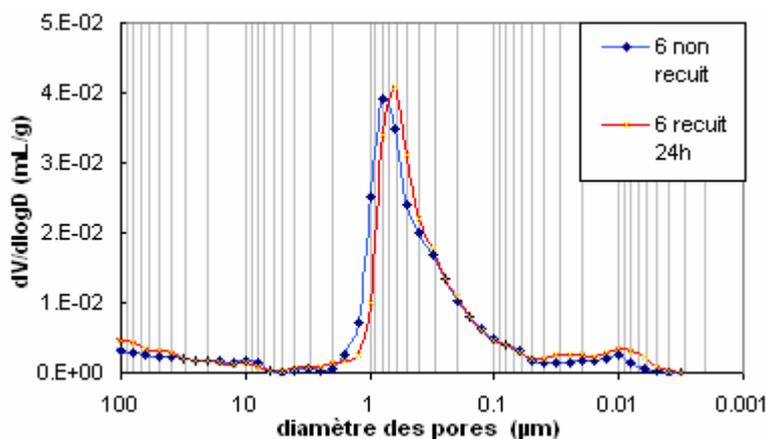
#### IV.4.2. Effets du recuit sur la microstructure des dépôts plasma

Après une première étude de la réoxydation du dépôt 1, très sous-stoechiométrique, les dépôts plasma ont été recuits à une température modérée de 500 °C pour limiter les modifications microstructurales [ILAVSKY et al, 1998]. Le temps de recuit n'a pas été fixé a priori puisque nous l'avons choisi à partir des propriétés optiques des dépôts en nous basant sur l'hypothèse qu'un dépôt présente une composition proche de sa stoechiométrie en oxygène quand ses propriétés optiques n'évoluent plus avec le temps de recuit. Pour vérifier l'absence de modifications microstructurales, des analyses d'image, des mesures de porosité par poussée hydrostatique et porosimétrie au mercure ont été réalisées avant et après recuit pour un dépôt poreux (échantillon 6, P = 14%).

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-14. Aucune variation significative du taux de porosité n'est observée que ce soit par analyse image ou par les méthodes volumétriques. De plus, la distribution en taille des pores (Figure IV-20) reste pratiquement inchangée après un recuit de longue durée (24 h) à 500 °C.

**Tableau IV-14 : Evolution du taux de porosité du dépôt après recuit à 500 °C sous air.**

Réf.	Temps de recuit (h)	Porosimétrie au mercure	Analyse d'image	Poussée hydrostatique		
		P ouverte (%)	P (%) / Ecart type	P ouverte (%)	P fermée (%)	P totale (%)
6	0	15±1	14,8 / 0,6	14,6±1,2	0,1	14,7
	1	-	14,4 / 1,4	14,3±1,0	0,2	14,5
	24	15±1	-	14,8±0,5	0,1	14,9



**Figure IV-20 : Evolution de la distribution en taille des pores après recuit à 500 °C pendant 24 h.**

Des observations micrographiques ont également été réalisées sur un même échantillon (poli mais non enrobé) avant et après recuit et nous retrouvons des caractéristiques microstructurales similaires. Le recuit à 500 °C permet donc de réduire les écarts à la stoechiométrie en oxygène des dépôts sans modifier de manière significative leur microstructure.

Ce recuit est également sans grand effet sur la nature cristallographique de l'échantillon. La phase majoritaire reste la phase tétragonale métastable  $t'$  (Annexe B, Figure B-4) et aucune évolution significative du pourcentage de phase monoclinique  $m$  (toujours très faible) n'est relevée. Les travaux de TOMASI et al [1993] montrent cependant que la proportion relative en phase monoclinique augmente légèrement lors de la montée en température entre 200 et 300 °C à cause de la transformation tétragonale - monoclinique. Elle diminue à 500 °C pour atteindre sa valeur d'origine, car à cette température se produit, en présence d'yttrine, la transformation inverse (monoclinique - tétragonale).

## IV.5. Conclusions du Chapitre IV

En étudiant les caractéristiques des particules en vol, nous avons sélectionné six conditions de tir qui permettent d'obtenir une large plage de vitesses et d'états de fusion des particules à l'impact ce qui conduit à la réalisation de dépôts avec des microstructures différentes. La sélection des conditions de tir a été réalisée en combinant deux outils de diagnostic des caractéristiques des particules en vol, le DPV2000 et un dispositif de collecte des particules. Le DPV2000 comme outil de contrôle en ligne, permet d'identifier l'influence des paramètres de projection sur l'état thermocinétique à l'impact puis d'en combiner les effets pour augmenter les différences de vitesse et de température. Toutefois, il ne fournit pas une estimation exacte de la température des particules et ne permet donc pas de conclure sur l'état de fusion des particules à l'impact si ce n'est en valeurs relatives d'une condition à une autre.

En ce sens, le dispositif de collecte des particules développé s'avère un outil performant pour contrôler la granulométrie des particules à l'impact sur le substrat et estimer leur degré de fusion. Le degré de fusion des particules est évalué à partir des micrographies électroniques de coupes de particules collectées en analysant la morphologie et la porosité interne des particules après impact. L'état de fusion des particules à l'impact est alors discuté en fonction de leur temps de séjour dans le jet de plasma et des propriétés thermodynamiques du plasma.

La connaissance détaillée des caractéristiques de la phase particulaire nous permet par la suite de prédire, à partir du calcul des nombres adimensionnels ( $Re$ ,  $We$ ,  $K$ ) et des modèles d'étalement (MADJESKI), le comportement des particules à l'impact. Des valeurs de température et de vitesse élevées conduisent ainsi à un bon étalement des particules et à l'obtention d'un empilement dense de lamelles de faible épaisseur (inférieure à la résolution en microscopie optique ( $0,5 \mu\text{m}$ )). La diminution graduelle de la vitesse et/ou de la température permet de modifier la microstructure des dépôts en augmentant la porosité (de 11 à 23%) et l'épaisseur des lamelles (de  $0,5$  à  $2 \mu\text{m}$ ) d'après les observations MET. Lorsque l'état de fusion des particules à l'impact diminue, on s'éloigne rapidement des lois d'étalement sur substrat lisse de type MADJESKI avec l'obtention de particules faiblement étalées au sein des dépôts.

Les observations microscopiques (au optique et au MEB) nous permettent de visualiser les différences microstructurales des dépôts. Une analyse quantitative de ces caractéristiques a été réalisée, elle ne conduit toutefois qu'à des résultats partiels sur la taille, la morphologie des pores et l'orientation des lamelles, ces résultats étant valables à une échelle d'observation donnée. L'épaisseur des lamelles s'avère par exemple difficile à déterminer sur des dépôts denses dont la structure lamellaire reste difficilement discernable même après attaque chimique. Les observations au MET sur des lames minces d'échantillon permettent d'estimer cette grandeur. Pour le dépôt 1 dense (11% de porosité), les lamelles ont une épaisseur comprise entre  $0,5$  et  $1,5 \mu\text{m}$  alors que pour le dépôt 3 plus poreux (23% de porosité), les lamelles sont moins nombreuses et plus épaisses (jusqu'à  $2 \mu\text{m}$ ). Des différences de morphologie sont également observées au sein des lamelles : les grains ont une croissance de type colonnaire lorsque le contact interlamellaire est élevé et des grains plus isotropes se développent au voisinage des zones de décohésion entre les lamelles.

Ces observations microstructurales ont été complétées par des mesures du taux de porosité ouverte et de la distribution en taille des pores par poussée hydrostatique et porosimétrie par intrusion de mercure.

Bien que partielle, la description microstructurale des dépôts est suffisante pour étudier les propriétés optiques des matériaux. Il n'existe pas en effet, à notre connaissance, d'outil de modélisation capable de rendre compte de toute la complexité microstructurale des dépôts plasma. Dans une démarche inverse, nous avons préféré simplifier la description microstructurale des dépôts en classant ces derniers en trois catégories (Tableau IV-15).

**Tableau IV-15 : Classification microstructurale simplifiée des dépôts.**

Titre de catégorie	Référence des dépôts	Taux de porosité	Taille des pores	Description simplifiée
<i>Dépôt dense à structure lamellaire régulière et compacte</i>	1-2-5	11-12,5%	0,16-0,25 $\mu\text{m}$	Matrice solide homogène avec une dispersion de pores sphériques submicroniques
<i>Dépôt poreux à structure lamellaire marquée</i>	4-6	14-18%	0,5-1 $\mu\text{m}$	Empilement multicouche de lamelles de zircone et d'air
<i>Dépôt poreux à structure lamellaire perturbée par des pores microniques</i>	3	23%	1,6 $\mu\text{m}$	Matrice solide homogène avec une dispersion de pores sphériques

La réalisation des dépôts s'accompagne enfin d'une modification de la sous-stoechiométrie en oxygène de la zircone yttrée. En collectant des particules sous atmosphère contrôlée, nous avons identifié le rôle majeur joué par le pourcentage en oxygène de l'atmosphère de projection sur la couleur et la stoechiométrie des particules après passage dans le plasma. Le pourcentage en oxygène est contrôlé indirectement par les conditions de refroidissement cryogénique. Des débits élevés d'argon liquide s'accompagnent d'un appauvrissement en oxygène dans l'enceinte. Les particules réduites au coeur du jet de plasma ne sont plus alors réoxydées avant impact au contact de l'atmosphère environnante et les dépôts obtenus sont noirs et sous-stoechiométriques en oxygène. Des analyses thermogravimétriques nous ont permis d'accéder à un début de compréhension des mécanismes de réoxydation pour un dépôt plasma dense. Des analyses complémentaires restent à réaliser pour déterminer une valeur de coefficient de diffusion de l'oxygène au sein des dépôts plasma. Il serait également intéressant d'étudier l'influence de la microstructure sur le transport par voie gazeuse et la diffusion de l'oxygène. Des mesures de perméabilité et des propriétés électriques pourraient être envisagées pour obtenir une meilleure compréhension de la réoxydation des dépôts. Au même titre que la microstructure, nous étudierons, dans le chapitre suivant, l'influence de la sous-stoechiométrie en oxygène sur les propriétés optiques.

**CHAPITRE V.  
ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES ET  
RADIATIVES DES DEPOTS PLASMA  
DE ZIRCON YTTRIEE**



## V.1.Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu une description relativement détaillée de la morphologie de six dépôts plasma à partir des caractéristiques des particules à l'impact, tout en mettant en évidence que cette élaboration s'accompagne d'une variation de la sous-stoechiométrie en oxygène de la zircone yttrée. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les influences respectives des caractéristiques microstructurales et de la sous-stoechiométrie en oxygène sur les propriétés optiques des dépôts.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'examen des spectres de transmittance et de réflectance directionnelles-hémisphériques des six dépôts préalablement sélectionnés (Chapitre IV, Tableau IV-15). Cet examen passe, en premier lieu, par la détermination des indices optiques  $n$  et  $\kappa$  de la zircone yttrée par ellipsométrie puis par la réalisation de mesures de transmissivité et de réflectivité sur un monocristal. Des mesures optiques sont conduites par la suite sur des dépôts non recuits puis recuits à 500 °C pendant différents temps afin de différencier les effets microstructuraux des effets liés à la sous-stoechiométrie en oxygène. La réponse optique des dépôts plasma est comparée à celle du monocristal pour mettre en évidence le rôle-clé joué par la diffusion de la lumière au voisinage des hétérogénéités. Le phénomène de diffusion pouvant se produire en surface ou en volume, nous essayons d'en identifier l'origine en réalisant des mesures sur des dépôts après polissage. Nous déterminons également en travaillant avec des dépôts de différentes épaisseurs, une notion fondamentale qui permet de décrire un matériau vis-à-vis de ses propriétés optiques : la notion d'épaisseur de semi-transparence.

Après avoir réalisé une description qualitative du comportement optique des dépôts, nous calculons, dans la seconde partie, les coefficients macroscopiques de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$ . Cette évaluation est réalisée par inversion des spectres expérimentaux en transmittance et de réflectance en utilisant les modèles à 2 flux ou 4 flux présentés dans le chapitre II (§II.3.2). Une détermination précise des coefficients  $k$  et  $s$  passe par un examen préalable du choix des conditions aux limites et des conditions d'applicabilité de ces modèles. Les influences de la microstructure des dépôts et de leur sous-stoechiométrie sont par la suite discutées en fonction de l'évolution de ces coefficients.

Dans la troisième partie, nous présentons un modèle phénoménologique pour calculer les coefficients macroscopiques  $k$  et  $s$  des dépôts à partir d'une description simplifiée de leur microstructure et des variations des indices optiques ( $n$  et  $\kappa$ ) de la zircone yttrée dense. Ce

modèle repose sur l'application de la théorie de MIE à une population de pores sphériques de taille uniforme dans une matrice homogène et absorbante de zircone yttrée. L'application de la théorie de MIE dans une matrice absorbante faisant toujours l'objet de discussions, différentes formulations (Chapitre II, §II.4.2) sont testées et leurs résultats sont comparés à ceux obtenus expérimentalement par la méthode à 4 flux.

## V.2. Propriétés optiques intrinsèques de la zircone yttrée

L'étude des propriétés optiques des dépôts plasma de zircone yttrée passe en premier lieu par la connaissance des indices de réfraction et d'extinction du matériau dense. Nous avons choisi de les estimer à partir d'un monocristal de 2 mm d'épaisseur et de composition proche (8% massique en  $Y_2O_3$ ) en réalisant des mesures par ellipsométrie puis en déterminant des mesures de réflectivité et transmissivité spéculaires.

Pour obtenir les valeurs de  $n$  et  $\kappa$  du monocristal, les spectres d'ellipsométrie  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  (Chapitre III, §III.8) ont été paramétrés en introduisant le modèle de LORENTZ (Chapitre II, §II.2.3) avec trois oscillateurs pour reproduire les pics phonons observés. La fonction diélectrique  $\varepsilon$  s'écrit alors sous la forme :

$$(V-1) \quad \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0,i}^2 + j\gamma_i \lambda_{0,i} \lambda}$$

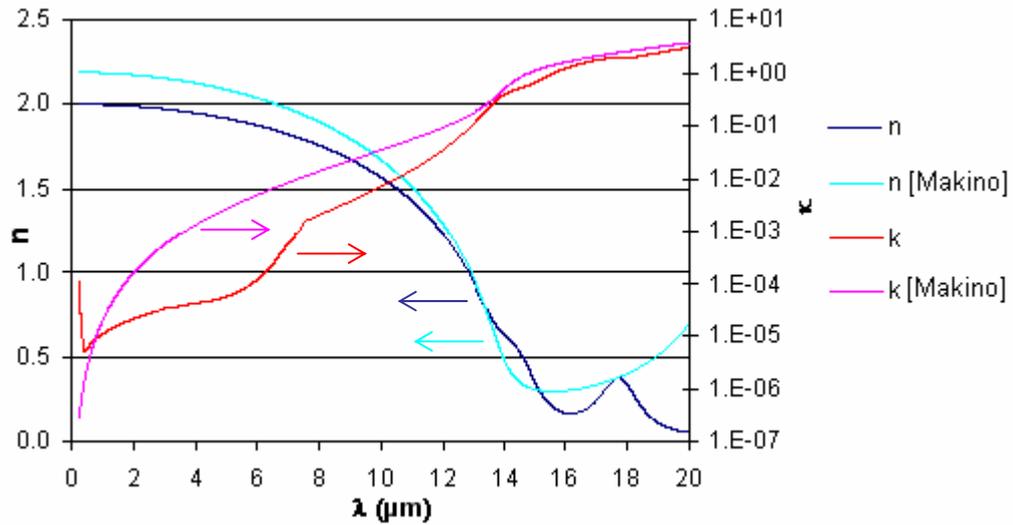
avec  $\varepsilon_{\infty}$  la constante diélectrique à haute fréquence ( $\omega \rightarrow \infty$ ) et où  $A_i$ ,  $\lambda_{0,i}$ ,  $\gamma_i$  désignent respectivement l'amplitude, la longueur d'onde de résonance et la constante d'amortissement du  $i$ -ème mode de vibration.

**Tableau V-1 : Paramètres de la loi de dispersion modélisant le comportement spectral d'un monocristal de zircone yttrée à 8% massique en  $Y_2O_3$ .**

$\varepsilon_{\infty}$	$A_1$	$\lambda_{0,1}$ μm	$\gamma_1$	$A_2$	$\lambda_{0,2}$ μm	$\gamma_2$	$A_3$	$\lambda_{0,3}$ μm	$\gamma_3$
4,0096	0,077	14,314	0,160	0,121	17,691	0,092	7,288	24,733	0,003

Les valeurs de  $n$  et  $\kappa$  sont déterminées à partir de la loi de dispersion. Dans la zone de quasi-transparence de la zircone yttrée, il apparaît préférable, d'après le chapitre III (§III.8), de déterminer  $\kappa$  à partir du spectre de transmissivité (Figure V-2) en appliquant la loi de BEER-LAMBERT (Formule (II-9)). La valeur retenue pour  $\kappa$  est donc celle déterminée par

transmissivité de 0,25 à 7,5  $\mu\text{m}$  puis celle mesurée par ellipsométrie au-delà. La valeur de  $n$  est calculée à partir de la loi de dispersion (relation (V-1)) sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée (0,25-20  $\mu\text{m}$ ). Les variations des indices  $n$  et  $\kappa$  sont reportées sur la Figure V-1 et comparées avec celles proposées par MAKINO et al [1985].

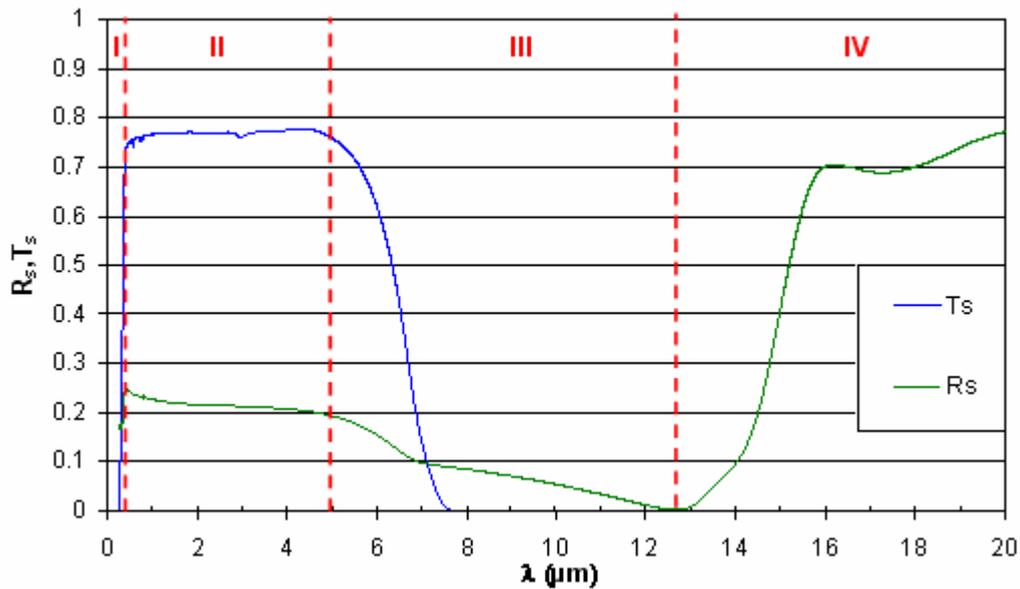


**Figure V-1 : Indices optiques d'un monocristal de zircone yttrée (8% massique en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 2 mm d'épaisseur) obtenus par ellipsométrie et mesure de transmissivité. Comparaison avec les valeurs théoriques proposées par MAKINO et al [1985].**

Pour l'indice de réfraction  $n$ , l'écart entre la valeur théorique ( $n = 2,2$ ) et la valeur mesurée ( $n = 2,0$ ) est assez important mais illustre, comme le soulignent SIEGEL et al [1998], la large gamme de valeur disponible dans la littérature pour la zircone yttrée. Pour l'indice d'extinction  $\kappa$ , les valeurs obtenues par transmissivité de 0,25 à 7,5  $\mu\text{m}$  sont plus faibles que celles prévues par la loi de dispersion définie par MAKINO et al. [1985]. Notons, par ailleurs, que  $\kappa$  augmente dans l'UV-visible en dessous de 0,5  $\mu\text{m}$  ce qui correspond au bord de la bande d'absorption électronique du matériau.

Les réponses spéculaires du monocristal en transmissivité  $T_s$  et en réflectivité  $R_s$ , mesurées sur la gamme spectrale (0,25-20  $\mu\text{m}$ ), sont reportées sur la Figure V-2. La seule connaissance des indices optiques  $n$  et  $\kappa$  et de l'épaisseur de l'échantillon permet d'interpréter les variations de  $R_s$  et de  $T_s$  observées. Le comportement optique de la zircone yttrée homogène peut être divisé en quatre régions radiatives (Figure V-2) :

- Région I ( $\lambda < 0,5 \mu\text{m}$ ) : dans cette zone, les faibles valeurs de réflectivité et transmissivité peuvent être attribuées à une augmentation du caractère absorbant du matériau en bordure de la bande d'absorption électronique.



**Figure V-2 : Réflectivité et transmissivité spéculaires d'un monocristal de zircone yttrée (8% massique en  $Y_2O_3$ , 2 mm d'épaisseur).**

- Région II ( $0,5 < \lambda < 5 \mu\text{m}$ ) : l'indice de réfraction  $n$  de la matrice est quasi constant et l'indice d'extinction  $\kappa$  est très faible d'après la Figure V-1. Dans cette zone, la zircone yttrée peut être considérée comme quasi-transparente. Les seules pertes observées au niveau de la transmissivité sont liées aux réflexions aux interfaces. La réflectivité ne dépend que de l'indice de réfraction  $n$  du monocristal. L'échantillon étant quasi-transparent ( $\kappa$  faible), des réflexions multiples se produisent sur les faces supérieure et inférieure de l'échantillon.
- Région III ( $5 < \lambda < 12,7 \mu\text{m}$ ) : l'indice d'extinction  $\kappa$  de la matrice commence à augmenter au fur et à mesure qu'on se rapproche de la zone d'absorption liée aux vibrations de réseau. La transmissivité diminue et dépend de l'épaisseur du monocristal. L'échantillon perd peu à peu son caractère semi-transparent pour devenir opaque ( $T \approx 0$ ) au-delà de  $7,6 \mu\text{m}$ . Cette augmentation de l'absorption est liée au processus multiphonon qui débute entre  $4,7$  et  $7,1 \mu\text{m}$  pour la zircone yttrée d'après le Chapitre II (§II.2.3).
- Région IV ( $\lambda > 12,7 \mu\text{m}$ ) : le caractère absorbant de la matrice continue d'augmenter et le rayonnement ne pénètre plus qu'en surface du matériau. Il est rapidement atténué en profondeur à cause des vibrations de réseau (début de la bande phonon). Le milieu a un comportement opaque avec une transmissivité nulle et une réflectivité élevée dans cette région spectrale. A  $\lambda = 14,7 \mu\text{m}$ , les indices de réfraction  $n$  et d'extinction  $\kappa$  sont égaux. Ce point correspond, d'après le chapitre II (§II.2.3), à la longueur d'onde du mode de

vibration optique longitudinale  $\lambda_{LO}$ . La valeur trouvée est en bonne adéquation avec celle relevée dans la littérature ( $\lambda_{LO} = 14,6 \mu\text{m}$  [ALEKSANDROV et al, 1976]).

A  $\lambda = 12,7 \mu\text{m}$ , l'indice de réfraction  $n$  de la zircone yttrée devient égal à celui de l'air (soit 1) et l'indice d'extinction  $\kappa$  présente encore une valeur relativement faible ( $\kappa = 7,5 \cdot 10^{-2}$ ). Il s'agit du point de CHRISTIANSEN [ROUSSEAU et al, 2005] où l'absence de contraste optique entre le matériau et le milieu environnant conduit à une faible réflectivité.

### V.3.Détermination expérimentale des propriétés optiques des dépôts plasma

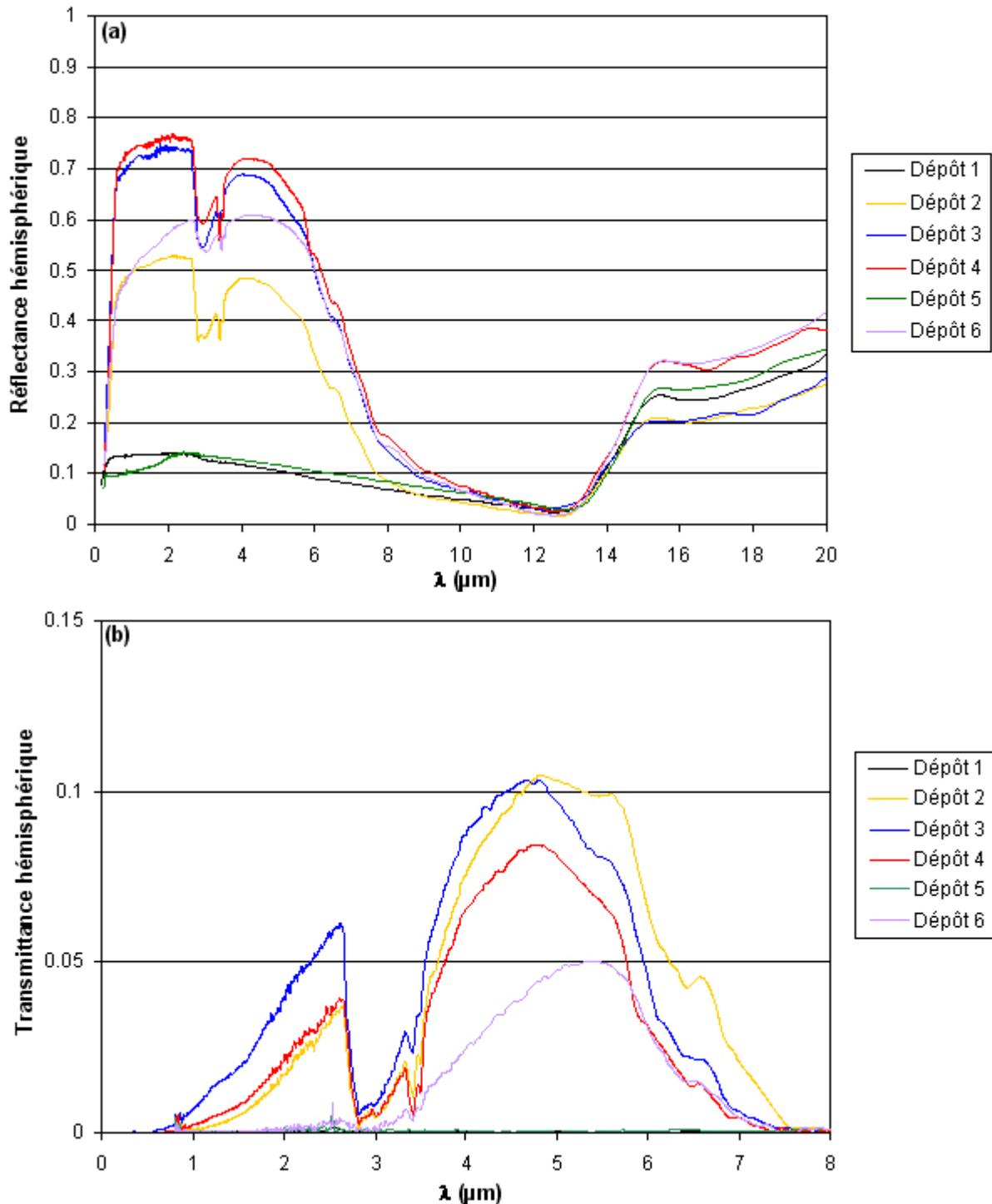
Les mesures optiques ont été réalisées dans le domaine spectral [0,25-20  $\mu\text{m}$ ] sur des dépôts détachés de leur substrat par attaque acide et dont l'épaisseur nominale est centrée sur 500  $\mu\text{m}$ , sauf lors de l'étude concernant l'épaisseur optique des échantillons où des dépôts de différentes épaisseurs (200, 300, 750 et 1000  $\mu\text{m}$ ) ont également été caractérisés. Dans les paragraphes suivants, nous avons retenu un seuil de transmittance de 1% [PAIVERNEKER et al, 1989] pour définir la zone d'opacité de l'échantillon : en dessous de cette valeur, l'échantillon est dit optiquement épais. De manière abusive, les termes transmittance et réflectance désigneront par la suite les transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques de l'échantillon qui seront notées respectivement  $T_h$  et  $R_h$ .

Pour rappel, les données microstructurales des échantillons étudiés sont récapitulées dans le Tableau V-2. La teinte des dépôts y est également reportée afin de rendre compte de la sous-stoechiométrie des dépôts après élaboration, les dépôts plus sombres présentant un écart plus important à la stoechiométrie en oxygène.

**Tableau V-2 : Récapitulatif des caractéristiques des dépôts étudiés.**

Réf.	Aspect des dépôts après élaboration	Epaisseur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Taux de porosité totale (%)	Diamètre moyen des pores ( $\mu\text{m}$ )
1	Noir	520	11	0,25
2	Gris clair	490	12,5	0,2
3	Blanc	520	23,4	1,6
4	Blanc	545	18,3	1
5	Noir	525	11,3	0,16
6	Gris clair	510	14,7	0,5

Les spectres optiques en réflectance  $R_h$  et en transmittance  $T_h$  des dépôts non recuits sont présentés sur la Figure V-3.



**Figure V-3 : Spectres de réflectance (a) et de transmittance (b) hémisphériques des dépôts plasma non recuits – 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.**

Tous les échantillons étant optiquement épais au-delà de 8  $\mu\text{m}$ , nous nous bornerons par la suite à étudier leurs propriétés optiques de 0,5 à 8  $\mu\text{m}$ . Les effets de la rugosité au-delà de 12,7  $\mu\text{m}$  seront toutefois mis en évidence dans le paragraphe V.3.3.4. Remarquons, par

ailleurs, que les échantillons poreux présentent du fait de la présence d'eau au sein des pores une bande d'absorption caractéristique de 2,5 à 4  $\mu\text{m}$ . L'évolution de cette bande d'absorption avec le recuit à 500 °C est relevée dans le paragraphe V.3.3.2.

Dans la gamme spectrale 0,5-8  $\mu\text{m}$ , les dépôts plasma présentent des différences marquées tant au niveau de leur réflectance que de leur transmittance. A ce stade, il apparaît toutefois assez difficile d'attribuer ces différences aux caractéristiques microstructurales des dépôts ou à leur sous-stoechiométrie en oxygène. Remarquons cependant, d'après le Tableau V-2, que les dépôts 1 et 5, de couleur sombre après élaboration, sont optiquement épais ( $T < 1\%$ ) de 0,25 à 8  $\mu\text{m}$  et que leur réflectance est particulièrement faible sur cette gamme spectrale. A l'inverse, des dépôts plus clairs (dépôts 3-4) ont une réflectance et une transmittance plus élevées. Les différences de couleur illustrent une variation de la sous-stoechiométrie en oxygène (Chapitre I, §I.3.3). L'effet de la sous-stoechiométrie sur les propriétés optiques semble donc particulièrement marqué, les dépôts pouvant être classés par réflectance croissante en fonction de leur clarté.

Auparavant, il convient de déterminer dans quelle mesure les écarts en réflectance et en transmittance mesurées entre les dépôts peuvent être considérés comme significatifs.

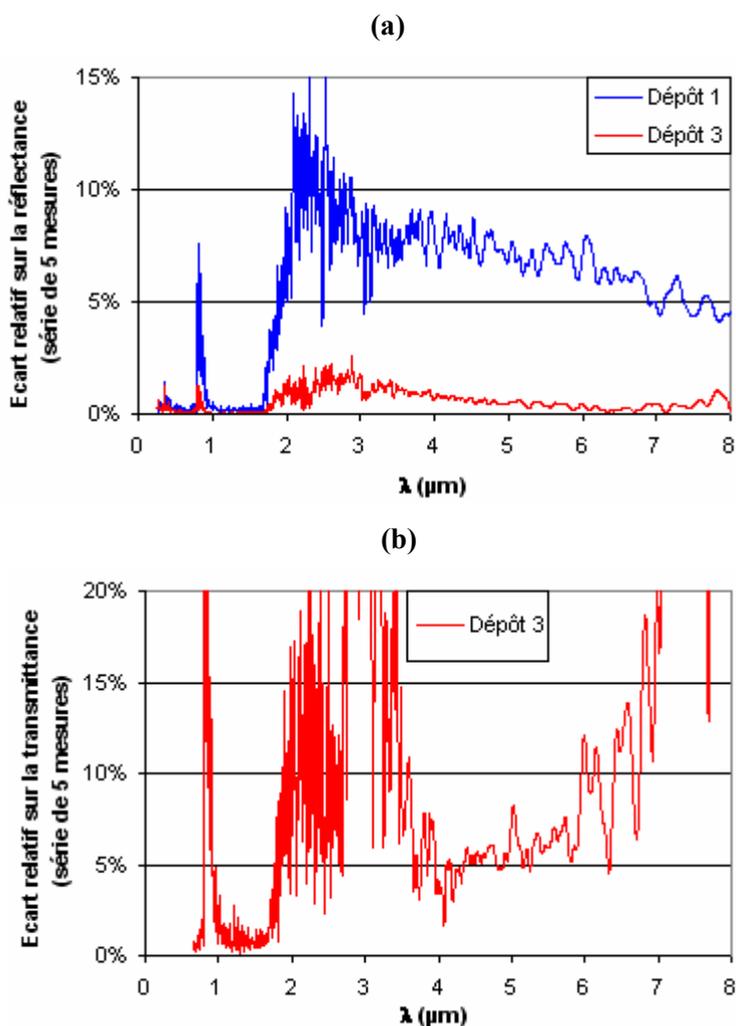
### **V.3.1. Reproductibilité des mesures et influence du positionnement des échantillons**

#### **V.3.1.1. Reproductibilité des mesures en transmittance et en réflectance**

Le spectromètre UV-visible Cary 5000 permet d'obtenir, en dédoublant le faisceau incident, directement le spectre résultat (Chapitre III, §III.9.1) ce qui limite les erreurs de mesure liées à une acquisition séquentielle du spectre de référence puis du spectre de l'échantillon. A l'inverse, le spectre obtenu avec le spectromètre Brucker IFS 66v/S est calculé à partir d'un rapport de flux entre une mesure de référence sur un « bouchon » doré (port 3 sur la Figure III-5 du Chapitre III) et une mesure sur l'échantillon. La configuration de mesure n'est pas rigoureusement identique d'une mesure à l'autre puisque le « bouchon » de référence est enlevé puis remis à chaque mesure afin de positionner précisément l'échantillon. Ce « bouchon » n'a par ailleurs pas fait l'objet de calibration, son rayon de courbure rendant difficile une telle opération. Ceci nous a conduit à considérer que les mesures obtenues à

l'aide du spectromètre Bruker IF66v/s et sa sphère d'intégration sont moins précises que celles effectuées avec le spectromètre UV-visible.

La reproductibilité des mesures en transmittance et en réflectance a été évaluée en effectuant 5 mesures consécutives sur un même échantillon sans repositionnement. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-4 pour un échantillon blanc fortement diffusant (dépôt 3) et pour un échantillon noir plus absorbant (dépôt 1).



**Figure V-4 : Reproductibilité sur 5 mesures consécutives (a) en réflectance (b) en transmittance pour un échantillon diffusant (dépôt 3) et un échantillon absorbant (dépôt 1, T=0%).**

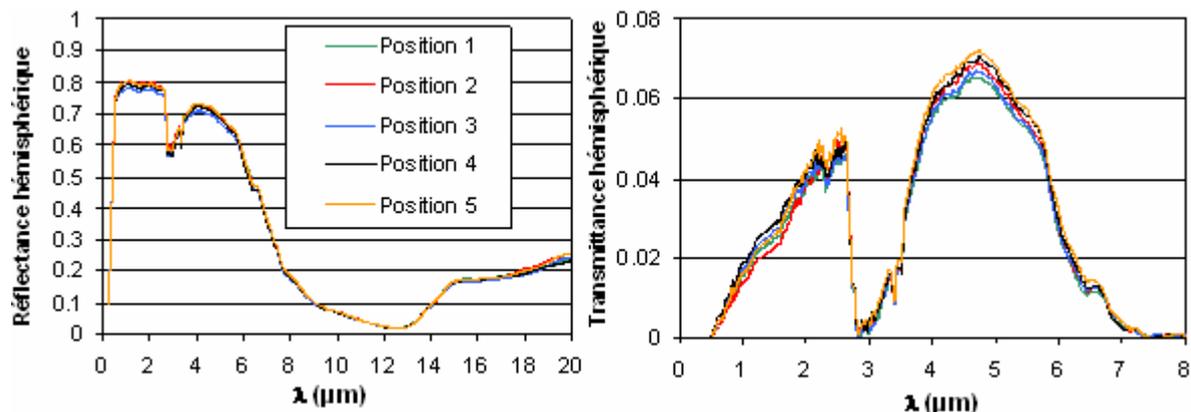
La reproductibilité des mesures est particulièrement bonne de 0,25 à 2  $\mu\text{m}$  avec le spectromètre Varian Cary 5000 que ce soit en réflectance et en transmittance avec des écarts inférieurs à 1%. Notons que cet écart est plus élevé pour une longueur d'onde proche de 0,8  $\mu\text{m}$  qui correspond à un changement de réseau de diffraction.

Avec le spectromètre Bruker IF66v/s ( $\lambda > 2 \mu\text{m}$ ), en dehors de la bande d'absorption caractéristique de l'eau et des groupes OH (de 2,5 à 4  $\mu\text{m}$ ), les écarts relevés restent faibles en

réflectance (< 2%) pour un échantillon diffusant (dépôt 3). En transmittance, les écarts sont de l'ordre de 5% jusqu'à une longueur d'onde de 5  $\mu\text{m}$  et augmente progressivement avec l'absorption de la matrice. Pour le dépôt 1, la transmittance étant nulle, les écarts sont mesurés qu'en réflectance et sont plus élevés (5-7%) que ceux relevés avec le dépôt 3. Ceci peut être attribué au faible caractère diffusant du dépôt 1 (faible réflectance d'après la Figure V-3). Le rayonnement est donc essentiellement réfléchi de manière spéculaire et frappe directement le « bouchon » de référence (Chapitre III, Figure III-5) à l'origine d'erreurs de mesure.

### V.3.1.2. Homogénéité des propriétés optiques en surface d'un échantillon

Des mesures en réflectance et en transmittance ont été réalisées en 5 points de surface des échantillons de 25 mm x 25 mm pour vérifier l'absence de dispersion des propriétés optiques en fonction du lieu où les mesures expérimentales sont effectuées sur l'échantillon. Les résultats obtenus pour le dépôt 3 sont présentés sur la Figure V-5.

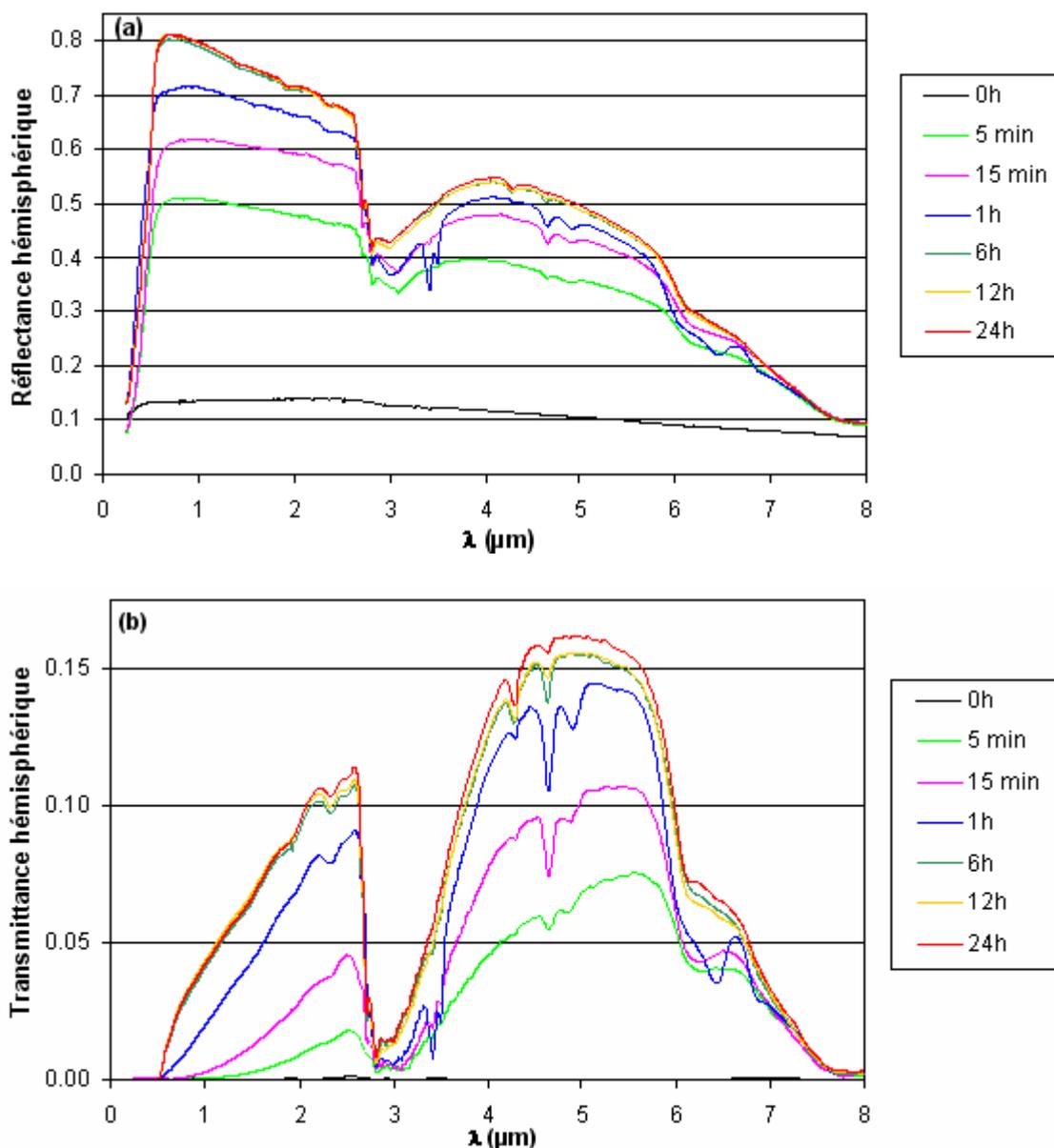


**Figure V-5 : Influence du positionnement de l'échantillon sur la réflectance et la transmittance hémisphériques du dépôt 3 (recuit 1 h à 500 °C). La mesure 1 a été réalisée au centre de l'échantillon alors que les mesures 2 à 5 ont été faites en sa périphérie.**

Compte tenu de la reproductibilité des mesures (§V.3.1.1), les propriétés optiques entre chaque série de mesures sont similaires et ne dépendent donc pas de la zone illuminée en surface de l'échantillon par le faisceau incident. De plus, comme la réflectance et la transmittance ne varient presque pas entre des mesures réalisées au centre ou en bord d'échantillon, les pertes liées aux effets de bord semblent être négligeables. Ceci constitue l'une des conditions d'applicabilité des modèles à 2 ou 4 flux (Chapitre II, §II.3.2).

### V.3.2. Influence de la sous-stoechiométrie en oxygène sur les propriétés optiques des dépôts

Des recuits de différentes durées (de 5 min à 24 h) sous air à 500 °C ont été réalisés afin de suivre graduellement l'évolution des propriétés optiques des dépôts entre 0,25 et 8  $\mu\text{m}$ . Les résultats pour le dépôt 1 (initialement très sombre) sont reportés sur la Figure V-6.



**Figure V-6 : Evolution de la réflectance (a) et de la transmittance (b) hémisphériques en fonction du temps de recuit à 500 °C sous air – Dépôt 1 – 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.**

Le recuit à 500°C ne conduisant pas à des modifications significatives de la microstructure et de la cristallographie des dépôts (Chapitre IV, §IV.4.2), les variations des propriétés optiques sont inhérentes au changement de stoechiométrie en oxygène.

L'opération de recuit, en diminuant l'écart à la stoechiométrie en oxygène, permet d'augmenter significativement les niveaux de réflectance et de transmittance du dépôt 1 (Figure V-6). Cette augmentation est marquée même pour un temps de recuit très court (5 min) puisque la réflectance est multipliée par un facteur supérieur à 3. Après 6 heures de recuit, les propriétés optiques des dépôts évoluent plus lentement. Les variations des propriétés optiques au-delà de 12 h de recuit ne sont plus significatives. Des variations similaires mais de moindre intensité ont été observées pour les autres dépôts présentant un écart moindre à la stoechiométrie. La phase de réoxydation des particules avant impact n'apparaît donc pas totalement suffisante pour compenser la perte en oxygène dans le jet.

Dans la suite de cette étude, les effets microstructuraux sur les propriétés optiques des dépôts seront évalués sur des échantillons préalablement recuits pendant 24 heures. Il faut toutefois garder à l'esprit que cette opération ne garantit pas une même stoechiométrie à tous les dépôts. Des écarts peuvent persister même après des temps de recuit longs puisqu'il pourrait exister, en plus de la sous-stoechiométrie en oxygène liée à la réduction des particules dans le jet de plasma, une sous-stoechiométrie induite par le mode de stabilisation<sup>1</sup> de  $ZrO_2$  par  $Y_2O_3$ . En effet, d'après ARFELLI et al [1990], un départ préférentiel d'yttrium se produirait dans le jet de plasma lorsqu'il y a vaporisation superficielle des particules. Toutefois, d'après les analyses réalisées en dispersion d'énergie des photons X (Chapitre IV, §IV.3.2.4.c) sur des lames minces des dépôts 1 et 3, le pourcentage en Y reste proche de celui de la poudre initiale en dépit de conditions d'élaboration très différentes. Les écarts de stoechiométrie en oxygène liés au départ de Y sont donc sans doute faibles dans les échantillons après recuit.

Toutefois, une modification même mineure de la stoechiométrie en oxygène des dépôts (avec un recuit à 500 °C pendant 5 min par exemple) peut affecter de manière significative leurs propriétés optiques. Une étude similaire réalisée sur des dépôts de  $MgAl_2O_4$  [KOBELÉV et al, 1990] a permis d'attribuer ce phénomène à une variation de l'indice d'extinction  $\kappa$  de la matrice solide. Plus précisément, une diminution du caractère absorbant de la matrice solide s'accompagne d'une augmentation de la distance moyenne parcourue par le rayonnement avant absorption ce qui favorise la diffusion volumique (Chapitre II, §II.4.3.2). A l'inverse, lorsque la matrice solide est très absorbante, les effets microstructuraux deviennent négligeables, le rayonnement étant absorbé avant d'atteindre les centres de diffusion. Pour le vérifier, les coefficients de diffusion et d'absorption seront déterminés dans le paragraphe V.4.3.1, à partir des spectres expérimentaux ( $R_h$ ,  $T_h$ ) en appliquant une méthode à 4 flux.

---

<sup>1</sup> L'introduction de x atomes de Y en solution de substitution dans la zircone conduit à la formation de x/2 lacunes en oxygène.

### V.3.3. Comportement optique des dépôts plasma après recuit

Afin de limiter les effets de la sous-stoechiométrie en oxygène, les dépôts ont été recuits sous air à 500 °C pendant 24 heures. Les spectres de réflectance et de transmittance hémisphériques de ces échantillons sont présentés sur la Figure V-7.

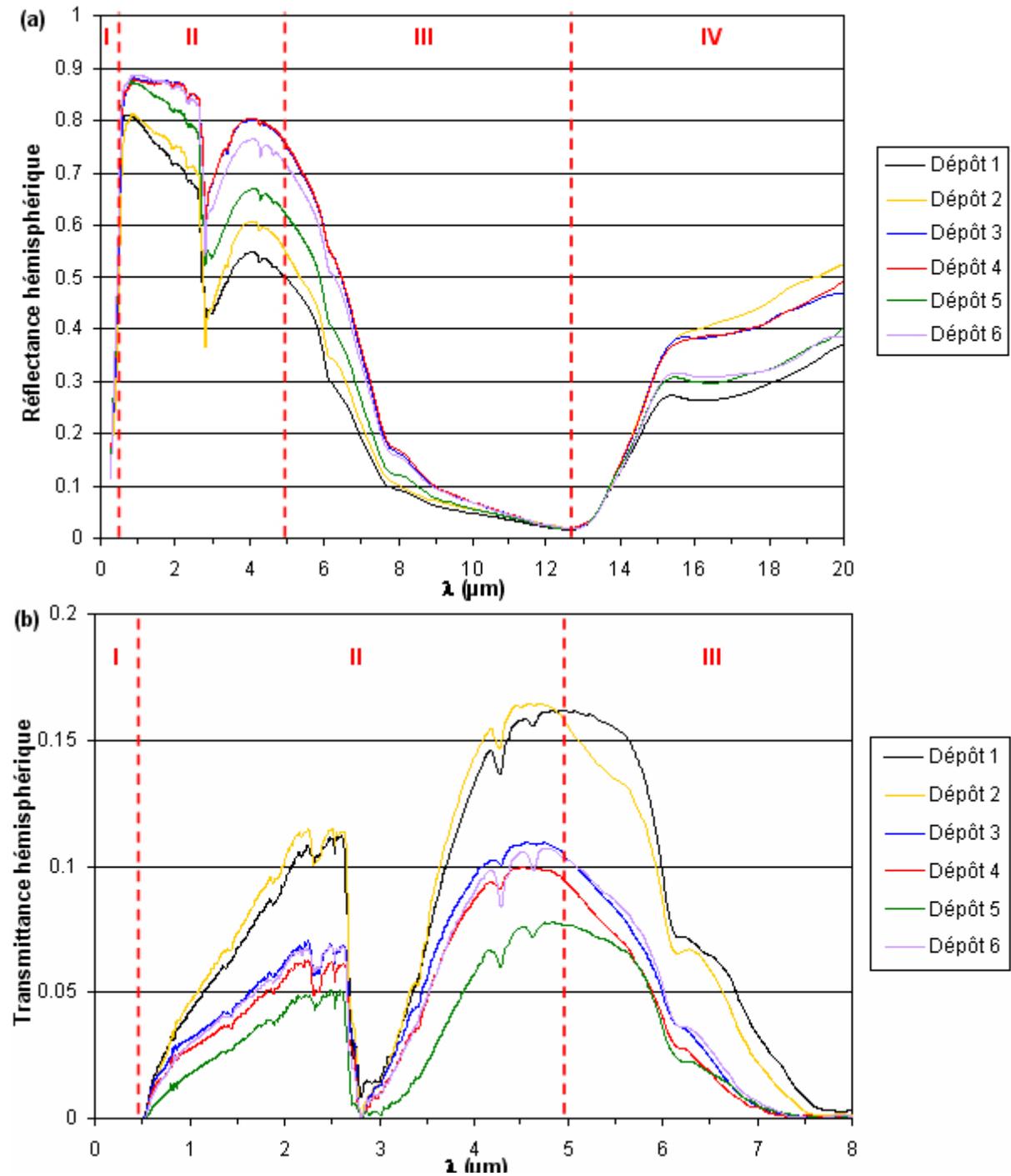


Figure V-7 : Spectres de réflectance (a) et de transmittance (b) hémisphériques des dépôts plasma (500 µm d'épaisseur) après un recuit pendant 24 h à 500 °C sous air.

L'examen des réponses spectrales de ces échantillons passe par la connaissance des propriétés optiques intrinsèques de la matrice solide les constituant. Ces données n'étant pas directement accessibles pour des échantillons hétérogènes, nous avons choisi d'affecter les indices optiques du monocristal à la matrice solide des dépôts plasma après un recuit de 24 h à 500 °C. Ceci constitue une hypothèse nécessaire à notre étude même si elle ne s'avère pas rigoureusement vérifiée en pratique : des différences de sous-stoechiométrie, certes faibles, peuvent en effet subsister entre les dépôts après recuit.

### V.3.3.1. Détermination des domaines de diffusion

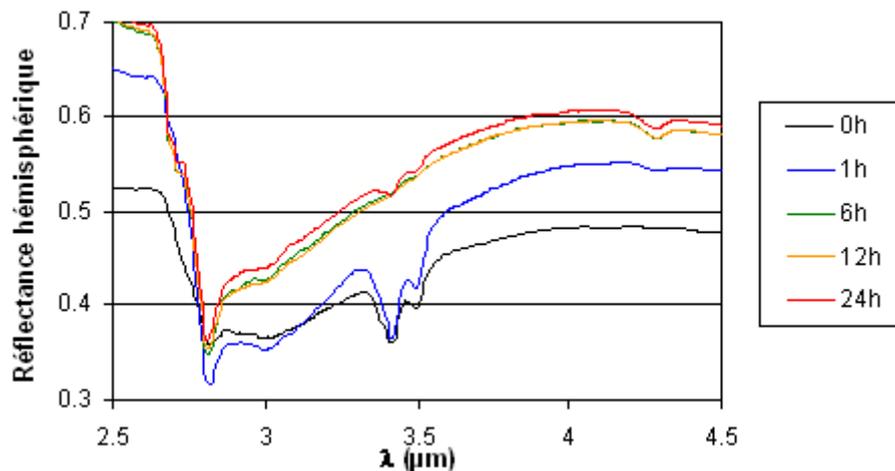
Pour déterminer les zones où les contributions diffuses à la réponse optique globale deviennent significatives, il est intéressant de comparer le spectre de réflectance (Figure V-7a) des dépôts à celui du monocristal (Figure V-2) dont le comportement est purement spéculaire. Dans les régions optiques II et III, les dépôts plasma ont une réflectance plus élevée que celle du monocristal. En revanche, leur transmittance est plus faible alors que les échantillons sont pourtant moins épais que le monocristal (500  $\mu\text{m}$  pour les premiers, 2000  $\mu\text{m}$  pour le second). Pour expliquer ces différences de comportement, il convient de mettre en avant le rôle diffusif joué par les hétérogénéités microstructurales. En effet, dans la gamme spectrale [0,5-8  $\mu\text{m}$ ], la matrice est faiblement absorbante ( $\kappa < 10^{-3}$ ) et ne limite pas le cheminement du rayonnement en son sein. La lumière peut alors être diffusée voire multidiffusée par les hétérogénéités pour contribuer soit à la réflectance (rétrodiffusion) soit à la transmittance (diffusion dans le sens incident). La contribution diffuse est par conséquent essentiellement de nature volumique et dépend des caractéristiques des centres de diffusion. A partir de 5  $\mu\text{m}$  (région III), l'augmentation de l'indice d'extinction de la matrice  $\kappa$  conduit à une diminution de cette contribution, le rayonnement étant plus rapidement atténué lors de sa propagation.

Dans la région IV (au-delà de 12,7  $\mu\text{m}$ ), l'indice d'extinction est élevé ( $\kappa > 10^{-1}$ ). Comme pour le monocristal, la fraction transmise du rayonnement est nulle. La profondeur de pénétration dans la matrice peut être estimée à partir de l'inverse du coefficient d'absorption  $k$  soit encore  $(4\pi\kappa/\lambda)^{-1}$  : cette profondeur est de 2,4  $\mu\text{m}$  dans le matériau à  $\lambda = 14 \mu\text{m}$  ( $\kappa = 4,7 \cdot 10^{-1}$  d'après la Figure V-1). Le rayonnement n'interfère qu'avec les couches superficielles de l'échantillon sans pénétrer véritablement dans son volume. La diffusion peut alors être qualifiée de surfacique et nous essayerons dans le paragraphe V.3.3.4 de le vérifier en examinant les propriétés optiques des dépôts avant et après polissage.

### V.3.3.2. Contribution des groupes hydroxyles et de l'eau libre

Contrairement au monocristal, des bandes d'absorption apparaissent pour les dépôts plasma sur les spectres de réflectance et de transmittance dans le proche infrarouge (1-8  $\mu\text{m}$ ). Cette absorption supplémentaire se traduit notamment par une chute importante de la réflectance et de la transmittance entre 2,5 et 4  $\mu\text{m}$  (Figure V-7). D'autres bandes d'absorption de moindre intensité et plus étroites sont visualisables, en particulier sur les spectres de transmittance, à 2,3 et 4,2  $\mu\text{m}$ , puis entre 6 et 7  $\mu\text{m}$  avec un épaulement. Ces bandes d'absorption sont pour l'essentiel dues à la présence d'eau libre et de groupes hydroxyles liés au sein des dépôts plasma [ELDRIDGE et al, 2002]. La bande d'absorption à 4,6  $\mu\text{m}$  est une raie spectrale caractéristique du  $\text{CO}_2$  [MANARA et al, 2000], qui est toutefois atténuée par la réalisation des mesures sous vide primaire (Chapitre III, §III.9.2.2).

L'évolution de la bande d'absorption de l'eau et des groupes hydroxyles a été suivie en fonction du temps de recuit pour le dépôt 2 (Figure V-8).

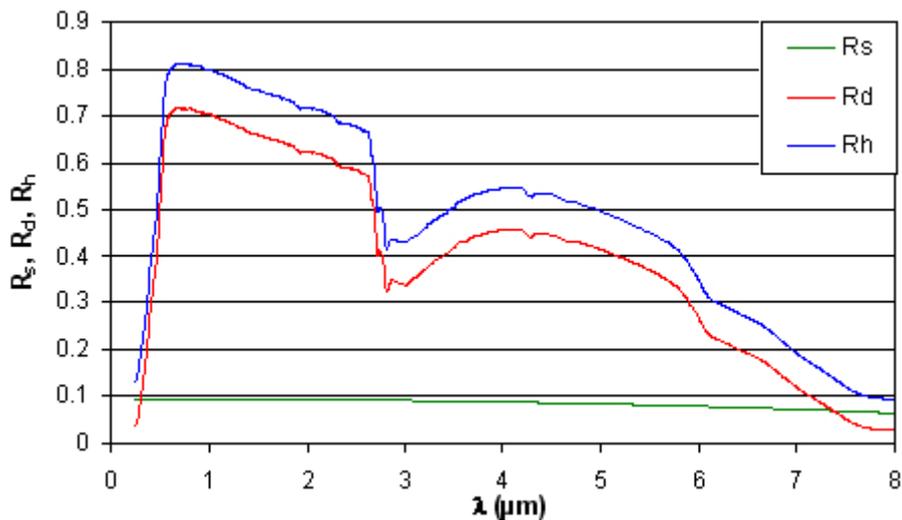


**Figure V-8 : Evolution de la bande d'absorption liée à l'eau et aux groupes OH avec le temps de recuit à 500 °C – Dépôt 2.**

Après recuit, la bande d'absorption est légèrement plus étroite avec la disparition d'une bande d'absorption secondaire vers 3,5  $\mu\text{m}$  au-delà d'un temps de recuit supérieur à 1 h. Ce phénomène a été observé pour l'ensemble des six dépôts et semble correspondre a priori à la disparition de l'eau libre au sein de l'échantillon, son départ étant par nature plus facile que celui des groupes OH liés. En revanche, la bande d'absorption principale devient plus intense, et ce malgré toutes les précautions prises pour limiter la réabsorption d'eau avant mesure optique.

### V.3.3.3. Influence des caractéristiques microstructurales

Les variations de réflectance et de transmittance entre 0,5 et 8  $\mu\text{m}$  illustrent les effets de la microstructure sur les propriétés optiques des matériaux. Dans cette zone, la faible absorption de la matrice (Figure V-2) favorise la diffusion volumique de la lumière qui contribue de manière prépondérante aux propriétés optiques. Pour illustration, les réflectances diffuse  $R_d$  et hémisphérique  $R_h$  ont été mesurées sur le dépôt 1 après recuit, et la contribution spéculaire  $R_s$  a été estimée en calculant la différence  $R_h - R_d$ . D'après la Figure V-9, la contribution diffuse est majoritaire et en ce sens « pilote » les propriétés optiques des dépôts sur la gamme spectrale 0,5-8  $\mu\text{m}$ .



**Figure V-9 : Comparaison des contributions spéculaire  $R_s$  et diffuse  $R_d$  à la réflectance hémisphérique  $R_h$  du dépôt 1 (500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, recuit 500 °C-24 h).**

La diffusion volumique de la lumière conduit à une augmentation sensible de la réflectance des dépôts plasma par rapport aux valeurs relevées pour le monocristal (Figure V-2). Les dépôts ont un caractère diffusant marqué même lorsque le dépôt est assez dense (taux de porosité  $P = 10\%$ ) : la réflectance atteint 80% à  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  contre 22% pour une matrice homogène (monocristal, Figure V-2). En transmittance (Figure V-7b), la diffusion de la lumière a un effet inverse puisque le signal transmis est de plus faible intensité que celui du monocristal (Figure V-2) alors que les échantillons sont pourtant moins épais que ce dernier. Ainsi, les dépôts plasma deviennent semi-transparents de 0,5 à 6  $\mu\text{m}$  alors que la zircone yttrée dense est transparente sur cette même gamme spectrale.

**a) Evolution des propriétés optiques avec la longueur d'onde**

Les variations de la réflectance et de la transmittance des dépôts avec la longueur d'onde sont étroitement liées dans la région spectrale II (en dehors de la bande d'absorption de l'eau) (Figure V-7) : la diminution de la réflectance avec la longueur d'onde s'accompagne d'une augmentation de la transmittance. Cette évolution illustre l'effet de la taille des pores sur la diffusion de la lumière. Pour une taille de pores donnée, l'augmentation de la longueur d'onde s'accompagne d'une diminution du paramètre de taille  $x$  défini par :

$$(V-2) \quad x = (2\pi.r)/\lambda_{YSZ}$$

avec  $r$  : le rayon des pores et  $\lambda_{YSZ}$ , la longueur d'onde du rayonnement dans la matrice de zircone yttrée soit encore  $\lambda_{YSZ} = \lambda_o/n_{YSZ}$  avec  $\lambda_o$  la longueur d'onde dans le vide et  $n_{YSZ}$  l'indice de réfraction de la zircone yttrée à 8% massique en yttrine.

Pour une valeur de  $x$  petite devant 1, la diffusion de la lumière obéit au régime de RAYLEIGH avec une variation en  $x^4$  de l'intensité du rayonnement diffusé (Chapitre II, §II.4.1.2.c). Ainsi, pour une taille de pores donnée, l'augmentation de la longueur d'onde s'accompagne d'une diminution du paramètre de taille et donc de l'intensité diffusée. Par ailleurs, alors que la diffusion se produit essentiellement vers l'avant quand le paramètre de taille est grand devant 1, elle devient quasi-isotrope dans le cas inverse. Il y a donc une augmentation relative de la fraction rétrodiffusée du rayonnement avec la diminution du paramètre de taille ce qui devrait s'accompagner d'une augmentation de la réflectance hémisphérique. Il semble toutefois à l'examen de la Figure V-7 que ce soit le premier phénomène (variation de l'intensité en  $x^4$ ) qui l'emporte puisque la réflectance diminue avec le paramètre de taille. Parallèlement, une augmentation de la transmittance est observée dans le domaine optique II (de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ ). Cette variation peut s'expliquer également par la diminution de la diffusion avec le paramètre de taille. Comme nous l'avons vu avec les résultats de PEELLEN [1970] (Chapitre II, Figure II-10) et de ROZENBAUM [1999] (Chapitre II, Figure II-11), les pores à l'intérieur de l'échantillon participent à l'extinction du rayonnement et à la diminution de la fraction transmise. Lorsque l'intensité diffusée diminue avec le paramètre de taille, la fraction transmise augmente en conséquence.

Au-delà de 5  $\mu\text{m}$ , l'indice d'extinction  $\kappa$  de la matrice (Figure V-1) commence à augmenter, les rayons pénétrant dans le volume sont alors plus rapidement absorbés. Ceci conduit à une diminution du trajet des rayons dans l'échantillon, et par conséquent le nombre d'hétérogénéités rencontrées est sans doute plus faible comme l'a montré ROZENBAUM

[1999]. De plus, la réduction de la diffusion par atténuation du rayonnement est accentuée par la diminution du paramètre de taille lorsque la longueur d'onde augmente. Les effets conjugués de l'absorption de la matrice solide et de la diminution du paramètre de taille ont pour conséquence une décroissance rapide de la diffusion. La transition entre la zone de transparence et la zone d'opacité de la zircone yttrée s'accompagne ainsi d'une modification du régime qui gouverne les propriétés optiques des dépôts. De 0 à 5  $\mu\text{m}$ , la diffusion prédomine, alors qu'au-delà, l'absorption du matériau augmente pour devenir prédominante au-delà de 8  $\mu\text{m}$  où l'échantillon est optiquement opaque. Ceci se traduit par une diminution rapide de la réflectance et de la transmittance dès 5  $\mu\text{m}$  avec, par exemple pour le dépôt 1, une contribution diffuse en réflectance plus faible que la contribution spéculaire au-delà de 7,3  $\mu\text{m}$  (Figure V-9).

### ***b) Comparaison des propriétés optiques des dépôts***

Les propriétés optiques des dépôts varient suivant leurs caractéristiques microstructurales. Comme nous l'avons souligné dans le Chapitre II (§4.3.2), une augmentation de la porosité s'accompagne globalement d'une hausse du niveau de réflectance des dépôts et d'une diminution de leur transmittance. Toutefois, la seule connaissance du taux de porosité ne permet pas d'expliquer les niveaux de réflectance et de transmittance observés. Ainsi, les dépôts 3 et 4 ont des propriétés optiques proches en réflectance et en transmittance (Figure V-7) alors que leurs taux de porosité sont respectivement de 23 et 18,3%. De même, le dépôt 5 a un taux de porosité identique à celui des dépôts 1 et 2 (Tableau V-2) mais pour autant ses propriétés optiques diffèrent significativement : la réflectance du dépôt 5 est plus élevée et sa transmittance est plus faible que celles des dépôts 1 et 2 sur la gamme spectrale 0,5-6  $\mu\text{m}$

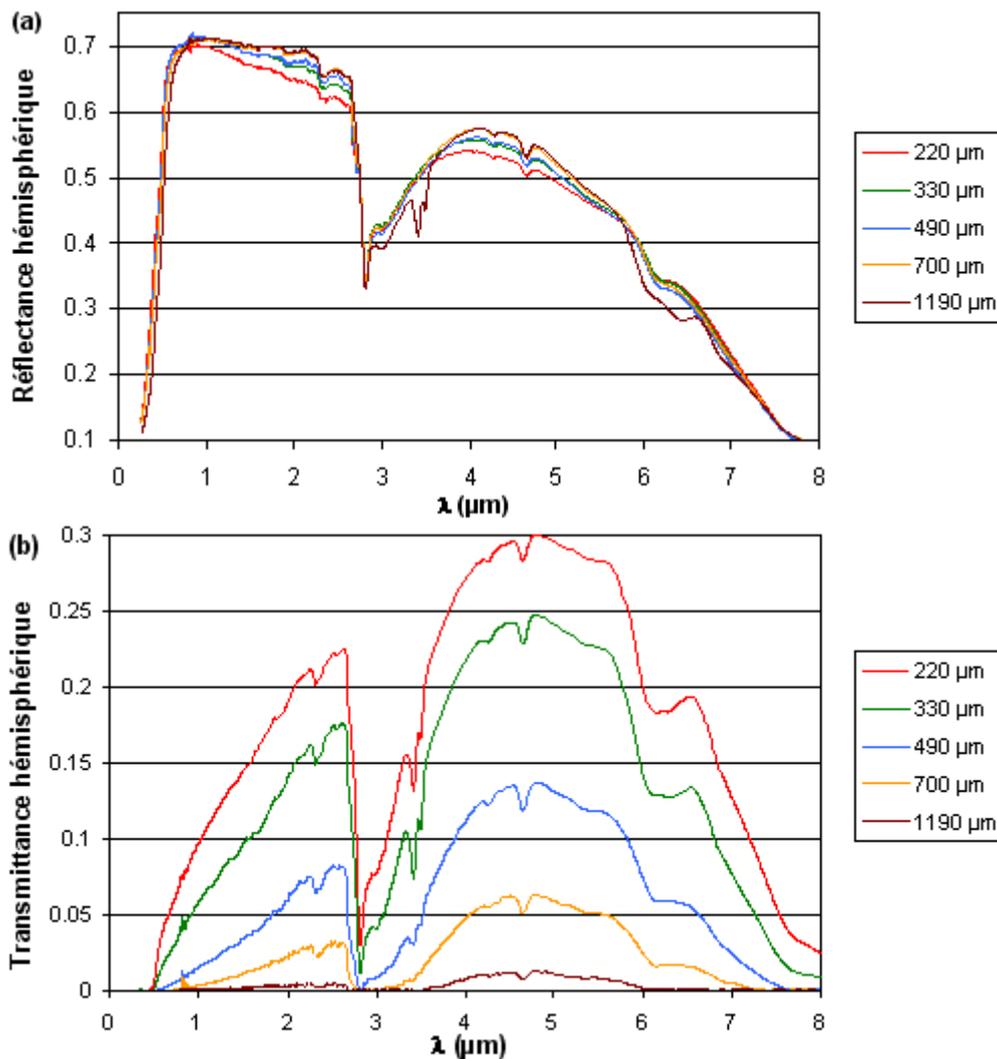
Un examen de la distribution en taille des pores ne permet pas également de conclure sur les différences observées au niveau des propriétés optiques entre les dépôts 1 et 5 : leurs distributions en taille des pores sont similaires et centrées respectivement sur 0,20 et 0,16  $\mu\text{m}$  (Chapitre IV, Figure IV-11).

A ce stade, il apparaît difficile voire prématuré de relier les propriétés optiques des dépôts à leurs caractéristiques microstructurales. Une meilleure compréhension des propriétés optiques des dépôts passe par la prise en compte de leur microstructure globale. Ceci peut s'avérer même essentiel lorsque les dépôts présentent des descriptions microstructurales différentes. C'est notamment le cas pour les dépôts 3 et 4 : le dépôt 3 peut être décrit comme une population de pores dispersés dans une matrice homogène de zircone yttrée alors que le dépôt

4 présente une structure lamellaire marquée (Chapitre IV, Tableau IV-15). La classification microstructurale des dépôts doit ainsi nous aider à identifier, à partir de modèles phénoménologiques simples, les éléments microstructuraux qui influent sur les propriétés optiques des dépôts tout en conservant une vision assez fidèle de leur microstructure. C'est l'objet de la cinquième partie de ce chapitre.

*c) Détermination de l'épaisseur de semi-transparence des dépôts*

Pour évaluer l'influence de l'épaisseur des dépôts 1 à 4 sur leurs propriétés optiques, des mesures en transmittance et en réflectance ont été réalisées sur des échantillons de différentes épaisseurs (200 à 1000  $\mu\text{m}$ ). A titre d'exemple, les résultats obtenus pour le dépôt 2 sont reportés sur la Figure V-10.



**Figure V-10 : Evolution de la réflectance (a) et de la transmittance (b) du dépôt 2 (recuit à 500 °C pendant 1 h, taux de porosité : P = 12,5%) en fonction de son épaisseur.**

L'augmentation de l'épaisseur du dépôt 2 s'accompagne d'un accroissement de la réflectance du dépôt pour atteindre une valeur asymptotique au-delà de 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette évolution peut être interprétée à l'aide de la notion d'épaisseur limite  $d_{\text{limite}}$  introduite par ROZENBAUM [1999] (Chapitre II, Figure II-12). Pour le dépôt 2, il semblerait que  $d_{\text{limite}}$  vaille environ 700  $\mu\text{m}$ . Cette valeur doit dépendre essentiellement du coefficient de diffusion le caractère absorbant de la matrice étant peu marqué sur la gamme spectrale étudiée.

La transmittance mesurée (Figure V-10) est très inférieure à celle du matériau homogène dense (Figure V-2) et diminue de manière significative avec l'épaisseur de l'échantillon. Les zones de transparence et d'opacité définies pour le monocristal (§V.2) ne sont donc plus valables.

Pour déterminer l'épaisseur de semi-transparence des échantillons, il convient de se placer à la longueur d'onde où la transmittance  $T_h$  est maximale, puis de suivre son évolution avec l'épaisseur. Cette longueur d'onde ( $\lambda_{T_{\text{max}}} = 4,8-5 \mu\text{m}$ ) est sensiblement la même pour l'ensemble des dépôts (Figure V-7). L'existence de  $\lambda_{T_{\text{max}}}$  résulte de la compétition entre l'absorption et la diffusion au sein des échantillons. La diminution de l'intensité diffusée avec le paramètre de taille conduit en effet à une augmentation de  $T_h$  alors que l'augmentation de l'indice d'extinction  $\kappa$  avec la longueur d'onde (Figure V-1) contribue à sa diminution.  $\lambda_{T_{\text{max}}}$  correspond donc au changement de régime prédominant : de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ , la diffusion pilote les propriétés optiques des dépôts alors qu'au-delà l'absorption devient importante.

L'évolution de la transmittance à  $\lambda_{T_{\text{max}}}$  pour les dépôts 1 à 4 en fonction de leur épaisseur est reportée sur la Figure V-11. Une telle étude reste à réaliser pour les dépôts 5 et 6.

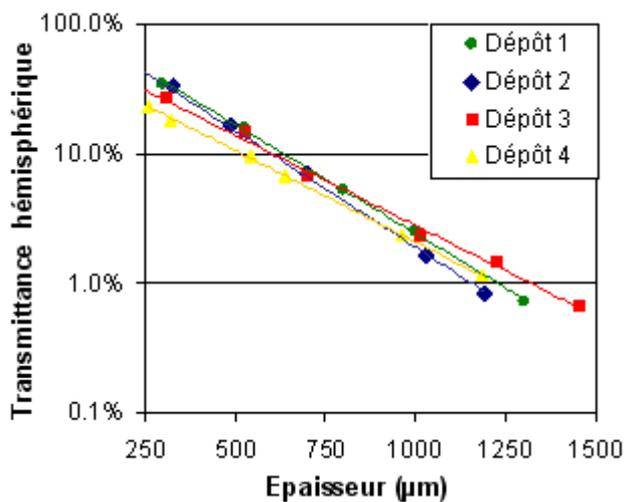


Figure V-11 : Evolution de la transmittance avec l'épaisseur des dépôts 1, 2, 3 et 4 à  $\lambda = \lambda_{T_{\text{max}}}$  (4,8  $\mu\text{m}$ ).

	Coefficient d'extinction effectif $\beta_{\text{eff}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Epaisseur de semi-transparence ( $T = 1\%$ ) ( $\mu\text{m}$ )
Dépôt 1	39	1220
Dépôt 2	41	1170
Dépôt 3	32	1325
Dépôt 4	33	1210

Tableau V-3 : Valeurs des coefficients d'extinction effectifs  $\beta_{\text{eff}}$  et des épaisseurs de semi-transparence des dépôts 1, 2, 3 et 4.

La transmittance diminue de façon exponentielle avec l'épaisseur des échantillons, comme l'ont relevé par ailleurs PEELLEN et al [1970] et ROZENBAUM [1999] sur des échantillons céramiques poreux (Chapitre II, Figures II-10 et II-11). Alors que le monocristal est transparent de 0,5 à 6  $\mu\text{m}$ , les dépôts plasma pourtant moins épais présentent une transmittance plus faible dont la valeur dépend des caractéristiques microstructurales des dépôts, l'absorption de la matrice étant faible. Un coefficient d'extinction effectif  $\beta_{\text{eff}}$  peut alors être introduit pour tenir compte de l'atténuation du rayonnement transmis qui est liée à la fois au caractère absorbant de la matrice et à la diffusion. La variation de la transmittance  $T_h$  avec l'épaisseur  $z$  du dépôt s'écrit alors :

$$(V-3) T_h = A \cdot \exp(-\beta_{\text{eff}} \cdot z) \text{ avec } A \text{ un facteur pré-exponentiel.}$$

Le coefficient d'absorption effectif  $\beta_{\text{eff}}$  à  $\lambda = \lambda_{T_{\text{max}}}$  a été calculé à partir des mesures en transmittance  $T_h$  reportées sur la Figure V-11. Les valeurs de  $\beta_{\text{eff}}$  obtenues pour les dépôts 1 à 4 sont présentées dans le Tableau V-3.

Avec des valeurs de  $\beta_{\text{eff}}$  proches, les dépôts 1 à 4 ont des épaisseurs optiques  $\tau$  sensiblement identiques ( $\tau = \beta_{\text{eff}} z$ ). Les échantillons deviennent, par conséquent, opaques ( $T_h < 1\%$ ) à partir de valeurs d'épaisseur assez proches (Tableau V-3), alors que leurs caractéristiques microstructurales (Chapitre IV, Tableau IV-15) sont très différentes. Toutefois, il est important de souligner que les dépôts ne présentent pas des réponses optiques similaires en transmittance, le terme pré-exponentiel  $A$  de la relation (V-3) variant d'un dépôt à l'autre.

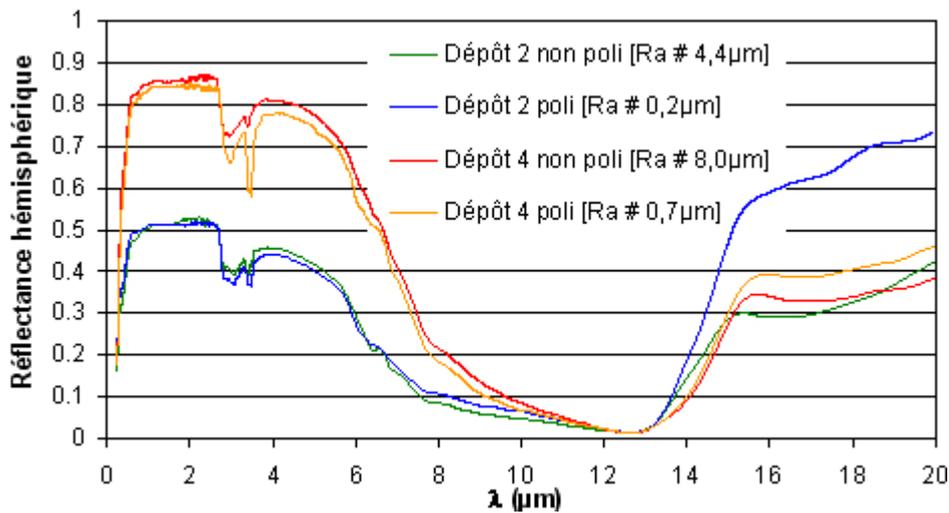
Pour expliquer les épaisseurs similaires de semi-transparence des dépôts, il convient de se rappeler des Figures II-10 et II-11 du Chapitre II qui indiquent que : (i) pour une taille de pores donnée, la transmittance diminue lorsque la porosité augmente, (ii) pour un taux de porosité donné, la transmittance est plus élevée lorsque la taille des pores augmente. Dans le cas présent, l'augmentation de la porosité s'accompagne d'une augmentation de la taille des pores (Chapitre IV, Tableau IV-15). Il y a donc à la fois une diminution de la transmittance liée à l'augmentation de la porosité, et une augmentation de la transmittance liée à l'augmentation de la taille des pores. Ces deux effets se compensent et conduisent au final à des épaisseurs de semi-transparence relativement proches pour les échantillons étudiés.

Il faut enfin souligner que, pour un même type de dépôt, le taux de porosité peut évoluer de manière sensible avec son épaisseur (Annexe D, Figure D-2). Pour s'affranchir des variations de la microstructure avec l'épaisseur, il semble préférable par la suite d'étudier les propriétés optiques des dépôts plasma à une épaisseur donnée. Une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  a été retenue

pour notre étude, la porosité n'évoluant plus aussi sensiblement pour des épaisseurs supérieures.

#### V.3.3.4. Influence de la rugosité

L'examen des propriétés optiques intrinsèques de la zircone yttrée à 8% massique en yttrine nous a permis d'identifier, dans le paragraphe V.1, le domaine spectral pour lequel la diffusion de la lumière se produit essentiellement en surface soit  $\lambda > 12,7 \mu\text{m}$ . Pour déterminer l'influence de l'état de surface, des mesures en réflectance ont été réalisées avant et après polissage. Les résultats obtenus pour les dépôts 2 (dense) et 4 (à microstructure lamellaire marquée) sont présentés sur la Figure V-12. Le dépôt 2, constitué d'un empilement dense de lamelles de faible épaisseur, présente une rugosité similaire à celle du substrat, les lamelles s'étalant en épousant la forme des anfractuosités de surface (Chapitre IV-§3.2.3). Le dépôt 4 présente une rugosité élevée ( $8 \mu\text{m}$ ) qui peut s'expliquer par la présence de particules faiblement étalées et l'inclusion de particules mal fondues lors de son élaboration (Chapitre IV, Figure IV-12). Notons que l'étape de polissage ne permet pas d'obtenir des dépôts optiquement lisses puisque cette étape laisse apparaître les porosités des couches inférieures.



**Figure V-12 : Influence de l'état de surface des dépôts sur la réflectance hémisphérique des dépôts 2 et 4 (500 μm d'épaisseur, non recuits).**

D'après la Figure V-12, l'état de surface a peu d'influence sur le niveau de réflectance des dépôts de 0,25 à  $12,7 \mu\text{m}$ , ce qui confirme le caractère essentiellement volumique de la diffusion dans cette gamme spectrale. Toutefois, de faibles écarts sont observés en réflectance, lesquels peuvent s'expliquer par un couplage entre la diffusion surfacique et la diffusion volumique. La présence d'aspérités en surface de l'échantillon conduit à un

piégeage du rayonnement : les rayons subissent des réflexions multiples dans les creux de rugosité avec, à chaque fois, une fraction du rayonnement transmise à l'intérieur du matériau. A l'inverse, en absence de rugosité, une fraction plus importante du rayonnement est réfléchi spéculairement. Ainsi, la rugosité de surface permet d'augmenter la quantité de photons pénétrant dans le matériau ce qui favorise la diffusion volumique lorsque la matrice reste faiblement absorbante ( $\lambda \leq 8 \mu\text{m}$ ). La Figure V-12 permet de le vérifier : une légère diminution de la réponse optique en réflectance est observée après polissage. Toutefois, comme les écarts avant et après polissage restent limités, le couplage entre la diffusion volumique et la diffusion surfacique peut être considéré, en première approximation, comme faible. Dans la quatrième partie de ce chapitre, les réflectivités interfaciales seront calculées pour une interface plane en utilisant la loi de FRESNEL (Chapitre II, Formule (II-8)) sans prendre en compte l'effet de la rugosité.

Il est intéressant, par ailleurs, de noter qu'une bande d'absorption apparaît à  $3,5 \mu\text{m}$  sur les spectres de réflectance des échantillons polis (notamment pour le dépôt 4). L'étape de polissage étant réalisée avec de l'eau comme fluide lubrifiant, cette observation semble confirmer que la bande d'absorption à  $3,5 \mu\text{m}$  est liée à la présence d'eau libre au sein des dépôts, comme nous l'avons proposé dans le paragraphe V.3.3.2.

Au delà de  $12,7 \mu\text{m}$ , la diminution de la rugosité s'accompagne d'une augmentation significative de la réflectance des dépôts. Ce résultat confirme le rôle prépondérant des effets de surface sur les propriétés optiques des dépôts lorsque le caractère absorbant de la matrice devient important. Avec une faible profondeur de pénétration du rayonnement ( $2,4 \mu\text{m}$  à  $\lambda = 14 \mu\text{m}$  d'après §V.3.3.1), la diffusion se produit autour des aspérités de surface et s'accompagne d'un niveau d'absorption supplémentaire d'après le Chapitre II (§II.4.3.4). Ce niveau d'absorption dépend de la forme des défauts de surface d'après ANDERSSON et al [1994]. Par conséquent, une meilleure compréhension des propriétés optiques des dépôts au delà de  $12,7 \mu\text{m}$  nécessite une caractérisation plus approfondie de l'état de surface des échantillons (par microscopie confocale ou rugosimétrie mécanique...).

Une telle étude n'a pas été réalisée car nous avons choisi de déterminer les influences des caractéristiques microstructurales en volume (notamment la porosité) sur les propriétés optiques des dépôts. Ces influences étant sensibles dans la zone de transparence de la matrice solide ( $\lambda \leq 8 \mu\text{m}$ ), nous nous bornerons, par la suite à déterminer les propriétés radiatives (coefficients de diffusion et d'absorption) des échantillons sur cette gamme spectrale.

## **V.4.Détermination des propriétés radiatives en absorption et en diffusion (coefficients k et s) des dépôts plasma : application des modèles à 2 et 4 flux**

Les mesures expérimentales des propriétés optiques des dépôts plasma nous ont permis de mettre en évidence les influences respectives de la sous-stoechiométrie en oxygène et de la microstructure sur l'absorption et la diffusion du rayonnement. Une étude quantitative de ces influences passe par la connaissance des coefficients macroscopiques d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$ . Dans le chapitre II (§II.3.2), nous avons présenté les modèles à 2 ou 4 flux qui permettent de déterminer de tels coefficients à partir des courbes expérimentales de réflectance  $R_h$  et de transmittance  $T_h$ . Cette présentation s'est accompagnée d'une discussion de leurs conditions d'applicabilité et du choix des conditions aux limites. Pour notre étude, il convient de tenir compte des conditions expérimentales de mesure et des caractéristiques des dépôts pour obtenir une détermination précise de  $k$  et  $s$ .

La détermination de ces coefficients est réalisée à l'aide d'un programme d'ajustement des valeurs théoriques de  $R_h$  et de  $T_h$  issues des modèles à 2 ou 4 flux aux valeurs expérimentales de 0,5 à 7,5  $\mu\text{m}$ . Cette gamme spectrale correspond à celle où la diffusion volumique est prédominante (§V.3.3.1) et où le signal transmis n'est pas nul (Figure V-7). Le programme d'inversion (écrit sous environnement MATLAB) consiste à générer deux premières valeurs aléatoires de  $k$  et  $s$ , à calculer l'écart entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de  $R$  et  $T$  puis à minimiser cet écart en utilisant une méthode de NELDER-MEAD de type simplex afin d'en déduire les coefficients  $k$  et  $s$  du matériau étudié.

### **V.4.1. Homogénéisation optique des dépôts plasma**

Avant d'appliquer les modèles à 2 ou 4 flux, il faut procéder à une étape préalable d'homogénéisation optique des dépôts intégrant l'influence de la porosité dans les propriétés optiques effectives  $n_{\text{eff}}$  et  $\kappa_{\text{eff}}$ . En première approximation, les dépôts plasma peuvent être décrits comme des échantillons comprenant une matrice solide de zircone yttrée et une dispersion de pores, ces deux phases étant caractérisées respectivement par les couples  $\{\varepsilon_{\text{YSZ}}, (1-P)\}$  et  $\{\varepsilon_{\text{air}} = 1, P\}$  avec  $\varepsilon_{\text{YSZ}}$  et  $\varepsilon_{\text{air}}$  les fonctions diélectriques de la matrice de zircone yttrée et de l'air et  $P$  le taux de porosité. La fonction  $\varepsilon_{\text{YSZ}}$  est calculée à partir des valeurs de  $n$  et de  $\kappa$  du monocristal (Figure V-1). La fonction diélectrique  $\varepsilon_{\text{eff}}$  du milieu homogène

optiquement équivalent au milieu hétérogène est déterminée en utilisant la formulation de BRUGGEMAN (Chapitre II, Formule (II-14)). Les valeurs des indices optiques  $n_{\text{eff}}$  et  $\kappa_{\text{eff}}$  sont calculées à partir des parties réelle et imaginaire de  $\epsilon_{\text{eff}}$  (Chapitre II, §II.2.1) et sont reportées en fonction du taux de porosité  $P$  sur la Figure V-13.

L'augmentation du taux de porosité s'accompagne d'une diminution de l'indice de réfraction  $n_{\text{eff}}$  du milieu effectif mais ne conduit pas à une diminution significative de l'indice d'extinction  $\kappa_{\text{eff}}$  du milieu homogène équivalent. Les coefficients de réflexion aux interfaces sont estimés, par la suite, à partir des valeurs  $n_{\text{eff}}$  calculées pour chaque dépôt suivant son taux de porosité, l'absorption de la matrice étant considérée en première approximation comme négligeable sur la gamme spectrale explorée.

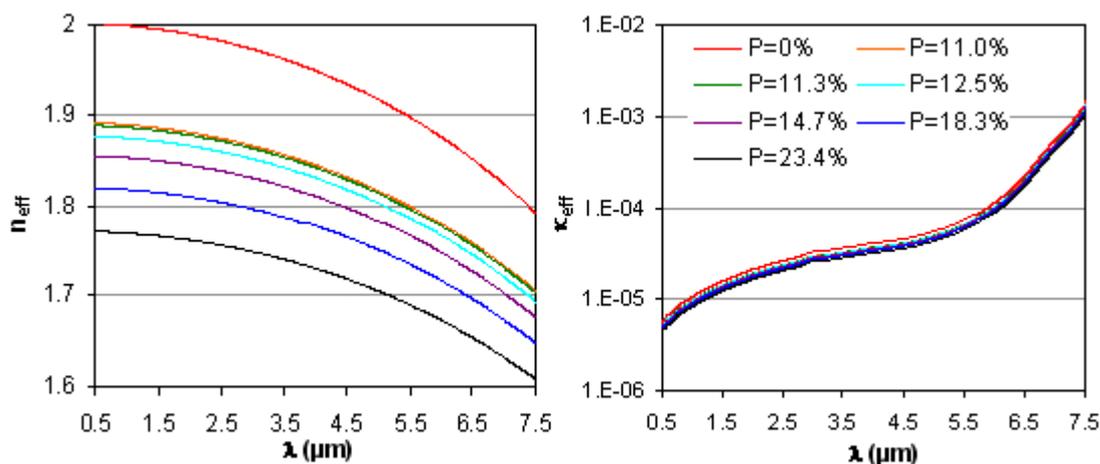


Figure V-13 : Evolution des indices optiques  $n_{\text{eff}}$  et  $\kappa_{\text{eff}}$  des milieux homogènes optiquement équivalents aux dépôts plasma étudiés.

#### V.4.2. Evaluation des modèles à 2 et 4 flux appliqués aux dépôts plasma

L'illumination des échantillons étant réalisée sous flux collimaté, il apparaît peu légitime d'appliquer le modèle de KUBELKA-MUNK où le rayonnement incident est supposé diffus. En ce sens, l'utilisation du modèle à 4 flux de GOUBET-MAHEU semble préférable puisque ce modèle permet de lever la restriction sur la nature du flux incident. Toutefois, cette approche fait intervenir deux paramètres supplémentaires  $\epsilon$  et  $\zeta$  qui rendent compte respectivement de l'augmentation du trajet optique dans l'échantillon et de la symétrie de diffusion. Ces paramètres n'étant pas connus a priori, il convient d'en étudier au préalable leur influence respective sur les valeurs des coefficients  $k$  et  $s$ . De plus, pour déterminer précisément ces

coefficients, il faut choisir les conditions aux limites les mieux adaptées aux mesures expérimentales et aux caractéristiques des échantillons étudiés. Ces différents points sont examinés dans les paragraphes suivants.

#### V.4.2.1. Influence du choix des conditions aux limites

Les coefficients de réflexion aux interfaces sont de trois types (Chapitre II, §II.3.2.2.b) suivant la nature du rayonnement (collimaté ou diffus) et la direction de propagation du rayonnement à l'interface (entrant ou sortant) : le coefficient de réflexion spéculaire  $r_c$  et les coefficients de réflexion diffuse à l'interface externe  $r_{de}$  et à l'interface interne  $r_{di}$ . Pour évaluer ces coefficients de réflexion, l'interface est considérée comme plane, les effets de rugosité étant négligeables sur la gamme spectrale étudiée (§V.3.3.4). De plus, comme la gamme spectrale étudiée correspondant au domaine de semi-transparence de la zircone yttrée (0.5 à 8  $\mu\text{m}$  d'après la Figure V-1), l'absorption est négligée pour le calcul des réflectivités.  $r_c$  est estimé à partir de la relation de FRESNEL (Chapitre II, Formule (II-8)) tandis que les coefficients de réflexion diffuse interne et externe sont évalués en intégrant la réflectivité sur toutes les directions du demi-espace (Chapitre II, Formule (II-20)). Cette méthode de calcul de  $r_{de}$  et  $r_{di}$  est valable si la surface présente un caractère lambertien<sup>1</sup> : la zircone yttrée présente un comportement qui s'en rapproche d'après FERRIERE et al [2000] citant les travaux de BECK [1997].

L'une des incertitudes concernant le choix des conditions aux limites réside dans l'intervalle de valeurs que peut prendre  $r_{di}$  suivant le caractère plus ou moins diffusant de l'échantillon :  $r_{di} = r_{di,\min}$  (Chapitre II, Formule (II-23)) en absence de diffusion et  $r_{di} = r_{di,\max}$  (Chapitre II, Formule (II-22)) pour un échantillon totalement diffusant. Pour un comportement intermédiaire,  $r_{di}$  est compris entre ces deux valeurs extrêmes (Figure V-14).

---

<sup>1</sup> Un corps est dit *lambertien* lorsque le flux spectral émis par unité de surface et par unité d'angle solide (luminance) est identique dans toutes les directions du demi-espace.

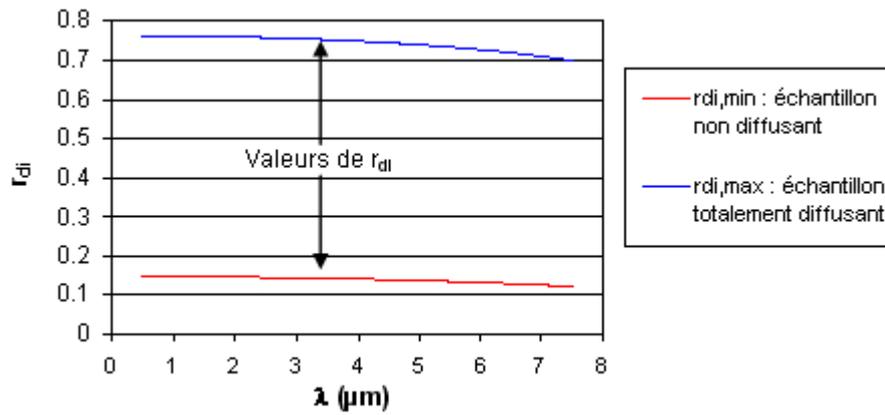


Figure V-14 : Intervalle de  $r_{di}$  suivant le caractère diffusant de l'échantillon – Dépôt 1.

Les variations des coefficients d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$  du rayonnement en fonction de la valeur de  $r_{di}$  sont reportées sur la Figure V-15. Ces résultats ont été obtenus à partir des valeurs expérimentales de  $R_h$  et de  $T_h$  collectées sur le dépôt 1 en appliquant la méthode de GOUESBET-MAHEU à 4 flux sous incidence collimatée.

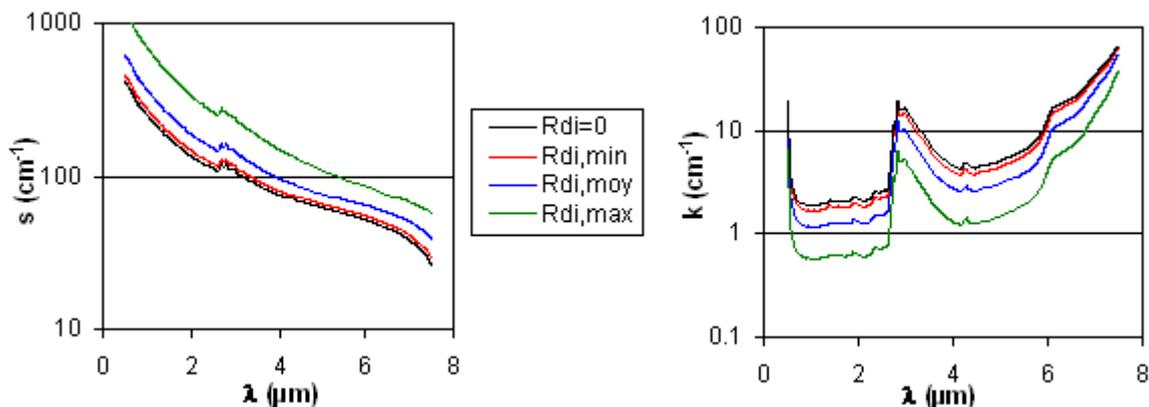


Figure V-15 : Influence des valeurs de  $r_{di}$  sur l'estimation des valeurs de  $s$  et  $k$  du dépôt 1 recuit pendant 24 h à 500 °C - Méthode 4 flux ( $\epsilon = 2$  et  $\zeta = 0,5$ ). Le cas  $r_{di} = 0$  correspond au cas extrême où toutes les réflexions aux interfaces ( $r_c$ ,  $r_{di}$ , et  $r_{de}$ ) sont prises nulles.

A ce stade, même si les spectres des coefficients  $k$  et  $s$  seront examinés de manière détaillée dans les paragraphes V.4.3.1 et V.4.3.2, il est intéressant de remarquer que:

- l'échantillon 1 est essentiellement diffusant sur la gamme spectrale explorée ( $s \gg k$ ) même si l'absorption commence à augmenter significativement au-delà de 5  $\mu\text{m}$ ,
- le coefficient d'absorption  $k$  rend compte de la contribution de l'eau libre et des groupes OH liés de 2,5 à 4  $\mu\text{m}$ .

D'après la Figure V-15, l'absence de réflexions interfaciales (cas où  $r_{di} = 0$ ) se traduit par une surestimation des valeurs de  $k$  et une sous-estimation des valeurs de  $s$ . VARGAS et al [2002] ont relevé des résultats similaires pour la méthode à 2 flux ce qui permet de conclure sur la

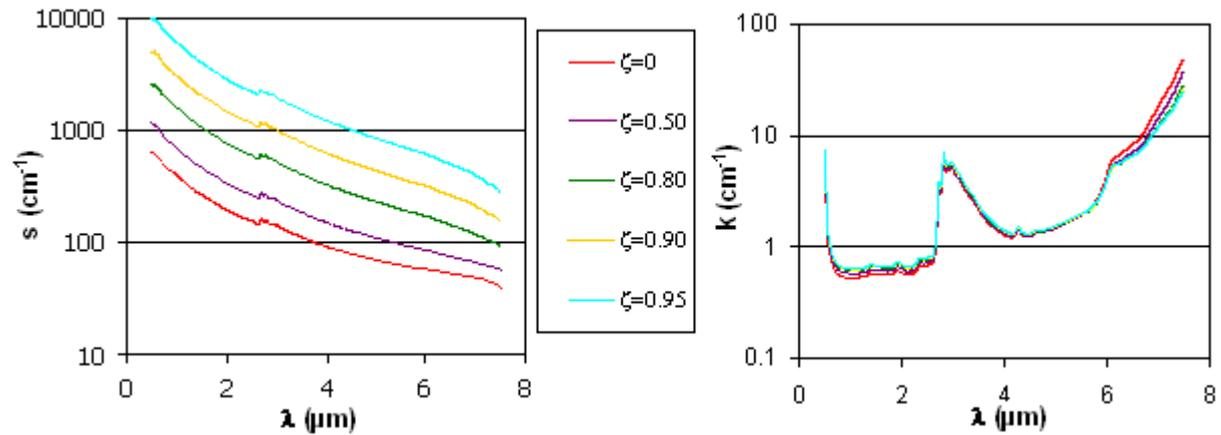
nécessité de prendre en compte les réflectivités interfaciales. L'augmentation de la valeur de  $r_{di}$  s'accompagne d'une diminution de  $k$  et d'une augmentation de  $s$ . Une valeur de  $r_{di}$  élevée favorise la multidiffusion du rayonnement par les hétérogénéités. Travaillant à une épaisseur optique constante ( $\tau = (k+s)z$  avec  $z$  l'épaisseur de l'échantillon), le coefficient d'absorption  $k$  diminue alors que le trajet moyen augmente par diffusion. Le choix de  $r_{di}$  semble donc être crucial pour obtenir une détermination précise de  $k$  et  $s$ . Il est toutefois difficile d'en obtenir une estimation, sa valeur dépendant du caractère plus ou moins diffusant des échantillons. Les premières estimations de  $k$  et  $s$  (Figure V-15) montrent que les échantillons ont un caractère diffusant marqué sur la gamme spectrale étudiée même si le coefficient d'absorption augmente de manière significative à partir de  $6 \mu\text{m}$ . Par conséquent,  $r_{di}$  sera pris par la suite égal à  $r_{di,max}$  tout en gardant à l'esprit que ce choix conduit à une surestimation de  $s$  et une sous-estimation de  $k$  lorsque l'échantillon devient moins diffusant.

#### V.4.2.2. Choix des paramètres $\zeta$ et $\varepsilon$ de la méthode à 4 flux

Les influences des paramètres  $\zeta$  et  $\varepsilon$  sur les valeurs de  $k$  et de  $s$  dans le cas du dépôt 1 sont examinées dans les paragraphes suivants. Soulignons qu'une telle étude a également été réalisée sur des dépôts présentant des microstructures différentes (dépôt 4 par exemple) et que des résultats similaires ont été obtenus.

##### *a) Influence du paramètre $\zeta$*

Le modèle de GOUESBET-MAHEU (4 flux) permet de rendre compte du caractère plus ou moins symétrique de la diffusion via la valeur du paramètre  $\zeta$ . D'après sa définition (Chapitre II, §II.3.2.3.A),  $\zeta$  EST COMPRIS ENTRE 0 ET 1 :  $\zeta < 0,5$  SI LA RETRODIFFUSION PREDOMINE,  $\zeta > 0,5$  SI LA diffusion se fait préférentiellement vers l'avant et  $\zeta = 0,5$  quand la diffusion est symétrique. L'influence du paramètre  $\zeta$  sur les valeurs de  $k$  et  $s$  a été évaluée pour le dépôt 1 sous incidence collimatée (Figure V-16). Cette évaluation a été conduite pour des valeurs de  $\zeta$  comprises entre 0 et 0,95. Pour  $\zeta > 0,95$ , il n'est en effet plus possible d'obtenir une minimisation correcte des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales de  $R_h$  et  $T_h$ . Pour ces valeurs de  $\zeta$ , la diffusion est fortement dirigée dans le sens direct ce qui conduit à des valeurs théoriques de  $R_h$  faibles et de  $T_h$  élevées alors que l'échantillon étudié (dépôt 1) présente un comportement optique opposé (Figure V-7).



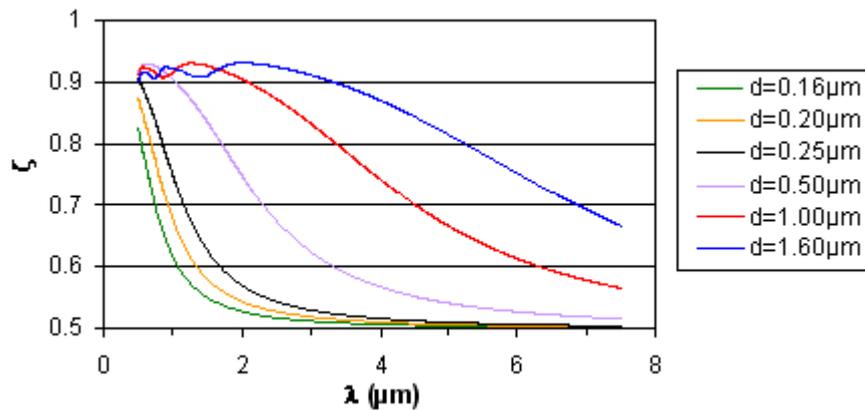
**Figure V-16 : Variation des coefficients macroscopiques  $s$  et  $k$  en fonction de la valeur de  $\zeta$  - Dépôt 1 recuit pendant 24 h à 500 °C. Méthode 4 flux (flux incident collimaté,  $\varepsilon=2$ ,  $r_{di}=r_{di,max}$ ).**

L'augmentation de la fraction de la lumière diffusée dans le sens direct ( $\zeta = 0 \rightarrow 1$ ) s'accompagne d'un accroissement significatif du coefficient de diffusion  $s$ . Ce dernier varie de plus d'un ordre de grandeur entre les deux cas extrêmes étudiés :  $\zeta = 0$  et  $\zeta = 0,95$ . Remarquons également que l'augmentation de  $s$  avec  $\zeta$  n'est pas linéaire : elle est plus marquée lorsque le rayonnement est diffusé majoritairement vers l'avant ( $\zeta > 0,5$ ).

Les variations de  $k$  sont à l'inverse très faibles avec, lorsque  $\zeta$  augmente, une légère augmentation dans le domaine de transparence ( $0,5-6 \mu\text{m}$ ) et une diminution au-delà, la matrice devenant de plus en plus absorbante (Figure V-16). Compte tenu de la forte sensibilité de  $s$  par rapport à  $\zeta$ , ce paramètre doit être rattaché au mécanisme de diffusion de la lumière par les pores.

Pour notre étude, nous avons choisi de déterminer le paramètre  $\zeta$  à partir du facteur d'asymétrie  $g$  (Chapitre II, Formule (II-37)) calculé pour une population de pores sphériques dans une matrice de zircone yttrée faiblement absorbante. La dispersion en taille des pores n'est pas prise en compte, le calcul étant réalisé à partir de la taille moyenne déterminée par porosimétrie au mercure (Chapitre IV, Figure IV-11). Alors que la détermination des sections efficaces dans les milieux absorbants fait encore débat de nos jours, il existe un relatif consensus sur la validité du calcul de la fonction de phase de diffusion et donc du facteur d'asymétrie [FU et SUN, 2001]. Ainsi, le calcul de  $g$  est réalisé sur la base de la formulation de BOHREN et GILRA [1979] (Annexe E, §E.2).

A partir de la formule (II-37), les valeurs de  $\zeta$  en fonction de la longueur d'onde ont été calculées pour les différents diamètres de pores des six dépôts sélectionnés (Figure V-17).

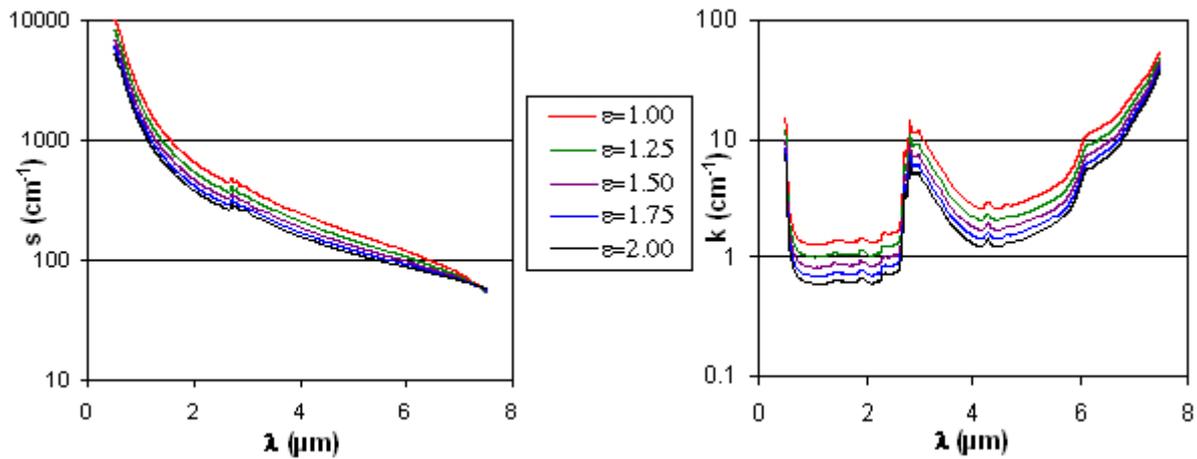


**Figure V-17 : Evolution du paramètre  $\zeta$  avec la longueur d'onde et la taille moyenne des pores.**

Le rayonnement est diffusé essentiellement dans le sens direct ( $\zeta > 0,5$ ) pour la gamme de taille de pores explorée. La diffusion devient plus rapidement symétrique ( $\zeta = 0,5$ ) pour des pores de plus petite taille, comme le prévoit le régime de RAYLEIGH (Chapitre II, §II.4.1.2.c). Ceci illustre l'effet du paramètre de taille que nous détaillerons dans le paragraphe V.4.3.2 afin d'interpréter les variations de  $k$  et  $s$  pour les six dépôts étudiés. Notons, par ailleurs, pour des dépôts avec des pores microniques, la présence d'oscillations sur les courbes de  $\zeta$  aux faibles longueurs d'onde qui résultent des interférences entre les ondes diffractées et réfractées pour des paramètres de taille élevés [VAN DE HULST, 1981] [BOHREN et HUFFMAN, 1983].

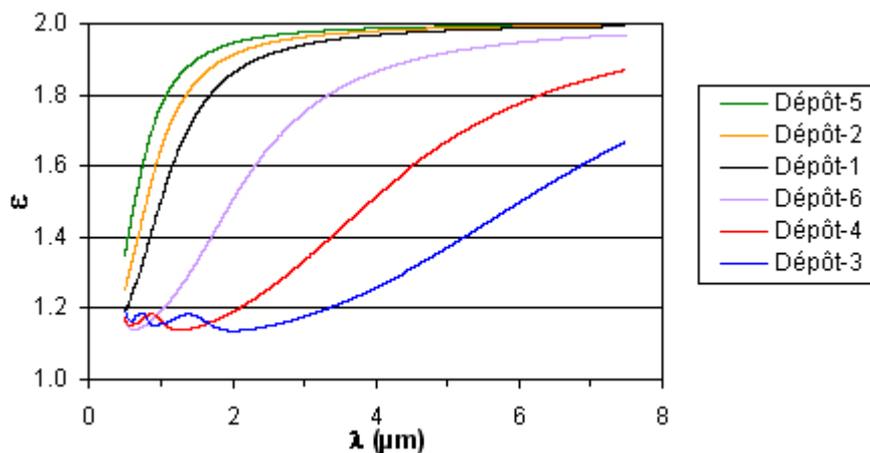
### ***b) Influence du paramètre $\varepsilon$***

Le paramètre  $\varepsilon$  prend en compte l'augmentation du trajet optique liée à la diffusion du rayonnement (Chapitre II, §II.3.2.3.a). Comme le coefficient de réflexion  $r_{di}$ , ce paramètre dépend du caractère diffusant ou non de l'échantillon :  $\varepsilon = 1$  lorsque l'échantillon est non diffusant et  $\varepsilon = 2$  lorsque l'échantillon diffuse le rayonnement de manière isotrope dans chaque demi-sphère (rétrograde et directe). Le paramètre  $\varepsilon$  peut cependant présenter des valeurs supérieures à 2 d'après des travaux antérieurs [ARANCIBIA-BULNES et al, 1999] [ROZE et al, 2001A] lorsque l'épaisseur optique ( $\tau = (k + s)z$  avec  $z$  l'épaisseur de l'échantillon) devient faible ( $\tau < 2$ ). D'après les premières estimations de  $k$  et  $s$  (Figures V-15 et V-16),  $\tau$  est égal au minimum à 4,  $\varepsilon$  peut donc être considéré comme compris entre 1 et 2. L'influence de  $\varepsilon$  sur les coefficients  $k$  et  $s$  pour le dépôt 1 est reportée sur la Figure V-18.



**Figure V-18 : Variation des coefficients  $s$  et  $k$  en fonction de la valeur de  $\zeta$ - Dépôt 1 recuit 24 h-500 °C. Méthode 4 flux (incidence collimaté,  $\zeta$  déterminé à partir de  $g$  et  $r_{di} = r_{di,max}$ ).**

En posant  $\varepsilon = 2$  alors que l'échantillon n'est pas complètement diffusant, les coefficients  $s$  et  $k$  sont sous-estimés d'après la Figure V-18. Remarquons que le coefficient de diffusion  $s$  dépend assez faiblement de  $\varepsilon$  alors qu'il varie fortement avec  $\zeta$  (Figure V-16). Toutefois, pour une estimation précise des coefficients  $k$  et  $s$ , il convient d'affecter à  $\varepsilon$  une valeur prenant en compte les mécanismes de diffusion du rayonnement. Dans notre étude,  $\varepsilon$  a été estimé à partir de la relation linéaire avec  $\zeta$  proposée par VARGAS et al [2006] (Chapitre II, Formule (II-38)). Les résultats obtenus pour les six dépôts sont présentés sur la Figure V-19.



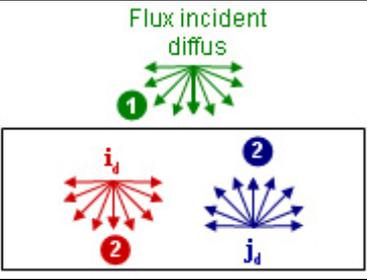
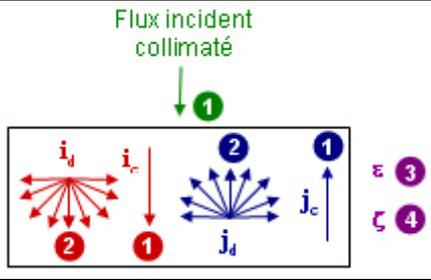
**Figure V-19 : Evolution du paramètre  $\varepsilon$  pour les six dépôts étudiés. Les échantillons sont classés par taille croissante de pores.**

La Figure V-19 permet de vérifier que  $\varepsilon$  tend vers 2 quand la diffusion devient symétrique, soit pour  $\zeta = 0,5$  sur la Figure V-17.

### V.4.2.3. Comparaison des résultats des modèles à 2 et 4 flux

Le modèle à 2 flux repose sur des hypothèses restrictives (Chapitre II, §II.3.2.2.d) qui s'éloignent rapidement des conditions expérimentales. Ainsi, le rayonnement incident doit être diffus alors qu'il est collimaté dans les spectromètres utilisés (Chapitre III, §III.9.2.2). La diffusion au sein du matériau doit être semi-isotrope ; d'après l'estimation de  $\zeta$  (Figure V-17), elle est asymétrique lorsque les pores présentent une taille élevée par rapport à la longueur d'onde (paramètre de taille supérieur à 1). Il est intéressant d'évaluer l'influence de ces hypothèses sur les valeurs de  $k$  et  $s$  en comparant les résultats des méthodes à 2 et 4 flux. Le choix des conditions aux limites pour ces deux modèles est récapitulé dans le Tableau V-4.

**Tableau V-4 : Choix des conditions aux limites pour les modèles à 2 flux (a) et 4 flux (b).**

(a) : Modèle à 2 flux	(b) : Modèle à 4 flux
 <p>Flux incident diffus (1)</p> <p><math>i_d</math> (2) <math>j_d</math> (2)</p>	 <p>Flux incident collimaté (1)</p> <p><math>i_d</math> (2) <math>i_c</math> (1) <math>j_c</math> (1) <math>j_d</math> (2)</p> <p><math>\epsilon</math> (3) <math>\zeta</math> (4)</p>
<p>1 : <math>r_{de}</math> (Formule II-21)                  2 : <math>r_{di} = r_{di, \max}</math> (Formule II-22)</p>	<p>1 : <math>r_c</math> (Formule de Fresnel II-8)                  2 : <math>r_{di} = r_{di, \max}</math> (Formule II-22)                  3 : <math>\epsilon</math> (Formule II-38); 4 : <math>\zeta</math> (Formule II-37)</p>

Les coefficients  $K$  et  $S$  introduits par KUBELKA et MUNK n'ayant pas de significations physiques intrinsèques (Chapitre II, §II.3.2.2.c), leurs valeurs sont corrigées à l'aide des relations II-39 et II-40 afin d'obtenir les coefficients macroscopiques  $k$  et  $s$ . Les valeurs de  $k$  et  $s$  obtenues avec les deux méthodes sont reportées sur la Figure V-20 pour les dépôts 1 et 3.

Une assez bonne adéquation est obtenue entre les valeurs de  $k$  et de  $s$  du modèle à 2 flux (après correction) et celles issues du modèle à 4 flux lorsque l'échantillon présente un caractère diffusant marqué ( $s > 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans ce cas, le rayonnement collimaté incident devient rapidement diffus au sein de l'échantillon et le modèle à 2 flux devient alors applicable comme l'ont montré MOLENAAR et al [1999].

Toutefois, comme nous l'avons souligné dans le paragraphe V.3.3.3.a), l'échantillon perd peu à peu son caractère diffusant avec l'augmentation de  $\lambda$  : la diminution du paramètre de taille s'accompagne d'une diminution de l'intensité diffusée tandis que le caractère absorbant de la

matrice augmente. L'utilisation du modèle à 2 flux conduit alors à une sous-estimation de  $s$  (Figure V-20). Les écarts relevés sont plus importants pour le dépôt 1, car les pores ayant une plus faible taille ( $0,1 \mu\text{m}$ ), le régime de RAYLEIGH ( $x \ll 1$ ) est plus rapidement atteint. Dans ces conditions, la profondeur de pénétration, pour qu'un rayonnement collimaté devienne complètement diffus au sein du matériau, augmente. Le flux collimaté interne devient par conséquent non négligeable et le modèle à 2 flux n'est alors plus applicable.

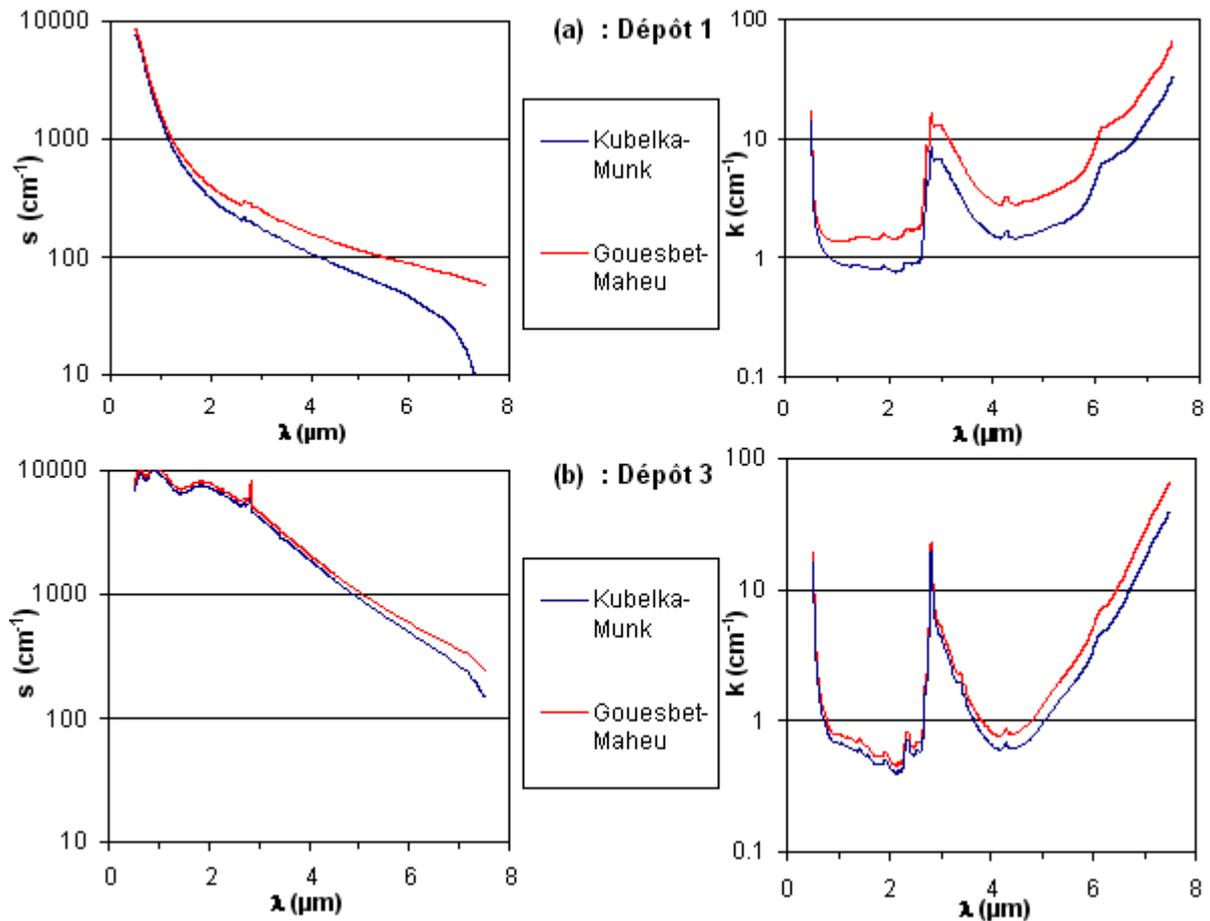


Figure V-20 : Comparaison des résultats des modèles à 2 et 4 flux pour les dépôts 1 (a) et 3 (b).

En résumé, le modèle à 2 flux présente, sous illumination collimatée, un domaine d'applicabilité restreint car il requiert des coefficients de diffusion suffisamment élevés ( $s > 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) pour obtenir rapidement un rayonnement interne diffus. Le modèle à 4 flux permet de lever ces restrictions et donne, avec des conditions aux limites et des paramètres  $\epsilon$  et  $\zeta$  judicieusement choisis, une bonne estimation des coefficients macroscopiques  $k$  et  $s$ .

### V.4.3. Estimation des coefficients d'absorption $k$ et de diffusion $s$ des dépôts plasma

Les coefficients  $k$  et  $s$  sont calculés, dans les paragraphes suivants, en utilisant la méthode à 4 flux par inversion des spectres expérimentaux de réflectance et de transmittance hémisphériques des dépôts suivant le cadre défini dans le Tableau V-4b.

#### V.4.3.1. Influence de la sous-stoechiométrie

Les coefficients  $k$  et  $s$  ont été déterminés à partir des courbes de réflectance  $R$  et de transmittance  $T$  des dépôts à différents temps de recuits. Les valeurs de  $k$  et  $s$  obtenues pour le dépôt 1, à forte sous-stoechiométrie initiale en oxygène, sont reportées sur la Figure V-21.

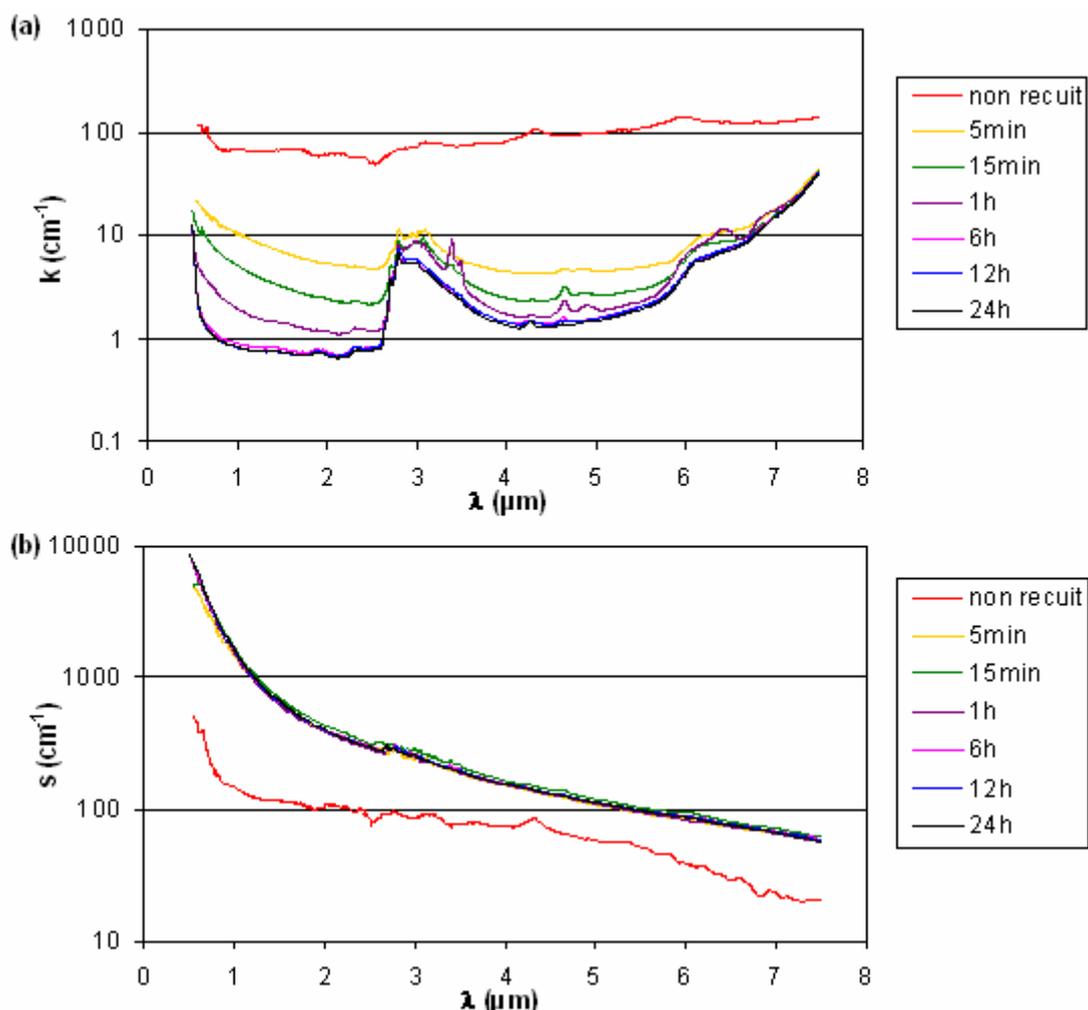


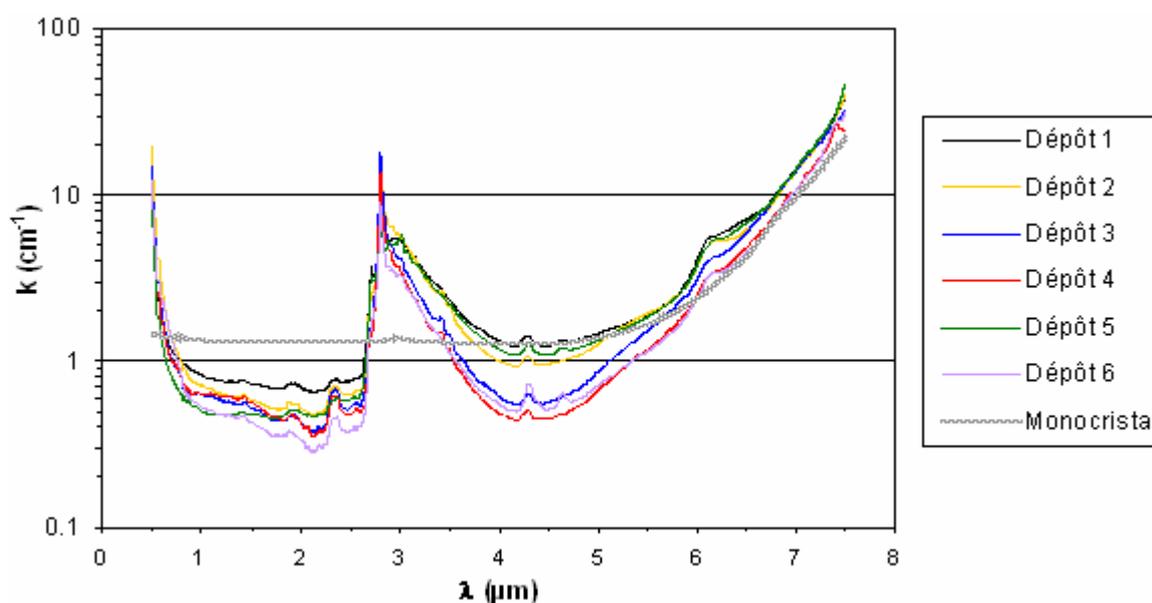
Figure V-21 : Variation des coefficients d'absorption (a) et de diffusion (b) du dépôt 1 en fonction du temps de recuit à  $500^\circ\text{C}$  sous air.

Avant recuit, les dépôts sous-stoechiométriques en oxygène présentent un caractère absorbant marqué (fortes valeurs de  $k$ ) qui limitent toute diffusion de la lumière ( $s$  faible sur toute la gamme spectrale). Au-delà de  $6 \mu\text{m}$ , ce caractère absorbant est accentué par l'augmentation de l'indice d'extinction  $\kappa$  de la zircone yttrée (Figure V-1).

Avec le recuit, le coefficient d'absorption  $k$  diminue d'un ordre de grandeur pour un temps de recuit de 5 min puis d'un ordre de grandeur supplémentaire pour un temps supérieur à 1 h dans le domaine spectral  $0,5\text{-}6 \mu\text{m}$ . Parallèlement, le coefficient  $s$  augmente de manière significative pour un recuit de 5 min mais ne varie plus pour des temps de recuit plus longs.

Les variations de  $s$  et  $k$  avec le temps de recuit (Figure V-21) permettent d'interpréter l'évolution des spectres expérimentaux de  $R_h$  et de  $T_h$  (Figure V-6). En effet, d'après ROZENBAUM [1999], la diminution du caractère absorbant de la matrice augmente la distance parcourue par le rayonnement avant absorption et la diffusion en volume devient observable. Les phénomènes de diffusion et d'absorption sont donc bien en compétition dans les échantillons étudiés, notamment avant recuit. La diffusion volumique devenant prédominante après recuit, l'influence de la microstructure peut alors être étudiée.

Toutefois, des écarts au niveau du coefficient d'absorption  $k$  subsistent entre les dépôts après un recuit de 24 heures (Figure V-22).

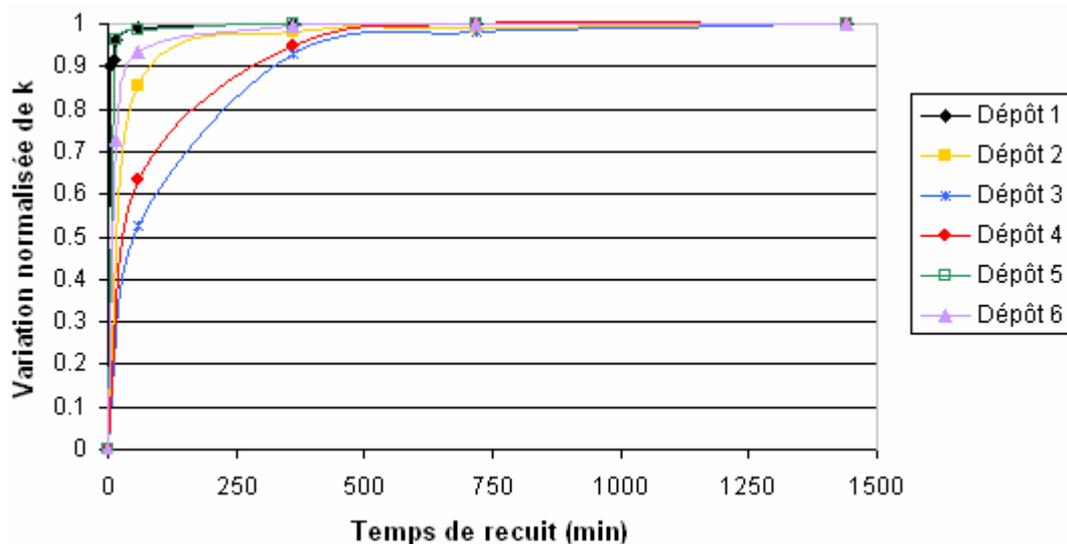


**Figure V-22 : Comparaison des coefficients d'absorption  $k$  des dépôts étudiés recuits à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Le coefficient d'absorption du monocristal est donné à titre de comparaison.**

Bien que faibles, ces écarts peuvent être associés à des différences de sous-stoechiométrie en oxygène entre les dépôts après réoxydation. Rappelons que l'influence de la porosité sur le

niveau global d'absorption des échantillons a été prise en compte lors de leur homogénéisation (§V.4.1) et que les pores ne participent significativement à l'absorption du rayonnement qu'entre 2,5 et 4  $\mu\text{m}$  s'ils contiennent de l'eau. Les dépôts avec un coefficient d'absorption légèrement supérieur sont les dépôts les plus sous-stoechiométriques après projection c'est-à-dire les dépôts 1, 2 et 5. A titre de comparaison, le coefficient d'absorption du monocristal a été calculé à partir de l'indice d'extinction  $\kappa$  ( $k = 4\pi\kappa/\lambda$ ) puis reporté sur la Figure V-22. Le coefficient d'absorption du monocristal est légèrement supérieur à celui des dépôts de 0,5 à 2,7  $\mu\text{m}$  alors qu'une assez bonne adéquation est obtenue pour les longueurs d'onde supérieures. C'est notamment vrai pour les dépôts 1, 2 et 5 à partir de 4  $\mu\text{m}$  et pour l'ensemble des dépôts lorsque la matrice commence à devenir absorbante ( $\lambda > 6\mu\text{m}$ ). L'estimation de  $k$  étant particulièrement sensible au coefficient de réflexion interne  $r_{\text{di}}$  (Figure V-15), ce résultat semble confirmer la valeur choisie pour  $r_{\text{di}}$  ( $r_{\text{di}} = r_{\text{di,max}}$ ).

Pour mettre en évidence le lien étroit existant entre le coefficient d'absorption des échantillons et leur sous-stoechiométrie en oxygène, l'évolution normalisée de  $k$  a été tracée sur la Figure V-23, en valeur absolue, en fonction du temps de recuit à  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $k$  conservant une valeur à peu près constante autour de cette longueur d'onde (Figure V-22).



**Figure V-23 : Evolution normalisée du coefficient d'absorption  $k$   $\left( \frac{k_t - k_{t=0h}}{k_{t=24h} - k_{t=0h}} \right)$  en fonction du temps de recuit à 500 °C sous air pour les six dépôts étudiés.  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ .**

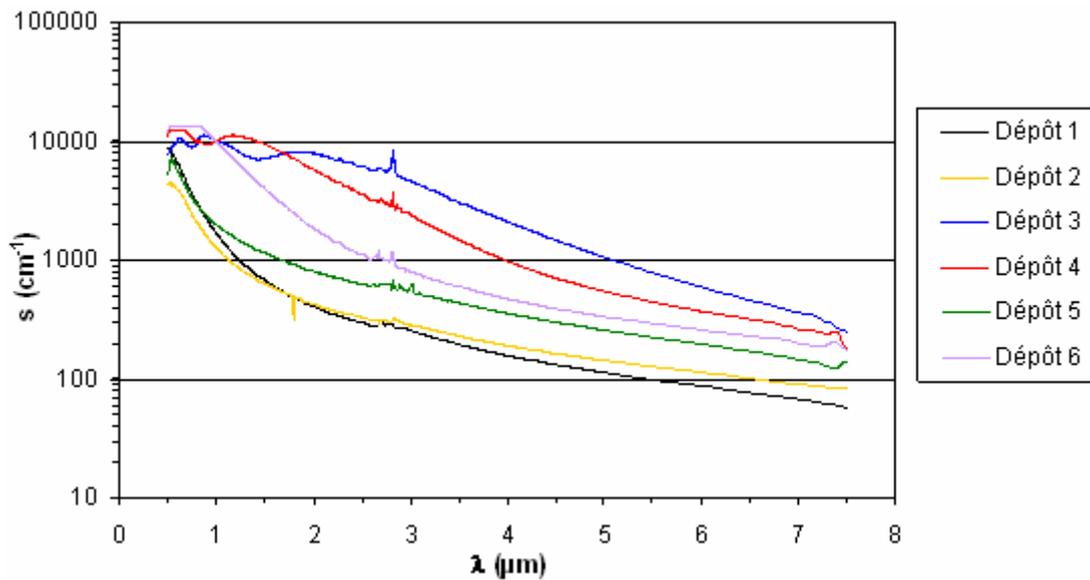
D'après la Figure V-23, les valeurs du coefficient d'absorption des échantillons et le retour à la stoechiométrie en oxygène sont étroitement liés : les courbes d'évolution de  $k$  en fonction du temps de recuit présentent en effet une allure similaire à celle des courbes de cinétique de diffusion. Les dépôts les plus sous-stoechiométriques initialement en oxygène (échantillons 1,

5 et 6) présentent la cinétique la plus rapide. A l'inverse, les dépôts peu sous-stoechiométriques (de teinte claire avant recuit) ont une cinétique de reprise beaucoup plus lente alors qu'ils sont pourtant plus poreux. Un tel comportement peut s'expliquer par une réduction de la mobilité de l'oxygène au sein de la zircone yttrée avec la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène [MANNING et al, 1997]. Soulignons que des mesures complémentaires restent à réaliser pour des temps de recuit compris entre 1 et 6 h afin d'affiner l'allure des courbes.

Il apparaît tentant d'essayer de déterminer des coefficients de diffusion (de l'oxygène par exemple) au sein des dépôts à partir de ces courbes de cinétique. Dans cette perspective, il conviendrait au préalable d'établir s'il existe une relation affine ou autre qui permettrait de relier la valeur du coefficient d'absorption à une concentration de défauts (lacunes d'oxygène par exemple). Par ailleurs, le coefficient d'absorption est une caractéristique radiative macroscopique des échantillons alors qu'au niveau microscopique des différences de sous-stoechiométrie en oxygène peuvent exister. Le mécanisme de thermo-réduction des particules dans le jet de plasma peut en effet conduire à une sous-stoechiométrie en oxygène plus marquée en surface des particules qu'à cœur. De plus, l'état de sous-stoechiométrie dépend du temps de séjour des particules dans le jet qui varie suivant leur taille. Par conséquent, la sous-stoechiométrie en oxygène n'est sans doute pas uniforme en volume au sein des dépôts plasma, ce que ne permet pas de prendre en compte le coefficient macroscopique d'absorption.

#### V.4.3.2. Influence des caractéristiques microstructurales

Les variations spectrales du coefficient de diffusion s'obtiennent pour les six dépôts étudiés après un recuit de 24 h à 500 °C sont reportées sur la Figure V-24. La comparaison de ces spectres avec les valeurs du coefficient d'absorption  $k$  (Figure V-22) permet de vérifier que les échantillons sont essentiellement diffusants dans la région optique II (0,5-5  $\mu\text{m}$ ) alors que l'absorption commence à devenir importante au-delà.

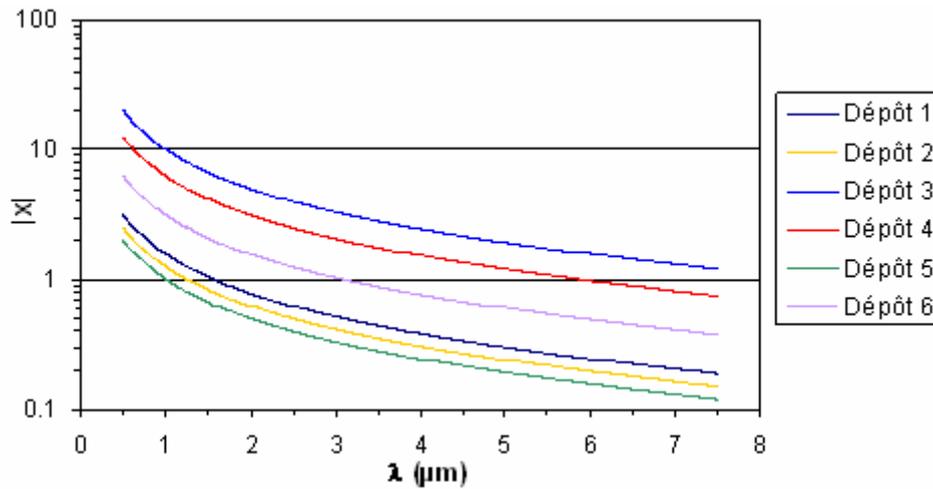


**Figure V-24 : Comparaison des coefficients de diffusion des six dépôts étudiés recuits à 500 °C pendant 24 h.**

D'après la Figure V-24, l'ensemble des dépôts plasma étudiés présente des valeurs élevées de coefficient de diffusion  $s$  pour  $\lambda = 0,5-0,6 \mu\text{m}$ . Cette longueur d'onde correspond à la borne supérieure de la bande d'absorption électronique de la zircone yttrée d'après ALEKSANDROV et al [1984].

En deçà de  $0,5 \mu\text{m}$ , l'augmentation du caractère absorbant de la matrice solide entraîne une atténuation accrue de la diffusion en volume du rayonnement autour des hétérogénéités.

Au-delà de  $0,5 \mu\text{m}$ , le coefficient de diffusion (Figure V-24) diminue pour l'ensemble des dépôts mais plus ou moins rapidement suivant leurs caractéristiques microstructurales. Comme, dans la région optique II ( $0,5-5,0 \mu\text{m}$ ), l'indice de réfraction  $n_{\text{eff}}$  varie peu et l'indice d'extinction  $\kappa_{\text{eff}}$  reste faible (Figure V-13), ces différences de comportement peuvent être reliées à l'évolution relative de la taille des pores par rapport à la longueur d'onde. Pour illustrer cette évolution, le paramètre taille  $x$  (Chapitre II, §II.4.1.2) a été calculé à partir du rayon moyen des pores  $r$  mesuré par porosimétrie au mercure (Chapitre IV, Figure IV-11) et de l'indice de réfraction complexe de la zircone yttrée à 8% massique en yttrine  $m_{\text{YSZ}}$  :  $x = (2\pi.r.m_{\text{YSZ}})/\lambda$ . Si on ne néglige pas l'absorption de la matrice, cette quantité est complexe. Nous en reportons le module  $|x|$  sur la Figure V-25.



**Figure V-25 : Evolution du module du paramètre de taille avec la longueur d'onde dans le vide. Calculs réalisés à partir du diamètre médian des pores mesuré par porosimétrie au mercure.**

Bien que les limites entre les différents régimes de diffusion ne soient pas clairement définies ( $|x| < 1$  ou  $|x| \ll 1$  pour le régime de RAYLEIGH par exemple), les dépôts étudiés présentent des régimes de diffusion différents suivant la taille moyenne de leurs pores et la longueur d'onde (Figure V-25). Les échantillons peuvent être ainsi classés en deux grandes catégories :

- *Catégorie 1* : avec des pores de faible diamètre (0,15-0,25  $\mu\text{m}$ ), les dépôts 1, 2 et 5 ont un paramètre de taille  $|x|$  inférieur à 1 pour une longueur d'onde supérieure à 1-2  $\mu\text{m}$ . En première approximation, le régime de diffusion se rapproche de celui de RAYLEIGH ce qui implique une diminution rapide de l'intensité du rayonnement diffusé lorsque la longueur d'onde augmente (variation en  $x^4$ ). Nous avons vu par ailleurs, lors de l'estimation de  $\zeta$ , que la diffusion devient de plus en plus symétrique dans ce cas.
- *Catégorie 2* : les pores ont un diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$  (dépôts 3 et 4) et la limite de RAYLEIGH ( $|x| < 1$ ) n'est atteinte que pour des longueurs d'onde supérieures à 6-7  $\mu\text{m}$ . En deçà, la diminution du coefficient de diffusion est plus lente (Figure V-24).

Le dépôt 6 dont le diamètre moyen de pores est de 0,5  $\mu\text{m}$  présente un comportement intermédiaire avec une limite de RAYLEIGH aux environs de 3  $\mu\text{m}$ .

Cette classification permet d'identifier l'influence de la taille des pores sur le coefficient de  $s$  et donc les propriétés optiques des dépôts dans le domaine de transparence. Ainsi, les dépôts 1 et 2 ont un coefficient de diffusion élevé ( $s > 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) pour  $\lambda$  compris entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$  mais ce dernier diminue rapidement au-delà, le régime de diffusion évoluant vers un régime de RAYLEIGH. La contribution diffuse étant prépondérante dans la gamme spectrale 0,5-6  $\mu\text{m}$ , cette diminution de l'intensité diffusée se traduit sur la Figure V-7, pour les dépôts 1 et 2, par une diminution de la réflectance et une augmentation de la transmittance, les pores ne jouant

plus leur rôle de barrière à la transmission du rayonnement. A l'inverse, les dépôts 3 et 4 avec un coefficient de diffusion plus élevée conservent globalement une forte réflectance et une assez faible transmittance jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  tandis qu'au-delà, le caractère de plus en plus opaque de la matrice produit une absorption croissante du rayonnement et donc une diminution des contributions diffuses en réflectance et en transmittance.

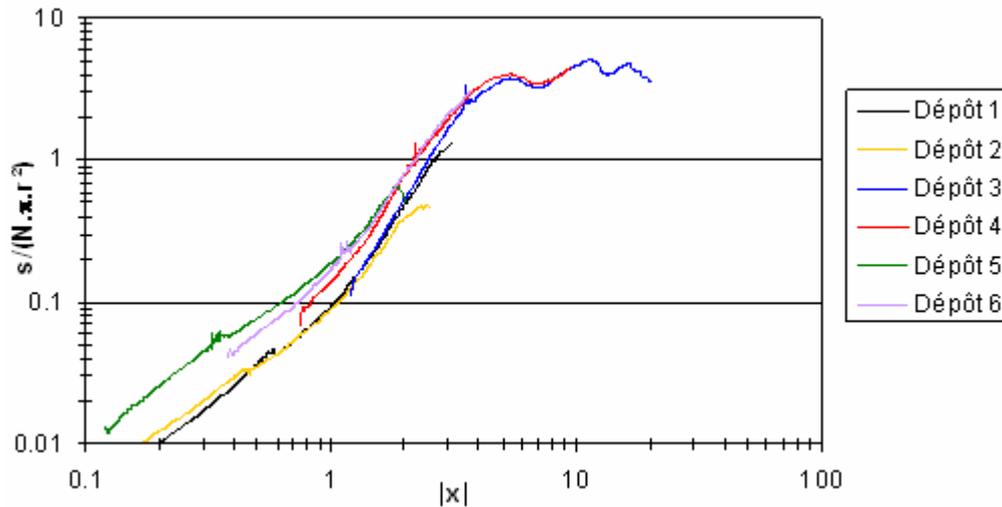
La valeur du coefficient de diffusion  $s$  dépend donc de l'adéquation entre la taille des pores et la longueur d'onde (décrite à l'aide du paramètre de taille) mais également du nombre de pores par unité de volume :

$$(V-4) \quad N = P \cdot \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)^{-1}$$

avec  $P$  le taux de porosité et  $r$  le rayon moyen des pores mesuré par porosimétrie au mercure. En effet, les pores étant les principaux centres de diffusion de la lumière au sein des dépôts plasma, leur nombre par unité de volume  $N$  influe sur le nombre d'événements de diffusion au sein des échantillons et donc sur la valeur de  $s$ . Par conséquent, il apparaît intéressant d'essayer de normaliser les valeurs de  $s$  de la Figure V-24 pour tenir compte à la fois de l'influence de la taille des pores et de leur nombre par unité de volume  $N$ . Ainsi, nous avons choisi de rapporter les valeurs de  $s$  à  $N$  et à la section géométrique moyenne des pores, cette dernière caractéristique influant sur la quantité de rayonnement incident interceptée par les pores. La grandeur calculée n'est plus  $s$  mais :

$$\frac{s}{N(\pi \cdot r^2)}$$

Cette grandeur est adimensionnelle, elle correspondrait dans la théorie de Mie générale (matrice hôte non absorbante) à l'efficacité de diffusion  $Q_{\text{dif}}$  (cf. définition Chapitre II, §II.4.1.2.b). Toutefois,  $Q_{\text{dif}}$  est définie dans ce cas à partir de la section efficace de diffusion  $C_{\text{dif}}$  qui n'a pas une signification physique évidente lorsque, comme dans notre cas, la matrice est plus absorbante que les centres de diffusion (cf. §V.5.1.2). Il est toutefois intéressant d'en tracer l'évolution en fonction du paramètre de taille  $x$  (Figure V-26).



**Figure V-26 : Evolution du coefficient de diffusion  $s$ , rapporté au nombre de pores par unité de volume et à leur section géométrique, en fonction du paramètre de taille  $|x|$ .**

Après normalisation, un même faisceau de courbes est obtenu pour l'ensemble des dépôts. Ce résultat permet d'en déduire qu'indépendamment des effets de forme et de la dispersion en taille des pores, la diffusion au sein des dépôts plasma dépend essentiellement de la taille moyenne des pores par rapport à la longueur d'onde et de leur nombre par unité de volume. Avec précaution, il est également intéressant de relever que ces courbes présentent, d'un point de vue qualitatif, des allures comparables à celles couramment observées pour l'efficacité de diffusion  $Q_{\text{dif}}$  dans le cadre de la théorie de MIE générale [BOHREN et HUFFMAN, 1983]. La valeur de  $s$  normalisée augmente en effet avec le paramètre de taille puis oscille lorsque ce dernier devient élevé ( $|x| > 5$ ). Ces oscillations doivent résulter, par analogie avec la théorie de MIE générale, d'interférences entre les ondes diffractées et réfractées. Pour  $|x|$  petit devant 1, la variation de la valeur normalisée de  $s$  est plus lente que celle prévue théoriquement (en  $x^4$  d'après le régime de RAYLEIGH) mais s'en rapproche en revanche lorsque  $|x|$  est compris entre 1 et 5. Toutefois, la rupture de pente observée pour  $|x|$  proche de 1 semble confirmer qu'il y a bien un changement de régime de diffusion de part et d'autre de cette valeur de  $|x|$ .

De légères différences sont donc observées entre le comportement prévu par la théorie de MIE général et les variations expérimentales. Elles peuvent s'expliquer par le caractère absorbant de la matrice hôte ainsi que par les caractéristiques des pores (distribution spatiale, forme). Sur ce dernier point, il est intéressant de rapprocher la Figure V-26 de la Figure II-13 du chapitre II où les efficacités de diffusion, d'absorption et d'extinction ont été tracées par ASANO et SATO [1980] pour des gouttelettes d'eau oblates, prolates et sphériques. En dépit de différences entre les cas étudiés (contraste optique, caractère absorbant ou non de la matrice), la valeur normalisée de  $s$  oscille pour les plus forts paramètres de taille autour d'une valeur

assez similaire ( $\approx 3$ ) à celle observée par ASANO et SATO [1980] pour des particules oblates ou prolates. De plus, le rapport grand axe/petit axe ( $a/b$ ) égal à 5 correspond à la valeur relevée pour les pores interlamellaires dans les dépôts plasma d'après les travaux de WANG et al [2003]. Cette similitude semble illustrer, avec toutes les précautions qui s'imposent par ailleurs, l'influence de la forme des pores sur les mécanismes de diffusion de la lumière.

Une bonne compréhension des propriétés optiques passe donc par la prise en compte des caractéristiques des pores dans leur ensemble : taille et distribution en taille, forme, fraction volumique. L'estimation des propriétés radiatives ( $k$  et  $s$ ) des dépôts plasma à l'aide de la méthode à 4 flux nous a permis d'identifier certaines de ces influences comme la taille des pores, ou plus précisément son adéquation avec la longueur d'onde, et le nombre de pores par unité de volume. Toutefois, à partir des valeurs de  $k$  et  $s$ , il reste encore difficile d'interpréter certaines réponses optiques. Le dépôt 5, par exemple, présente des caractéristiques microstructurales assez proches du dépôt 2 en terme de taille de pores et de taux de porosité. Pour autant, d'après la Figure V-7, la réflectance de cet échantillon est légèrement supérieure à celle du dépôt 2 et sa transmittance est à l'inverse beaucoup plus faible, le coefficient de diffusion diminuant moins rapidement d'après la Figure V-24. La valeur normalisée de  $s$  (Figure V-26) permet de visualiser cette différence de comportement : le coefficient de diffusion normalisé du dépôt 5 est, pour un paramètre de taille donné, plus élevé que celui relevé pour les dépôts 1 et 2. Ces différences peuvent être liées à la structure lamellaire plus marquée du dépôt 5 (Chapitre IV, Figure IV-13).

Il apparaît ainsi indispensable de compléter cette étude par des modèles phénoménologiques simples, représentatifs de la microstructure des dépôts, où les pores occupent un rôle central. Par opposition à l'approche macroscopique développée plus haut, dont le but était d'attribuer des propriétés radiatives homogénéisées ( $k$  et  $s$ ) aux échantillons étudiés, cette approche est qualifiée par la suite de microscopique. Il s'agit en effet de tenter de remonter aux valeurs expérimentales d'extinction ( $\beta = k+s$ ) à partir des caractéristiques des pores (taille, fraction volumique) et des propriétés optiques intrinsèques de la matrice de zircone yttrée (indices  $n$  et  $\kappa$ ).

## **V.5.Détermination des propriétés optiques des dépôts plasma à partir de descriptions microstructurales simplifiées**

Dans le chapitre II, nous avons présenté différentes méthodes pour modéliser les propriétés radiatives des dépôts en tenant compte de leurs caractéristiques microstructurales. La méthode de MONTE CARLO de tracé de rayon (Chapitre II, §II.3.3) paraît être la plus intéressante au premier abord car permettant de simuler le trajet des rayons au cœur d'une représentation virtuelle du matériau réel [ROZENBAUM, 1999]. Toutefois, une telle approche n'est valable que dans le cadre de l'optique géométrique, soit encore pour  $|x| > 1$  voire  $|x| \gg 1$  avec  $|x|$  le module du paramètre de taille des hétérogénéités. Compte tenu des faibles valeurs du paramètre de taille pour notre étude (Figure V-25), l'application de la méthode de MONTE CARLO paraît difficilement envisageable.

La classification microstructurale des dépôts (Chapitre IV, Tableau IV-15) nous conduit à opter plutôt pour deux descriptions phénoménologiques simples du matériau. La première description est basée sur l'application de la théorie de MIE à une population de pores sphériques de taille donnée dans une matrice absorbante de zircone yttrée. La seconde description permet de rendre compte du caractère lamellaire des dépôts et repose sur l'application de la méthode à 4 flux à un empilement de lamelles de zircone yttrée et de lames d'air.

### **V.5.1. Propriétés optiques d'une dispersion de pores sphériques dans une matrice de zircone yttrée**

#### **V.5.1.1. Hypothèses simplificatrices et cadre de l'étude**

L'application de la théorie de MIE dans les matériaux hétérogènes requiert une simplification du milieu étudié car il devient rapidement impossible à l'aide de modèles mathématiques simples de prendre en compte la grande diversité des caractéristiques des pores : leur distribution en taille, leur forme et leur distribution spatiale dans la matrice solide. Les caractérisations microstructurales (Chapitre IV, Tableau IV-12) révèlent par exemple que la majorité des pores a, à l'échelle des tailles observées en microscopie, une forme mal définie intermédiaire entre celles de pores aplatis et de pores globulaires. La prise en compte de

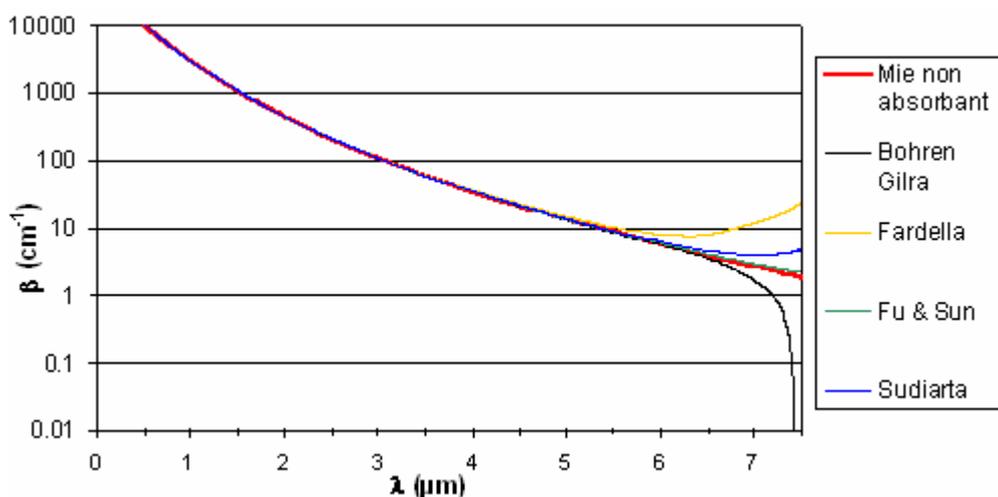
l'influence de la forme des pores n'étant pas aisée, les effets de forme des pores ne sont discutés par la suite qu'à travers les résultats de travaux antérieurs (Chapitre II, §II.4.3.3). Par conséquent, les pores sont considérés comme sphériques avec une taille unique égale au diamètre moyen mesuré par porosimétrie au mercure et une fraction volumique correspondant au taux de porosité totale évalué par poussée hydrostatique. Ces pores sont dispersés dans une matrice solide de zircone yttrée dont les propriétés optiques intrinsèques ( $n$  et  $\kappa$ ) sont celles du monocristal (Figure V-1). La détermination des propriétés optiques de ce milieu à deux phases passe par l'application de la théorie de MIE en considérant le caractère absorbant de la matrice hôte. D'après l'étude bibliographique (Chapitre II, §II.4.2), différentes approches existent mais seules ont été sélectionnées celles permettant d'estimer un coefficient d'extinction  $\beta (=k+s)$  indépendamment du choix de la sphère d'intégration. Les modèles retenus sont celui de BOHREN et GILRA [1979] avec une approximation en champ lointain ; et ceux de FARDELLA [1996], SUDIARTA et CHYLEK [2001] ainsi que FU et SUN [2001] pour lesquels le bilan des flux diffusé et absorbé est réalisé à la surface même des inclusions. La généralisation de ces approches à une dispersion de pores est conduite en se plaçant dans le cadre de la diffusion indépendante (Chapitre II, §II.4.1.3.c). Cette hypothèse peut être légitimement remise en cause pour les échantillons étudiés à partir de la cartographie des régimes dépendant et indépendant de diffusion établie par TIEN et DROLEN [1987] (Chapitre II, Figure II-7). Pour les dépôts 1-2-5 (avec un taux de porosité compris entre 11 et 12,5%), la diffusion devient ainsi dépendante pour un paramètre de taille inférieur à 1 soit pour  $\lambda$  supérieure à 1,6  $\mu\text{m}$ . Toutefois, la prise en compte des effets de dépendance requiert des méthodes numériques complexes. Pour cette raison, les effets de dépendance sont négligés en première approximation et la généralisation de la théorie de MIE à une population de pores est réalisée en sommant les contributions radiatives de chaque pore.

#### V.5.1.2. Evaluation des principales formulations disponibles pour la généralisation de la théorie de MIE en milieu absorbant

En absence d'homogénéisation des notations et conventions de signe ( $m = n+j\kappa$  ou  $m = n-j\kappa$ ) entre les différentes formulations, nous avons choisi de respecter les notations proposées par leurs auteurs respectifs. Les programmes réalisés sous environnement MATHCAD pour les modèles de BOHREN et GILRA [1979] (champ lointain) et de FARDELLA [1996] (champ proche) sont reportés en Annexe E (§E.2-3). Les approches de FU et SUN [2001], SUDIARTA et

CHYLEK [2001] ne sont pas détaillées en annexe de ce mémoire, leurs formulations reprenant la démarche développée par FARDELLA pour le calcul du bilan d'énergie en surface de la sphère d'intégration. Par contre, alors que FARDELLA s'y refuse, les auteurs de ces approches ont choisi, de définir des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction à partir des rapports des flux d'énergie  $W_{abs}$ ,  $W_{dif}$ ,  $W_{ext}$  sur le flux d'énergie incident par unité de surface. Les formules sont analogues à celles utilisées dans le cadre de la théorie de MIE générale (cf. Chapitre II, II.4.1.2.b) à la différence près que l'atténuation liée à l'absorption de la matrice est prise en compte lors du calcul du flux d'énergie incident par unité de surface. Avant utilisation, chaque programme a été préalablement validé en comparant les résultats obtenus à ceux présentés dans la littérature à partir des données d'entrée disponibles.

A partir des propriétés optiques intrinsèques de la matrice ( $n_{mat}$  et  $\kappa_{mat}$ ) ainsi que des caractéristiques de la dispersion de pores (diamètre moyen  $d_{pore}$ , fraction volumique  $P$ ), différentes quantités sont calculables. Les formulations de BOHREN et GILRA [1979] et de FARDELLA [1996] ne permettent d'estimer que le coefficient d'extinction  $\beta$  ( $=k+s$ ) alors que celles de FU et SUN [2001] et de SUDIARTA et CHYLEK [2001] donnent également accès aux coefficients de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$ . Les valeurs du coefficient d'extinction  $\beta$  obtenues à l'aide de ces quatre approches ont été calculées en prenant comme données d'entrée celles du dépôt 1 ( $d = 0,25 \mu m$ ,  $P = 11\%$ ) avec les propriétés optiques intrinsèques du monocristal de zircone yttrée (Figure V-1). A titre de comparaison, le formalisme général de la théorie de MIE a été testé en considérant l'absorption de la matrice comme négligeable :  $\kappa_{mat} = 0$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-27.

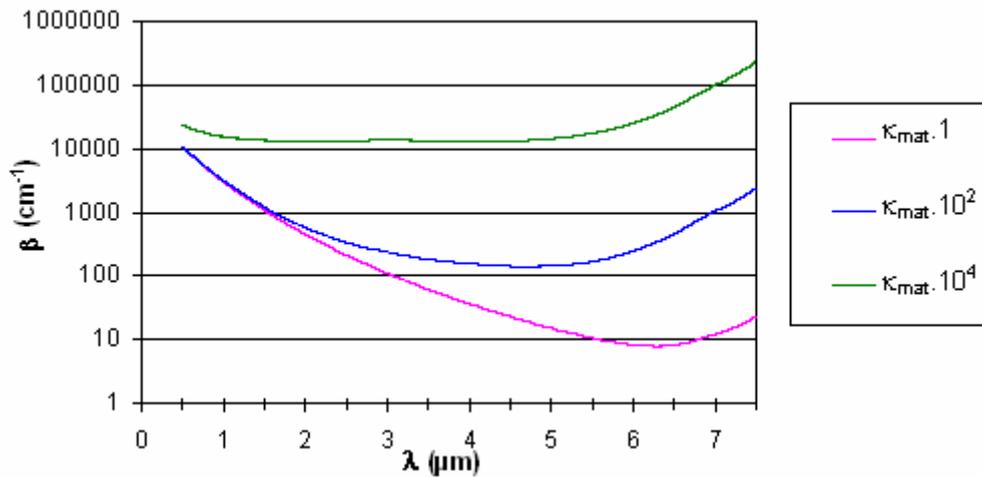


**Figure V-27 : Comparaison des valeurs de  $\beta$  obtenues pour le dépôt 1 ( $P = 11\%$ ,  $d_{pore} = 0,25 \mu m$ ) en considérant l'absorption de la matrice avec les approches de BOHREN et GILRA [1979], FARDELLA [1996], FU et SUN [2001], SUDIARTA et CHYLEK [2001] puis en la négligeant avec la formulation générale de la théorie de MIE ( $\kappa_{mat} = 0$ ).**

Les valeurs de  $\beta$  calculées à partir des quatre approches qui prennent en compte le caractère absorbant de la matrice hôte sont identiques sur la gamme spectrale 0,5-5  $\mu\text{m}$  (Figure V-27) soit encore dans la gamme spectrale où la matrice de zircone yttrée peut être considérée comme transparente (§V.2). Dans ce cas, le rayonnement diffusé est peu atténué dans la matrice et les approches en champ lointain (BOHREN et GILRA) et en champ proche (FARDELLA, FU et SUN, SUDIARTA et CHYLEK) donnent également des résultats similaires à ceux obtenus avec la théorie de Mie en ignorant l'absorption de la matrice ( $\kappa_{\text{mat}} = 0$ ).

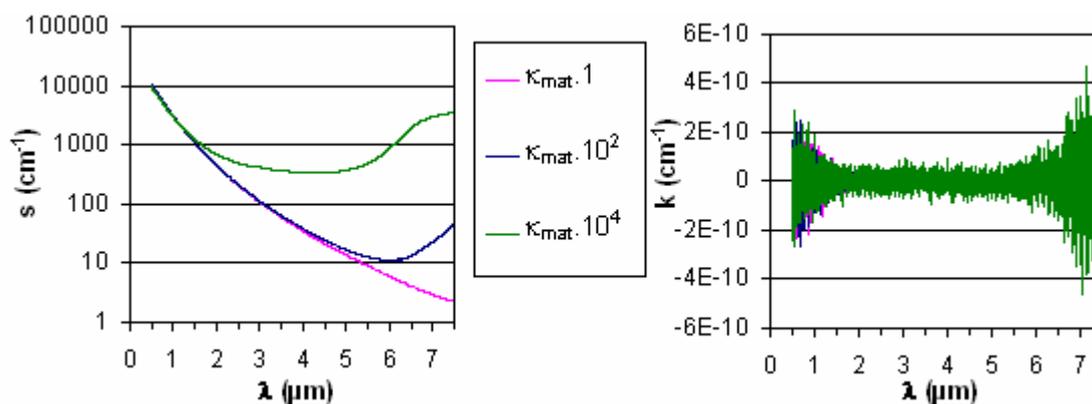
Au-delà de  $\lambda = 5 \mu\text{m}$ , le caractère absorbant de la matrice augmente significativement (§V.2) et des différences au niveau des valeurs de  $\beta$  apparaissent entre les différentes formulations (Figure V-27). En champ proche, l'approche de FU et SUN donne des valeurs de coefficients d'extinction très proches de celles obtenues avec la théorie de MIE en négligeant l'absorption de la matrice. Avec cette approche, il semble donc que l'augmentation de l'absorption de la matrice n'est pas une influence significative sur l'extinction du rayonnement. A l'inverse, les approches de FARDELLA et de SUDIARTA et CHYLEK sont plus sensibles à l'augmentation du caractère absorbant de la matrice avec une hausse plus marquée de l'extinction, notamment avec l'approche de FARDELLA. L'approche en champ lointain (BOHREN et GILRA) devrait a priori être encore plus sensible à l'absorption de la matrice : le détecteur étant placé à une grande distance de la particule, une augmentation de l'extinction liée à l'absorption par la matrice est attendue. Ce n'est paradoxalement pas le cas car nous observons une chute brutale de l'extinction au-delà de 7  $\mu\text{m}$  qui n'a pas de sens physique. Ceci rejoint les conclusions de FARDELLA qui qualifie ces variations d'« *assez fantaisistes* » dans le cas de particules transparentes au sein d'une matrice hôte absorbante ([Fardella, 1996], p.265). L'utilisation de l'approche de BOHREN et GILRA semble donc à écarter lorsque la matrice devient absorbante.

Pour évaluer l'influence de l'absorption de la matrice sur les valeurs du coefficient d'extinction, l'indice d'extinction  $\kappa$  de la zircone yttrée a été multiplié par  $10^2$  puis par  $10^4$ . Les trois formulations en champ proche testées permettent de vérifier que l'augmentation de l'absorption dans la matrice s'accompagne d'une extinction accrue du rayonnement. Les résultats obtenus avec le modèle de FARDELLA sont présentés sur la Figure V-28.



**Figure V-28 : Evolution du coefficient d'extinction  $\beta$  du dépôt 1 calculé avec l'approche de FARDELLA [1996] en fonction du caractère absorbant de la matrice.  
Indice d'extinction de la matrice :  $\kappa_{\text{mat}}$ ,  $\kappa_{\text{mat}} \cdot 10^2$ ,  $\kappa_{\text{mat}} \cdot 10^4$ .**

L'introduction de sections efficaces pour calculer les coefficients d'absorption et de diffusion dans les approches de FU et SUN et de SUDIARTA et CHYLEK ne semble en revanche pas très pertinente. Alors que nos travaux nous ont permis de vérifier qu'une matrice fortement absorbante limite la diffusion volumique du rayonnement (Figure V-21), les calculs réalisés à l'aide de ces deux dernières approches conduisent à des résultats inverses : une augmentation du caractère absorbant de la matrice s'accompagne paradoxalement d'une augmentation du coefficient de diffusion  $s$  alors que le coefficient d'absorption  $k$  prend des valeurs négligeables qui peuvent même être négatives (Figure V-29).



**Figure V-29 : Evolution des coefficients de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$  du dépôt 1 calculés avec l'approche de FU ET SUN [2001] en fonction du caractère absorbant de la matrice.  
Indice d'extinction de la matrice  $\kappa_{\text{mat}}$  :  $x1$ ,  $x10^2$  et  $x10^4$ .**

Les sections efficaces de diffusion et d'absorption définies par SUDIARTA et CHYLEK ainsi que FU et SUN en milieu absorbant ne semblent donc pas avoir de significations physiques, car au final, elles ne prennent pas en compte l'absorption de la matrice. Ceci rejoint les conclusions

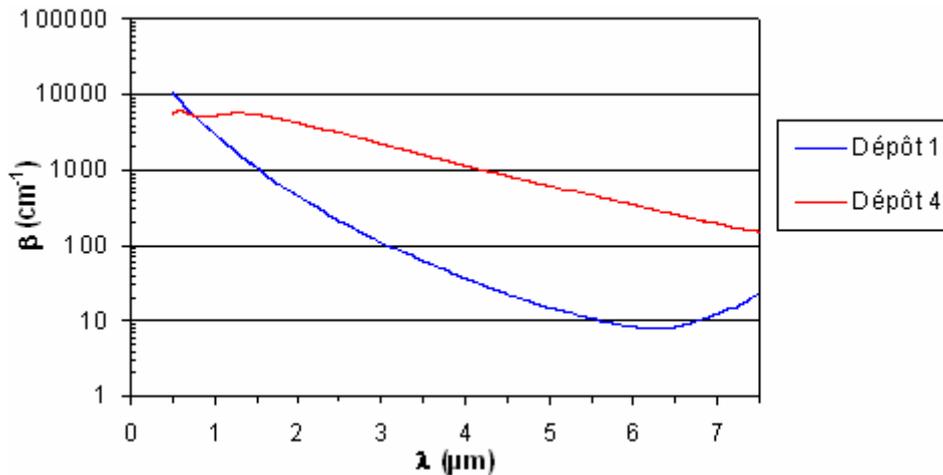
de VIDEEN et SUN [2003] et de SUDIARTA et CHYLEK qui font eux-mêmes état des limites de leur approche. Par exemple, lors de la définition des flux d'énergie, SUDIARTA et CHYLEK écrivent notamment (en anglais dans leur papier) que : «  $W_{ext}$  est le flux d'énergie (lumineuse) enlevée au faisceau incident du fait de son absorption et sa diffusion par la particule ; ce terme n'inclut pas le flux d'énergie absorbée par le milieu hôte lui-même » ([SUDIARTA et CHYLEK, 2001], p.1277). Ainsi, le coefficient d'extinction  $\beta$  calculé avec leur approche ne rend compte que partiellement des effets de l'absorption de la matrice : ces derniers ne sont pris en compte que lors du calcul du flux d'énergie incident  $I$  par unité de surface, nécessaire à la définition de la section efficace d'extinction (Chapitre II, Formule (II-57)). Par contre, l'influence du caractère absorbant de la matrice hôte sur les mécanismes de diffusion n'est pas prise en considération alors que l'absorption de la matrice joue également, par ce biais, un rôle actif dans l'extinction totale du rayonnement comme le soulignent VIDEEN et SUN [2003]. Pour notre étude, il apparaît par conséquent préférable d'utiliser l'approche de FARDELLA [1996] qui permet de calculer le coefficient d'extinction à partir d'un rapport d'énergies et donc sans introduire la notion de section efficace dont la légitimité dans le cas d'une matrice hôte absorbante reste discutable.

### V.5.1.3. Modélisation des propriétés optiques des dépôts :

#### Approche de FARDELLA [1996]

D'après la classification microstructurale (Chapitre IV, Tableau IV-15), ce sont les dépôts 1, 2, 5 et, dans une moindre mesure, le dépôt 3 (structure plus chaotique) qui se prêtent le plus immédiatement à une modélisation par une dispersion de pores dans une matrice homogène à l'aide de l'approche de FARDELLA. A titre de comparaison, cette approche a également été étendue aux dépôts 4 et 6 qui présentent, avec leur structure lamellaire plus marquée, une description microstructurale assez éloignée de celle proposée dans le modèle.

Les résultats de modélisation obtenus pour ces deux grandes catégories de dépôts sont illustrés sur la Figure V-30 avec les valeurs de  $\beta$  des dépôts 1 et 4.



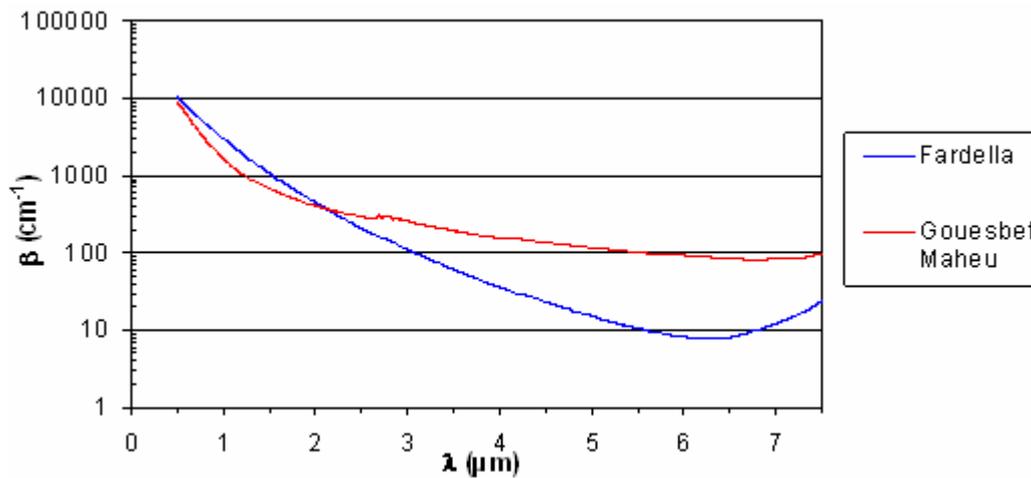
**Figure V-30 : Evolution spectrale de  $\beta$  des 2 principaux types de dépôts. Dépôt 1 : dense avec des pores submicroniques ( $d_{\text{pore}} = 0,25 \mu\text{m}$ ,  $P = 11\%$ ). Dépôt 4 : poreux avec une structure lamellaire marquée et des pores microniques ( $d_{\text{pore}} = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 18,3\%$ ).**

Suivant leur catégorie microstructurale, les dépôts présentent des évolutions spectrales différentes de leur coefficient d'extinction. Pour les dépôts denses avec des pores submicroniques (dépôt 1 sur la Figure V-30), une diminution assez rapide de  $\beta$  est observée pour  $\lambda$  compris entre 0,5 et 6  $\mu\text{m}$  tandis qu'au-delà le caractère absorbant plus marqué de la matrice conduit à une augmentation de  $\beta$ . A l'inverse, les dépôts avec des pores microniques (dépôt 4 sur la Figure V-30) conservent une extinction élevée sur la gamme spectrale 0,5-2  $\mu\text{m}$  et dont la diminution est plus lente au-delà. Les échantillons ayant un caractère essentiellement diffusant de  $\lambda = 0,5$  à 5  $\mu\text{m}$ , les allures de ces courbes de modélisation peuvent être rapprochées de celles relevées expérimentalement pour le coefficient de diffusion sur la Figure V-24.

Pour chaque catégorie de dépôts, nous allons par la suite examiner, de manière plus détaillée, l'accord existant entre la modélisation et les résultats expérimentaux. L'approche de FARDELLA ne permettant pas d'estimer les coefficients de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$ , les résultats de modélisation ont été comparés aux valeurs expérimentales d'extinction  $\beta (= k+s)$  calculées à partir des mesures en réflectance et en transmittance par inversion du modèle à 4 flux de GOUESBET-MAHEU (§V.4.3).

**a) Cas des dépôts denses avec des pores submicroniques : dépôts 1-2-5**

Les valeurs du coefficient d'extinction obtenues expérimentalement et par modélisation sont présentées pour le dépôt 1 sur la Figure V-31.



**Figure V-31 : Evolution spectrale du coefficient d'extinction  $\beta$  obtenu par l'approche de FARDELLA [1996] par rapport aux valeurs expérimentales calculées à l'aide du modèle à 4 flux. Cas d'un dépôt dense avec des pores submicroniques (Dépôt 1 :  $d_{\text{pore}} = 0,25 \mu\text{m}$ ,  $P = 11\%$ ).**

D'après la Figure V-31, l'approche de FARDELLA permet d'obtenir une assez bonne modélisation du pic d'extinction observé de  $\lambda = 0,5$  à  $2 \mu\text{m}$ . Il en est de même pour les dépôts 2 et 5 qui présentent également une microstructure dense comportant une dispersion de pores globulaires de diamètre submicronique. La matrice étant transparente sur cette gamme spectrale, la contribution à l'extinction est essentiellement de nature diffusives ( $s \gg k$  d'où  $\beta \approx s$ ). L'approche de FARDELLA permet donc de modéliser, à partir d'une description simplifiée de l'échantillon (distribution monodisperse de pores sphériques dans une matrice homogène et absorbante), les propriétés radiatives en diffusion de ces échantillons de  $\lambda = 0,5$  à  $2 \mu\text{m}$ . Cet accord permet de confirmer le rôle-clé joué par les pores submicroniques au niveau du pic de diffusion dans cette gamme spectrale, hypothèse avancée dans le paragraphe V.4.3.2 pour expliquer les résultats expérimentaux.

Au-delà de  $\lambda = 2 \mu\text{m}$ , le modèle conduit, par contre, à une sous-estimation de l'extinction. Différentes hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cet écart : effet de dépendance, effet de forme, distribution en taille des pores.

D'après la cartographie de TIEN et DROLEN (Chapitre II, Figure II-7), les effets de dépendance deviennent importants, pour une fraction volumique d'inclusions de 11%, lorsque le paramètre de taille  $x$  devient inférieur à 1 soit encore pour  $\lambda \geq 1,6 \mu\text{m}$  pour le dépôt 1 (Figure V-25). Les effets de dépendance ne permettent toutefois pas d'expliquer les différences relevées car, d'après le chapitre II (§II.4.1.3.b), ils conduisent au contraire à une diminution de la diffusion (donc de l'extinction) dans le cas d'inclusions non absorbantes [HESPEL, 1999].

Les effets de forme (Chapitre II, §II.4.3.3) pourraient également être à l'origine des écarts observés entre modélisation et expérience, les pores de forme sphérique étant plus l'exception que la règle dans les dépôts plasma. Toutefois, les travaux de ASANO et SATO [1980] (Chapitre II, Figure II-13) montrent qu'en dessous d'un paramètre de taille limite, la modélisation par des pores sphériques conduit à une surestimation de l'extinction alors qu'une sous-estimation est obtenue dans notre cas. La valeur du paramètre de taille limite dépend cependant du contraste optique complexe ( $m = m_{\text{part}}/m_{\text{mat}}$ ). Dans le cas étudié par ASANO et SATO [1980], la matrice hôte est moins absorbante que les inclusions, la partie imaginaire du contraste optique est donc négative :  $m = 1,33 - j.5.10^{-3}$ . Dans notre cas, la matrice est plus absorbante que les pores et le contraste optique présente par conséquent une partie imaginaire positive : à  $\lambda = 2 \mu\text{m}$  par exemple,  $m = 1/(1,99 - j.2,09.10^{-5})$  soit encore  $m = 0,50 + j.5.10^{-6}$ . Ainsi, les effets de forme mis en avant par ASANO et SATO [1980] pourraient être différents dans notre cas. L'influence de la morphologie des pores reste par conséquent difficile à appréhender.

Les écarts relevés au delà de  $\lambda = 2 \mu\text{m}$  au niveau du coefficient  $\beta$  entre les résultats de modélisation avec l'approche de FARDELLA et ceux obtenus expérimentalement avec la méthode de GOUESBET-MAHEU peuvent être également reliés à la distribution en taille des pores. D'après les caractérisations par porosimétrie au mercure (Chapitre IV, Figure IV-11), la distribution en taille des pores, centrée sur un diamètre médian de  $0,25 \mu\text{m}$ , s'étend jusqu'à des diamètres de  $0,4-0,5 \mu\text{m}$  et des pores de plus forte taille ( $> 1 \mu\text{m}$ ) sont par ailleurs observés en analyse d'image. Ces pores de diamètre supérieure à la valeur médiane ( $0,25 \mu\text{m}$ ) peuvent être responsable d'une valeur accrue du coefficient de diffusion au-delà de  $\lambda = 2 \mu\text{m}$ . En effet, pour ces tailles de pores, le régime de RAYLEIGH est atteint à des longueurs d'onde supérieures (entre  $3$  et  $4 \mu\text{m}$ ).

Pour étudier précisément l'influence de la distribution en taille des pores, il conviendrait de calculer  $\beta$  à partir de la distribution granulométrique des pores suivant la formule

$$\beta = \int_0^{\infty} C_{\text{ext}}(r)N(r)dr \quad (\text{cf. Chapitre II, §II.4.1.3.c}).$$

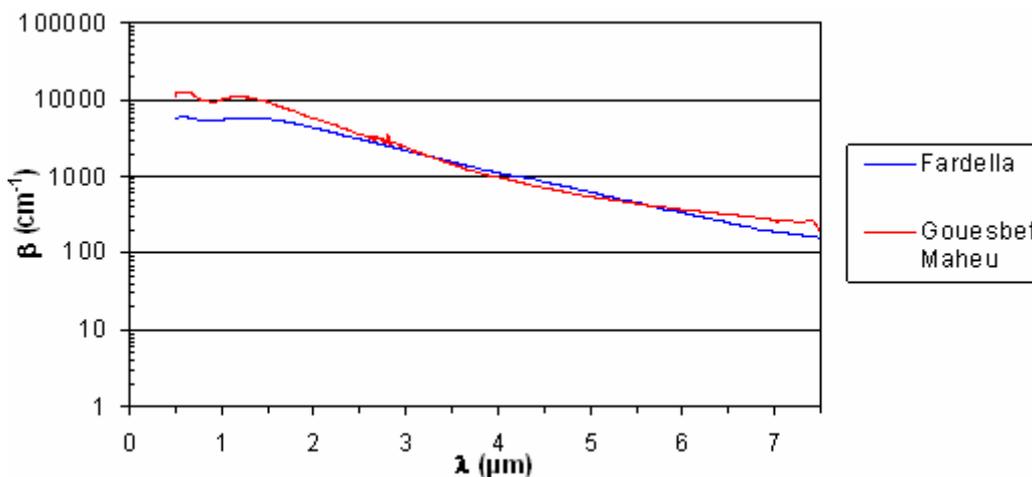
Ceci est impossible puisque que dans le cadre de l'approche de FARDELLA, la section efficace d'extinction n'est pas définie, cette notion étant, comme nous l'avons vu, très discutable quand la matrice hôte devient absorbante. Pour essayer de prendre en compte le caractère polydisperse de la population des pores, son diamètre effectif  $d_{\text{eff}}$ , notion introduite par SIMMONS [1976] et VAN DE HULST

[1981], a été calculé suivant la formule (II-72) (Chapitre II, §II.4.1.3.c). Toutefois, la valeur obtenue étant très proche du diamètre moyen des pores pour le dépôt 1 ( $d_{\text{pore}} = 0,25 \mu\text{m}$  et  $d_{\text{eff}} = 0,29 \mu\text{m}$ ), le calcul ne conduit pas à des différences significatives au niveau du spectre d'extinction.

Remarquons enfin que l'augmentation de l'extinction liée à l'absorption de la matrice (Figure V-31) est plus marquée et intervient dès  $\lambda = 6 \mu\text{m}$  pour les résultats de modélisation (approche de FARDELLA) alors que pour les résultats expérimentaux (méthode de GOUESBET-MAHEU), elle reste modérée et ne se produit qu'à partir de  $\lambda = 7,2 \mu\text{m}$ . Cette différence peut s'expliquer dans le cas de l'approche de FARDELLA par la contribution prépondérante de l'absorption dans l'augmentation de  $\beta$ , le coefficient de diffusion diminuant de manière plus importante (variation en  $x^4$ ) qu'expérimentalement.

**b) Cas des dépôts poreux avec une structure lamellaire marquée : dépôts 4-6**

La modélisation des dépôts possédant une structure lamellaire marquée par une dispersion de pores sphériques dans une matrice homogène n'est pas a priori immédiate car le modèle est très éloigné de la description microstructurale. Pour autant, l'approche de FARDELLA permet de restituer assez correctement l'évolution spectrale du coefficient d'extinction  $\beta$ , comme par exemple pour le dépôt 4 sur la Figure V-32.



**Figure V-32 : Evolution spectrale du coefficient d'extinction  $\beta$  obtenu par l'approche de FARDELLA [1996] par rapport aux valeurs expérimentales calculées à l'aide du modèle à 4 flux. Cas d'un dépôt avec une structure lamellaire marquée (Dépôt 4 :  $d_{\text{pore}} = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 18,3\%$ ).**

D'après la Figure V-32, l'adéquation entre la modélisation et la courbe expérimentale est particulièrement bonne au-delà de  $3 \mu\text{m}$  alors qu'en deçà, l'approche de FARDELLA donne des

valeurs de  $\beta$  plus faibles. Des résultats similaires ont été obtenus pour le dépôt 3 avec une structure pourtant plus chaotique mais comportant des pores de forme irrégulière et de diamètre moyen supérieur au micron ( $d = 1,6 \mu\text{m}$ ). En mettant en parallèle ces résultats de modélisation avec ceux obtenus pour des dépôts plus denses avec des pores submicroniques (Figure V-30), les pores de diamètre micronique semblent être à l'origine d'une diminution plus lente de la diffusion (donc de l'extinction) au-delà de  $3 \mu\text{m}$ . Ces travaux de modélisation confirment en ce sens les interprétations proposées dans le paragraphe V.4.3.2 pour expliquer les variations expérimentales du coefficient de diffusion en terme d'évolution du paramètre de taille vers un régime de RAYLEIGH.

Pour des longueurs d'onde inférieures à  $3 \mu\text{m}$ , ils semblent en revanche que le fort niveau de diffusion relevé expérimentalement ne soit pas uniquement lié aux pores microniques et à leur fraction volumique. En effet, les résultats de modélisation avec ces données d'entrée conduisent à une sous-estimation des valeurs du coefficient d'extinction. Pour expliquer ces écarts, il est possible d'envisager que les contributions diffuses des pores microniques et submicroniques se superposent dans cette gamme spectrale. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les pores submicroniques sont en effet à l'origine d'un fort pic de diffusion aux courtes longueurs d'onde. De tels pores étant par ailleurs présents dans les dépôts 3 et 4 d'après la distribution en taille mesurée par porosimétrie au mercure (Chapitre IV, Figure IV-11), leur contribution en diffusion pourrait expliquer les écarts relevés entre la modélisation et les valeurs expérimentales pour  $\lambda < 2,5 \mu\text{m}$  (Figure V-32).

L'ensemble de ces résultats doit cependant être nuancé car le modèle phénoménologique adopté pour calculer les propriétés optiques des dépôts 4 et 6 ne permet pas de prendre en compte la microstructure lamellaire des dépôts qui est particulièrement marquée dans ces échantillons. Une vision multicouche (empilement de lamelles d'air et de lamelles de zircone yttrée) apparaît de prime abord plus adaptée pour modéliser le comportement optique de ces dépôts.

### **V.5.2. Tentative de développement d'un modèle multicouche pour évaluer l'impact de la structure lamellaire sur les propriétés optiques des dépôts plasma**

La structure lamellaire, caractéristique majeure des dépôts plasma, peut être modélisée, en première approximation, par un empilement multicouche de lames d'air et de lamelles de zircone yttrée. Chacune de ces couches est organisée suivant un plan infini, continu et parallèle au substrat, ce qui revient à considérer les lamelles de zircone comme non disjointes latéralement et orientées suivant le plan du substrat. L'analyse d'image des micrographies des dépôts (Chapitre IV, Tableau IV-12) permet de vérifier que l'orientation des lamelles reste en moyenne proche de l'horizontale, avec une déviation inférieure à  $20^\circ$  pour environ les 2/3 d'entre elles. L'épaisseur moyenne des lamelles de zircone yttrée peut être estimée à partir du calcul du degré d'étalement des particules à l'impact (Chapitre IV, Tableau IV-9) et ou par observation micrographique lorsque la structure lamellaire est facilement discernable. Des pores intralamellaires de taille submicronique et de forme sphérique pouvant être présents dans les dépôts (Chapitre IV, Figure IV-13), il convient de tenir compte, en plus du caractère absorbant de chaque lamelle, de ses propriétés diffusantes en volume.

Le modèle à 4 flux de GOUESBET-MAHEU semble être, dans cette perspective, particulièrement adapté. Les travaux de ROZE et al [2001B] et TONON et al [2001] ont permis d'en étendre l'application à un matériau multicouche en exprimant la continuité des 4 flux internes entre chaque couche de matière. Cette approche, détaillée en Annexe A (§A.2), consiste à calculer la matrice de transfert d'un empilement pour exprimer les flux transmis et réfléchis en fonction du flux incident.

Les premiers essais réalisés ont permis de valider l'expression de la matrice de transfert, le modèle multicouche donnant des résultats identiques au modèle à 4 flux de GOUESBET-MAHEU dans le cas d'un matériau monocouche. En revanche, très rapidement, en augmentant le nombre de couches du matériau, nous nous sommes heurtés à des problèmes d'ordre numérique. La matrice de transfert d'une lamelle de zircone yttrée est en fait très mal conditionnée : au moins une de ses valeurs propres est en valeur absolue supérieure à 1, tandis qu'au moins une de ses autres valeurs propres est en valeur absolue inférieure à 1. Elever la matrice de transfert à une puissance importante (par exemple 100 en considérant des lamelles de  $5 \mu\text{m}$ , pour constituer un empilement d'épaisseur similaire aux échantillons étudiés) conduit par conséquent à amplifier certains termes (on dépasse alors les limites du calcul en

double précision) puis à l'opposé à en étouffer certains autres (ceux présentant une valeur initiale en valeur absolue inférieure à 1). Il devient alors impossible d'obtenir une estimation correcte des flux transmis et réfléchi. Cette approche ne permet donc pas pour l'instant de conclure quant à l'impact de la structure lamellaire sur les propriétés optiques. Pour pouvoir continuer dans cette voie, il faudra faire un effort mathématique pour rendre la matrice de transfert unitaire mieux conditionnée en définissant par exemple de nouvelles variables d'entrée et de sortie de la matrice.

## V.6. Conclusions du Chapitre V

Dans ce chapitre, les propriétés radiatives intrinsèques des dépôts plasma (coefficients de diffusion  $s$  et d'absorption  $k$ ) ont été caractérisées à partir des spectres expérimentaux de réflectance et de transmittance directionnelles-hémisphériques en inversant ces données à l'aide du modèle à 4 flux de GOUESBET-MAHEU. Pour obtenir une détermination précise de  $k$  et de  $s$ , un soin particulier a été apporté au choix des conditions aux limites (réflexions aux interfaces) et aux paramètres  $\varepsilon$  et  $\zeta$  de ce modèle pour qu'ils soient les mieux adaptés au regard des conditions expérimentales de mesure et des caractéristiques des échantillons. Ainsi, le caractère essentiellement diffusant des échantillons nous a conduit à choisir un coefficient de réflexion diffuse interne maximal ( $r_{di} = r_{di,max}$ ) tandis que le coefficient de réflexion spéculaire  $r_c$  pour le flux collimaté incident est estimé à l'aide de la formule de FRESNEL. Le paramètre  $\zeta$  qui décrit la symétrie de diffusion a été relié au facteur d'asymétrie  $g$  dont l'évaluation a été réalisée dans le cadre de la théorie de MIE à partir des propriétés optiques intrinsèques de la matrice, de la taille moyenne des pores et de leur fraction volumique. Le paramètre  $\varepsilon$  s'avère plus délicat à déterminer puisqu'il décrit l'augmentation du trajet optique avec la diffusion. Souvent choisi constant dans la littérature, nous avons préféré ici le relier aux mécanismes de diffusion à l'aide de la relation linéaire entre  $\varepsilon$  et  $\zeta$  qu'ont proposée tout récemment VARGAS et al [2006]. Enfin, une étape d'homogénéisation optique des dépôts a été réalisée pour intégrer l'apport de la porosité dans les propriétés optiques effectives  $n_{eff}$  et  $\kappa_{eff}$  du milieu homogène optiquement équivalent à l'échantillon.

De cette façon, le modèle à 4 flux donne accès par inversion des spectres expérimentaux à une caractérisation assez précise des propriétés radiatives  $s$  et  $k$  des dépôts plasma. Cet outil de caractérisation nous a permis par la suite d'atteindre une meilleure compréhension des

propriétés optiques des dépôts plasma en établissant des corrélations avec leurs caractéristiques microstructurales et leur état de sous-stoechiométrie en oxygène.

(1) Influence de la sous-stoechiométrie en oxygène

Avant recuit, les dépôts fortement sous-stoechiométriques ont de faibles niveaux de réflectance et sont optiquement épais sur la gamme spectrale 0,5-8,0  $\mu\text{m}$ . La réalisation de recuits à 500 °C pendant différents temps (de 5 min à 24 h) nous a permis de suivre l'évolution des propriétés optiques des dépôts lors du retour à la stoechiométrie en oxygène sans que ce traitement thermique ne s'accompagne de modifications microstructurales significatives. Une augmentation graduelle de la réflectance et de la transmittance a été observée dans la zone de semi-transparence de la zircone yttrée pour des temps de recuit inférieurs à 12 h alors qu'au-delà les propriétés optiques des échantillons n'évoluent plus. Donnant accès aux propriétés radiatives  $k$  et  $s$ , le modèle à 4 flux nous a permis de vérifier que le recuit s'accompagne d'une diminution du caractère absorbant de la matrice qui favorise la pénétration du rayonnement au sein des échantillons et par conséquent sa diffusion par les pores.

(2) Influence des caractéristiques microstructurales des dépôts

L'influence des caractéristiques microstructurales des dépôts a été déterminée sur des échantillons recuits à 500 °C pendant 24 h (pour réduire l'écart à la sous-stoechiométrie) en comparant leur réponse optique en transmission et en réflexion à celle du monocristal de zircone yttrée. Cette comparaison nous a permis d'identifier deux mécanismes de diffusion :

- dans la zone de semi-transparence de la zircone yttrée à 8% massique en yttrine (0,5-8,0  $\mu\text{m}$ ), la diffusion est dite volumique car les pores jouent le rôle de centres de diffusion de la lumière. La contribution diffuse dépend des caractéristiques des pores et conduit par rapport au monocristal à une augmentation de la réflectance et une diminution de la transmittance qui est d'autant plus rapide que le taux de porosité est plus élevé. A partir de 6  $\mu\text{m}$ , la diffusion au sein des échantillons diminue, l'indice d'extinction de la matrice augmentant.
- dans la zone « phonon » de la zircone yttrée étudiée ( $\lambda > 12,7 \mu\text{m}$ ), le rayonnement ne peut pénétrer au-delà des premières couches de la surface des échantillons. Par conséquent, la diffusion est de nature surfacique et dépend de la rugosité des échantillons.

Une rugosité élevée s'accompagne d'une absorption supplémentaire du rayonnement et donc d'une diminution de la réponse optique en réflexion par rapport au même échantillon poli.

Pour étudier l'influence des caractéristiques des pores sur la diffusion volumique du rayonnement, nous avons essayé de reproduire, à partir d'un modèle phénoménologique simple (population monodisperse de pores sphériques dans une matrice homogène et absorbante), les courbes expérimentales d'extinction ( $\beta = k+s$ ) déterminées par inversion des spectres  $R_h$  et  $T_h$  à l'aide du modèle à 4 flux. A ce stade, nous nous sommes heurtés à des difficultés d'ordre théorique dans la généralisation de la théorie de MIE au cas d'une matrice hôte absorbante. Sur ce point, aucune solution ne semble complètement avoir été arrêtée à ce jour. Différents approches (trois en champ proche et une en champ lointain) ont par conséquent été testées avec, à la clé, des résultats incohérents pour plusieurs d'entre elles. Ainsi, avec l'approche de BOHREN et GILRA [1979], une chute brutale de l'extinction est observée quand le caractère absorbant de la matrice devient marqué alors que dans notre cas l'extinction au sein de l'échantillon augmente. Pour les approches de SUDIARTA et CHYLEK [2001] et de FU et SUN [2001], la définition de sections efficaces pour calculer les coefficients de diffusion  $s$ , d'absorption  $k$ , et d'extinction  $\beta$  apparaît très discutable : lorsque le caractère absorbant de la matrice est augmenté de plusieurs ordres de grandeur (à l'aide d'un coefficient multiplicatif sur  $\kappa$ ), le coefficient de diffusion  $s$  augmente de manière paradoxale tandis qu'aucune variation significative du coefficient d'absorption  $k$  n'est relevée. Seule l'approche de FARDELLA [1996] donne au final des résultats cohérents, le coefficient d'extinction étant défini à partir de rapports de flux d'énergie sans introduire la notion de section efficace. Cette approche a été retenue pour notre étude afin de prendre en compte le caractère absorbant de la matrice qui devient non négligeable au-delà de  $6 \mu\text{m}$ .

Compte tenu des difficultés d'ordre théorique et de la complexité microstructurale des dépôts étudiés, nous avons obtenu au final un assez bon accord entre les résultats de modélisation et les courbes expérimentales d'extinction. Pour les dépôts avec une structure dense et des pores submicroniques, les ordres de grandeur de  $\beta$  et son évolution spectrale sont en effet correctement restitués de  $\lambda = 0,5$  à  $2 \mu\text{m}$ . Pour les dépôts avec une structure lamellaire marquée (avec des fissures interlamellaires bien visibles après attaque) et des pores de taille micronique, les courbes expérimentales sont, de manière assez étonnante, convenablement

modélisées au-delà de  $\lambda = 3 \mu\text{m}$  alors que le modèle est assez éloignée de la microstructure réel des dépôts.

Ces résultats de modélisation permettent d'identifier l'impact de la taille moyenne des pores (déterminée par porosimétrie au mercure avec l'approximation de l'orthocylindre) sur l'évolution spectrale du coefficient de diffusion de la lumière dans la zone de quasi-transparence de la matrice. Ainsi pour les dépôts denses, de  $\lambda = 0,25$  à  $2 \mu\text{m}$ , le pic expérimental de diffusion semble être lié à la présence de pores submicroniques. Ces derniers conduisent lorsque le régime de RAYLEIGH est atteint ( $|x|$  petit devant 1) soit à partir de  $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$  pour des pores de  $0,25 \mu\text{m}$  de diamètre, à une diminution rapide de la diffusion et donc de l'extinction. La présence de pores microniques permet à l'inverse de maintenir la diffusion à un niveau élevé au-delà de  $\lambda = 3 \mu\text{m}$ , la limite de RAYLEIGH n'étant atteinte pour cette gamme de taille de pores que pour  $\lambda > 6-7 \mu\text{m}$ .

En normalisant les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion par la section géométrique des pores et leur nombre par unité de volume, les courbes de diffusion se superposent de manière assez satisfaisante. Ce résultat permet de souligner que la diffusion au sein des dépôts plasma dépend non seulement de la taille moyenne des pores et de son adéquation avec la longueur d'onde, mais également du nombre de pores par unité de volume.

Le modèle phénoménologique développé ne permet toutefois pas d'obtenir une modélisation satisfaisante de l'extinction sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée où la diffusion volumique est significative, soit de  $\lambda = 0,5$  à  $8 \mu\text{m}$ . Ceci illustre les limites inhérentes à l'application d'un modèle simple pour décrire la nature complexe des échantillons étudiés. Le caractère dépendant de la diffusion n'est, par exemple, pas pris en compte alors que la diffusion est essentiellement de ce type dans les dépôts plasma d'après la cartographie de TIEN ET DROLEN [1987]. De plus, de nombreuses caractéristiques microstructurales des dépôts plasma sont occultées : la distribution en taille des pores, leur forme, leur distribution spatiale. Dans cette perspective, pour tenir compte de la structure lamellaire des dépôts plasma, nous avons tenté de développer un modèle basé sur l'extension de l'approche à 4 flux de GOUESBET-MAHEU à un matériau multicouche. Des problèmes d'ordre numérique, qu'il conviendrait de résoudre, nous empêchent en l'état actuel d'en évaluer la pertinence.



## **CONCLUSION GENERALE**



Nous avons présenté dans ce mémoire une étude sur des dépôts plasma de zircone yttrée, de leur élaboration à la compréhension de leurs propriétés optiques. Pour réaliser des dépôts plasma avec des propriétés optiques contrôlées, il convient d'établir des corrélations entre, d'une part, les paramètres opératoires de projection et la microstructure des dépôts obtenus, et d'autre part, les caractéristiques microstructurales les plus pertinentes et les propriétés optiques en réflectance et en transmittance directionnelles-hémisphériques des dépôts.

Le premier volet de ce travail a porté sur le choix des conditions de projection à même de conduire à l'obtention de dépôts présentant des différences microstructurales significatives. Dans le chapitre I, un examen bibliographique sur l'élaboration des dépôts plasma nous a permis d'identifier les caractéristiques des particules avant impact (état de fusion et vitesse) comme des paramètres incontournables pour établir des corrélations entre les paramètres opératoires et le mode de construction du dépôt dont dépend sa microstructure finale.

Dans cette optique, deux outils de diagnostic des particules en vol ont été utilisés afin de suivre les variations des caractéristiques de la phase particulaire avec les conditions de tir. Le premier, connu sous sa dénomination commerciale DPV2000, est un système de mesure de la vitesse et de la température basé sur le rayonnement thermique émis par les particules en vol. Toutefois, ce système ne permet pas d'estimer l'état de fusion des particules à l'impact. En effet, d'après les travaux de DOMBROVSKY [2002], les particules de zircone yttrée ne sont pas homogènes en température et il n'est pas exclu qu'elles soient également semi-transparentes aux longueurs d'onde utilisées par le DPV2000 ( $\lambda_1 = 787 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 995 \text{ nm}$ ). Les valeurs de température mesurées n'ont donc été utilisées qu'à titre comparatif entre les différentes conditions de tir. Par conséquent, une seconde méthode de diagnostic purement qualitative a été mise au point : il s'agit d'un dispositif de collecte et de trempe des particules avant l'impact. L'estimation de l'état de fusion a été réalisée par analyse d'image, sur des coupes micrographiques de particules collectées, en examinant leur degré de sphéricité et, le cas échéant, la taille et la fraction volumique de la porosité interne.

Avec un diagnostic précis des particules en vol, il devient alors possible d'ajuster les paramètres opératoires afin d'obtenir des différences au niveau de l'état thermocinétique de ces particules à l'impact et donc des microstructures différentes. L'étude bibliographique du chapitre I nous a conduit à privilégier l'utilisation de mélanges ternaires Ar-He-H<sub>2</sub>. Un mélange binaire Ar-H<sub>2</sub> (45-15 NI/min) nous a toutefois servi de référence pour obtenir des dépôts denses. Deux types de mélange ternaire ont été utilisés : le premier est riche en argon

(40-65% vol.) avec des débits massiques élevés (de 1,2 à 2 g/s) de manière à accélérer les particules alors que le second présente de faibles débits massiques ( $< 0,5$  g/s) et un pourcentage élevé en hélium (60-75% vol.) afin d'obtenir des jets quasi-laminaires et lents. L'intensité du courant d'arc et le diamètre de tuyère ont été ajustés de manière à assurer, à la torche plasma, une stabilité en fonctionnement et modifier si besoin le temps de séjour des particules dans le jet. Au final, nous avons sélectionné six conditions de tir qui garantissent des états thermocinétiques différents pour les particules à l'impact et conduisent donc à la formation de dépôts avec des microstructures différentes.

Le second volet de ce travail a consisté à obtenir une description microstructurale assez détaillée des six dépôts plasma réalisés. Différents outils de caractérisation ont été utilisés : microscopie optique, microscopie électronique à balayage, porosimétrie par intrusion de mercure, porosimétrie par poussée hydrostatique.

Les observations microscopiques (au MEB et en optique) nous ont permis de visualiser les différences microstructurales des six dépôts retenus. Il s'est toutefois avéré difficile d'obtenir, par analyse d'image, une description quantitative des caractéristiques microstructurales des dépôts plasma, la microstructure lamellaire des dépôts les plus denses étant difficilement discernable même après des attaques chimiques pour en révéler la présence. Les résultats obtenus portent essentiellement sur la taille, la fraction surfacique, la morphologie des pores et l'orientation des lamelles via celle des fissures interlamellaires révélées après attaque chimique. Ces résultats ne sont toutefois valables qu'à une échelle d'observation donnée : des pores de taille inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$  échappent ainsi à l'analyse sur des micrographies optiques. La réalisation d'observations au MET sur des lames minces d'un dépôt dense (11% de porosité) et d'un dépôt poreux (23% de porosité) nous a permis de visualiser plus en détail leur structure lamellaire. Des lamelles avec une épaisseur comprise entre  $0,5$  et  $1,5 \mu\text{m}$  sont observées dans le premier cas avec, en leur sein, une structure essentiellement de type colonnaire. Dans le second cas, les lamelles sont moins nombreuses, plus épaisses (jusqu'à  $2 \mu\text{m}$ ) avec des zones de décohésion plus marquées. Au voisinage de ces zones, la présence de grains plus isotropes est observée à l'intérieur des lamelles. Enfin, des particules sphériques de taille proche du micron sont relevées en assez grande quantité entre les lamelles.

La porosimétrie par intrusion de mercure et les mesures de poussée hydrostatique permettent de compléter ces analyses en déterminant le taux de porosité ouverte et également, avec la première technique, la distribution en taille des pores de  $10 \text{ nm}$  à  $10 \mu\text{m}$ . Soulignons que les

tailles estimées le sont avec l'hypothèse de pores de géométrie orthocylindrique qui s'avère assez éloignée des morphologies caractéristiques relevées sur les micrographies. Toutefois, d'une manière générale, la taille moyenne des pores augmente avec le taux de porosité.

Cet examen de la microstructure des dépôts nous a permis de vérifier que les six dépôts sélectionnés présentaient des microstructures différentes en terme de structure lamellaire (plus ou moins marquée suivant les conditions de tir), de taux de porosité (entre 11 et 23%), de taille moyenne (de 0,16 à 1,6  $\mu\text{m}$ ) et de forme de pores (sphérique, allongée ou autre). Compte tenu de cette diversité, il est très rapidement apparu essentiel de réaliser une classification microstructurale des échantillons afin d'identifier par la suite les éléments microstructuraux qui influent le plus sur leurs propriétés optiques. Les dépôts ont été classés en trois catégories : (i) les dépôts denses avec une structure lamellaire compacte dans laquelle sont dispersés majoritairement des pores sphériques de taille submicronique, (ii) les dépôts poreux avec une structure lamellaire régulière et marquée, (iii) les dépôts poreux avec une structure lamellaire plus chaotique comportant des pores microniques.

Les six dépôts étudiés présentent également des différences au niveau de leur sous-stoechiométrie en oxygène. En effet, le traitement des particules en vol s'accompagne de modifications physico-chimiques de ces dernières avec un départ d'oxygène dans le cœur du jet de plasma et une réoxydation avant impact qui dépend du pourcentage d'oxygène contenu dans l'atmosphère environnante. Ce pourcentage varie avec le débit d'argon liquide utilisé pour maintenir les dépôts à une température constante (200 °C pour notre étude). Pour des conditions énergétiques données, un débit élevé d'argon liquide est nécessaire ce qui engendre un appauvrissement en oxygène de l'atmosphère et empêche la réoxydation des particules en vol suite à l'engouffrement de l'air environnant dans le jet. Les dépôts élaborés sont alors sous-stoechiométriques en oxygène avec une teinte sombre caractéristique. A l'inverse, pour des conditions faiblement énergétiques, les dépôts sont de teinte claire. Il existe donc une interdépendance entre la sous-stoechiométrie en oxygène des dépôts et leur microstructure.

Une procédure de recuit a été mise au point pour essayer de découpler ces deux phénomènes afin de déterminer par la suite leurs influences respectives sur les propriétés optiques. Nous avons opté pour une température de recuit de 500 °C pour laquelle une réoxydation marquée des dépôts est observée après 1 h de maintien à cette température sans que ce traitement ne s'accompagne de modifications microstructurales ou cristallographiques significatives, bien que ce dernier point n'ait pas complètement été approfondi.

Une étude plus précise des mécanismes de réoxydation des dépôts plasma reste à réaliser. Il apparaît notamment intéressant d'examiner l'influence des caractéristiques microstructurales sur le transport par voie gazeuse de l'oxygène au sein du dépôt puis de déterminer le coefficient de diffusion au cœur de la matière. Des mesures des propriétés électriques des dépôts et de leur perméabilité pourraient s'avérer en ce sens intéressantes. Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues devront être comparées à celles relevées dans la littérature pour des matériaux denses afin de conclure sur les régimes de diffusion au sein des dépôts.

Le troisième et dernier volet de ce travail a porté sur l'étude des propriétés optiques et radiatives des dépôts plasma de zircone yttrée de 0,25 à 20  $\mu\text{m}$  en relation avec leurs microstructures et sous-stoechiométries en oxygène respectives.

Dans le chapitre II, nous avons, à travers une étude bibliographique, identifié les étapes essentielles à la compréhension des propriétés optiques des matériaux poreux. De tels échantillons peuvent être décrits dans une première approche comme des milieux comprenant une matrice homogène de zircone yttrée et une dispersion de pores. La porosité joue un rôle central dans les mécanismes de diffusion de la lumière (diffraction, réflexion, réfraction) qui dépendent des caractéristiques morphologiques des pores mais également des indices optiques ( $n$  et  $\kappa$ ) de la matrice.

Les propriétés intrinsèques de la zircone yttrée restant encore mal répertoriées dans la littérature, une étude préalable a été réalisée sur un monocristal de zircone yttrée de composition proche des dépôts (8% massique en yttrine) pour déterminer les valeurs des indices  $n$  et  $\kappa$  et la réponse optique d'un échantillon dense sur la gamme spectrale étudiée. Pour un échantillon poreux et rugueux de zircone yttrée avec des indices optiques similaires, ces résultats nous permettent de prédire les régions spectrales où les phénomènes de diffusion seront prépondérants. De  $\lambda = 0,5$  à 8  $\mu\text{m}$ , la matrice étant quasi-transparente, la diffusion se produit en volume alors que dans la zone « phonon » ( $\lambda > 12,7$   $\mu\text{m}$ ), le caractère fortement absorbant de la matrice n'autorise qu'une diffusion surfacique du rayonnement.

L'élaboration des dépôts par plasma s'accompagnant d'une modification physico-chimique du matériau (thermo-réduction, réoxydation), les propriétés optiques intrinsèques des échantillons sont différentes de celles du monocristal. Ainsi, la sous-stoechiométrie en oxygène des dépôts conduit à une augmentation du caractère absorbant de la matrice sur la gamme spectrale 0,5-8  $\mu\text{m}$  ce qui limite la diffusion volumique du rayonnement par les pores. Le recuit à 500 °C sous air permet de réduire cette absorption et de se rapprocher, après un

temps de recuit de 12 h, des propriétés optiques intrinsèques du monocristal. L'influence des caractéristiques microstructurales peut alors être examinée dans la zone de semi-transparence de la zircone yttrée (de  $\lambda = 0,5$  à  $8 \mu\text{m}$ ). Sur cette gamme spectrale, la diffusion volumique du rayonnement par les pores conduit à une augmentation de la réflectance et à une diminution de la transmittance pour  $\lambda$  compris entre  $0,5$  et  $8 \mu\text{m}$  par rapport à un échantillon de zircone yttrée homogène et dense. Des mesures sur des échantillons avant et après polissage ont permis de vérifier que les effets de la rugosité ne sont sensibles qu'au-delà de  $\lambda = 12,7 \mu\text{m}$ , la diffusion surfacique entraînant une diminution de la réflectance par piégeage du rayonnement en surface. Il serait intéressant d'évaluer plus précisément les effets de la rugosité. Un tel examen passe par l'utilisation d'un outil de caractérisation (tel que la microscopie confocale, la microscopie interférométrique ou encore la rugosimétrie mécanique ou laser) afin d'obtenir une description statistique représentative de l'état de surface des échantillons. Une modélisation des effets de surface pourrait par la suite être envisagée en utilisant le code RAYFAL3D [MAINGUY, 2003] qui permet de résoudre les équations de MAXWELL et les conditions de continuité du champ électromagnétique au niveau d'une surface rugueuse.

Sur la gamme spectrale  $0,5$ - $8,0 \mu\text{m}$ , face à la complexité microstructurale des dépôts, nous avons pris le parti de développer des modèles phénoménologiques simples afin d'étudier les influences respectives de la sous-stoechiométrie en oxygène et des caractéristiques microstructurales retenues sur les propriétés optiques des dépôts.

Ces propriétés sont contrôlées par deux phénomènes antagonistes : la diffusion du rayonnement par les pores et son absorption par la matrice de zircone yttrée. Dans une première approche, pour essayer de différencier ces deux phénomènes et les quantifier, un modèle à 4 flux de GOUESBET-MAHEU [1984, 1986] a été utilisé pour déterminer, à partir des spectres expérimentaux de réflectance et de transmittance directionnelles-hémisphériques, les coefficients macroscopiques d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$ . Un soin particulier a été apporté au choix des conditions aux limites (réflectivités interfaciales) et des paramètres intrinsèques du modèle ( $\varepsilon$  et  $\zeta$ ) afin de déterminer précisément ces coefficients. Cette approche nous a permis de suivre l'évolution du coefficient d'absorption  $k$  en fonction du temps de recuit et de confirmer la relation étroite qui existe entre la valeur de ce coefficient et l'état de sous-stoechiométrie en oxygène des dépôts plasma. Des études complémentaires sont à réaliser pour essayer de relier les courbes de cinétique obtenues à l'évolution de la concentration en lacunes d'oxygène au sein des dépôts. Après recuit, l'approche à 4 flux nous permet par

ailleurs de confirmer le caractère essentiellement diffusant des échantillons. L'évolution spectrale du coefficient de diffusion a été examinée en terme d'adéquation entre la taille des pores et la longueur d'onde (paramètre de taille). Une opération de normalisation du coefficient expérimental de diffusion  $s$  a permis par ailleurs de vérifier que les valeurs de  $s$  dépendent également du nombre de pores par unité de volume.

Le modèle à 4 flux reposant sur une description de l'échantillon étudié sous la forme d'un milieu homogène absorbant et diffusant, cette approche a été qualifiée de macroscopique. Elle a été complétée par une seconde approche de type microscopique qui redonne aux pores un rôle central dans la compréhension des mécanismes de diffusion. Un modèle phénoménologique simple a été développé en considérant une population monodisperse avec des pores sphériques dans une matrice solide homogène de zircone yttrée. Une telle approche repose sur l'application de la théorie de MIE avec une difficulté supplémentaire : la prise en compte du caractère plus absorbant de la matrice par rapport aux inclusions. Différentes formulations théoriques existent dans ce domaine mais font encore à l'heure actuelle l'objet de débats. Après examen, certaines d'entre elles apparaissent incohérentes et seule l'approche de FARDELLA [1996] a été retenue car elle permet de calculer le coefficient d'extinction ( $\beta = k+s$ ) sans introduire la notion de section efficace. En appliquant cette approche aux dépôts plasma puis en confrontant les résultats obtenus aux valeurs expérimentales de  $\beta$  obtenues à l'aide de l'approche à 4 flux, nous avons pu identifier l'influence de la taille des pores. La présence de pores submicroniques s'accompagne d'une diffusion élevée aux courtes longueurs d'onde mais dont l'intensité diminue rapidement lorsque le régime de RAYLEIGH est atteint : dès  $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$  pour des pores de  $0,25 \mu\text{m}$  de diamètre. Les pores microniques permettent d'obtenir une diminution plus lente de la diffusion sur une gamme spectrale plus large ( $0,5\text{-}5 \mu\text{m}$ ). Toutefois, du fait de sa simplicité, le modèle développé ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'extinction du rayonnement sur toute la gamme spectrale étudiée ( $0,5\text{-}8 \mu\text{m}$ ). Différents aspects ont notamment été ignorés : le caractère dépendant de la diffusion, l'influence de la forme des pores, de leur distribution en taille et de leur distribution spatiale dans l'échantillon. La prise en compte de ces points passe par le développement de formulations plus complexes qui dépasse le cadre de cette étude. Le code MISTRAL développé par le CEA/CESTA prend en compte les effets de dépendance et son application a été étendue à des inclusions de forme quelconque. Son utilisation pourrait s'avérer à ce titre des plus intéressantes à condition d'examiner au préalable les hypothèses et

les approches théoriques utilisées par ce code de calcul pour avoir un regard critique sur les résultats obtenus lors des premiers essais.

Dans cet esprit, pour tenir compte de la structure lamellaire des dépôts plasma, nous avons préféré adopter un modèle phénoménologique simple basé sur une extension du modèle à 4 flux à un empilement multicouche de lames d'air et de lamelles de zirconium yttrium. Son utilisation future passe par la résolution préalable des problèmes d'ordre numérique rencontrés lors des premiers essais.

Par ailleurs, comme nous travaillons sur une large gamme de paramètre de taille ( $|x|$  varie de 0,1 à 10), il pourrait être intéressant d'évaluer la pertinence d'une approche de type MONTE CARLO aux paramètres de taille les plus élevés ( $1 < |x| < 10$ ). A ce titre, les résultats obtenus pourraient être comparés à ceux établis avec l'approche de FARDELLA de manière à conclure sur les limites d'applicabilité de l'approche de MONTE CARLO ( $|x| > 1$  ou  $|x| \gg 1$ ).

Tout au long de cette étude, nous nous sommes efforcés de développer des méthodes et des outils simples pour examiner un problème complexe : les propriétés optiques des dépôts plasma. Une telle démarche a été adoptée dès l'élaboration des dépôts en sélectionnant des conditions de tir après examen de l'état thermocinétique des particules en vol. De même, les caractérisations microstructurales ont été réalisées de manière à dresser une classification microstructurale représentative des dépôts. Enfin, le développement de deux approches, l'une macroscopique, l'autre microscopique, nous a permis d'établir les effets de la sous-stoechiométrie en oxygène des dépôts et d'identifier quelques influences microstructurales. Des modèles plus complexes sont nécessaires pour parvenir à un examen plus approfondi des propriétés optiques des dépôts plasma, ce travail n'étant qu'une première contribution à leur étude.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



**Ahmed I. et Bergman T. L. (1999)**

"*Three-Dimensional Simulation of Thermal Plasma Spraying of Partially Ceramic Agglomerates*", Journal of Thermal Spray Technology, 9, (2), pp.215-224.

**Aleksandrov V. I., Vasilev A. B., Kalgin Y. A., Kislovskii L. D. et Tatarintsev V. M. (1976)**

"*Optical Properties of Zirconium Dioxide in the Infrared Region*", Optik Spektroskopie, 40, pp.1087-1089.

**Aleksandrov V. I., Batygov S. K., Vishnyakova M. A. et Voron'ko Y. K. (1984)**

"*Influence of Composition and Heat Treatment on Charge States of Intrinsic and Impurity Defects in  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Solid Solutions*", Soviet Physics Solid State, 26, (5), pp.799-803.

**Allen A. J., Ilavsky J., Long G. G., Wallace J. S., Berndt C. C. et Herman H. (2001)**

"*Microstructural Characterization of Yttria Stabilized Zirconia Plasma-Sprayed Deposits using Multiple Small-Angle Neutron Scattering*", Acta Materialia, 49, pp.1661-1675.

**Andersson S. K. et Ribbing C. G. (1994)**

"*Light Extinction by Bulk Voids and Surface Irregularities in Ceramic Materials*", Physical Review B, 49, (16), pp.336-343.

**Antou G., Montavon G., Hlawska F., Cornet A. et Coddet C. (2006)**

"*Exploring Thermal Spray Grey Alumina Coating Pore Network Architecture by Combining Stereological Protocols and Impedance Electrochemical Spectroscopy*", Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, Seattle (USA), B.R. Marple, M.M. Hyland et al (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, 7 p.

**Arancibia-Bulnes C. A. et Ruiz-Suarez J. C. (1999)**

"*Average Path-Length Parameter of Diffuse Light in Scattering Media*", Applied Optics, 38, (9), pp.1877-1883.

**Arfelli M., Ingo G. M. et Mattogno G. (1990)**

"*XPS Investigation on Impurity Phase Segregation in 25,5 wt.%  $CeO_2$  - 2,5  $Y_2O_3$  - 72  $ZrO_2$  Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*", Surface Interface Analysis, 16, pp.452-456.

**Asano S. et Yamamoto G. (1975)**

"*Light Scattering by a Spheroidal Particles*", Applied Optics, 14, (1), pp.29-49.

**Asano S. et Sato M. (1980)**

"*Light Scattering by Randomly Oriented Spheroidal Particles*", Applied Optics, 19, pp.962-974.

**Baillis D. et Sacadura J.-F. (2000)**

"*Thermal Radiation Properties of Dispersed Media: Theoretical Prediction and Experimental Characterization*", Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 67, pp.327-363.

**Baillis D., Pilon L., Randrianalisoa H., Gomez R. et Viskanta R. (2004)**

"*Measurements of Radiation Characteristics of Fused Quartz Containing Bubbles*", Journal of the Optical Society of America, 21, (1), pp.149-159.

**Baradel N. (1999)**

"*Etude de la Génération des Contraintes au sein de Revêtements de Zircone Yttrée réalisés par Projection Plasma sur Substrats Métalliques*", Thèse de doctorat de l'ENSMP, Paris, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP), 211 p.

**Beck A. (1997)**

"*Etude et Développement d'un Pyrroreflectomètre Bicolore à Fibres Optiques Appliqué au Diagnostic Thermophysique des Surfaces*", Thèse de Doctorat d'Université, Brest, Université de Bretagne Occidentale.

**Bernard D. et Fauchais P. (1990)**

"*Influence of the Torch-Substrate Relative Movements and Cooling of the Coatings during Spraying on the Mechanical Properties of TBCs*", Thermal Spray Research and Applications, F. Bernecki (Ed.), ASM International (Pub.), pp.551-560.

**Bertagnolli M., Marchese M. et Jacucci G. (1995)**

"*Modelling of Particles Impacting on a Rigid Substrate Under Plasma Spraying Conditions*", Journal of Thermal Spray Technology, 4, (1), pp.41-49.

**Bianchi L. (1995)**

"*Projection par Plasma d'Arc et Plasma Inductif de Dépôts de Céramiques : Mécanisme de Formation de la Première Couche et Relations avec les Propriétés Mécaniques des Dépôts*", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 202 p.

**Bianchi L., Denoirjean A., Blein F. et Fauchais P. (1997A)**

"*Microstructural Investigation of Plasma-Sprayed Ceramic Splats*", Thin Solid Films, 299, pp.125-135.

**Bianchi L., Leger A. C., Vardelle M., Vardelle A. et Fauchais P. (1997B)**

"*Splat Formation and Cooling of Plasma-Sprayed Zirconia*", Thin Solid Films, 305, pp.35-47.

**Billard D. (1982)**

"*Etude des Mécanismes d'Absorption Infrarouge dans les Cristaux. Rôle de la Température dans l'Analyse. Application au corindon et à la magnésie*", Thèse de Doctorat d'Université, Orléans, Université d'Orléans, 236 p.

**Bisson J. F., Moreau C., Dorfman M., Dambra C. et Mallon J. (2005)**

"*Influence of Hydrogen on the Microstructure of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings*", Journal of Thermal Spray Technology, 14, (1), pp.85-90.

**Bohren C. F. et Gilra D. P. (1979)**

"*Extinction by a Spherical Particle in an Absorbing Media*", Journal of Colloid and Interface Science, 72, (2), pp.215-221.

**Bohren C. F. et Huffman D. R. (1983)**

"*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*", Wiley Interscience, New York, 530 p.

**Bolot R., Li J., Bonnet R., Mateus C., Coddet C. (2003)**

"*Modeling of the Substrate Temperature Evolution during the APS Thermal Spray Process*", Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference, Orlando (USA), C. Moreau et B. Marple (Ed.), ASM International (Pub.), pp.949-954.

**Boulos M. I., Fauchais P. et Pfender E. (1994)**

"*Thermal Plasma : Fundamental and Applications*", Vol. 1, Plenum Press, New York, 452 p.

**Brandt R. (1981)**

"*Thermal Diffusivity Measurements on Plasma-Sprayed CaO-Stabilized ZrO<sub>2</sub>*", High Temperatures - High Pressures, 13, pp.79-88.

**Branland N. (2002)**

"*Projection par Plasma d'Arc de Dépôts de Dioxyde de Titane : Contribution à l'Etude de leurs Microstructures et Propriétés Electriques*", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges (France) et Université de Sherbrooke (Canada), 201 p.

**Brinkworth B. J. (1971)**

"*On the Theory of Reflection by Scattering and Absorbing Media*", Journal of Physics D : Applied Physics, 4, pp.1105-1106.

**Budworth D. W. (1970)**

"*Transparency of Polycrystalline Ceramics*", Special Ceramics, 5, pp.185-192.

**Cabannes F. (1966)**

"*Réflexion Diffuse et Facteur d'Emission de Quelques Oxydes Blancs Frittés*", Revue Hautes Températures et Réfractaires, 3, pp.101-107.

**Cabannes F. et Billard D. (1987)**

"*Measurement of Infrared Absorption of Some Oxides in Connection with the Radiative Transfer in Porous and Fibrous Materials*", International Journal of Thermophysics, 8, (1), pp.97-118.

**Camagni P., Galinetto P. et Samoggia G. (1992)**

"*Optical Properties of Cubic Stabilized Zirconia*", Solid State Communications, 83, (11), pp.943-947.

**Cedelle J., Vardelle M., Pateyron B. et Fauchais P. (2004)**

"*Experimental Investigation of the Splashing Processes at Impact in Plasma Sprayed Coating Formation*", Proceedings of the 2004 International Thermal Spray Conference, 10-12 Mai, Osaka (Japon), ASM International (Pub.), CD-Rom, 6 p.

**Cedelle J., Vardelle M. et Fauchais P. (2006)**

"*Influence of Stainless Steel Substrate Preheating on Surface Topography and on Millimeter- and Micrometer-Sized Splat Formation*", Surface and Coatings Technology, 201, pp.1373-1382.

**Cetegen B. M. et Yu W. (1999)**

"*In-Situ Particle Temperature, Velocity, and Size Measurements in DC Arc Plasma Thermal Sprays*", Journal of Thermal Spray Technology, 8, pp.57-67.

**Chen H., Zeng Y. et Ding C. (2003)**

"*Microstructural Characterization of Plasma-Sprayed Nanostructured Zirconia Powders and Coatings*", Journal of the European Ceramic Society, 23, pp.491-497.

**Chen W. W. et Dunn B. (1993)**

"*Characterization of Pore Size Distribution by Infrared Scattering in Highly Dense ZnS*", Journal of the American Ceramic Society, 76, (8), pp.2086-2092.

**Chraska T. et King A. H. (2001A)**

"*Transmission Electron Microscopy Study of Rapid Solidification of Plasma - Part I : First Splat Solidification*", Thin Solid Films, 397, pp.30-39.

**Chraska T. et King A. H. (2001B)**

"*Transmission Electron Microscopy Study of Rapid Solidification of Plasma Sprayed Zirconia - Part II : Interfaces and Subsequent Splat Solidification*", Thin Solid Films, 397, pp.40-48.

**Chylek P. (1977)**

"*Light Scattering by Small Particles in an Absorbing Medium*", Journal of the Optical Society of America, 67, (4), pp.561-563.

**Dalibart M. et Servant L. (2000)**

"*Spectroscopie dans l'Infrarouge*", Techniques de l'Ingénieur, P2845, pp.1-26.

**De Sousa Meneses D., Brun J.F., Echegut P. et Simon P. (2004)**

"*Contribution of Semi-Quantum Dielectric Function Models to the Analysis of Infrared Spectra*", Applied Spectroscopy, 58, (8), pp.969-974.

**Diez P. et Smith R. W. (1993)**

"*The Influence of Powder Agglomeration Methods on Plasma Sprayed Yttria Coatings*", Journal of Thermal Spray Technology, 2, (2), pp.165-178.

**Dombrovsky L. A. (2000)**

"*Thermal Radiation from Nonisothermal Spherical Particles of a Semitransparent Material*", International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, pp.1661-1672.

**Dombrovsky L. A. (2002)**

"*A Modified Differential Approximation for Thermal Radiation of Semitransparent Nonisothermal Particles : Application to Optical Diagnostics of Plasma Spraying*", Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 73, pp.433-441.

**Du H., Shoi C. H. et Lee S. W. (2005)**

"Study on Porosity of Plasma Sprayed Coatings by Digital Image Analysis Method", Journal of Thermal Spray Technology, 14, (4), pp.453-461.

**Duan Z., Beall L., Schein J., Heberlein J. et Stachowicz M. (1999)**

"Diagnostics and Modelling of an Argon/Helium Plasma Spray Process", Journal of Thermal Spray Technology, 9, (2), pp.225-234.

**Duntley S. Q. (1942)**

"The Optical Properties of Diffusing Materials", Journal of the Optical Society of America, 32, pp.61-70.

**Eldridge J. I., Spuckler C. M., Street K. W. et Markham J. R. (2002)**

"Infrared Radiative Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings", Ceramic Engineering Science Proceedings, 23, (4), pp.417-429.

**Escuré C., Vardelle M. et Fauchais P. (2003)**

"Experimental and theoretical Study of the Impact of Alumina Droplets on Cold and Hot Substrates", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23, (2), pp.185-221.

**Espie G., Denoirjean A., Fauchais P., Labbe J. C., Dubsky J., Schneeweiss O. et Volenik K. (2005)**

"In-Flight Oxidation of Iron Particles Sprayed using Gas and Water Stabilized Plasma Torch", Surface and Coatings Technology, 195, pp.17-28.

**Fardella G. (1996)**

"Modélisation de l'Emission Thermique de Rayonnement Infrarouge par les Milieux Inhomogènes", Thèse de Doctorat d'Université, Paris, Université Pierre et Marie Curie, DEF/DGA/DRET/ETCA/CREA/DO, 423 p.

**Fauchais P. et Vardelle A. (1997)**

"Thermal Plasmas", IEEE Transactions on Plasma Science, 25, (6), pp.1258-1280.

**Fauchais P. et Vardelle A. (2000)**

"Heat, Mass and Momentum Transfer in Coating Formation by Plasma Spraying", International Journal of Thermal Sciences, 39, pp.852-870.

**Fauchais P., Vardelle A. et Dussoubs B. (2001)**

"Quo Vadis Thermal Spraying ?" Journal of Thermal Spray Technology, 10, (1), pp.44-66.

**Fauchais P. (2004)**

"Understanding Plasma Spraying", Journal of Physics D : Applied Physics, 37, pp.R86-R108.

**Faure S. (2004)**

"Etude de l'Interaction Rayonnement-Matière dans un Milieu Granulaire en vue de l'Application au Procédé de Frittage Laser", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 150 p.

**Ferriere A., Lestrade L. et Robert J.-F. (2000)**

"Optical Properties of Plasma-Sprayed  $ZrO_2-Y_2O_3$  at High Temperature for Solar Application", Journal of Solar Energy Engineering, 122, pp.9-13.

**Fincke J. R. et Swank W. D. (1992)**

"Air-Plasma Spraying of Zirconia : Spray Characteristics and Standoff Distance Effect on Deposition Efficiency and Porosity", Proceedings of the 1992 International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando (USA), C.C. Berndt (Ed.), ASM International (Pub.), pp.513-518.

**Fincke J. R., Haggard D. C. et Swank W. D. (2001)**

"Particle Temperature Measurement in the Thermal Spray Process", Journal of Thermal Spray Technology, 10, (2), pp.255-266.

**Foujanet Ste-Catherine M. C. (1990)**

"Etude des Couches Zircone-Alumine Obtenues par Projection Plasma", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 218 p.

**Fox M. (2001)**

"*Optical Properties of Solids*", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, New York, 318 p.

**Friis M., Nylen P., Persson C. et Wigren J. (2001)**

"*Investigation of Particle In-Flight Characteristics during Atmospheric Plasma Spraying of Yttria-Stabilized ZrO<sub>2</sub> - Part 1 : Experimental*", Journal of Thermal Spray Technology, 10, (2), pp.301-310.

**Fu Q. et Sun W. (2001)**

"*Mie Theory for Light Scattering by a Spherical Particle in an Absorbing Medium*", Applied Optics, 40, (9), pp.1354-1361.

**Fukumoto M., Huang Y. et Ohwatari M. (1998)**

"*Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Particle Impinging on Flat Substrate*", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), pp.401-406.

**Fukumoto M., Nishioka E. et Nishiyama T. (2002)**

"*New Criterion for Splashing in Flattening of Thermal Sprayed Particles onto Flat Substrate Surface*", Surface and Coatings Technology, 161, pp.103-110.

**Fukumoto M., Ohgitani I., Nagai T. et Yasui T. (2005)**

"*Effect of Substrate Surface Change by Heating on Flattening Behavior of Thermal Sprayed Particles*", Proceedings of the 2005 International Thermal Spray Conference, Basel (Suisse), E.Lugscheider (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, .5 p.

**Gannon R. E. et Linder B. (1964)**

"*Effect of Surface Roughness and Porosity on Emittance of Alumina*", Journal of the American Ceramic Society, 47, (1), pp.592-593.

**Gougeon P. et Moreau C. (1993)**

"*In-Flight Surface Temperature Measurement : Influence of the Plasma Light Scattered Surface by the Particles*", Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, 7-11 Juin, Anaheim (USA), C.C Berndt, T.F Bernecki (Ed.), ASM International (Pub.), pp.13-18.

**Griffiths P. R. et Haseth J. A. d. (1986)**

"*Fourier Transform Infrared Spectrometry*", Chemical Analysis, Wiley Interscience, New York, 672 p.

**Grimm N., Scott G. E. et Sibold J. D. (1971)**

"*Infrared Transmission Properties of High Density Alumina*", Ceramic Bulletin, 50, (12), pp.962-965.

**Guo X., Sun Y.-Q. et Cui K. (1996)**

"*Darkening of Zirconia : a Problem Arising from Oxygen Sensors in Practice*", Sensors and Actuators, B31, pp.139-145.

**Haddadi A., Nardou F., Grimaud A. et Fauchais P. (1995)**

"*Generation of the First Layers of a Zirconia Plasma Sprayed Coating : Correlation Between Splat Layering and Spraying Parameters*", Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, 11-15 Septembre, Houston (USA), C.C Berndt, S. Sampath (Ed.), ASM International (Pub.), pp.249-254.

**Hanna R. (1965)**

"*Infrared Properties of Magnesium Oxide*", Journal of the American Ceramic Society, 48, (7), pp.376-380.

**Hamalainen E., Vattulainen J., Alahautala T., Hernberg R., Vuoristo P. et Mantyla T. (2000)**

"*Imaging Diagnostics in Thermal Spraying – SprayWatch System*", Thermal Spray : Pratical Solutions for Engineering Problems, C.C. Berndt (Ed.), ASM International (Pub.), pp.79-83.

**Hespel L. (1999)**

*"Etude Expérimentale et Théorique du Transfert Radiatif dans les Milieux Diffusants. Détermination Expérimentale des Propriétés Radiatives aux Forts Taux de Charge"*, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, Paris, Ecole Centrale, 245 p.

**Howell J. R. (1998)**

*"The Monte Carlo Method in Radiative Heat Transfer"*, Journal of Heat Transfer, 120, pp.547-560.

**Hugues A.E. (1995)**

*"Segregation in Single-Crystal Fully Stabilized Yttria-Zirconia"*, Journal of the American Ceramic Society, 78, (2), pp.369-378.

**Hurevich V., Pawlowski L. et Smurov I. (2002)**

*"Heating of Porous Particles in the Plasma Flame"*, Proceedings of the 2002 International Thermal Spray Conference, 4-6 Mars, Essen (Allemagne), E. Lugscheider (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, pp.32-36.

**Ilavsky J., Berndt C. C. et Karthikeyan J. (1997)**

*"Mercury Intrusion Porosimetry of Plasma Sprayed Ceramic"*, Journal of Materials Science, 32, pp.3925-3932.

**Ilavsky J., Long G. G. et Allen A. J. (1998)**

*"Evolution of the Microstructure of Plasma-Sprayed Deposits During Heating"*, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), pp.1641-1644.

**Ingel R. P. et Lewis D. (1986)**

*"Lattice Parameters and Density for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub>"*, Journal of the American Ceramic Society, 69, (4), pp.325-332.

**Ingo G. M. (1991)**

*"Origin of Darkening in 8wt.% Yttria-Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings"*, Journal of the American Ceramic Society, 74, (2), pp.381-386.

**Janisson S. (1999)**

*"Etude des Jets de Plasma et du Traitement des Particules en Projection Plasma avec Mélanges Ternaires de Gaz en Atmosphère et Température Contrôlées"*, Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 213 p.

**Jiang X., Wan Y., Herman H. et Sampath S. (2001)**

*"Role of Condensates and Adsorbates on Substrate Surface on Fragmentation of Impinging Molten Droplets during Thermal Spray"*, Thin Solid Films, 385, pp.132-141.

**Karthikeyan J., Sinha A. K. et Biswas A. R. (1996)**

*"Impregnation of Thermally Sprayed Coatings for Microstructural Studies"*, Journal of Thermal Spray Technology, 5, (1), pp.74-78.

**Kaviany M. (1995)**

*"Principles of Heat Transfer in Porous Media"*, Springer, New York, 709 p.

**Kobolev S. V., Nesselov E. A., Golota A. F. et Kuznetsova L. V. (1990)**

*"Effect of Annealing on Optical Properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Films"*, Soviet Journal of Optical Technology, 57, (3), pp.174-176.

**Kollenberg W. et Decker J. (1993)**

*"Influence of Powder-Characteristics on the Microstructure of Ceramic Plasma Spray Coatings"*, Journal of Analytical Chemistry, 346, pp.327-333.

**Kubelka P. (1948)**

*"New Contributions of the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I"*, Journal of the Optical Society of America, 38, (5), pp.448-457.

**Kudinov V. V., Pekshev P. Y. et Safiullin V. A. (1989)**

"*Forming of the Structure of Plasma-Sprayed Materials*", High Temperature Dust Laden Jets, Soloneko et Fedorkenko (Ed.), pp.381-418.

**Kulkarni A., Vaidya A., Goland A., Sampath S. et Herman H. (2003)**

"*Processing Effects on Porosity-Property Correlations in Plasma Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia Coatings*", Materials Science and Engineering, A359, pp.100-111.

**Kuroda S., Dendo T. et Kitahara S. (1995)**

"*Quenching Stress in Plasma-Sprayed Coatings and Its Correlation with the Deposit Microstructure*", Journal of Thermal Spray Technology, 4, (1), pp.75-84.

**Ladru F., Reymann H., Mensing M., Zimmermann S. et Fischer J. (2006)**

"*Tailoring of YSZ Powders to Meet Fixed Process Windows, Parameters and Properties for Land Based Turbine Applications*", Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, 15-18 Mai, Seattle (USA), B.R. Marple, M.M. Hyland et al (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, 6 p.

**Latiner P. et Noh S. J. (1987)**

"*Light propagation in Moderately Dense Particle Systems: a Reexamination of the Kubelka-Munk Theory*", Applied Optics, 29, pp.514-523.

**Lavigne O. (2005)**

"*Les Systèmes Futurs* ", Journée Scientifique ONERA. Barrières thermiques, Châtillon, mai 2005.

**Lebedev N., Gartz M., Kreibig U. et Stenzel O. (1999)**

"*Optical Extinction by Spherical Particles in an Absorbing Medium : Application to Composite Absorbing Films*", The European Physical Journal D, 6, pp.365-373.

**Lee D. W. et Kingery W. D. (1960)**

"*Radiation Energy Transfer and Thermal Conductivity of Ceramic Oxides*", Journal of the American Ceramic Society, 43, (11), pp.594-607.

**Léger A. C. (1996)**

"*Contribution à l'Etude Expérimentale de la Formation de Lamelles de Zircone, de leur Empilement, et des Contraintes Résiduelles de Dépôts Projetés par Plasma*", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 180 p.

**Li C. J., Li J.-L. et Wang W.-B. (1998A)**

"*The Effect of Substrate Preheating and Surface Organic Covering on Splat Formation*", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), pp.473-480.

**Li C. J., He Y. et Ohmori A. (1998B)**

"*Characterization of Structure of Thermally Sprayed Coating*", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), pp.717-722.

**Li J. Q., Huang H., Kambara M., Eguchi K. et Yoshida T. (2005)**

"*Microstructural Investigation of YSZ Thermal Barrier Coatings Fabricated by Hybrid Plasma Spraying*", Proceedings of 17<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, 7-12 Août, Toronto (Canada), J. Mostaghimi (Ed.), Univ. of Toronto Press (Pub.), CD-Rom, 4 p.

**Liu D. W., Perry C. H. et Ingel R. P. (1988)**

"*Infrared Spectra in Nonstoichiometric Ytria-Stabilized Zirconia Mixed Crystals at Elevated Temperatures*", Journal of the American Ceramic Society, 64, (3), pp.1413-1417.

**Lugscheider E., Barimani C., Eckert P. et Eritt U. (1996)**

"*Modeling of APS Plasma Spray Process*", Computational Materials Science, 7, pp.109-114.

**Luxon J. T., Montgomery D. J. et Summitt R. (1969)**

"*Effects of Particle Size and Shape on the Infrared Absorption of Magnesium Oxide Powders*", Physical Review, 188, (3), pp.1345-1356.

**Madjeski J. (1976)**

"*Solidification of Droplets on a Cold Surface*", International Journal of Heat and Mass Transfer, 19, pp.1009-1013.

**Maheu B., Toulouzian J. N. et Gouesbet G. (1984)**

"*Four Flux Models to Solve the Scattering Transfer Equation in Terms of Lorentz Mie Parameters*", Applied Optics, 23, (19), pp.3353-3362.

**Maheu B., Toulouzian J. N. et Gouesbet G. (1986)**

"*Four Flux Models to Solve the Scattering Transfer Equation : Special Cases*", Applied Optics, 25, (7), pp.1122-1128.

**Mainguy S. (2003)**

"*Modélisation et Validation de Structures Rugueuses ou Hétérogènes pour l'Infrarouge*", Chocs : Revue Scientifique et Technique de la Direction des Applications Militaires, 27, pp.83-99.

**Makino T., Kunitomo T., Sakai I. et Kinoshita H. (1985)**

"*Thermal Radiation Properties of Ceramic Materials*", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, 50, (452), pp.33-50.

**Manara J., Caps R., Raether F. et Fricke J. (1999)**

"*Characterization of the Pore Structure of Alumina Ceramics by Diffuse Radiation Propagation in the Near Infrared*", Optics Communications, 168, pp.237-250.

**Manara J., Brandt R., Kuhn J., Fricke J., Krell T., Schulz U., Peters M. et Kaysser W. A. (2000)**

"*Emittance of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stabilized ZrO<sub>2</sub> Thermal Barrier Coatings Prepared by Electron-Beam Physical-Vapor Deposition*", High temperatures- High Pressures, 32, pp.347-354.

**Manning P. S., Sirman J. D. et Kilner J. A. (1997)**

"*Oxygen Self-Diffusion and Surface Exchange Studies of Oxide Electrolytes Having the Fluorite Structure*", Solid State Ionics, 93, pp.125-132.

**Marqués J. L., Ramachandran K., Vaben R. et Stöver D. (2006)**

"*Modelling a Plasma Torch for Atmospheric Plasma Spraying (APS) : Optimization of Particle Injection Near the Torch Outlet According to the Gas Flow within the Torch*", Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, 15-18 Mai, Seattle (USA), B.R. Marple, M.M. Hyland et al (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, 7 p.

**Mikeska K. R., Bennison S. J. et Grise S. L. (2000)**

"*Corrosion of Ceramics in Aqueous Hydrofluoric Acid*", Journal of the American Ceramic Society, 83, (5), pp.1160-1164.

**Moersch J. E. et Christensen P. E. (1995)**

"*Thermal Emission from Particulates Surfaces: A Comparison of Scattering Models with Measured Spectra*", Journal of Geophysical Research, 100, (E4), pp.7465-7477.

**Molenaar R., Bosch J. J. T. et Zijp J. R. (1999)**

"*Determination of Kubelka-Munk Scattering and Absorption Coefficients by Diffuse Illumination*", Applied Optics, 38, (10), pp.2068-2077.

**Montserrat E., Piombini H., Lanternier T. et Mainguy S. (2003)**

"*Caractérisation des Propriétés Thermo-Optiques de Matériaux dans l'Infrarouge*", Chocs : Revue Scientifique et Technique de la Direction des Applications Militaires, 27, pp.71-82.

**Moreau C., Gougeon P., Lamontagne M., Lacasse V., Vaudreuil G. et Cielo P. (1994)**

"On-Line Control of the Plasma Spraying Process by Monitoring the Temperature, Velocity and Trajectory of In-Flight Particles", Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 Juin, Boston (USA), C.C. Berndt, S. Sampath (Ed.), ASM International (Pub.), pp.431-437.

**Moreau C., Gougeon P. et Lamontagne M. (1995)**

"Influence of Substrate Preparation on the Flattening and Cooling of Plasma-Sprayed Particles", Journal of Thermal Spray Technology, 4, (1), pp.25-33.

**Moya J. S., Moreno R. et Requena J. (1988)**

"Black Color in Partially Stabilized Zirconia", Journal of the American Ceramic Society, 71, (11), pp.479-480.

**Mudgett P. S. et Richards L. W. (1971)**

"Simple Scattering Calculations for Technology", Applied Optics, 10, pp.1485-1502.

**Mundo C., Sommerfeld M. et Tropea C. (1995)**

"Droplet-Wall Collisions: Experimental Studies of the Deformation and Breakup Process", International Journal of Multiphase Flow, 21, (2), pp.151-173.

**Mundy W. C., Roux J. A. et Smith A. M. (1974)**

"Mie Scattering by Spheres in an Absorbing Medium", Journal of the Optical Society of America, 67, (12), pp.1593-1597.

**Mustard J. F. et Hays J. E. (1997)**

"Effects of Hyperfine Particles on Reflectance Spectra from 0,3 to 25  $\mu\text{m}$ ", Icarus, 125, pp.145-163.

**Ning X.-J., Li C.-X., Li C.-J. et Yang G.-J. (2006)**

"Effect of Powder Structure on Microstructure and Electrical Properties of Plasma-Sprayed 4,5 mol% YSZ Coatings", Vacuum, 80, pp.1261-1265.

**Nylen P., Friis M., Hansbo A. et Pejryd L. (2001)**

"Investigation of Particle In-Flight Characteristics during Atmospheric Plasma Spraying of Yttria Stabilized ZrO<sub>2</sub> : Part 2 - Modeling", Journal of Thermal Spray Technology, 10, (2), pp.359-366.

**Ohmori A., Park K. C., Inuzuka M., Inoue K. et Iwamoto N. (1991)**

"Electrical Conductivity of Plasma-Sprayed Titanium Oxide (Rutile) Coatings", Thin Solid Films, 201, pp.1-8.

**Paiverneker V. R., Petelin A. N., Crowne F. J. et Nagle D. C. (1989)**

"Color-Center-Induced Band-Gap Shift in Yttria-Stabilized Zirconia", Physical Review B, 40, (12), pp.8555-8557.

**Papini M. (1993)**

"Study of the Relationship between Particle Sizes of Polymer Powders and their Radiative Properties", Infrared Physics, 34, (6), pp.607-619.

**Patru J. (2005)**

"Modélisation du Développement des Contraintes Résiduelles au Sein de Dépôts Plasma de Zirconie Yttriée", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 235 p.

**Pawlowski L. (1995)**

"The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", J. Wiley & Sons, New York, 414 p.

**Peelen J. G. J. (1973)**

"Relation between Microstructure and Optical Properties of Polycrystalline Alumina", Science of Ceramics, XVII, pp.1-13.

**Petrov V. A. et Chernyshev A. P. (1999)**

"Thermal Radiation Properties of Zirconia When Heated by Laser Radiation Up to the Temperature of High-Rate Vaporization", High Temperature, 37, (1), pp.58-66.

**Pfender E. et Chang C. H. (1998)**

"*Plasma Spray Jets and Plasma-Particulate Interaction Modeling and Experiments*", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM International (Pub.), pp.315-327.

**Phillips D. G. et Billmeyer F. W. (1976)**

"*Predicting Reflectance and Color of Paint Films by Kubelka-Munk Analysis. IV. Kubelka-Munk Scattering Coefficient*", Journal of Coatings Technology, 122, pp.30-36.

**Pilon L. et Viskanta R. (2003)**

"*Radiation of Characteristics of Glass Containing Gas Bubbles*", Journal of the American Ceramic Society, 86, (8), pp.1313-1320.

**Planche M. P., Coudert J. F. et Fauchais P. (1998A)**

"*Velocity Measurements for Arc Jets Produced by a DC Plasma Spray Torch*", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18, pp.263-283.

**Planche M. P., Bolot R., Landemarre O. et Coddet C. (1998B)**

"*Comparison between Experimental and Numerical Results Obtained on In-Flight Particles Characteristics*", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), pp.355-360.

**Planche M. P., Bolot R. et Coddet C. (2003)**

"*In-Flight Characteristics of Plasma Sprayed Alumina Particles : Measurements, Modeling, and Comparaison*", Journal of Thermal Spray Technology, 12, (1), pp.101-111.

**Portinha A., Teixeira V., Carneiro J., Martins J., Costa M.F., Vassen R. et Stoever D. (2005)**

"*Characterization of Thermal Barrier Coatings with a Gradient in Porosity*", Surface & Coatings Technology, 195, pp. 245-251.

**Quinten M. et Rostalki J. (1996)**

"*Lorentz Mie Theory for Sphere Immersed in an Absorbing Host Medium*", Particle & Particle Systems Characterization, 13, pp.89-96.

**Renault T., Vardelle M., Fauchais P., Hoffmann H. et Braillard F. (2001)**

"*On-Line Monitoring (SDC) through Coating Surface Temperature of Residual Stresses in APS WC-Co17wt% Coatings on Hastelloy X*", Thermal Spray 2001: New surfaces for a New Millennium, C.C. Berndt, K.A. Khor et E.F. Lugscheider (Ed.), ASM International (Pub.), pp.743.

**Renouard-Vallet G. (2004)**

"*Elaboration par Projection Plasma d'Electrolytes de Zircone Yttrée Denses et de Faible Epaisseur pour SOFC*", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges (France) et Université de Sherbrooke (Canada), 307 p.

**Richmond J. C. (1966)**

"*Effect of Surface Roughness on Emittance of Nonmetals*", Journal of the Optical Society of America, 56, (2), pp.253-254.

**Rousseau B. (2001)**

"*Origine des Propriétés Thermoradiatives d'Oxydes Noirs - Optimisation d'un Emetteur Infrarouge*", Thèse de Doctorat d'Université, Orléans, Université d'Orléans, 165 p.

**Rousseau B., Brun J. F., De Sousa Meneses D. et Echegut P. (2005)**

"*Temperature Measurement: Christiansen Wavelength and Blackbody Reference*", International Journal of Thermophysics, 26, (4), pp.1277-1286.

**Rozé C., Girasole T., Gréhan G., Gouesbet G. et Maheu B. (2001A)**

"*Average Crossing Parameter and Forward Scattering Ratio Values in Four-Flux Model for Multiple Scattering*", Optics Communications, 194, pp.251-263.

**Rožé C., Girasole T. et Tafforin A.-G. (2001B)**

"*Multilayer Four-Flux Model of Scattering, Emitting and Absorbing Media*", Atmospheric Environment, 35, pp.5125-5130.

**Rozenbaum O. (1999)**

"*Etude de l'Influence de la Texture sur l'Emissivité Spectrale de Matériaux Poreux Semi-Transparents à Haute Température*", Thèse de Doctorat d'Université, Orléans, Université d'Orléans, 210 p.

**Samadi H. et Coyle T. W. (2006)**

"*Mapping Deposition Parameters and Microstructures of Plasma Sprayed Spinel*", Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, 15-18 Mai, Seattle (USA), B.R. Marple, M.M. Hyland et al (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, 5 p.

**Sampath S., Jiang X. Y., Matejicek J., Leger A. C. et Vardelle A. (1999)**

"*Substrate Temperature Effects on Splat Formation, Microstructure Development and Properties of Plasma Sprayed Coatings. Part I: Case Study for Partially Stabilized Zirconia*", Materials Science and Engineering, A272, pp.181-188.

**Satava V. (1971)**

"*Mechanism and Kinetics from Non-Isothermal TG Traces*", Thermochemica Acta, 2, pp.423-428.

**Schutz M., Barbezat G. et Fluck E. (1998)**

"*Measurement Technology for In-flight Particle Diagnosis in Plasma Spraying*", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), pp.761-766.

**Scott H. G. (1975)**

"*Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System*", Journal of Materials Science, 10, pp.1527-1535.

**Shinoda K., Kojima Y. et Yoshida T. (2005)**

"*In Situ Measurement System for Deformation and Solidification Phenomena of Yttria-Stabilized Zirconia Droplets Impinging on Quartz Glass Substrate under Plasma-Spraying Conditions*", Journal of Thermal Spray Technology, 14, (4), pp.511-517.

**Shojai F. et Mäntylä T. A. (2001)**

"*Chemical Stability of Yttria Doped Zirconia Membranes in Acid and Basic Aqueous Solutions : Chemical Properties, Effect of Annealing and Ageing Time*", Ceramics International, 27, pp.299-307.

**Siebert B., Funke C., Vahen R. et Stöver D. (1999)**

"*Changes in Porosity and Young's Modulus due to Sintering of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*", Journal of Material Processing Technology, 92-93, pp.217-223.

**Siegel R. (1997)**

"*Internal radiation Effects in Zirconia Thermal Barrier*", Journal of Thermophysics, 10, (4- Technical Notes), pp.707-708.

**Siegel R. et Spuckler C. M. (1998)**

"*Analysis of Thermal Radiation Effects on Temperatures in Turbine Engine Thermal Barrier Coatings*", Materials Science and Engineering, A245, pp.150-159.

**Simmons E. L. (1976)**

"*Particle Model Theory of Diffuse Reflectance : Effect of Nonuniform Particle Shape*", Applied Optics, 15, (3), pp.603-604.

**Simon J. C. (1994)**

"*Diffusion Electromagnétique Dépendante dans les Milieux Hétérogènes Denses*", Thèse de Doctorat d'Université, Rouen, Université de Rouen, 166 p.

**Solonenko O. P., Anatol'yevich M. A., Vladimirovich K. E., Petrovna B. M., Ogawa K., Shoji T. et Tanno M. (2003)**

"*Theoretical Modeling and Experimental Study of Thermal Barrier Coatings*", Materials Transactions, 44, (11), pp.2311-2321.

**Srinivasan V. (2006)**

"*An integrated Approach towards Synthesis and Control of Microstructure and Properties of Thermal Sprayed Materials*", Journal of Thermal Spray Technology, 15, (2), pp.172-173.

**Sudiarta I. W. et Chylek P. (2001)**

"*Mie Scattering Formalism for Spherical Particles Embedded in an Absorbing Medium*", Journal of the Optical Society of America, 18, (6), pp.1275-1278.

**Syed A. A., Denoirjean P., Denoirjean A., Hannoyer B., Labbe J. C. et Fauchais P. (2002)**

"*Oxidation at Different Stages in Stainless Steel Coatings Developed by Air Plasma Spraying on Plain Carbon Steel*", Proceedings of the 7th European Conference of Thermal Spray, Juin, Strasbourg (France), P. Fauchais (Ed.), Begel House (Pub.), CD-Rom, 10 p.

**Syed A. A., Denoirjean A., Hannoyer B., Fauchais P., Denoirjean P., Khan A. A. et Labbe J. C. (2005)**

"*Influence of Substrate Surface Conditions on the Plasma Sprayed Ceramic and Metallic Particles Flattening*", Surface and Coatings Technology, 200, pp.2317-2331.

**Tanaka Y. et Fukumoto M. (1999)**

"*Investigation of Dominating Factors on Flattening Behavior of Plasma Sprayed Ceramic Particles*", Surface and Coatings Technology, 120-121, pp.124-130.

**Tien C. L. et Drolen B. L. (1987)**

"*Thermal Radiation in Particulate Media with Dependent and Independent Scattering*", Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer, Vol. 1, Hemisphere Publishing Corp (Pub.), Washington, 1-32 p.

**Tomasi A., Scardi P., Lutterotti L. et Orsini P. G. (1993)**

"*Thermal Analysis of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*", Thermochemica Acta, 227, pp.9-18.

**Tonon C., Rozé C., Girasole T. et Dinguirard M. (2001)**

"*Four-Flux Model for a Multilayer, Plane Absorbing and Scattering Medium: Application to the Optical Degradation of White Paint in a Space Environment*", Applied Optics, 40, (22), pp.3718-3725.

**Toraya H., Yoshimura M. et Somiya S. (1984)**

"*Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-Ray Diffraction*", Communications of the American Society, C, pp.119-121.

**Touloukian Y. S. et DeWitt D. P. (1972)**

"*Thermal Radiative Properties - Nonmetallic Solids*", Thermophysical Properties of Matter, 8, IFI/Plenum (Pub.), New York-Washington.

**Tricoire A., Legros E., Vardelle A., Ahmaniemi S., Vuoristo P. et Mäntylä T. (2003)**

"*On-Line Monitoring Assisted Spray Process Optimization of Thermal Barrier Coatings*", Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference, Orlando (USA), C. Moreau et B. Marple (Ed.), ASM International (Pub.), pp.1213-1220.

**Tricoire A. (2005)**

"*Barrières Thermiques Fissurées Verticalement par Projection Plasma pour Applications Aéronautiques: Compréhension des Phénomènes, Réalisation et Caractérisation des Dépôts*", Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Université de Limoges, 149p.

**Van de Hulst H. C. (1981)**

"*Light Scattering by Small Particles*", Deuxième Edition, Dover Publications Inc., New York, 470 p.

**Varacalle D. J., Wilson G. C., Crawler D. E. et Didier P. A. (1994)**

"*Studies of the Air Plasma Spraying of Zirconia Powder*", Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 Juin, Boston (USA), C.C. Berndt, S. Sampath (Ed.), pp.211-220.

**Vardelle A. (1987)**

"*Etude Numerique des Transferts de Chaleur, de Quantité de Mouvement et de Masse entre un Plasma d'arc à la Pression Atmosphérique et des Particules Solides*", Thèse d'Etat, Limoges, Université de Limoges, 308 p.

**Vardelle A., Fauchais P., Dussoubs B. et Themelis N.J. (1998)**

"*Heat Generation and Particle Injection in a Thermal Plasma Torch*", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18(4), pp.551-574.

**Vardelle M., Vardelle A. et Fauchais P. (1993)**

"*Spray Parameters and Particle Behavior Relationships During Plasma Spraying*", Journal of Thermal Spray Technology, 2, (1), pp.79-91.

**Vardelle M., Vardelle A., Léger A. C., Fauchais P. et Gobin D. (1995)**

"*Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation and Solidification in Plasma Spraying Processes*", Journal of Thermal Spray Technology, 4, (1), pp.50-58.

**Vardelle M., Vardelle A., Fauchais P., Li K. I., Dussoubs. B. et N.J. Themelis (2001)**

"*Controlling Particle Injection in Plasma Spraying*", Journal of Thermal Spray Technology, 10, (2), pp.267-284.

**Vargas W. E. et Niklasson G. A. (1997A)**

"*Applicability conditions of the Kubelka-Munk Theory*", Applied Optics, 36, (22), pp.5580-5586.

**Vargas W. E. et Niklasson G. A. (1997B)**

"*Forward-Scattering Ratios and Average Pathlength Parameter in Radiative Transfer Models*", Journal of Physics : Condensed Matter, 9, pp.9083-9096.

**Vargas W. E. (2002)**

"*Inversion methods from Kubelka-Munk Analysis*", Journal of Optics A : Pure & Applied Optics, 4, pp.452-456.

**Vargas W. E., Amador A. et Niklasson G. A. (2006)**

"*Diffuse Reflectance of TiO<sub>2</sub> Pigmented Paints : Spectral Dependence of the Average Pathlength Parameter and the Forward Scattering Ratio*", Optics Communications, 261, pp.71-78.

**Vattulainen J., Knuutila J., Lehtinen T., Mantylat T. et Hernberg R. (1998)**

"*In-Flight Particle Concentration and Velocity Measurements in Thermal Spraying using Non-Intensified CCD Camera*", Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 Mai, Nice (France), C. Coddet (Ed.), ASM international (Pub.), pp.767-772.

**Videen G. et Sun W. (2003)**

"*Yet Another Look at Light Scattering from Particles in Absorbing Media*", Applied Optics, 42, (33), pp.6724-6727.

**Vincent R. K. et Hunt G. R. (1968)**

"*Infrared Reflectance from Mat Surfaces*", Applied Optics, 7, (1), pp.53-59.

**Volenik K., Hanousek F., Chraska P., Ilavsky J. et Neufuss K. (1999)**

"*In-Flight Oxidation of High Alloy Steels during Plasma Spraying*", Materials Science and Engineering, A272, pp.199-206.

**Wahiduzzaman S. et Morel T. (1992)**

"*Effect of Translucence of Engineering Ceramics on Heat Transfer in Diesel Engines*", OAK Ridge National Laboratory, Technical Report, ORNL/Sub/88-22042/2, 131 p.

**Wang W.-Z., Li C.-J. et Sonoya K. (2005)**

"*Study of Lamellar Microstructure of Plasma Sprayed ZrO<sub>2</sub>-8wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings*", Proceedings of the 2005 International Thermal Spray Conference, 2-4 Mai, Basel (Suisse), E.Lugscheider (Ed.), ASM International (Pub.), CD-Rom, 5 p.

**Wang Z., Kulkarni A., Deshpande S., Nakamura T. et Herman H. (2003)**

"*Effects of Pores and Interfaces on Effective Properties of Plasma Sprayed Zirconia Coatings*", Acta Materialia, 51, pp.5319-5334.

**Wei G., Xiong H., Zheng L. et Zhang H. (2004)**

"*An Advanced Ceramic Coating Buildup Model for Thermal Spray Processes*", Proceedings of the 2004 International Thermal Spray Conference, 10-12 Mai, Osaka (Japon), ASM International (Pub.), CD-Rom, 10 p.

**www.varianinc.com**

"*Site Internet de la Société Varian Inc.*", Page consultée le 12/10/2006.

**Zhao L., Seemann K., Fischer A. et Lugscheider E. (2003)**

"*Study on Atmospheric Plasma Spraying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using On-Line Particle Monitoring*", Surface and Coatings Technology, 168, pp.186-190.

## **ANNEXES**



## ANNEXE A. METHODE DE GOUESBET-MAHEU : DEVELOPPEMENT MATHEMATIQUE ET EXTENSION A UN MATERIAU MULTICOUCHE

### A.1. Application à un matériau monocouche

#### A.1.1. Résolution du système d'équations différentielles

Nous avons choisi de reporter ici les expressions de la réflectance et de la transmittance qui ont été utilisées pour calculer, à l'aide d'un programme écrit sous environnement MATLAB (MATH WORKS, 1992), les coefficients d'absorption  $k$  et de diffusion  $s$  par inversion de la méthode à 4 flux. Une résolution détaillée du système de 4 équations différentielles est présentée dans les publications de MAHEU et al [1984] [1986].

$$(A-1) \frac{di_c}{dz} = (k + s) i_c$$

$$(A-2) \frac{dj_c}{dz} = -(k + s) j_c$$

$$(A-3) -\frac{di_d}{dz} = -\varepsilon k i_d - \varepsilon(1 - \zeta) s i_d + \varepsilon(1 - \zeta) s j_d + \zeta s i_c + (1 - \zeta) s j_c$$

$$(A-4) \frac{dj_d}{dz} = -\varepsilon k j_d - \varepsilon(1 - \zeta) s j_d + \varepsilon(1 - \zeta) s i_d + (1 - \zeta) s i_c + \zeta s j_c$$

Les équations (A-1) et (A-2) admettent comme solutions générales :

$$(A-5) i_c = C_1 \exp[(k + s)z]$$

$$(A-6) j_c = C_2 \exp[-(k + s)z]$$

En calculant les dérivées secondes de la somme et de la différence des équations (A-3) et (A-4), ces équations deviennent :

$$(A-7) -\frac{d^2 i_d}{dz^2} + A_1 i_d = A_2 i_c + A_3 j_c$$

$$(A-8) -\frac{d^2 j_d}{dz^2} + A_1 j_d = A_3 i_c + A_2 j_c$$

avec  $A_1 = \varepsilon^2 k [k + 2(1 - \zeta) s]$ ,  $A_2 = s [\varepsilon k \zeta + \varepsilon s (1 - \zeta) + \zeta (k + s)]$  et  $A_3 = s (1 - \zeta) (k + s) (\varepsilon - 1)$

En définissant 2 constantes supplémentaires,  $A_4 = \varepsilon[k + (1 - \zeta)s]$  et  $A_5 = \varepsilon(1 - \zeta)s$ , les équations (A-3) et (A-4) admettent comme solutions générales :

$$(A-9) \quad i_d = C_3 \exp(\sqrt{A_1}z) + C_4 \exp(-\sqrt{A_1}z) + C_5 \exp((k+s)z) + C_6 \exp(-(k+s)z)$$

$$(A-10) \quad j_d = C_7 \exp(\sqrt{A_1}z) + C_8 \exp(-\sqrt{A_1}z) + C_9 \exp((k+s)z) + C_{10} \exp(-(k+s)z)$$

Les constantes  $C_1 \dots C_{10}$  sont fonction des constantes  $A_1 \dots A_5$  et des conditions aux limites. La plupart des spectromètres actuels travaillant sous flux collimaté, nous nous cantonnerons, dans la suite, aux solutions pour un flux d'éclairement collimaté en précisant les conditions aux limites et les expressions de R et T utilisées.

### A.1.2. Conditions aux limites et solutions sous flux collimaté

Pour tenir compte des effets d'interface, 3 coefficients de réflexion sont introduits :

- soit  $r_c$  la réflectivité interfaciale du flux incident collimaté : sous incidence normale à la surface, d'après la relation de FRESNEL, on a  $r_c = \left| \frac{m-1}{m+1} \right|^2$  avec m l'indice de réfraction complexe.
- soit  $r_{de}$  la réflectivité à l'interface externe du flux incident diffus.
- soit  $r_{di}$  la réflectivité à l'interface interne du flux rétrodiffusé.

Les expressions de  $r_{de}$  et de  $r_{di}$  sont similaires à celles présentées pour le modèle à 2 flux.

Soient  $i_c^Z$  et  $i_d^Z$ , respectivement les intensités des flux incidents collimaté et diffus en  $z = Z$ .

Les conditions aux limites s'écrivent alors :

- en  $z = Z$  (surface supérieure) :  $i_c(Z) = (1 - r_c)i_c^Z + r_c j_c(Z)$  ;  $i_d(Z) = (1 - r_{de})i_d^Z + r_{di} j_d(Z)$ ,
- en  $z = 0$  (surface inférieure) :  $j_c(0) = r_c i_c(0)$  ;  $j_d(0) = r_{di} i_d(0)$ .

Le flux incident étant la somme d'une composante diffuse et d'une composante collimatée, il est possible de différencier les contributions respectives de ces flux en réflectance et en transmittance. La réflectance totale R est alors la somme de 3 contributions :

$$(A-11) \quad R = R_{cc} + R_{cd} + R_{dd}$$

avec  $R_{cc}$  : la fraction collimatée du flux total incident réfléchi de manière collimatée,

$R_{cd}$  : la fraction collimatée du flux total incident réfléchi de manière diffuse,

$R_{dd}$  : la fraction diffuse du flux total incident réfléchi de manière diffuse.

De manière similaire, la transmittance hémisphérique s'écrit :

$$(A-12) T = T_{cc} + T_{cd} + T_{dd}$$

Les expressions générales de  $R_{cc}$ ,  $R_{cd}$  et  $R_{dd}$  ( $T_{cc}$ ,  $T_{cd}$ ,  $T_{dd}$ ) développées par MAHEU et al [1984] portent sur des couches avec support. Pour ce faire, il définit des coefficients de réflectivité ( $r_c^b$  et  $r_d^b$ ) et de transmissivité ( $\tau_c$  et  $\tau_d$ ) de l'arrière plan. Dans notre cas, les dépôts étudiés sont autoportés, les coefficients  $r_c^b$  et  $r_d^b$  sont donc nuls et les coefficients  $\tau_c$  et  $\tau_d$  valent 1. Nous en déduisons alors les expressions de la réflectance et de la transmittance en fonction des coefficients macroscopiques  $k$  et  $s$ , des paramètres  $\varepsilon$  et  $\zeta$  et de l'épaisseur de l'échantillon.

### A.1.2.1. Expression de la réflectance

$$(A-13) R = R_{cc} + R_{cd}$$

$$(A-14) R_{cc} = r_c + \frac{r_c(1-r_c)^2 \exp(-2(k+s)Z)}{1-r_c^2 \exp(-2(k+s)Z)}$$

$$(A-15) R_{cd} = \frac{(1-r_{di})(1-r_c) \exp(-(k+s)Z)}{(A_1 - (k+s)^2)(1-r_c^2 \exp(-2(k+s)Z))} \times \frac{N}{D}$$

avec :

$$(A-16) N = \sqrt{A_1} \{A_3 + A_2 r_c - r_{di}(A_2 + A_3 r_c)\} + \left\{ \sqrt{A_1} (A_2 r_{di} - A_3) \cosh(\sqrt{A_1} Z) + \left[ A_2 (A_5 - A_4 r_{di}) + A_3 (A_5 r_{di} - A_4) \right] \sinh(\sqrt{A_1} Z) \right\} \exp((k+s)Z) \\ + r_c \left\{ \sqrt{A_1} (A_3 r_{di} - A_2) \cosh(\sqrt{A_1} Z) + \left[ A_3 (A_5 - A_4 r_{di}) + A_2 (A_5 r_{di} - A_4) \right] \sinh(\sqrt{A_1} Z) \right\} \exp(-(k+s)Z)$$

$$(A-17) D = \sqrt{A_1} (r_{di}^2 - 1) \cosh(\sqrt{A_1} Z) + \left[ 2A_5 r_{di} - A_4 (1 + r_{di}^2) \right] \sinh(\sqrt{A_1} Z)$$

### A.1.2.2. Expression de la transmittance

$$(A-18) T = T_{cc} + T_{cd}$$

$$(A-19) T_{cc} = \frac{(1-r_c)^2 \exp(-(k+s)Z)}{1-r_c^2 \exp(-2(k+s)Z)}$$

$$(A-20) T_{cd} = \frac{(1-r_{di})(1-r_c)\exp(-(k+s)Z)}{[A_1-(k+s)^2][1-r_c^2\exp(-2(k+s)Z)]} \times \frac{N'}{D'}$$

avec :

$$(A-21) N' = \sqrt{A_1}[r_{di}A_3 - A_2 + r_c(r_{di}A_2 - A_3)]\cosh(\sqrt{A_1}Z) + [(A_5 - r_{di}A_4)(A_3 + A_2r_c) - (A_4 - r_{di}A_5)(A_2 + A_3r_c)]\sinh(\sqrt{A_1}Z) + \sqrt{A_1}\{(A_2 - r_{di}A_3)\exp[(k+s)Z] + r_c(A_3 - r_{di}A_2)\exp[-(k+s)Z]\}$$

$$(A-22) D' = \sqrt{A_1}(r_{di}^2 - 1)\cosh(\sqrt{A_1}Z) + [r_{di}(A_5 - r_{di}A_4) + r_{di}A_5 - A_4]\sinh(\sqrt{A_1}Z)$$

Dans l'expression (A-19), le terme  $\exp(-2(k+s)Z)$  est généralement très inférieur à 1 et  $T_{cc}$  s'écrit alors :  $T_{cc} = (1-r_c)^2 \exp(-(k+s)Z)$ .  $T_{cc}$  obéit donc à une loi de type BEER-LAMBERT avec comme coefficient d'extinction du rayonnement  $\beta = k+s$ .

## A.2. Extension du modèle à 4 flux à un matériau multicouche

ROZE et al [2001B] et TONON et al [2001] ont détaillé une extension du modèle à 4 flux à un matériau multicouche. La représentation adoptée et les notations utilisées pour les flux entrants et sortants de chaque couche sont reportées sur la Figure A-1.

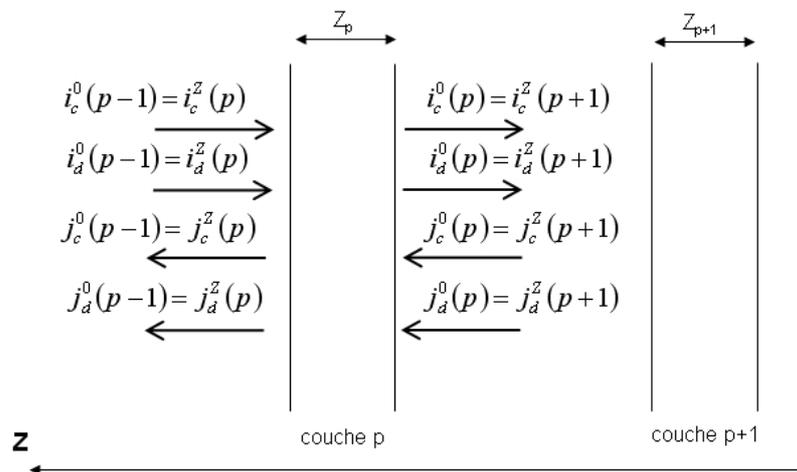


Figure A-1 : Relations de continuité des flux entre deux couches successives [ROZE et al, 2001B].

La résolution du modèle à 4 flux monocouche (§A.1.1) permettant d'obtenir les coefficients de réflexion et de transmission pour les flux collimaté et diffus, le modèle est étendu à un ensemble de N couches en exprimant la continuité des flux radiatifs à l'interface entre deux

couches. Ainsi, les flux sortants  $i$  (sens direct) et  $j$  (sens indirect) pour la couche  $p$  sont respectivement des flux entrants pour la couche  $p+1$  et pour la couche  $p-1$  (Figure A-1). Le problème consiste alors à écrire la matrice de transfert  $A$  d'une couche matérielle d'épaisseur  $Z$  définie par :

$$(A-23) \begin{bmatrix} i_c^0 \\ i_d^0 \\ j_c^0 \\ j_d^0 \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} i_c^Z \\ i_d^Z \\ j_c^Z \\ j_d^Z \end{bmatrix}$$

En développant les expressions matricielles proposées par TONON et al [2001], la matrice de transfert  $A$  s'écrit :

$$(A-24) A = \begin{bmatrix} T_{cc} - \frac{R_{cc}^2}{T_{cc}} & 0 & 0 & \frac{R_{cc}}{T_{cc}} \\ T_{cd} - \frac{R_{dd}}{T_{dd}} R_{cd} + \left( \frac{R_{dd} T_{cd} - R_{cd} T_{dd}}{T_{dd} T_{cc}} \right) R_{cc} & T_{dd} - \frac{R_{dd}^2}{T_{dd}} & \frac{R_{dd}}{T_{dd}} & \frac{R_{cd} T_{dd} - R_{dd} T_{cd}}{T_{dd} T_{cc}} \\ -\frac{R_{cd}}{T_{dd}} + \frac{T_{cd}}{T_{dd} T_{cc}} R_{cc} & -\frac{R_{dd}}{T_{dd}} & \frac{1}{T_{dd}} & -\frac{T_{cd}}{T_{dd} T_{cc}} \\ -\frac{R_{cc}}{T_{cc}} & 0 & 0 & \frac{1}{T_{cc}} \end{bmatrix}$$

Les indices pour  $R$  et  $T$  respectent le formalisme développé par MAHEU et al [1984] : le premier indice correspond à la nature du flux incident, le second à la nature du flux réfléchi ou transmis ( $c$  : collimaté et  $d$  : diffus). Remarquons que, contrairement à l'approche monocouche exposé précédemment (§A.1), il est ici nécessaire de prendre en compte la contribution diffuse-diffuse notée  $dd$ . Les couches ayant un caractère diffusant, les flux incidents pour une couche à l'intérieur du matériau sont en effet collimatés (illumination sous rayonnement collimaté de l'échantillon) mais aussi diffus. Les expressions de  $T_{dd}$  et  $R_{dd}$  sont détaillées dans les publications de ROZE et al [2001B] et TONON et al [2001].

L'expression des conditions aux limites sur les faces avant ( $Z$ ) et arrière ( $0$ ) de l'empilement, sous flux incident collimaté, permet d'en déduire, en généralisant la formule (A-23) à un empilement de  $N$  couches identiques (même épaisseur et coefficients de diffusion et d'absorption identiques), la relation suivante :

$$(A-25) \begin{pmatrix} T_{cc} = i_c^0 \\ T_{cd} = i_d^0 \\ 0 = j_c^0 \\ 0 = j_d^0 \end{pmatrix} = A^N \begin{pmatrix} i_c^Z = 1 \\ i_d^Z = 0 \\ j_c^Z = R_{cc} \\ j_d^Z = R_{cd} \end{pmatrix}$$

Sous flux collimaté ( $i_d^Z = 0$ ), en absence de support pour l'échantillon ( $j_d^0 = j_c^0 = 0$ ) et en posant  $i_c^Z = 1$ , la résolution de ce système donne les expressions en réflectance  $R_{cc}$ ,  $R_{cd}$  et en transmittance  $T_{cc}$ ,  $T_{cd}$ . Soit  $B$  la matrice de transfert de l'échantillon multicouche ( $B = A^N$ ),  $B$  s'écrit sous la forme :

$$(A-26) \quad B = A^N = \begin{bmatrix} b_{1,1} & 0 & 0 & b_{1,4} \\ b_{2,1} & b_{2,2} & b_{2,3} & b_{2,4} \\ b_{3,1} & b_{3,2} & b_{3,3} & b_{3,4} \\ b_{4,1} & 0 & 0 & b_{4,4} \end{bmatrix}$$

En développant le système (A-25), on obtient alors :

$$(A-27) \quad R_{cc} = \frac{b_{3,4}b_{4,1} - b_{3,1}b_{4,4}}{b_{4,4}b_{3,3}}$$

$$(A-28) \quad R_{cd} = -\frac{b_{4,1}}{b_{4,4}}$$

$$(A-29) \quad T_{cc} = b_{1,1} - \frac{b_{1,4}b_{4,1}}{b_{4,4}}$$

$$(A-30) \quad T_{cd} = b_{2,1} + b_{2,3} \left( \frac{b_{3,4}b_{4,1} - b_{3,1}b_{4,4}}{b_{4,4}b_{3,3}} \right) - b_{2,4} \frac{b_{4,1}}{b_{4,4}}$$

## ANNEXE B. ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES

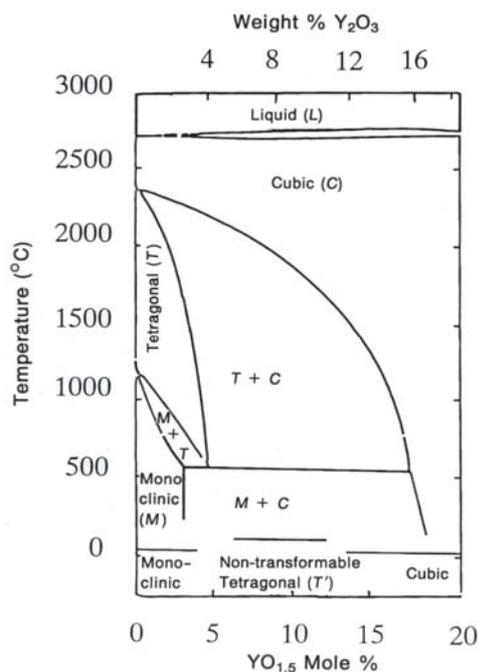


Figure B-1 : Diagramme de phase de la zircone yttrée [SCOTT, 1975].

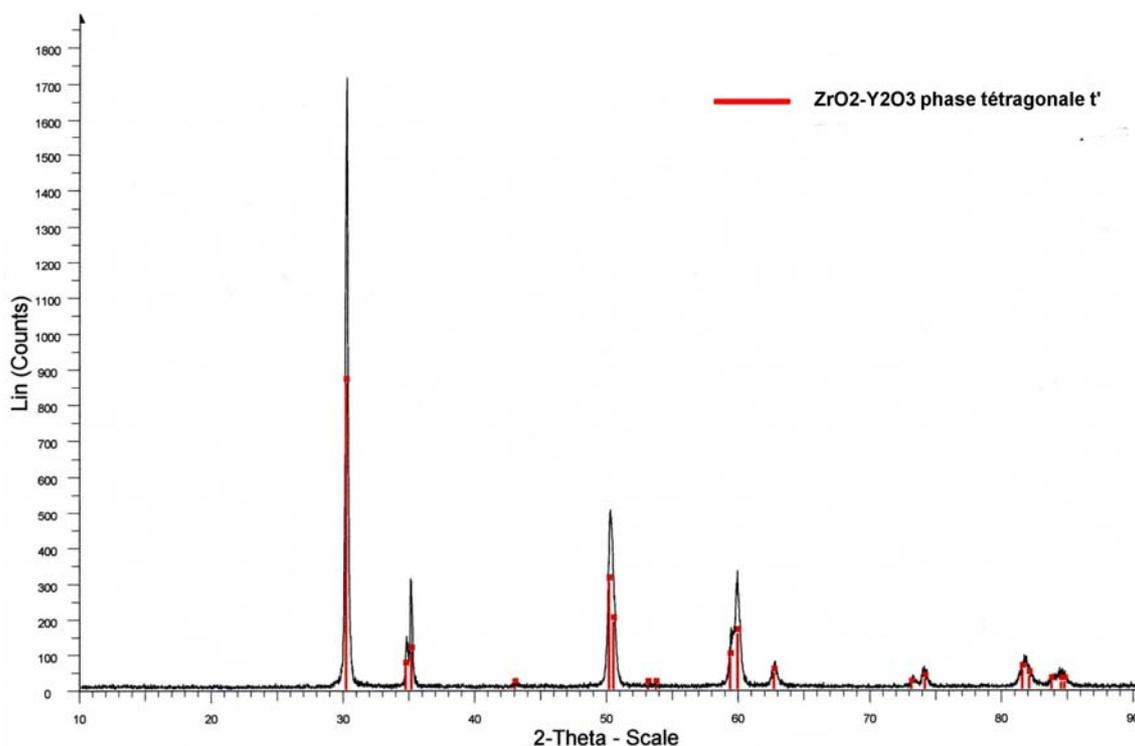


Figure B-2 : Spectre de diffraction X de la poudre de zircone yttrée.  
Poudre STARCK AMPERIT 827.054 à 8% massique en yttrine.

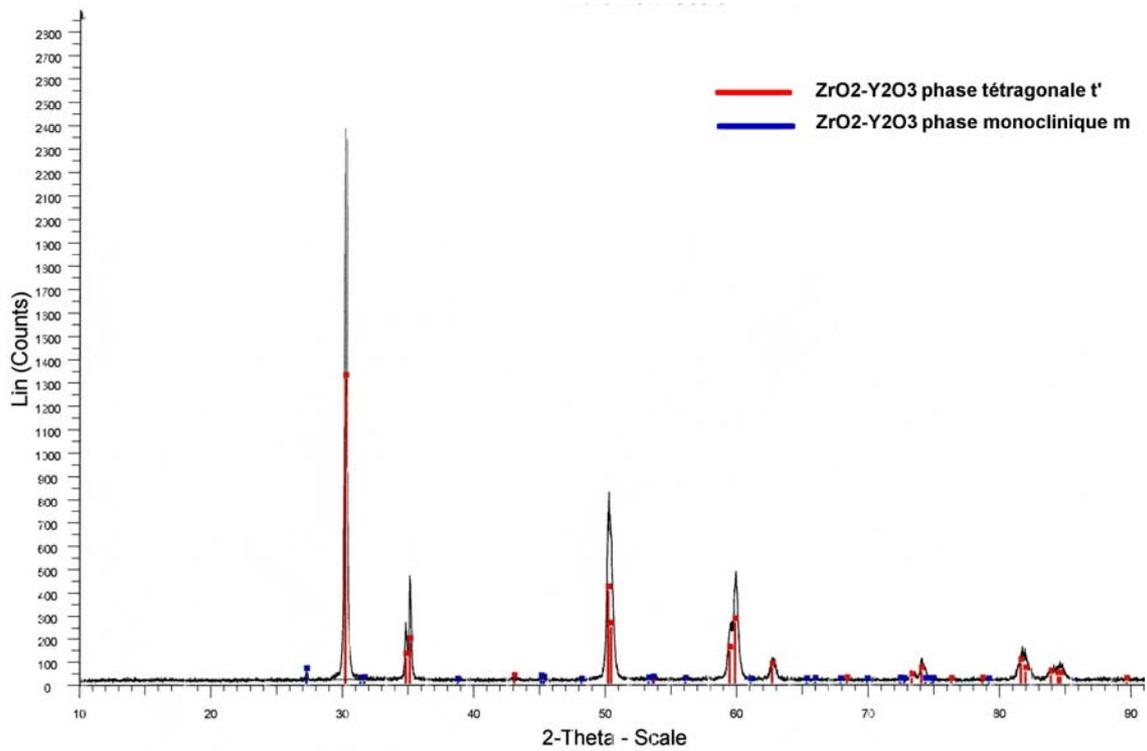


Figure B-3 : Spectre de diffraction X du dépôt 1 non recuit.

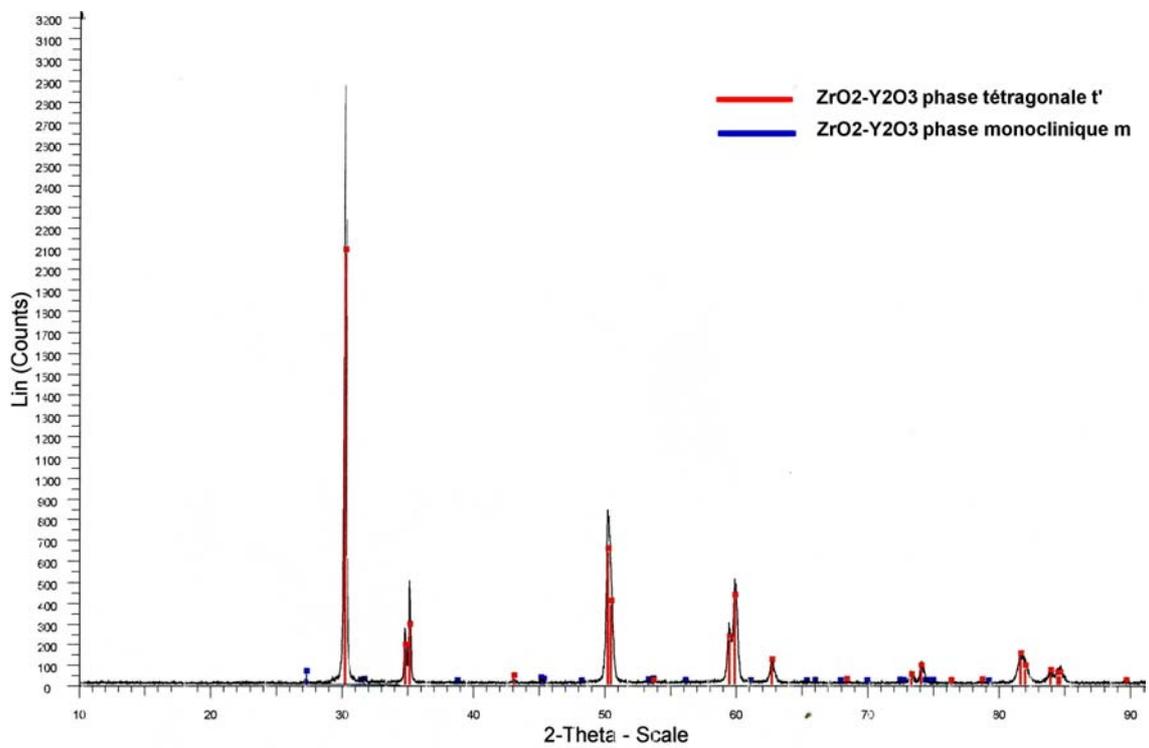


Figure B-4 : Spectre de diffraction X du dépôt 1. Recuit à 500 °C pendant 24 heures.

## ANNEXE C. MICROGRAPHIES ELECTRONIQUES (MEB) DES POUDRES COLLECTEES

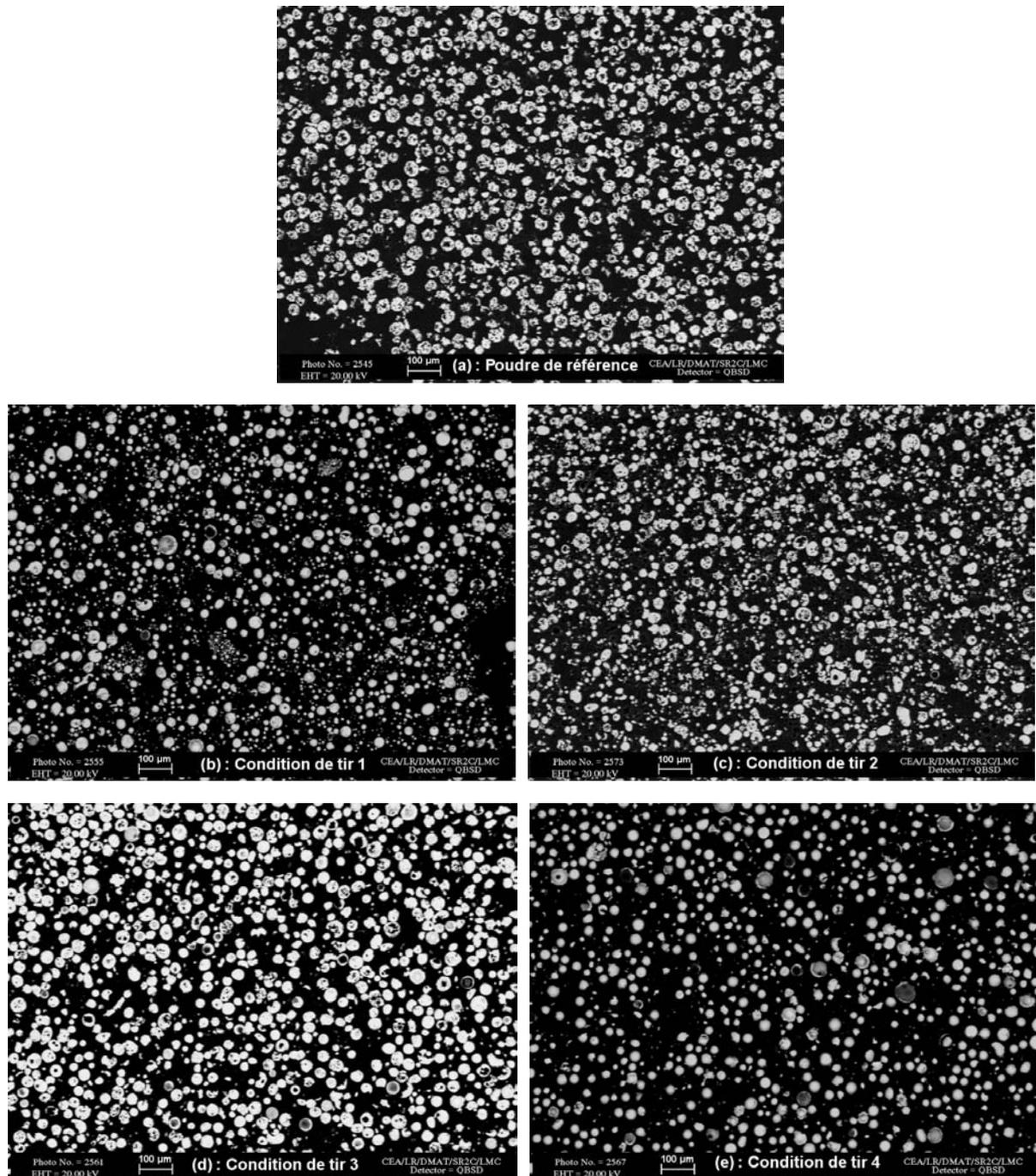
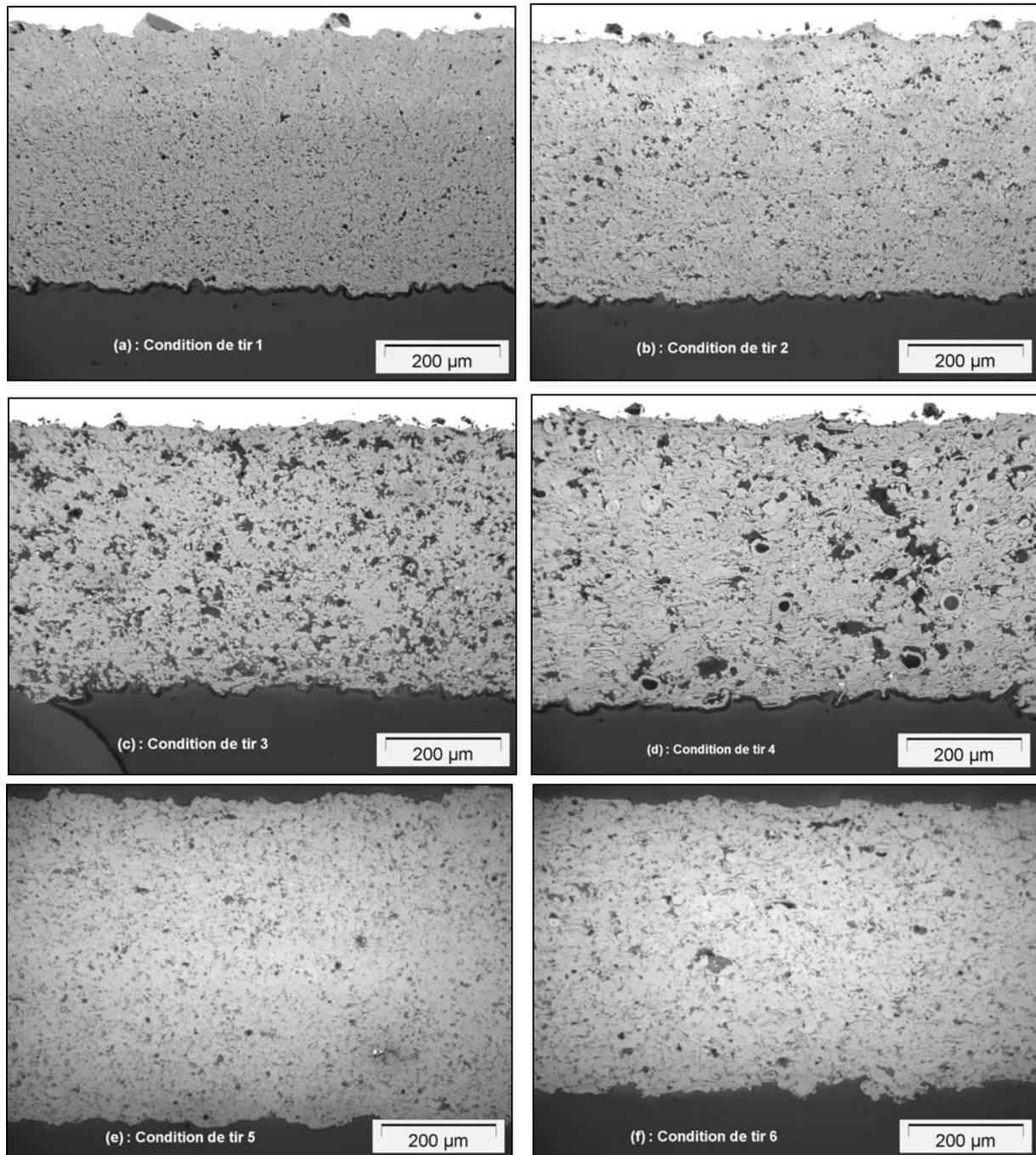


Figure C-1 : Micrographies MEB de coupes de particules avant (a) et après projection plasma (b): condition de tir 1, (c): condition de tir 2, (d): condition de tir 3, (e): condition de tir 4.



## ANNEXE D. ANALYSES MICROSTRUCTURALES DES DEPOTS PLASMA (COMPLEMENTS)



**Figure D-1 : Micrographies optiques des dépôts plasma avant recuit.  
(a): condition de tir 1, (b): condition de tir 2, (c): condition de tir 3, (d): condition de tir 4,  
(e): condition de tir 5, (f): condition de tir 6.**

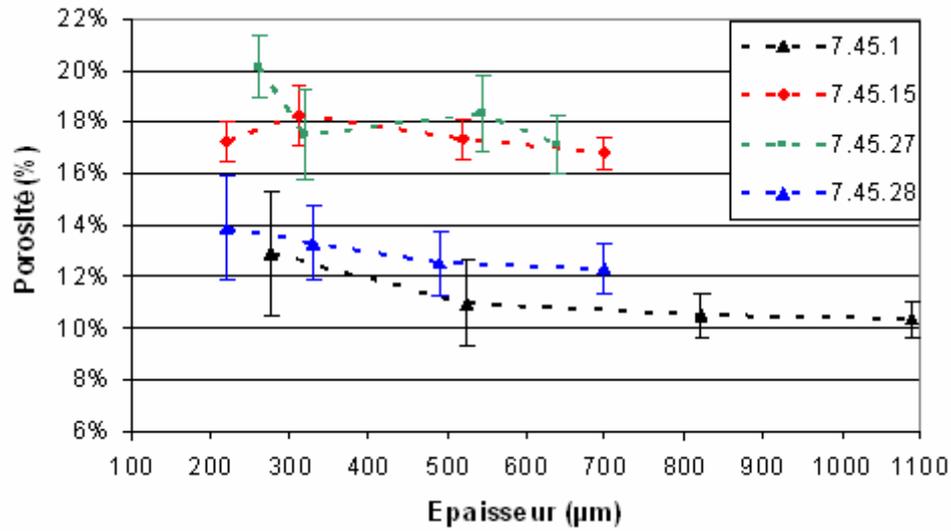


Figure D-2 : Evolution du taux de porosité ouverte avec l'épaisseur des dépôts. Mesures réalisées par poussée hydrostatique - Dépôts 1-2-3-4.

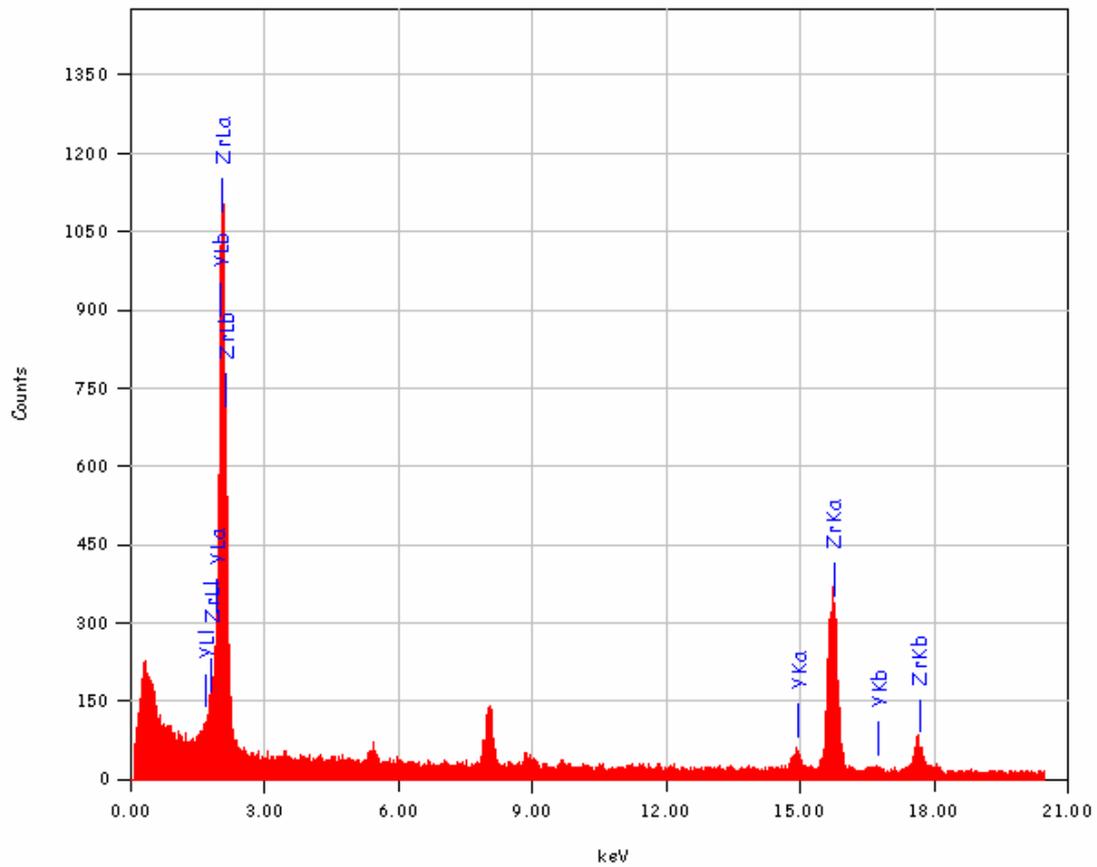


Figure D-3 : Spectre d'analyse par dispersion d'énergie des photons X d'une lame mince de l'échantillon 3 préparée pour des observations au MET.

## ANNEXE E. FORMULATIONS DE LA THEORIE DE MIE DANS UNE MATRICE HOTE ABSORBANTE

### E.1. Introduction

Différentes approches existent pour généraliser la théorie de Mie au cas d'une matrice absorbante mais aucune d'entre elles n'apparaît, à l'heure actuelle, satisfaisante aux yeux des spécialistes (Chapitre II, §II.4.2). Pour notre étude, seules les approches permettant d'exprimer des coefficients d'extinction voire d'absorption et de diffusion indépendamment du diamètre de la sphère d'intégration (Chapitre II, Figure II-6) ont été sélectionnées. Parmi celles-ci, il est possible de distinguer deux types d'approche : celles en champ proche (par exemple : [FARDELLA, 1996]) et celles en champ lointain [BOHREN et GILRA, 1979].

Les programmes de ces deux approches ont été écrits sous environnement MATHCAD (MATHSOFT INC., 2000). L'approche de BOHREN et GILRA [1979] reprend le formalisme général de la théorie de Mie détaillé dans l'ouvrage de BOHREN et HUFFMAN [1983] avec une convention de signe négative pour l'indice de réfraction :  $m = n - j\kappa$ . A contrario, FARDELLA [1996] a choisi d'adopter une convention de signe positive ( $m = n + j\kappa$ ) avec par conséquent des expressions différentes pour les coefficients du champ diffusé ( $a_n, b_n$ ) et du champ interne à la particule ( $c_n, d_n$ ). Pour chaque approche, nous avons fait le choix de respecter les notations adoptées par leurs auteurs respectifs.

Les approches de FARDELLA [1996] et de BOHREN et GILRA [1979] permettent de calculer le coefficient d'extinction  $\beta$  d'une matrice homogène dans laquelle est dispersée une population d'inclusions sphériques caractérisée par un rayon  $r$  et une fraction volumique. Par la suite, les quantités relatives aux inclusions sont indicées 1 et celles relatives à la matrice 2. Les données d'entrée du programme sont, suivant les notations de FARDELLA, pour notre étude :

$m_1$  : l'indice de réfraction complexe des pores soit encore  $m_1 = 1$ ,

$m_2$  : l'indice de réfraction complexe de la zircone yttrée homogène (monocristal),

$\Pi$  : le taux de porosité,

$r$  : le rayon moyen des pores (d'après les mesures par porosimétrie au mercure).

Par ailleurs, d'après FU et SUN [2001], l'expression du facteur d'asymétrie  $g$  (cf. définition Chapitre II, II.4.1.2.a) en fonction des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  reste valable en milieu absorbant pour des paramètres de taille inférieurs à 25. Le calcul de  $g$  a été réalisé pour évaluer la symétrie de diffusion et en déduire le paramètre  $\zeta$  de l'approche à 4 flux (Chapitre II, relation (II-37)).

La théorie de MIE étant basée sur la résolution des équations de MAXWELL et la prise en compte des relations de continuité du champ électromagnétique à la surface d'une inclusion sphérique, les fonctions sphériques de BESSEL de première et seconde espèces, notées  $j$  et  $y$  et définies à l'aide de relations de récurrence, sont introduites pour exprimer les ondes planes incidentes en coordonnées sphériques.

$$\begin{array}{l}
 j(z, N) := \left| \begin{array}{l}
 \text{res} \leftarrow 0 \\
 \text{res}_0 \leftarrow \frac{\sin(z)}{z} \\
 \text{res}_1 \leftarrow \frac{\sin(z)}{z} - \frac{\cos(z)}{z} \\
 \text{for } n \in 2, 3 \dots N \\
 \text{res}_n \leftarrow \frac{2 \cdot n - 1}{z} \cdot \text{res}_{n-1} - \text{res}_{n-2} \\
 \text{res}
 \end{array} \right.
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 y(z, N) := \left| \begin{array}{l}
 \text{res} \leftarrow 0 \\
 \text{res}_0 \leftarrow -\frac{\cos(z)}{z} \\
 \text{res}_1 \leftarrow -\frac{\cos(z)}{z} - \frac{\sin(z)}{z} \\
 \text{for } n \in 2, 3 \dots N \\
 \text{res}_n \leftarrow \frac{2 \cdot n - 1}{z} \cdot \text{res}_{n-1} - \text{res}_{n-2} \\
 \text{res}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Les lignes de programme MATHCAD utilisées dans les approches de BOHREN et GILRA [1979] et de FARDELLA [1996] sont présentées dans les paragraphes suivants. Une fonction principale est utilisée pour calculer les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  ( $c_n$  et  $d_n$ , le cas échéant). Le calcul du coefficient  $\beta$  fait appel à cette fonction qui est évaluée pour un paramètre de taille ( $x = 2\pi r m_2 / \lambda_0$  avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide) et un contraste optique ( $m = m_1 / m_2$ ) donnés.

## E.2. Approche de Bohren-Gilra [1979]

Programme Mathcad	Commentaires
$  \text{BohrenGilra}(x, m) := \left  \begin{array}{l}  N \leftarrow \text{partenti\`ere} \left[  x  + 4 \cdot \left(  x  \right)^{\frac{1}{3}} + 2 \right] \\  jx \leftarrow j(x, N + 1) \\  yx \leftarrow y(x, N + 1) \\  z \leftarrow m \cdot x \\  jz \leftarrow j(z, N + 1)  \end{array} \right.  $	<p><math>N</math> : entier au-delà duquel les coefficients <math>a_n</math> et <math>b_n</math> sont quasi-nuls [BOHREN et HUFFMAN, 1983].</p> <p>Appel des fonctions de BESSEL.</p>

Programme Mathcad	Commentaires
<pre> for n ∈ 0, 1 .. N + 1     ψz_n ← z · jz_n     ψx_n ← x · jx_n     ζx_n ← ψx_n - i · x · yx_n for n ∈ 1, 2 .. N + 1     ψpx_n ← x · jx_{n-1} - n · jx_n     ζpx_n ← ψpx_n - i · (x · yx_{n-1} - n · yx_n)     ψpz_n ← z · jz_{n-1} - n · jz_n     a_n ← (ψpz_n · ψx_n - m · ψz_n · ψpx_n) / (ψpz_n · ζx_n - m · ψz_n · ζpx_n)     b_n ← (m · ψpz_n · ψx_n - ψz_n · ψpx_n) / (m · ψpz_n · ζx_n - ψz_n · ζpx_n) sum ← [ ∑_{n=1}^N [(2 · n + 1) · (a_n + b_n)] ] g ← 2 · [ ∑_{n=1}^N [ [ (n · (n + 2) / (n + 1)) · Re(a_n · a_{n+1} + b_n · b_{n+1}) + (2 · n + 1) / n · (n + 1) · Re(a_n · b_n) ] ] ]       / [ ∑_{n=1}^N [(2 · n + 1) · (( a_n )^2 + ( b_n )^2)] ] (sum g) </pre>	<p>Expressions des fonctions de RICCATI-BESSEL à partir des fonctions de BESSEL.</p> <p>Expressions des dérivées du premier ordre des fonctions de RICCATI-BESSEL.</p> <p>Expressions des coefficients de MIE du champ diffusé <math>a_n</math> et <math>b_n</math>.</p> <p>Série tronquée au-delà de <math>n \geq N</math>, utilisée pour calculer la section efficace d'extinction <math>C_{ext}</math>.</p> <p>Expression du facteur d'asymétrie <math>g</math> en fonction des coefficients <math>a_n</math> et <math>b_n</math>.</p> <p>Paramètres de sortie de la fonction (matrice 1x2).</p>
<pre> P := lignes(nk) - 1 p := 0, 1 .. P lambda := nk^{(0)} · 10^{-6} m2 := nk^{(1)} - i · 10^0 · nk^{(2)} n2 := Re(m2) k2 := Im(m2) m1 := 1 m_p := m1 / m2_p k1_p := (2 · π · m1) / lambda_p k2_p := (2 · π · m2_p) / lambda_p r1 := 0.125 · 10^{-6} Π1 := 0.11 x1_p := (2 · π · r1 · m2_p) / lambda_p Cext1_p := 2 · π · Re [ BohrenGilra(x1_p, m_p)^{(0)} / (k2_p)^2 ] β1_p := (Π1 ·  Cext1_p ) / (4 / 3 · π · r1^3) g1_p :=  BohrenGilra(x1_p, m_p)^{(1)}  </pre>	<p><math>nk</math> : matrice à 3 colonnes contenant les valeurs de <math>n</math> et <math>\kappa</math> de la zircone yttrée en fonction de <math>\lambda</math>.</p> <p><math>p</math> : balayage sur <math>\lambda</math>.</p> <p>Extraction des indices optiques.</p> <p>Calcul du contraste optique et des vecteurs d'onde dans la particule et dans la matrice.</p> <p>Rayon moyen des pores (<math>m</math>).</p> <p>Fraction volumique de pores.</p> <p>Calcul du paramètre de taille.</p> <p>Calcul de la section efficace d'extinction <math>C_{ext}</math> définie à partir du terme <i>sum</i> de la fonction principale et du vecteur d'onde dans la matrice.</p> <p>Rem. : cette expression est équivalente à celle de la théorie de MIE en milieu non absorbant : <math>k_2</math> est réel dans ce cas.</p> <p>Calcul du coefficient d'extinction <math>\beta</math>.</p> <p>Calcul du facteur d'asymétrie.</p>

## E.3. Approche de Fardella [1996]

Programme Mathcad	Commentaires
<pre> Fardella(x, m1, m2, λ) := N ← partentière <math>\left[  x  + 4 \cdot ( x )^{\frac{1}{3}} + 2 \right]</math> jx ← j(x, N + 1) yx ← y(x, N + 1) m ← <math>\frac{m1}{m2}</math> z ← m · x jz ← j(z, N + 1) k2 ← <math>2\pi \cdot \frac{m2}{\lambda}</math> α2 ← Re(k2) β2 ← Im(k2) k1 ← <math>2\pi \cdot \frac{m1}{\lambda}</math> α1 ← Re(k1) β1 ← Im(k1) for n ∈ 0, 1 .. N + 1   ψz<sub>n</sub> ← z · jz<sub>n</sub>   ψx<sub>n</sub> ← x · jx<sub>n</sub>   ζx<sub>n</sub> ← ψx<sub>n</sub> + i · x · yx<sub>n</sub> for n ∈ 1, 2 .. N + 1   ψpx<sub>n</sub> ← x · jx<sub>n-1</sub> - n · jx<sub>n</sub>   ζpx<sub>n</sub> ← ψpx<sub>n</sub> + i · (x · yx<sub>n-1</sub> - n · yx<sub>n</sub>)   ψpz<sub>n</sub> ← z · jz<sub>n-1</sub> - n · jz<sub>n</sub>   a<sub>n</sub> ← <math>-\frac{\psi z_n \cdot \psi p x_n - m \cdot \psi x_n \cdot \psi p z_n}{\psi z_n \cdot \zeta p x_n - m \cdot \psi p z_n \cdot \zeta x_n}</math>   b<sub>n</sub> ← <math>-\frac{m \cdot \psi z_n \cdot \psi p x_n - \psi x_n \cdot \psi p z_n}{m \cdot \psi z_n \cdot \zeta p x_n - \psi p z_n \cdot \zeta x_n}</math>   c<sub>n</sub> ← <math>\frac{m \cdot i}{\psi z_n \cdot \zeta p x_n - m \cdot \zeta x_n \cdot \psi p z_n}</math>   d<sub>n</sub> ← <math>\frac{m \cdot i}{m \cdot \psi z_n \cdot \zeta p x_n - \zeta x_n \cdot \psi p z_n}</math>   s<sub>n</sub> ← <math>-\frac{i \cdot \zeta p x_n \cdot \zeta x_n}{\psi z_n \cdot \zeta p x_n - m \cdot \zeta x_n \cdot \psi p z_n}</math>   f<sub>n</sub> ← <math>i \cdot k2 \cdot \overline{\psi x_n} \cdot \zeta p x_n - i \cdot k2 \cdot \overline{\psi p x_n} \cdot \zeta x_n</math>   g<sub>n</sub> ← <math>i \cdot k2 \cdot \overline{\psi x_n} \cdot \zeta p x_n - i \cdot k2 \cdot \overline{\psi p x_n} \cdot \zeta x_n</math>   rr<sub>n</sub> ← <math>-i \cdot \overline{\psi p z_n} \cdot \psi z_n</math> </pre>	<p>N : entier au-delà duquel les coefficients <math>a_n</math> et <math>b_n</math> sont quasi-nuls [BOHREN et HUFFMAN, 1983].</p> <p>Expression du contraste optique.</p> <p>Expression du vecteur d'onde <math>k_2</math> dans la matrice.</p> <p>Expression du vecteur d'onde <math>k_1</math> dans la particule.</p> <p>Expressions des fonctions de RICCATI-BESSEL à partir des fonctions de BESSEL.</p> <p>Expressions des dérivées du premier ordre des fonctions de RICCATI-BESSEL.</p> <p>Expressions des coefficients de MIE du champ diffusé <math>a_n</math> et <math>b_n</math>.</p> <p>Expressions des coefficients de MIE du champ interne à l'inclusion <math>c_n</math> et <math>d_n</math>.</p> <p>Expressions des fonctions introduites par FARDELLA pour réaliser le bilan de flux en surface de l'inclusion (pore dans notre cas).</p>

Programme Mathcad	Commentaires
$W_s \leftarrow \frac{1}{( k_2 )^2} \cdot \left[ \alpha_2 \cdot \sum_{n=1}^N \left[ (2 \cdot n + 1) \cdot \operatorname{Re}(s_n) \cdot \left[ ( a_n )^2 + ( b_n )^2 \right] \right] \right]$ $+ \beta_2 \cdot \left[ \sum_{n=1}^N \left[ (2 \cdot n + 1) \cdot \operatorname{Im}(s_n) \cdot \left[ ( a_n )^2 - ( b_n )^2 \right] \right] \right]$ $W_a \leftarrow \frac{1}{( k_1 )^2} \cdot \left[ \alpha_1 \cdot \sum_{n=1}^N \left[ (2 \cdot n + 1) \cdot \operatorname{Re}(r_n) \cdot \left[ ( c_n )^2 + ( d_n )^2 \right] \right] \right]$ $+ \beta_1 \cdot \left[ \sum_{n=1}^N \left[ (2 \cdot n + 1) \cdot \operatorname{Im}(r_n) \cdot \left[ ( c_n )^2 - ( d_n )^2 \right] \right] \right]$ $W_e \leftarrow \frac{-1}{( k_2 )^2} \cdot \left[ \sum_{n=1}^N \left[ (2 \cdot n + 1) \cdot \operatorname{Re}(f_n \cdot a_n + g_n \cdot b_n) \right] \right]$ $r \leftarrow \frac{x \cdot \lambda}{2 \pi m_2}$ $W_i \leftarrow \frac{\alpha_2 \cdot r}{\beta_2} \cdot \left( \operatorname{ch}(2 \cdot \beta_2 \cdot r) - \frac{\operatorname{sh}(2 \cdot \beta_2 \cdot r)}{2 \cdot \beta_2 \cdot r} \right)$ <p>(Ws We Wa Wi)</p>	<p>Bilan d'énergie à la surface d'une inclusion (Chapitre II, §II.4.1.2b).</p> <p>Expression du flux d'énergie diffusé <math>W_s</math> (<math>\Leftrightarrow W_{\text{dif}}</math>, Chapitre II).</p> <p>Expression du flux d'énergie absorbé <math>W_a</math> (<math>\Leftrightarrow W_{\text{abs}}</math>, Chapitre II).</p> <p>Expression du flux d'énergie perdu par extinction <math>W_e</math> (<math>\Leftrightarrow W_{\text{ext}}</math>, Chapitre II).</p> <p>Expression du flux d'énergie qui serait absorbé dans un volume équivalent à l'inclusion en absence de cette dernière <math>W_i</math> (<math>\Leftrightarrow W_{\text{inc}}</math>, Chapitre II).</p> <p>Paramètres de sortie de la fonction.</p>
<p><math>P := \text{lignes}(nk) - 1</math>      <math>P = 5.216 \times 10^3</math></p> <p><math>p := 0, 1 \dots P</math></p> <p><math>\lambda := nk^{(0)} \cdot 10^{-6}</math>      <math>m_2 := nk^{(1)} + i \cdot 10^0 \cdot nk^{(2)}</math>      <math>n_2 := \operatorname{Re}(m_2)</math>      <math>k_2 := \operatorname{Im}(m_2)</math>      <math>m_1 := 1</math></p> <p><math>r_1 := 0.125 \cdot 10^{-6}</math>      <math>\Pi_1 = 0.11</math></p> <p><math>x_{1p} := \frac{2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot m_2^p}{\lambda_p}</math>      <math>\beta_{2p} := \operatorname{Im} \left( 2\pi \cdot \frac{m_2^p}{\lambda_p} \right)</math></p> <p><math>(W_s_p \ W_e_p \ W_a_p \ W_i_p) := \text{Fardella}(x_{1p}, m_1, m_2^p, \lambda_p)</math></p> <p><math>qs_{1p} := \left  \frac{W_s_p}{W_i_p} \right </math>      <math>qa_{1p} := \left  \frac{W_a_p}{W_i_p} \right </math>      <math>qe_{1p} := \left  \frac{W_e_p}{W_i_p} \right </math></p> <p><math>\alpha_{1p} := 2 \cdot \beta_{2p} \cdot (1 + \Pi_1 \cdot qe_{1p})</math></p>	<p><math>nk</math> : matrice des valeurs de <math>n</math> et <math>\kappa</math> de la zircone yttrée en fonction de <math>\lambda</math>.</p> <p><math>p</math> : balayage sur <math>\lambda</math>.</p> <p>Extraction des indices optiques.</p> <p>Rayon moyen des pores (m).</p> <p>Fraction volumique de pores.</p> <p>Calcul du paramètre de taille et de la partie imaginaire du vecteur d'onde dans la matrice.</p> <p>Calcul de <math>W_s</math>, <math>W_e</math>, <math>W_a</math> et <math>W_i</math> à partir de la fonction principale.</p> <p>Définition des rapports des flux absorbé <math>q_a</math>, diffusé <math>q_s</math> ou éteint <math>q_e</math> sur le flux qui aurait été absorbé dans le même volume en absence d'inclusion.</p> <p>Calcul du coefficient d'atténuation noté <math>\alpha</math> par FARDELLA (<math>\Leftrightarrow \beta</math> dans notre étude).</p>

