



HAL
open science

Etude de l'influence de la texture sur l'émissivité spectrale de matériaux poreux semi-transparents à haute température.

Olivier Rozenbaum

► **To cite this version:**

Olivier Rozenbaum. Etude de l'influence de la texture sur l'émissivité spectrale de matériaux poreux semi-transparents à haute température.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université d'Orléans, 1999. Français. NNT : . tel-00790075

HAL Id: tel-00790075

<https://theses.hal.science/tel-00790075>

Submitted on 19 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE D'ORLEANS



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

THESE
PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Sciences Physiques.

PAR

Olivier ROZENBAUM

*Etude de l'influence de la texture sur
l'émissivité spectrale de matériaux poreux
semi-transparentes à haute température.*

Soutenue le 20 décembre 1999.

MEMBRES DU JURY :

J.F. SACADURA
J.J. GREFFET
G. JEANDEL
J. KUHN
J.M. CORMIER
P. LEVITZ
P. ECHEGUT

Professeur – INSA Lyon
Professeur – Ecole Centrale Paris
Professeur – Université de Nancy
Docteur – ZAE Bayern, Wurtzburg, Allemagne
Professeur – Université d'Orléans – Ecole Doctorale
Directeur de Recherche – CNRS-CRMD Orléans
Chargé de Recherche – CNRS-CRMHT Orléans

Président
Rapporteur
Rapporteur



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température, dirigé par Monsieur J.P. COUTURES. Je le remercie de m'y avoir accueilli.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs J.J. GREFFET et G. JEANDEL d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et d'avoir jugé ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur J.M. CORMIER, Monsieur J. KUHN et Monsieur le Professeur J.F. SACADURA pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur P. LEVITZ pour la confiance qu'il m'a accordée au long de ces dernières années et de m'avoir ainsi fait bénéficier d'une partie de ces connaissances sur les milieux poreux.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur P. ECHEGUT de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir encadré pendant ces trois ans.

Je tiens ici à exprimer ma profonde gratitude à Domingos DE SOUSA MENESES (DDM), pour son infinie disponibilité et son infinie patience, pour les fructueuses discussions que nous avons eues et pour son soutien.

J'exprime tous mes remerciements à Madame Annie BLIN et à Messieurs Yannick AUGER, Sylvain CHERMANNE, Freddy DELVILLE, Louis HENNET, Roland PELLENG, Stéphane RODTS et Daniel RUFFIER. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse également toute ma reconnaissance à Mesdames Servane FONTAINE et Nathalie LE BARS du CEA-CEREM, à Monsieur DE MONTLEAU de NORTON-DESMARQUEST et à Monsieur Matthieu ROLLAND de TSL-SAINT-GOBAIN qui m'ont fourni avec enthousiasme des échantillons d'une qualité exceptionnelle.

Je remercie Monsieur Daniel GENEST du CNRS-CBM qui a guidé mes premiers pas en programmation Fortran et initié aux joies de l'éditeur « vi ».

Un grand merci à Mesdames Dominique LAULY, Nicole RAIMBOUX, Marie-France ROUILLIER et Messieurs Hervé CHAUDRET et Pierre FLORIAN pour leur aide précieuse au cours de ces dernières années. Une partie des images de microscopie a été réalisée par Madame Annie RICHARD, avec la complicité de Madame Caroline ANDREAZZA, et les mesures de porosimétrie à mercure et de pycnométrie ont été réalisées par Monsieur Jacky MARIE. Je les remercie pour leur travail et leur gentillesse.

Je veux remercier toutes les personnes que je n'ai pas citées et, qui par leur aide, ont facilité mon travail et mon passage au CNRS.

Je pense également à tous mes amis de l'ADSO (les bio-chimistes et les bio-physiciens, les chimistes, les économistes, les généticiennes, les géologues, les physiciens...) qui m'ont supporté à tous les titres et avec qui j'ai passé plus de trois années formidables. Je citerais notamment LA bande : Anne-Lise, Caroline, Chantal, Céline, Eric, Isa, José, le Fanou. Merci aussi à Céline, Corinne, Gérard, Laurent, aux Nathalies et à Norbert pour leurs encouragements et leur amitié.

Je n'oublie pas Monsieur Strobel, Albert, Ayrton, Alain, Michael, Pierre et Michel qui ont contribué, à leur façon, à cette thèse.



A mon père, ma mère, Jean-Philippe et Régine
pour leur amour et leur soutien et sans qui cette thèse
n'aurait jamais existé.

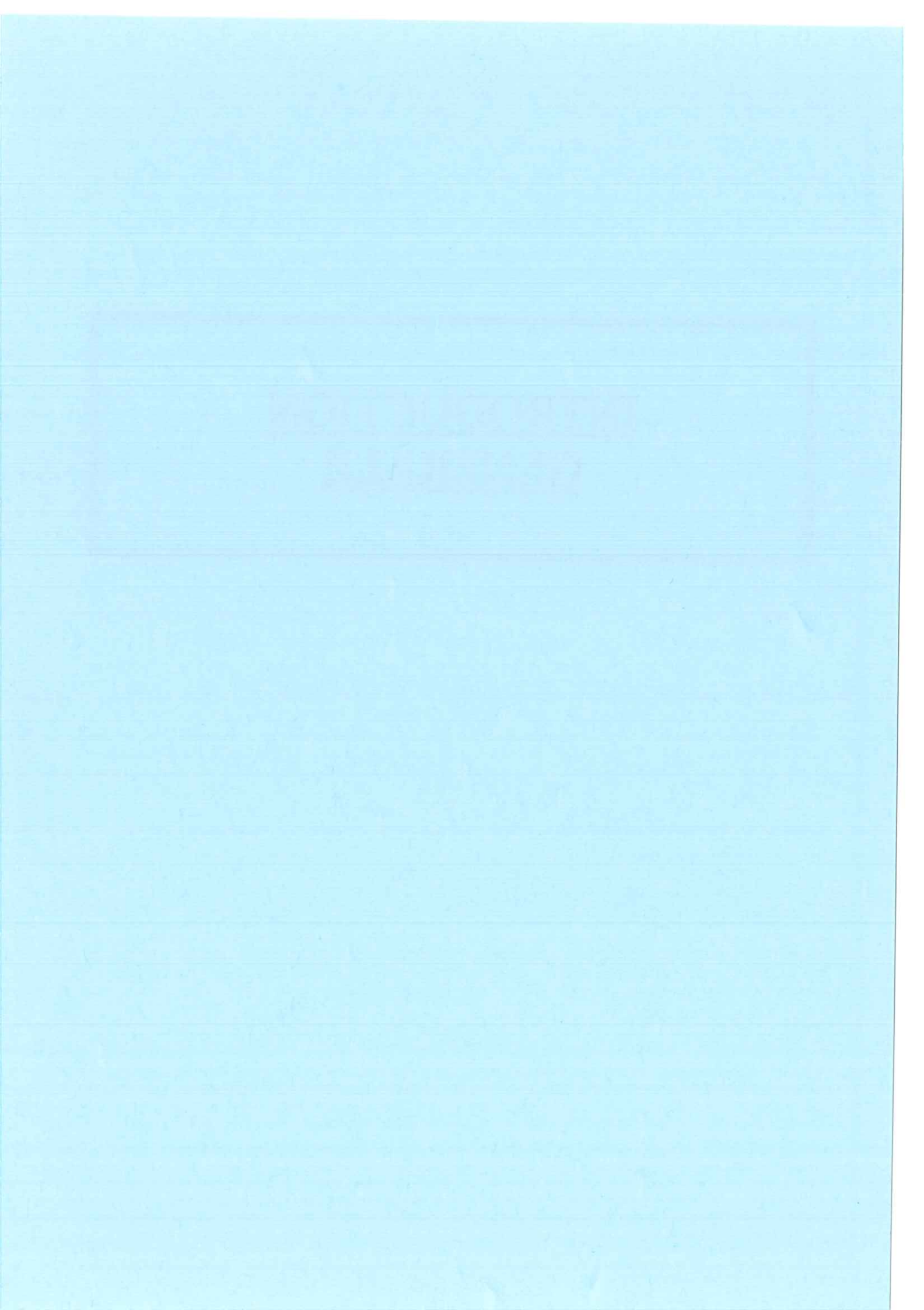
SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| REMERCIEMENTS | 2 |
| SOMMAIRE | 4 |
| INTRODUCTION GENERALE | 6 |
| | |
| Chapitre 1 : Propriétés thermo-radiatives de la matière | 10 |
| | |
| 1.1 Le rayonnement thermique | 12 |
| 1.1.1 Flux, luminance et pouvoir émissif | 12 |
| 1.1.2 Corps noir et émissivité spectrale | 13 |
| 1.1.2.1 Luminance d'un émetteur parfait : le corps noir | 13 |
| 1.1.2.2 Emissivité d'un corps réel | 15 |
| 1.1.2.3 La première loi de Kirchhoff | 17 |
| 1.2 Mécanismes d'absorption | 18 |
| 1.2.1 Interaction rayonnement-matière | 18 |
| 1.2.2 Mécanismes d'absorption de premier ordre | 19 |
| 1.2.3 Processus multiphonons | 22 |
| 1.2.4 Dépendance des propriétés optiques avec la température | 23 |
| 1.3 Approche spectroscopique de l'émission thermo-radiative | 26 |
| 1.3.1 Réflectivité et transmissivité | 26 |
| 1.3.2 Seconde loi de Kirchhoff | 26 |
| 1.3.3 Opacité et semi-transparence | 28 |
| 1.3.3.1 Définitions | 28 |
| 1.3.3.2 Application à l'émissivité spectrale | 31 |
| | |
| Chapitre 2 : Différentes approches du transfert radiatif dans les milieux poreux | 34 |
| | |
| 2.1 Influence des hétérogénéités sur les propriétés radiatives des matériaux semi-transparents (MST) | 35 |
| 2.1.1 Diffusion de la lumière au sein des MST | 35 |
| 2.1.1.1 Diffusion de surface | 35 |
| 2.1.1.2 Diffusion de volume (zone de semi-transparence) | 39 |
| 2.1.2 Influence de la texture dans la zone de semi-transparence | 41 |
| 2.1.2.1 Influence de la morphologie : taille de grains | 42 |
| 2.1.2.2 Influence de la structure spatiale : la porosité | 45 |
| 2.2 Différentes approches de la modélisation du transfert radiatif | 50 |
| 2.2.1 Lois gouvernant le transfert radiatif | 51 |
| 2.2.2 Propriétés radiatives des milieux dispersés | 53 |
| 2.2.2.1 Calculs des propriétés radiatives d'une particule | 54 |
| 2.2.2.2 Calculs des propriétés radiatives de N particules | 55 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre 3 : Dispositif expérimental et outil numérique | 60 |
| 3.1 Spectroscopie infrarouge : mesure des propriétés optiques | 62 |
| 3.1.1 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier | 62 |
| 3.1.2 Description du spectromètre | 64 |
| 3.1.3 Mesures de réflectivité et de transmissivité à l'ambiante et en température | 65 |
| 3.1.3.1 Principe | 65 |
| 3.1.3.2 Flux parasites | 67 |
| 3.1.4 Mesure de l'émissivité spectrale par la méthode indirecte | 69 |
| 3.2 Mesure de l'émissivité par la méthode directe | 71 |
| 3.2.1 Revue de quelques dispositifs existants | 71 |
| 3.2.2 Dispositif expérimental | 78 |
| 3.2.3 Protocole expérimental | 83 |
| 3.2.4 Mesure de la température | 85 |
| 3.2.5 Performances du dispositif | 86 |
| 3.3 Reconstruction 3D d'un milieu poreux | 92 |
| 3.3.1 Objectif | 92 |
| 3.3.2 Reconstruction hors réseau | 93 |
| 3.4 Simulation par tracer de rayons | 98 |
| 3.4.1 Principe de la méthode | 99 |
| 3.4.2 Application au calcul de l'émissivité | 100 |
| Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et simulation | 108 |
| 4.1 Caractéristiques des céramiques d'alumine | 109 |
| 4.1.1 Procédés de fabrication | 109 |
| 4.1.2 Emissivités spectrales normales | 119 |
| 4.1.2.1 Domaine des vibrations de réseau (zone opaque) | 121 |
| 4.1.2.2 Zone de semi-transparence | 122 |
| 4.1.2.3 Contributions des impuretés et des liaisons OH | 130 |
| 4.1.2.4 Influence de la texture | 131 |
| 4.2 Caractéristiques des silices à bulles | 133 |
| 4.2.1 Procédés de fabrication | 133 |
| 4.2.2 Résultats expérimentaux | 142 |
| 4.2.2.1 Domaine des vibrations de réseau (zone opaque) | 144 |
| 4.2.2.2 Zone de semi-transparence | 145 |
| 4.2.2.3 Effet de la rugosité dans la zone de semi-transparence | 148 |
| 4.3 Résultats de simulation | 152 |
| 4.3.1 Influence de l'indice de réfraction n | 153 |
| 4.3.2 Influence du coefficient d'absorption K | 156 |
| 4.3.3 Evolution couplée de n et K | 158 |
| 4.3.4 Influence de la porosité | 162 |
| 4.3.5 Comparaison des spectres expérimentaux et simulé | 171 |
| 4.3.5.1 Influence de la texture dans les différentes zones spectrales | 171 |
| 4.3.5.2 Emissivités expérimentales et simulée | 174 |
| CONCLUSION GENERALE | 177 |
| ANNEXES | 184 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 199 |



INTRODUCTION
GENERALE



La connaissance des échanges de chaleur par transfert radiatif est fondamentale dans beaucoup de domaines allant du contrôle des conditions de production à la modélisation de systèmes mettant en jeu des hautes températures (boucliers thermiques pour l'aérospatiale, fours de verrier...), en passant par la mesure des températures par des méthodes sans contact. Un seul paramètre permet d'approcher ce pouvoir qu'ont les matériaux à ré-émettre, sous forme de rayonnement, l'énergie absorbée. L'émissivité, paramètre global, quantifie ces échanges. Sa forme spectrale permet de remonter aux origines microscopiques du phénomène et donc de pouvoir intervenir sur le système et/ou sur la nature des matériaux le constituant. Suivant que l'on cherche à obtenir un matériau plutôt émissif ou plutôt furtif, on peut ainsi jouer sur sa composition chimique ou sur sa mise en forme. Pour accéder à toute l'information, l'émissivité spectrale doit être connue sur un large domaine couvrant ce qu'on appelle couramment le *rayonnement thermique*. C'est le domaine de température qui impose son étendue, allant de l'infrarouge lointain au visible dans les applications les plus courantes.

La *figure 1* illustre une grande partie du problème qui se pose à nous dans ce travail. Comment comprendre et interpréter cette grande dispersion de données ?

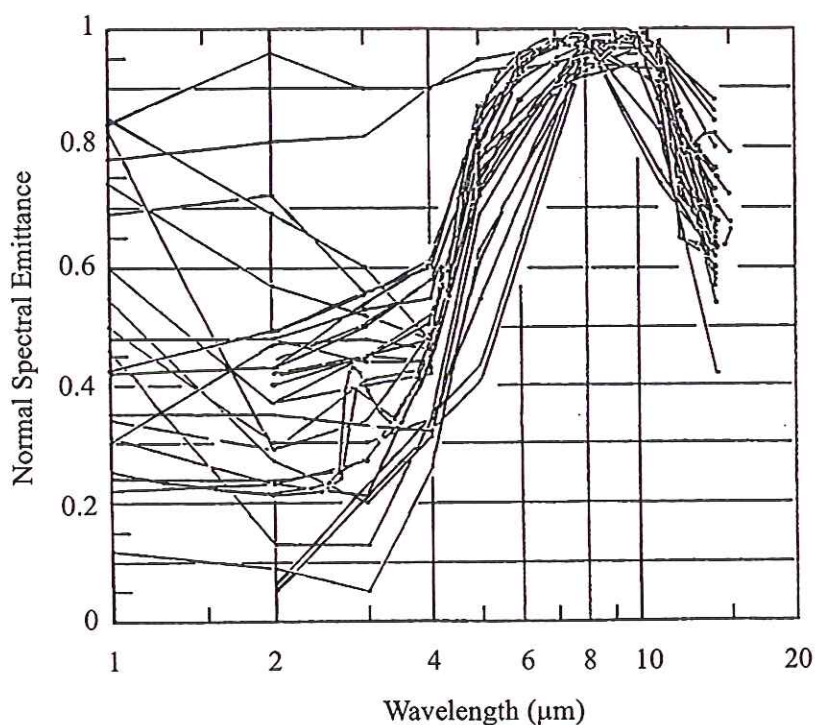


Figure 1 : Compilation des émissivités spectrales d'échantillons d'alumine (d'après Touloukian et al., 1972).

Quiconque désireux d'utiliser la valeur d'émissivité spectrale adaptée à la mesure pyrométrique de la température d'une alumine (dans le cas illustré) se trouve confronté, sans beaucoup d'explications, à un choix difficile à argumenter et s'oriente généralement vers la prise d'une valeur moyenne (à une longueur d'onde d'un micron, l'émissivité peut varier de 10 % à 90 % pour un même composé). Cet exemple, un peu caricatural, n'est pas pris pour souligner les incohérences expérimentales de la part des différents auteurs, dont les résultats ont contribué à constituer cette figure, mais au contraire, pour mettre en exergue le fait que la manipulation de ce paramètre doit se faire avec prudence. La seule connaissance de la formule chimique du matériau concerné ne suffit pas à une bonne compréhension de l'émissivité. L'origine de la forte dispersion des données vient en grande partie de facteurs extrinsèques au matériau lui-même. Il est donc nécessaire de connaître l'histoire de l'échantillon et les caractéristiques qui en découlent (épaisseur, texture, porosité, pureté ...). C'est à cette seule condition que le choix de la valeur de l'émissivité la mieux adaptée pourra être fait.

Si les propriétés optiques d'un monocristal ou d'un verre sans bulle (milieux homogènes) peuvent être décrites par la seule connaissance des indices de réfraction (n) et d'extinction (k), il en va différemment d'un milieu hétérogène pour lequel la notion de diffusion devient importante. Le nombre de paramètres nécessaires pour définir un tel matériau face à ses propriétés optiques (et en particulier thermo-radiatives, via l'émissivité) ne semble pas, *a priori*, évident à déterminer.

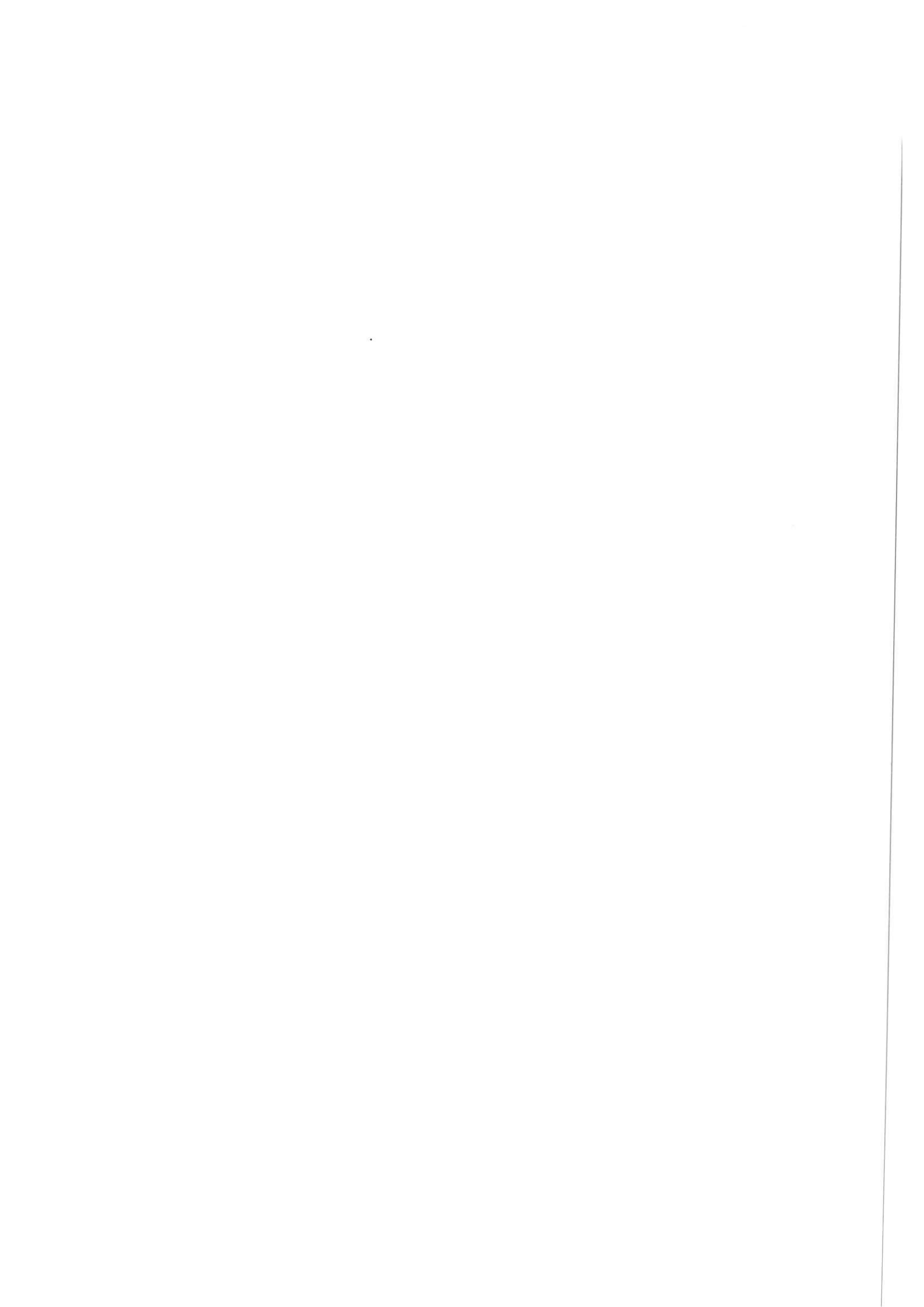
Le but du travail présenté dans ce mémoire est donc de comprendre l'influence des caractéristiques extrinsèques sur l'émissivité spectrale d'un matériau semi-transparent. Nous bénéficions pour entreprendre ce travail de l'expérience et des études antérieures du laboratoire sur les propriétés optiques de matériaux homogènes (monocristaux, verres). Nous nous efforcerons par la suite de mettre en évidence les effets de divers paramètres (porosité, texture, épaisseur...) sur le comportement radiatif et de déterminer la pertinence de tel ou tel critère pour décrire au mieux le milieu.

Pour cela, nous avons organisé la présentation des résultats de la manière suivante. Dans le premier chapitre, nous définissons les grandeurs thermo-radiatives utilisées pour décrire le transfert radiatif au sein de matériaux homogènes et les mécanismes d'absorption à l'origine de l'émissivité.

Le second chapitre est une revue bibliographique sur la diffusion du rayonnement au sein de milieux poreux. Après avoir défini les différentes propriétés optiques de surface et de volume des matériaux, nous abordons les données expérimentales recensées dans la littérature concernant l'influence de paramètres morphologiques (taille de grains d'une céramique) et de la porosité sur les paramètres optiques des matériaux poreux. Quelques méthodes utilisées par différents auteurs pour modéliser le transfert radiatif au sein de matériaux semi-transparentes absorbants et diffusants sont décrites. A travers ces résultats bibliographiques, calculs et simulations, nous cherchons à établir un modèle correspondant aux milieux denses étudiés dans ce travail, tels que les céramiques d'oxydes.

La mesure de l'émissivité spectrale est introduite dans le troisième chapitre par une courte revue bibliographique des dispositifs existants. Le choix de la méthode et la mise au point du dispositif expérimental conçu, au laboratoire, pour mesurer l'émissivité spectrale directionnelle sur une large gamme de fréquences et de températures sont discutés, illustrés et validés au moyen de divers exemples. Parallèlement au développement de cette méthode expérimentale, nous avons mis en œuvre des moyens plus théoriques pour modéliser l'influence des différents paramètres sur l'émissivité des milieux poreux denses. La simulation de l'émissivité spectrale pour des milieux poreux est basée sur une simulation de Monte Carlo par tracer de rayons, effectuée sur des milieux reconstruits à trois dimensions à partir d'une image à deux dimensions. Les choix de la façon d'aborder l'émissivité spectrale par la simulation et les hypothèses de calcul sont discutés.

Nous présentons, dans le quatrième chapitre, des résultats expérimentaux obtenus sur des céramiques d'alumine et des silices à bulles de différentes porosités. Nous commentons la confrontation entre l'expérience et la simulation avec le souci initial de la mise en évidence de l'influence des indices optiques et de la porosité sur l'émissivité des milieux poreux denses.



CHAPITRE 1 :

Propriétés thermo-
radiatives de la matière.

LABORATORY

EXPERIMENT 1

MEASUREMENT OF THE SPEED OF SOUND

La matière échange continuellement de l'énergie avec le milieu qui l'entourne sous forme de rayonnement thermique. Ceci se traduit par une émission et une absorption de lumière via des mécanismes qui, comme nous le verrons, ont les mêmes origines. Cette émission thermique, appelée transfert radiatif, permet à la matière d'abaisser rapidement une partie de son énergie interne. Le transfert radiatif n'est pas le seul mode d'échange d'énergie thermique : la conduction et la convection jouent aussi un rôle important dans le bilan énergétique, notamment à basse température, mais nécessitent toutefois un support matériel. Au contraire, les échanges radiatifs, très efficaces à haute température, peuvent avoir lieu lorsque les corps sont séparés par le vide ou par n'importe quel milieu intermédiaire suffisamment transparent. La gamme de fréquence correspondant au rayonnement thermique se situe entre l'infrarouge lointain et le proche UV (*Figure 1*).

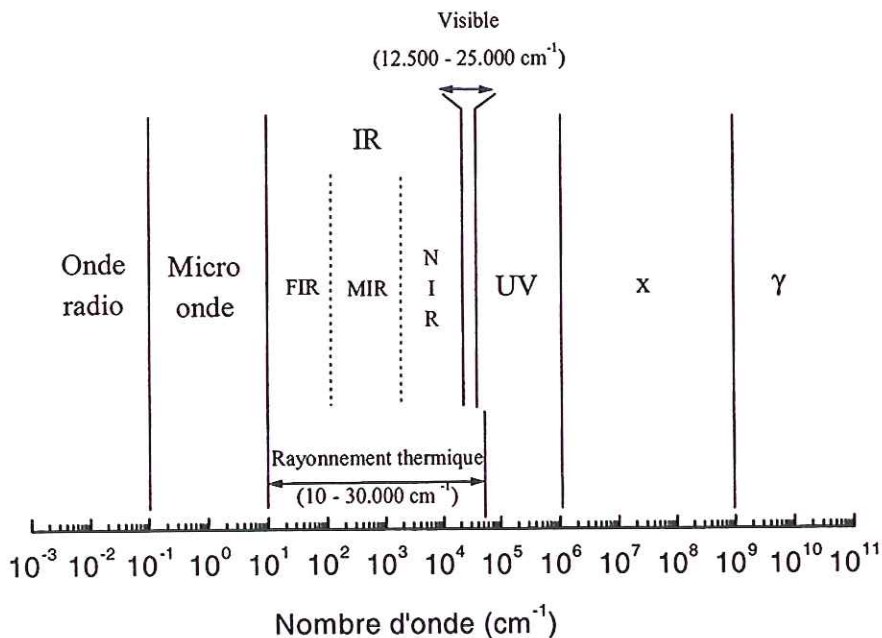


Figure 1 : Place occupée par le rayonnement thermique dans le spectre électromagnétique en fonction du nombre d'onde.

Les notations et terminologies trouvées dans la littérature n'étant pas toujours les mêmes, nous allons rappeler les grandeurs radiatives que nous utiliserons par la suite, puis les lois du rayonnement du corps noir. Nous étendrons alors ces notions aux corps réels et nous introduirons le paramètre caractéristique des propriétés thermo-radiatives des matériaux : l'émissivité spectrale directionnelle. La majeure partie de ce premier chapitre sera limitée aux matériaux diélectriques homogènes et optiquement polis. L'étude de l'influence de la texture des matériaux sur l'émissivité sera abordée en fin de ce chapitre.

1.1 Le rayonnement thermique

1.1.1 Flux, luminance et pouvoir émissif

La description du rayonnement thermique se fait au travers de notions et d'un vocabulaire que nous allons préciser. Ne seront abordées ici que les idées essentielles utilisées dans cette étude. Pour de plus amples détails, le lecteur est invité à se référer aux ouvrages fondamentaux consacrés aux propriétés thermo-optiques des matériaux (De Vriendt, 1984 ; Siegel et Howell, 1992 ; Taine et Petit, 1995). Dans la suite de ce manuscrit, la dépendance spectrale des différentes grandeurs physiques sera exprimée en nombre d'onde σ (cm^{-1}) car cette grandeur est proportionnelle à l'énergie E :

$$\sigma = \frac{E}{hc_0} \quad \text{Eq. 1-1}$$

(h constante de Planck, c_0 célérité de la lumière) et est largement utilisée par la communauté des spectroscopistes travaillant dans l'infrarouge. Cependant, pour être compris du plus grand nombre, plus familier de la notion de longueur d'onde λ (μm), certaines expressions seront aussi exprimées en fonction de cette grandeur.

Les grandeurs intégrées sur l'ensemble du spectre correspondant au rayonnement thermique sont appelées *totales* ; celles relatives à un intervalle spectral étroit $d\sigma$ centré sur un nombre d'onde σ sont dites *monochromatiques* et seront notées avec un indice σ . Les grandeurs sont dites *hémisphériques* lorsqu'elles concernent l'ensemble des directions du demi-espace et seront désignées par \wedge ; elles sont dites *directionnelles* lorsqu'elles caractérisent une direction donnée de propagation du rayonnement relativement à la surface considérée et nous les noterons suivant l'angle θ d'observation¹.

Les échanges thermiques sont caractérisés par différentes grandeurs :

¹ Note : Certaines grandeurs, telle la réflectivité (ou la transmissivité), peuvent être rencontrées sous cette dénomination : réflectivité incidence-détection. Ainsi, la réflectivité (transmissivité) directionnelle-hémisphérique est définie par le rapport du flux réfléchi (transmis) dans l'hémisphère de réflexion (transmission) au flux directionnel incident. De plus, les grandeurs notées normales correspondent à des mesures normales-normales ; nous ne précisons donc pas le second terme.

- Le **flux spectral** émis, $d\phi(\sigma, T, \theta)$, défini comme l'énergie émise par unité de temps, dans la direction θ , par un élément de surface dS à la température T , entre σ et $\sigma+d\sigma$. il est exprimé en Watt (W).
- La **luminance spectrale** représente la répartition spectrale et spatiale du rayonnement. Elle est définie comme le flux spectral émis par une surface unité, à la température T , dans une direction donnée θ , et par unité d'angle solide :

$$L(\sigma, T, \theta) = \frac{d^5\phi(\sigma, T, \theta)}{dS d\Omega d\sigma} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{sr}^{-1}). \quad \text{Eq. 1-2}$$

- Le **pouvoir émissif spectral**, appelé aussi émittance, défini comme le flux spectral hémisphérique émis par unité de surface :

$$M(\sigma, T) = \int_{2\pi} L(\sigma, T, \theta) d\Omega = \frac{d^3\phi(\sigma, T)}{dS d\sigma} \quad (\text{W.m}^{-1}). \quad \text{Eq. 1-3}$$

Si la luminance spectrale est isotrope, c'est-à-dire constante dans toutes les directions du demi-espace, le corps est dit Lambertien et $M^{\text{total}} = \pi L$. Il faut noter que ces grandeurs sont présentées en nombre d'onde ; les unités changeront si on raisonne en longueur d'onde. La luminance sera alors exprimée en $\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$ et le pouvoir émissif en W.m^{-3} .

1.1.2 Corps noir et émissivité spectrale

1.1.2.1 Luminance d'un émetteur parfait : le corps noir

Le corps noir est un objet théorique, qui absorbe totalement les radiations incidentes, quelle que soit la fréquence ou l'angle d'incidence. C'est un corps Lambertien parfait qui émet en totalité toute énergie absorbée. La luminance spectrale du corps noir est fonction de la température et est définie par la loi de Planck :

$$L^0(\sigma, T, \theta) = \frac{C_1 \sigma^3}{e^{\frac{C_2}{T}} - 1} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{sr}^{-1}) \quad \text{Eq. 1-4}$$

$$L^0(\lambda, T, \theta) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} \quad (\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}) \quad \text{Eq. 1-5}$$

où $C_1 = 2hc_0^2 = 1.1910 \cdot 10^{-16} \text{ (W.m}^2\text{)}$

et $C_2 = hc_0 / k = 1.4388 \cdot 10^{-2} \text{ (m.K)}$

avec $h=6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$: constante de Planck

$k=1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$: constante de Boltzmann

$c_0=2.9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$: célérité d'une onde électromagnétique dans le vide.

La luminance donnée par la loi de Planck exprimée en nombre d'onde est illustrée sur la *Figure 1* pour différentes températures.

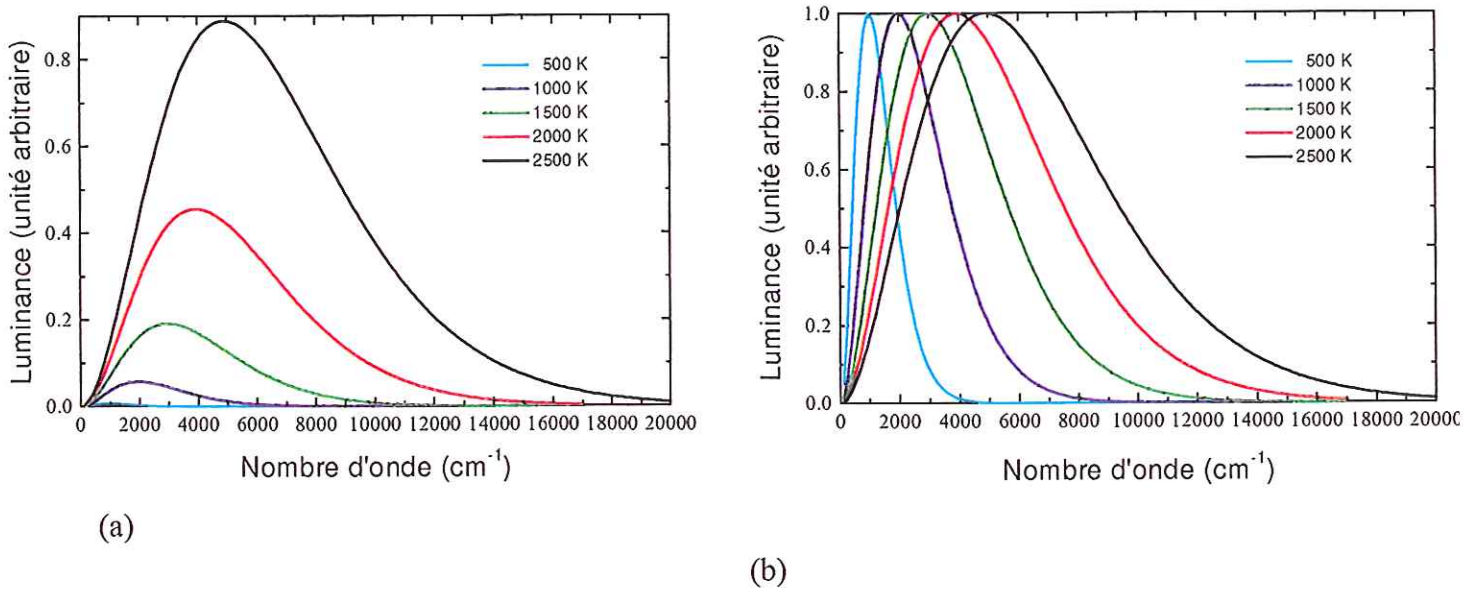


Figure 1 : (a) Dépendances en température de la luminance spectrale exprimée en fonction du nombre d'onde. (b) Courbes précédentes rapportées à l'unité. On notera le déplacement vers les grands nombres d'onde avec l'augmentation de la température.

L'équation 1-4 dépend de la puissance troisième du nombre d'onde alors que l'équation 1-5 est fonction de l'inverse de la puissance cinquième de la longueur d'onde. Cette différence provient du choix de la mesure $d\sigma$ ou $d\lambda$. L'équation reliant les deux expressions de luminances spectrales s'établit en exprimant l'énergie E avec les deux types de mesures :

$$E = \int dE = \int L^0(\lambda, T, \theta) d\lambda = - \int L^0(\sigma, T, \theta) d\sigma \tag{Eq. 1-6}$$

et comme

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}, \tag{Eq. 1-7}$$

on obtient :

$$d\sigma = -\frac{1}{\lambda^2} d\lambda. \quad \text{Eq. 1-8}$$

L'équation 1-8 explique le signe négatif de l'équation 1-6. A l'aide des trois dernières équations, on montre l'origine des différences d'expression entre les équations 1-4 et 1-5.

Le maximum de la loi de Planck exprimée en nombre d'onde, qui est aussi le maximum d'émission du corps noir, a lieu pour une valeur de nombre d'onde σ_m proportionnelle à la température (*Figure 2*) :

$$\frac{\sigma_m}{T} = 1.9609 \text{ K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \text{Eq. 1-9}$$

La loi analogue pour les longueurs d'onde, connue sous le nom de première loi de Wien, exprime non pas le maximum d'émission du corps noir mais la dépendance en température du maximum de la loi de Planck exprimée en longueur d'onde :

$$T\lambda_m = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}. \quad \text{Eq. 1-10}$$

La seconde loi de Wien, déduite de la loi de Planck pour λ_m , montre que le pouvoir émissif, à la longueur d'onde λ_m , est proportionnel à la puissance cinquième de T :

$$M^0(\lambda_m, T) = C \cdot T^5 \quad \text{Eq. 1-11}$$

avec $C = 4.0948 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-5}$.

On montre ainsi que la quasi totalité de l'énergie émise par le corps noir, c'est-à-dire 96 %, est comprise entre $\lambda_m/2$ et $5\lambda_m$ ($3\sigma_m$ et $\sigma_m/4$) : c'est l'étendue « utile du spectre ». De ce fait, pour des températures comprises entre 700 et 2500 K, l'étude de l'émissivité spectrale sur une gamme de fréquence allant de 300 à 15000 cm^{-1} sera suffisante.

1.1.2.2 Emissivité d'un corps réel

L'émissivité spectrale directionnelle caractérise le bilan radiatif d'un matériau réel par rapport au radiateur idéal qu'est le corps noir. Ce coefficient varie fortement en fonction de la fréquence et de la direction et est étroitement lié à la nature du matériau. L'émissivité

spectrale directionnelle est définie comme le rapport de la luminance spectrale directionnelle d'un corps à la température T à celle du corps noir à cette même température :

$$\varepsilon(\sigma, T, \theta) = \frac{L(\sigma, T, \theta)}{L^0(\sigma, T)}. \quad \text{Eq. 1-12}$$

Afin de comprendre les mécanismes microscopiques régissant l'émissivité spectrale, il est essentiel de raisonner sur des grandeurs spectrales. En effet, seules ces grandeurs sont susceptibles de donner accès aux paramètres optiques. Par contre, il est nécessaire de prendre en compte les données totales dans le cas de calculs d'échange thermique. L'émissivité totale directionnelle est obtenue par intégration sur l'ensemble de la gamme spectrale :

$$\varepsilon^{total}(T, \theta) = \frac{\int_0^{\infty} L(\sigma, T, \theta) d\sigma}{\int_0^{\infty} L^0(\sigma, T) d\sigma}. \quad \text{Eq. 1-13}$$

De même, l'émissivité spectrale hémisphérique s'obtient en intégrant sur le demi espace :

$$\varepsilon^{\wedge}(\sigma, T) = \frac{\int_{2\pi} L(\sigma, T, \theta) d\Omega}{\int_{2\pi} L^0(\sigma, T) d\Omega}. \quad \text{Eq. 1-14}$$

Finalement, l'émissivité hémisphérique totale est déterminée par une double intégration sur l'ensemble du domaine spectral et sur toutes les directions du demi-espace :

$$\varepsilon^{\wedge, total}(T) = \frac{\int_0^{\infty} \int_{2\pi} L(\sigma, T, \theta) d\sigma d\Omega}{\int_0^{\infty} \int_{2\pi} L^0(\sigma, T) d\sigma d\Omega}. \quad \text{Eq. 1-15}$$

La loi de Stefan-Boltzmann donne l'énergie totale émise par un matériau à la température T. Elle est obtenue en intégrant la loi de Planck sur l'ensemble de la gamme spectrale, soit :

$$M^{total}(T) = \varepsilon^{total, \wedge}(T) \sigma_s T^4 \quad \text{Eq. 1-16}$$

où σ_s désigne la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma_s = 5.6696 \cdot 10^{-8} \text{ (W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}\text{)}$).

Cette loi donne le pouvoir émissif total d'un corps sans s'occuper de la répartition de l'énergie suivant les fréquences. Elle permet de relier les propriétés radiatives à la température de surface ; cette dernière dépendant étroitement des caractéristiques émissives des matériaux. Le flux radiatif échangé entre deux corps de températures T_1 et T_2 et d'émissivités totales égales à ces températures, est proportionnel à $(T_1^4 - T_2^4)$. A titre de comparaison, le flux échangé par conduction thermique, donné par la loi de Fourier (De Vriendt, 1982), est proportionnel à $T_1 - T_2$. On comprend donc la prépondérance que prennent les échanges radiatifs aux hautes températures (typiquement au dessus de 1000 K).

Plusieurs voies permettent d'atteindre cet important paramètre d'entrée des codes de calculs de transferts radiatifs ou d'échanges thermiques. Il peut être déduit des données spectrales directionnelles intégrées sur tout le spectre et sur le demi-espace (équation 1-15. Mais il peut être aussi directement mesuré par des méthodes calorimétriques (Jackson *et al.*, 1990).

1.1.2.3 La première loi de Kirchhoff

La notion d'émissivité repose sur l'hypothèse d'Equilibre Thermodynamique Local (ETL). Le terme « thermodynamique » fait référence à un équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur et non pas uniquement à un état d'équilibre en température du matériau. Cela implique, d'un point de vue expérimental, que l'échantillon doit être isotherme, à la même température que le milieu dans lequel il émet et en équilibre avec lui.

Basée sur les lois de l'optique géométrique et de la seconde loi de la thermodynamique, la première loi de Kirchhoff (ou Kirchhoff-Draper) est, à l'origine, définie uniquement à l'équilibre thermodynamique locale (ETL). Elle requiert que le corps radiant mesuré soit en équilibre avec le milieu environnant (supposé se comportant comme le corps noir). Cette loi montre ainsi que l'émissivité spectrale est égale à l'absorptivité spectrale :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = \varepsilon(\sigma, T, \theta). \quad \text{Eq. 1-17}$$

Cependant, en s'appuyant sur les travaux de différents auteurs (Weinstein, 1960 ; Burkhard *et al.*, 1972), Baltès (1976) a montré que cette loi est valide indépendamment du

champ électromagnétique entourant le corps radiant, à condition que la distribution des états d'énergie du matériau soit une distribution d'équilibre thermique. Ainsi, les quantités expérimentalement mesurées sont définies en considérant l'émissivité comme l'émission spontanée et l'absorptivité égale à la différence entre l'absorption induite et l'émission induite (c'est-à-dire que l'émission induite est considérée comme une absorption négative). Ces définitions que l'on impose à l'émissivité et l'absorptivité viennent du fait qu'il n'est pas possible de distinguer expérimentalement l'émission induite de l'absorption. Ainsi, en prenant ces définitions, la première loi de Kirchhoff s'applique sur un matériau à l'équilibre thermique, proche d'un état d'équilibre thermodynamique, indépendamment de l'état du champ radiatif entourant le matériau.

Cette loi met directement en relation les caractéristiques thermo-radiatives des corps et leurs propriétés d'absorption. Ainsi, pour comprendre les mécanismes d'émission infrarouge, et par la suite comprendre l'effet de la texture, il faut s'intéresser aux origines des mécanismes d'absorption c'est-à-dire aux propriétés optiques microscopiques des matériaux diélectriques et leur dépendance avec la température.

1.2 Mécanismes d'absorption

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les principaux mécanismes d'interaction entre une onde électromagnétique et la matière.

1.2.1 Interaction rayonnement–matière

Les propriétés radiatives des matériaux diélectriques homogènes et non diffusants dépendent de la cristallographie des matériaux, c'est-à-dire de l'arrangement et de la symétrie atomique ainsi que de la nature de leurs liaisons chimiques. D'autre part, elles peuvent être complètement caractérisées par l'étude de la fonction diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}$ qui n'est autre que le carré de l'indice optique complexe $\tilde{n} = n - ik$. Cette fonction relie le déplacement électrique (\vec{D}) au champ électrique (\vec{E}) :

$$\vec{D} = \epsilon_v \tilde{\epsilon} \vec{E}, \quad \text{Eq. 1-18}$$

et peut être décomposée en fonction des différentes contributions polaires du milieu :

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \sum \chi_i = 1 + \chi_{elec.} + \chi_{ion.} + \chi_{relax} + \dots \quad \text{Eq. 1-19}$$

où les différents χ_i désignent respectivement les susceptibilités des contributions électroniques, des phonons et des relaxations. Ainsi, dans les solides non conducteurs, les variations de $\tilde{\epsilon}$ sont principalement dues aux transitions électroniques situées à haute fréquence (infrarouge proche, visible et/ou ultraviolet), aux vibrations atomiques polaires dans l'infrarouge moyen et lointain (vibrations de réseau ou phonons), et aux mouvements de relaxation (réorientation de dipôles) à encore plus basse fréquence. Ceci peut se résumer à l'aide de la *Figure 3*, qui présente schématiquement les contributions responsables des absorptions sur l'ensemble du domaine spectral concernant le rayonnement thermique. Pour illustrer la loi de Kirchhoff, on peut dire que chaque mécanisme d'absorption visible sur la figure contribuera à l'émission, sous forme de rayonnement, de l'énergie accumulée.

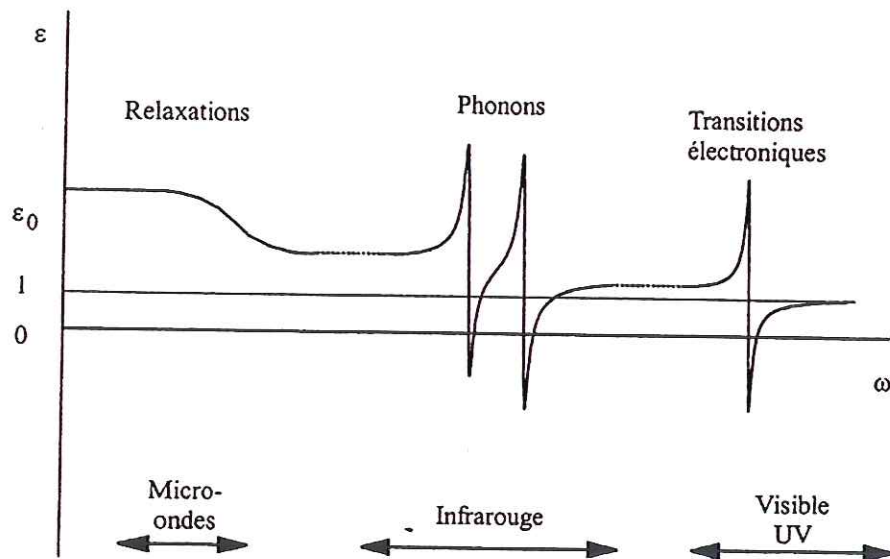


Figure 3 : Influence de différentes contributions sur la fonction diélectrique en fonction de la fréquence.

1.2.2 Mécanismes d'absorption de premier ordre

L'interaction de la lumière avec les phonons a lieu grâce à un couplage entre la composante champ électrique du rayonnement incident et les dipôles du matériau. Le modèle le plus simple décrivant cette interaction est l'oscillateur amorti forcé de Lorentz.

Soit une onde plane de vecteur d'onde \vec{q} se propageant dans un milieu sans porteurs de charge. Avec l'équation de Maxwell $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$ on obtient :

$$\vec{q} \cdot \vec{D} = \tilde{\epsilon} \epsilon_v \vec{q} \cdot \vec{E} = 0. \quad \text{Eq. 1-20}$$

Les solutions de propagation sont alors de deux types. Soit le vecteur d'onde \vec{q} est orthogonal au champ électromagnétique \vec{E} , auquel cas la solution est une onde transverse optique TO, soit la fonction diélectrique s'annule et la solution est une onde longitudinale optique LO (\vec{E} parallèle à \vec{q}).

Un cristal diatomique cubique peut être représenté par un oscillateur harmonique à une dimension. L'équation du mouvement d'un dipôle interagissant avec une onde électromagnétique s'écrit :

$$\mu \ddot{x} + \mu \gamma \dot{x} + \mu \Omega_{TO}^2 x = e_t \vec{E}_{eff} \quad \text{Eq. 1-21}$$

où γ est la constante d'amortissement du système, Ω_{TO} est la fréquence propre de l'oscillateur, μ est la masse réduite, x le déplacement relatif du système, \dot{x} sa dérivée première et \ddot{x} sa dérivée seconde, e_t la charge effective transverse portée par les ions et \vec{E}_{eff} est le champ effectif au sein du matériau (contenant le champ de Lorentz). L'équation 1-21 est une équation différentielle du second ordre dont la solution peut s'écrire sous la forme d'une onde plane. On montre alors que la fonction diélectrique s'écrit :

$$\tilde{\epsilon}_\sigma = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \sigma^2 + i\gamma\sigma} \quad \text{Eq. 1-22}$$

où ϵ_∞ désigne la constante diélectrique à haute fréquence et contient la contribution électronique (haute fréquence). La force diélectrique $\Delta\epsilon$ (souvent appelée force d'oscillateur), est liée à l'éclatement entre les modes de vibration transverse optique Ω_{TO} et longitudinale optique Ω_{LO} et s'écrit :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_\infty \frac{(\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2)}{\Omega_{TO}^2}. \quad \text{Eq. 1-23}$$

On obtient ainsi la relation de dispersion pour un mode de vibration. Dans le cas général d'un matériau comportant n modes polaires, on obtient en sommant sur les n oscillateurs le modèle somme ou modèle à trois paramètres (Ω_{TO} , $\Delta\epsilon$ et γ) :

$$\tilde{\varepsilon}_\sigma = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\varepsilon_j \frac{\Omega_{jTO}^2}{\Omega_{jTO}^2 - \sigma^2 + i\gamma_j\sigma}. \quad \text{Eq. 1-24}$$

En cas d'amortissement nul, et lorsque la fréquence est égale à la fréquence d'un mode de vibration transverse, il y a un pôle de la fonction diélectrique alors que cette dernière s'annule dans le cas où la fréquence est égale à la fréquence d'un mode de vibration longitudinale.

Cependant, le modèle à trois paramètres ne permet pas de simuler convenablement le couplage existant entre les modes. La fonction diélectrique peut aussi être mise sous une forme factorisée permettant de tenir compte du couplage entre les modes (Kurosawa, 1961) :

$$\tilde{\varepsilon}_\sigma = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\Omega_{jLO}^2 - \sigma^2 + i\gamma_{jLO}\sigma}{\Omega_{jTO}^2 - \sigma^2 + i\gamma_{jTO}\sigma}. \quad \text{Eq. 1-25}$$

Ce modèle de la fonction diélectrique est alors appelé modèle produit ou modèle quatre paramètres (Ω_{TO} , Ω_{LO} , γ_{TO} et γ_{LO}). Les forces d'oscillateurs sont alors pour les modes transverses optiques :

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{\varepsilon_\infty}{\Omega_{jTO}^2} \frac{\prod_{k=1}^n (\Omega_{kLO}^2 - \Omega_{jTO}^2)}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n (\Omega_{kTO}^2 - \Omega_{jTO}^2)}, \quad \text{Eq. 1-26}$$

et pour les modes longitudinaux optiques :

$$\Delta\eta_j = \frac{1}{\varepsilon_\infty \Omega_{jLO}^2} \frac{\prod_{k=1}^n (\Omega_{kTO}^2 - \Omega_{jLO}^2)}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n (\Omega_{kLO}^2 - \Omega_{jLO}^2)}. \quad \text{Eq. 1-27}$$

Ce modèle rend compte des interactions fondamentales entre la matière et le rayonnement. Il permet de simuler les spectres de réflectivité infrarouge, d'étudier les vibrations de réseaux (phonons) et ainsi de déterminer les fonctions optiques des matériaux.

Sur la *Figure 4*, nous reportons le cas d'un matériau homogène possédant **un phonon** tel que $\Omega_{TO}=700$, $\Omega_{LO}=1000$, $\gamma_{TO}=20$ et $\gamma_{LO}=20$. Cette figure illustre le passage d'une mesure de réflectivité, ou d'une simulation de spectres expérimentaux, aux indices optiques de réfraction n et d'extinction k . A partir de ces deux paramètres, il est alors possible de caractériser totalement les mécanismes d'émission thermique via l'absorptivité. L'évolution

spectrale du coefficient d'absorption ($K = 4\pi k\sigma$) nous donnera les zones d'opacité (K forts), de transparence (K faibles) et de semi-transparence (K intermédiaires). La profondeur de pénétration du rayonnement ($1/K$), représentée sur la *Figure 4*, peut en être une illustration. Dans le cas de cette figure, les mécanismes responsables de l'absorption se limitent à une vibration de réseau. La seule possibilité offerte au matériau pour émettre l'énergie qu'il a accumulée s'effectuera par ce même phonon.

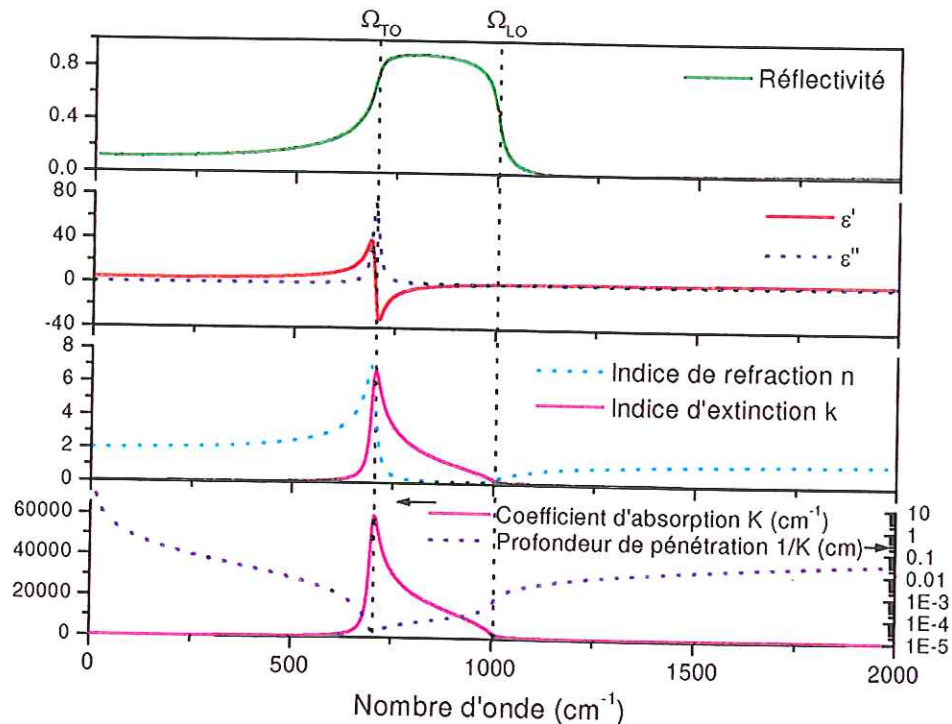


Figure 4 : Dépendance spectrale des fonctions optiques pour un mode ($\Omega_{TO}=700$, $\Omega_{LO}=1000$, $\gamma_{TO}=20$ et $\gamma_{LO}=20$) dû à un phonon (premier ordre). Ces calculs ont été réalisés avec un modèle quatre paramètres.

1.2.3 Processus multiphonons

L'étude des vibrations fondamentales, qui sont des mécanismes dits de premier ordre, n'est pas suffisante pour expliquer les absorptions liées aux phonons. En effet, des absorptions d'ordres supérieurs peuvent avoir lieu par combinaison phonon-phonon. L'énergie d'un phonon $\hbar\omega_0$ peut être relaxée par des processus anharmoniques impliquant au moins deux phonons. Ces processus multiphonons à 2 ou n phonons obéissent à des lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (Billard, 1982). L'absorption

induite par ces contributions est faible si on la compare à celle due au premier ordre, mais cette contribution est prépondérante lorsqu'on est loin de ces derniers. Les interactions photon-phonon peuvent se faire par étapes successives à partir de phonons intermédiaires (Gervais, 1983 ; Billard, 1982). A une fréquence donnée, différents processus multiphonons peuvent contribuer à l'absorption mais avec une importance plus ou moins grande. Cependant, même si ces mécanismes sont faibles devant les processus du premier ordre, ils n'en participent pas moins à l'émission thermique. **La présence de ces processus multiphonons est responsable de la décroissance quasi-exponentielle de l'absorption avec la fréquence.** On montre (Billard, 1982) que leurs effets peuvent se manifester de façon non négligeables jusqu'à deux ou trois fois la fréquence LO du mode de plus haute fréquence.

1.2.4 Dépendance des propriétés optiques avec la température

Dans cette partie nous allons présenter brièvement l'évolution du comportement des grandeurs optiques avec la température et ainsi relier les propriétés thermo-radiatives aux propriétés optiques des matériaux.

Dans les matériaux diélectriques, c'est essentiellement la durée de vie des phonons et son évolution avec la température qui est à l'origine de la dépendance thermique des propriétés optiques des matériaux. La durée de vie des phonons est proportionnelle à l'inverse de la largeur de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ'' mesurée à mi-hauteur.

Dans le cadre de la théorie du cristal faiblement anharmonique, on remplace le **coefficient** d'amortissement γ du modèle à trois paramètres par une **fonction** complexe : la self-énergie. La self-énergie permet ainsi d'exprimer la dépendance en température et en fréquence du matériau : la partie réelle de la self-énergie décrit un glissement de fréquence sous l'effet de la température. Ce déplacement du pic d'absorption résulte de l'anharmonicité du réseau et s'ajoute à l'effet de la dilatation thermique qui écarte les atomes les uns des autres. Dans ce dernier cas, la constante de force liant les atomes diminue, induisant un glissement des phonons vers les basses fréquences. Ces deux effets vont généralement dans le même sens. Ils provoquent une diminution de la fréquence de vibration avec la température qui peut atteindre 10 % pour une élévation de température de 1000 K. Une conséquence du

renforcement des processus multiphonons à haute température est, d'une part, l'augmentation des amortissements des phonons (*Figure 5*) et, d'autre part, l'augmentation du coefficient d'absorption dans les zones dominées par les processus multiphonons (*Figure 6*).

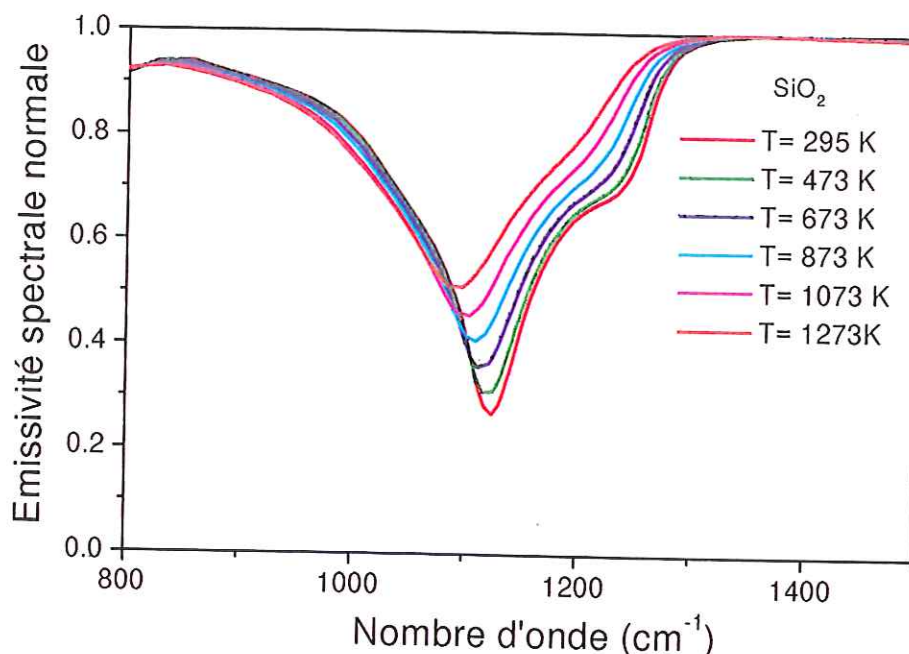


Figure 5 : Influence de la température sur le mode de vibration ν_3 du tétraèdre SiO_4 d'une silice (épaisseur = 0.5 mm). On notera l'augmentation des amortissements (augmentation de la pente au point d'inflexion se situant à 1200 cm^{-1}) et le décalage du pic vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température.

La partie imaginaire de la self-énergie correspond au terme d'amortissement γ dans les modèles à trois et quatre paramètres (équations 1-25 et 1-26) et dépend de la fréquence. L'expression la plus simple donnant la dépendance en température du coefficient d'absorption dans une zone spectrale dominée par les processus multiphonons est la suivante :

$$K(\nu, T) = K(0)[n(\nu/2)+1/2] \quad \text{Eq. 1-28}$$

Cette expression ne tient compte que des processus multiphonons mettant en jeu deux phonons de mêmes fréquences $\nu/2$ et de vecteurs d'onde opposés. $n(\nu)$ désigne le peuplement thermique de phonons donné par la statistique de Bose-Einstein :

$$n(\nu) = \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1} . \quad \text{Eq. 1-29}$$

Ce peuplement dépend de la température et est à l'origine de l'augmentation de la contribution multiphonon et du coefficient d'absorption avec la température. Il en résulte un déplacement du seuil de transmission situé après le dernier phonon vers le visible (*Figure 6*).

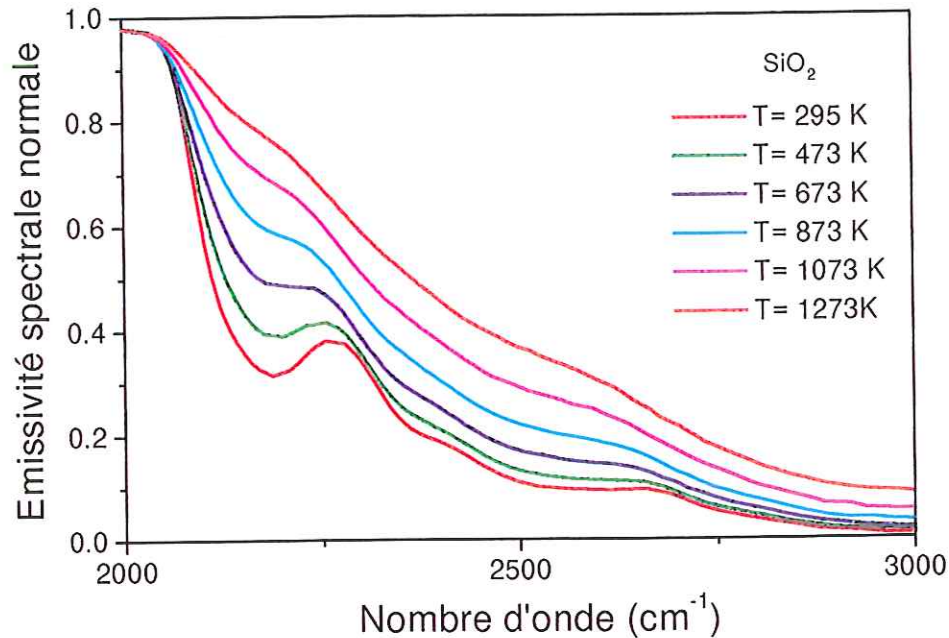


Figure 6 : Influence de la température sur l'émissivité spectrale normale d'une silice (épaisseur = 0.5 mm). On notera l'augmentation de l'émissivité, due à l'augmentation des absorptions multiphonons (décalage vers les hautes fréquences), avec l'augmentation de la température.

Ainsi, nous venons de montrer le parallèle entre les propriétés émissives et les propriétés d'absorption des matériaux, elles mêmes définies par la cristallographie. C'est donc par la connaissance des propriétés microscopiques, à l'origine de l'absorption optique d'un matériau diélectrique donné, que l'on pourra avoir accès à la connaissance et à l'interprétation de ses propriétés radiatives. De la même façon, c'est en étudiant la dépendance en température des propriétés microscopiques que l'on pourra remonter à la dépendance thermique de ce milieu.

1.3 Approche spectroscopique de l'émission thermo-radiative

1.3.1 Réflectivité et transmissivité

En appliquant les conditions de continuité des composantes électriques d'une onde électromagnétique passant d'un milieu d'indice optique complexe \tilde{n}_1 à un milieu \tilde{n}_2 , on obtient les lois de Descartes et les équations de Fresnel en fonction des deux indices optiques et des angles incidents, réfléchis et réfractés (Perez, 1996). Ces lois permettent d'obtenir les coefficients spéculaires en réflexion et en transmission, R_σ et T_σ en notation simplifiée.

Dans une lame à faces parallèles semi-transparente homogène et optiquement polie, les rayons subissent des réflexions multiples dans le volume sur les faces avant et arrière avant de pouvoir ressortir du milieu. De ce fait, la spectroscopie infrarouge mesure des coefficients de réflexion et de transmission apparents (ρ_σ et τ_σ) sur de tels échantillons. Il est alors aisé de lier ces valeurs aux valeurs vraies R_σ et T_σ en ajoutant la contribution des réflexions multiples (Seronde, 1992) :

$$\tau_\sigma = \frac{(1 - R_\sigma)^2}{1 - R_\sigma^2 T_\sigma^2} T_\sigma \quad \text{Eq. 1-30}$$

$$\rho_\sigma = R_\sigma (1 + \tau_\sigma T_\sigma). \quad \text{Eq. 1-31}$$

Ces deux dernières expressions ne tiennent pas compte des phénomènes d'interférences.

Pour éviter toute ambiguïté, nous appellerons ρ_σ la réflectivité et τ_σ la transmissivité. Il est à noter que ρ_σ et τ_σ varient avec l'épaisseur et la température, et que ce ne sont pas des variables indépendantes étant donné qu'elles découlent directement de l'indice optique complexe $\tilde{n} = n - ik$.

1.3.2 Seconde loi de Kirchhoff

La seconde loi de Kirchhoff, est un bilan de conservation de l'énergie effectué sur une lame à face parallèle, d'épaisseur d , homogène et non diffusante et homogène en température, à partir du flux incident sur cette lame et des flux réfléchis, transmis et absorbés. Cette seconde loi de Kirchhoff donne l'équation :

$$\alpha(\sigma, T, \theta, d) + \rho(\sigma, T, \theta, d) + \tau(\sigma, T, \theta, d) = 1, \quad \text{Eq. 1-32}$$

où $\alpha_{\sigma,T}$ est la fraction de flux absorbée. Cette équation peut être réécrite en utilisant la première loi de Kirchhoff :

$$\varepsilon(\sigma, T, \theta, d) = 1 - \rho(\sigma, T, \theta, d) - \tau(\sigma, T, \theta, d). \quad \text{Eq. 1-33}$$

Cette expression montre que l'on peut déterminer l'**émissivité spectrale directionnelle** par une méthode dite « indirecte », par opposition aux méthodes directes utilisant la définition de l'émissivité spectrale. Un exemple est donné sur la *Figure 7* pour une silice de 2 millimètres d'épaisseur. Sur cette figure, l'émissivité spectrale normale a été calculée à partir des réflectivité et transmissivité spectrales normales mesurées expérimentalement.

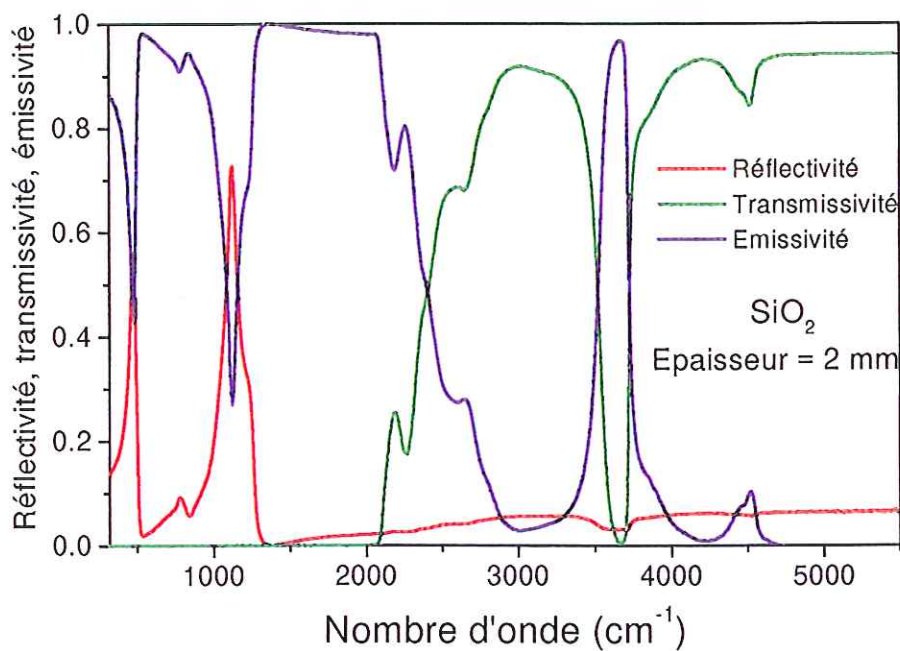


Figure 7 : Emissivité spectrale normale d'une silice obtenue via la seconde loi de Kirchhoff, à partir des réflectivité et transmissivité normales (épaisseur = 2 mm, T = 295 K).

En reprenant les équations précédentes (1-30, 1-31 et 1-33), pour un rayonnement incident normal à l'interface, on obtient l'émissivité spectrale normale :

$$\varepsilon(\sigma, T, d) = \frac{(1 - R(\sigma, T))(1 - e^{-K(\sigma, T).d})}{1 - R(\sigma, T)e^{-K(\sigma, T).d}} \quad \text{Eq. 1-34}$$

Ceci illustre bien le fait que, dans le cas d'un matériau homogène et poli, l'émissivité spectrale normale est directement fonction des paramètres intrinsèques du matériau (eux mêmes fonction de la température et de la fréquence) et de l'épaisseur. Cette équation bilan

contient à elle seule le lien étroit entre le transfert radiatif et les propriétés optiques des matériaux.

1.3.3 Opacité et semi-transparence

1.3.3.1 Définitions

En fonction de la valeur du coefficient d'absorption K , on peut distinguer trois catégories de comportement pour décrire un matériau vis-à-vis de ses propriétés optiques : deux cas limites, les milieux opaques et transparents et le cas intermédiaire des milieux semi-transparentes :

- Les **milieux opaques** dans lesquels le rayonnement émis par un dipôle est absorbé dans son voisinage immédiat. Les seules radiations qui quittent le milieu sont celles qui proviennent d'une couche mince, proche de la surface. C'est l'approximation des surfaces opaques.
- Lorsque le rayonnement émis au sein d'un milieu peut parcourir une distance importante avant d'être absorbé, le milieu est dit **semi-transparent**.
- Lorsqu'un rayonnement ne subit aucune atténuation lors de la propagation au sein d'un milieu, le milieu est dit **transparent**.

La *Figure 8* présente ces trois zones distinctes, mais suivant les mécanismes d'interaction matière-rayonnement mis en jeu et suivant l'épaisseur du milieu, les domaines spectraux de semi-transparence peuvent varier considérablement. C'est ainsi que des fenêtres de semi-transparence peuvent apparaître aussi bien dans l'infrarouge lointain, entre les absorptions liées aux vibrations de réseau si celles-ci ont un caractère polaire faible, que dans les très basses fréquences quand le matériau ne renferme pas de mécanismes de type relaxation (et peut même devenir transparent). D'un autre côté, les domaines du proche infrarouge et du visible peuvent présenter de fortes absorptions liées aux transitions électroniques si celles-ci sont en faible quantité, ou à une alternance de zones d'opacité et de transparences (absorptions dues aux bandes hydroxyles (OH) à 3600 et 4400 cm^{-1} sur la *Figure 7* par exemple).

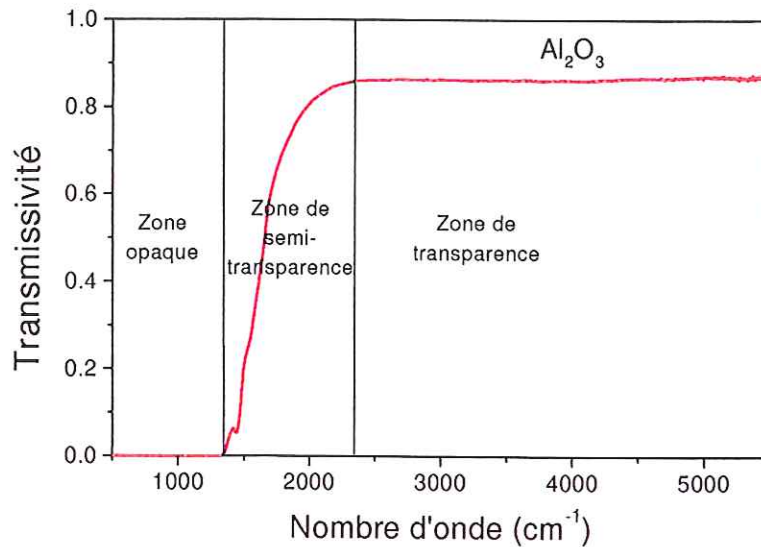


Figure 8 : Transmissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine (épaisseur = 0.7 mm, $T = 295$ K).

Ces définitions, basées sur le coefficient d'absorption, indiquent l'aptitude d'un rayonnement à se propager ou non au sein du matériau. Cependant, elles ne permettent pas de définir, par exemple, si un échantillon transmet. En effet, l'or possède dans l'infrarouge un coefficient d'absorption important et sera donc considéré comme opaque suivant la nomenclature précédente. Pourtant, une feuille d'or de quelques microns d'épaisseur laisse passer une partie du rayonnement incident et est donc semi-transparente dans cette même gamme spectrale. Avec les définitions précédentes on arrive donc au paradoxe apparent d'un matériau opaque qui est semi-transparent.

Un second exemple montrant les limites de cette définition, est présenté sur la Figure 9 et démontre encore une fois que les notions d'opacité et de semi-transparence sont toutes relatives et qu'elles dépendent aussi de l'épaisseur du matériau. Cette figure montre la transmissivité d'une même silice pour deux épaisseurs (0.2 et 2 mm). La silice de 2 millimètres est opaque entre 1400 et 2100 cm^{-1} alors que celle de 0.2 millimètre est semi-transparente sur ce même domaine. De même, le front de transmission vers 2000 cm^{-1} est déplacé vers les hautes fréquences pour la silice la plus épaisse et, de ce fait, le domaine de semi-transparence est modifié. On notera qu'à basse fréquence ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), la silice redevient semi-transparente (et le front de transmission dans ce domaine spectral est aussi dépendant de l'épaisseur).

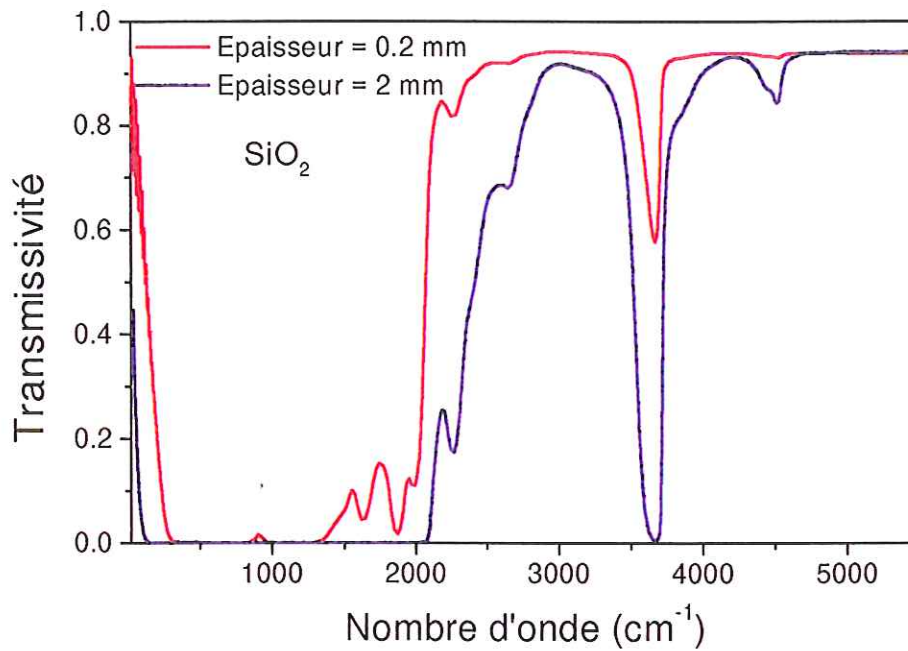


Figure 9 : Effet de l'épaisseur sur la transmissivité spectrale normale d'une silice.

Ainsi, les définitions précédentes de l'opacité et de la transparence, basées sur le seul coefficient d'absorption, ne sont pas suffisamment précises et ne donnent pas toutes les informations sur la transmissivité. Il faut donc définir un critère qui puisse tenir compte du coefficient d'absorption K et de l'épaisseur d tout en précisant si un rayonnement incident au matériau sera transmis ou totalement absorbé.

La loi de Beer-Lambert ($T \equiv e^{-K \cdot d}$) donne la fraction de l'énergie incidente qui traverse le milieu. L'épaisseur optique du milieu ($K \cdot d$) permet ainsi de définir les limites d'opacité et de transparence :

- Si $(K \cdot d)$ est très grand devant 1, le milieu est optiquement épais et la distance de pénétration (ou de propagation) du rayonnement est petite comparée aux dimensions caractéristiques du milieu. Dans ces conditions, le matériau peut être considéré comme opaque.
- Si $(K \cdot d)$ est très petit devant 1, le milieu est optiquement mince et la distance de pénétration du rayonnement est plus grande que les dimensions du milieu. Le rayonnement peut passer à travers le matériau sans absorption significative. Ce cas correspond à la zone de transparence.

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

Un exemple de cette définition est apporté sur la *Figure 9*. A 900 cm^{-1} , l'épaisseur optique de la silice de 2 millimètres est suffisamment grande ($K.d = 40$ environ) pour que la transmissivité soit pratiquement nulle. Par contre l'épaisseur optique de la silice de 0.2 millimètre est suffisamment faible ($K.d = 4$ environ) pour que la transmissivité soit non nulle ($T=1.5 \%$).

Par conséquent, l'opacité d'un matériau peut être définie soit par son inaptitude à propager le rayonnement et dans ce cas c'est la profondeur de pénétration $1/K$ qui convient pour caractériser le milieu, soit par son inaptitude à transmettre le rayonnement, auquel cas c'est l'épaisseur optique ($K.d$) qui doit être utilisée. C'est cette seconde définition qui est classiquement utilisée (Siegel et Howell, 1992) pour répertorier les différentes zones dans un spectre de réflectivité, de transmissivité ou d'émissivité.

1.3.3.2 Application à l'émissivité spectrale

1.3.3.2.a Milieux homogènes

D'après ce qui précède, l'émission thermo-radiative des corps opaques (très grands coefficients d'absorption et très grandes épaisseurs optiques) est purement surfacique et les couches les plus profondes n'interviennent pas pour constituer le rayonnement émis (Psychès, 1972). Les milieux semi-transparents absorbent partiellement tout rayonnement qui se propage en leur sein. Pour de tels milieux, les couches sous-jacentes à la surface et/ou les couches les plus profondes émettent, à leur propre température, un rayonnement qui traverse les couches supérieures, et peut émerger vers l'extérieur. Pour les matériaux semi-transparents, les propriétés émissives sont essentiellement des phénomènes provenant du volume de l'échantillon. Mc Mahon (1950) et Gardon (1956, 1958, 1961) ont étendu les propriétés émissives de surface à des propriétés de volume pour les matériaux homogènes en introduisant la notion de « pouvoir émissif volumique ».

Gardon définit une valeur d'épaisseur limite ($K.d=3.5$) pour laquelle l'émissivité atteint son maximum (pour laquelle le matériau est optiquement épais). Cette valeur de ($K.d$)

représente 97 % d'atténuation selon la loi d'atténuation exponentielle de Beer-Lambert. Cette valeur seuil est arbitraire puisque Maclet (1993) définit le seuil d'opacité à 99 %, soit un $(K.d)$ de 4.6.

La notion d'opacité (et de transparence) d'un milieu homogène va donc dépendre principalement (i) du coefficient d'absorption K (par conséquent de la fréquence et de la température), et (ii) de l'épaisseur. On fixera le seuil à partir duquel le milieu ne sera plus considéré comme semi-transparent mais comme opaque, arbitrairement, à 99 % d'atténuation.

1.3.3.2.b Milieux hétérogènes

Comme nous venons de le voir, l'étude des milieux semi-transparentes homogènes et non diffusants ne peut être complète qu'en connaissant les indices optiques, la température, la fréquence et l'épaisseur du matériau. Essayons de voir succinctement quels effets supplémentaires apparaissent lorsque le matériau est texturé (porosité, rugosité...).

Les milieux poreux diffusent les rayonnements et modifient ainsi le trajet optique de la lumière. Ainsi, pour une épaisseur d et un coefficient d'absorption K donnés, l'épaisseur optique $(K.x)$ (où x est le trajet effectif du rayonnement diffusé) est différente de $(K.d)$. On obtient, par un effet de texture, une épaisseur effective différente de l'épaisseur réelle du matériau. De par cette modification du trajet, les propriétés radiatives des matériaux hétérogènes sont différentes du matériau homogène. Comme nous le verrons par la suite, cette modification du trajet du rayonnement est fonction de la rugosité, de la structure spatiale² et de la morphologie, mais aussi de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption K .

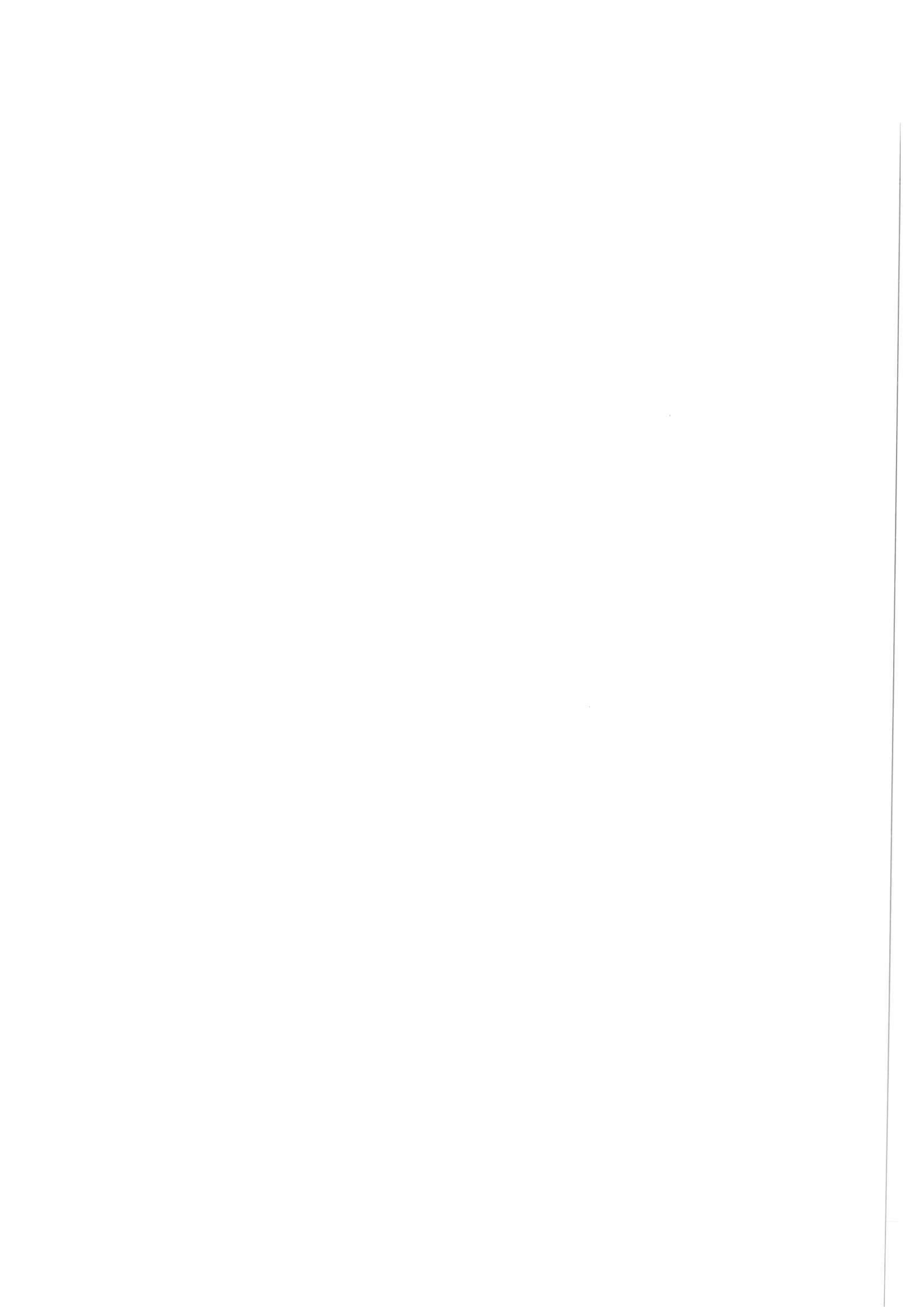
Un nouveau problème apparaît alors pour les matériaux poreux : la définition des zones d'opacité et de transparence convient-elle toujours pour ces milieux ? En d'autres termes, ce critère est-il correct, suffisant et en faut-il un (ou d'autres) pour définir les propriétés optiques des matériaux poreux ?

² Voir Annexe A pour définition.

La compréhension de l'émissivité spectrale nécessite d'étudier l'absorptivité d'un matériau, c'est-à-dire les mécanismes d'absorption mis en jeu qui seront aussi les mécanismes par lesquels le matériau pourra émettre. Seule une étude spectroscopique permet de le faire. Les grandeurs ainsi mesurables expérimentalement (réflectivité, transmissivité et émissivité) constitueront l'approche microscopique de l'échange radiatif. Les mesures de réflectivité permettent d'accéder à l'indice optique complexe via la fonction diélectrique complexe du matériau. La transmissivité est complémentaire de la réflectivité et permet de visualiser dans les zones de semi-transparence d'autres mécanismes d'absorption.

Les lois de Kirchhoff montrent que pour connaître les propriétés radiatives d'un matériau on peut étudier soit son émissivité spectrale soit ses spectres de réflectivité et de transmissivité. Nous utiliserons ces deux approches puisqu'elles sont complémentaires. La redondance des approches ainsi définies permettra de valider nos choix expérimentaux.

La connaissance des fonctions optiques (n et k) et de l'épaisseur permet de déterminer complètement les propriétés radiatives des matériaux homogènes. Cependant, lorsque les matériaux sont hétérogènes, ils ont un comportement optique différent et par conséquent des propriétés radiatives différentes. Ce point sera l'objet des chapitres suivants.



CHAPITRE 2 :

Différentes approches du
transfert radiatif dans les
milieux poreux.

1. Introduction

2. Background

3. Methodology

4. Results

5. Conclusion

6. References

Dans ce chapitre, nous allons effectuer un bilan non exhaustif des différentes méthodes utilisées pour traiter les propriétés thermo-radiatives des matériaux poreux. L'objectif de cette partie bibliographique sera, dans un premier temps, de cerner les paramètres texturaux influençant l'émissivité spectrale via les travaux expérimentaux effectués par différents auteurs. Puis nous étudierons les différentes façons de modéliser le transfert radiatif au sein de tels milieux.

2.1 Influence des hétérogénéités sur les propriétés radiatives des matériaux semi-transparents (MST)

La compréhension de l'influence de la texture sur les propriétés thermo-radiatives des matériaux peut être abordée via deux approches. La première repose sur l'étude des réflectivité et transmissivité diffuses tandis que l'autre s'intéresse à l'émissivité spectrale. Aux basses températures, la mesure des réflectivité et transmissivité diffuses présente moins de difficulté que celle de l'émissivité spectrale, ce qui explique en partie le plus grand nombre de résultats obtenus par cette approche. L'autre raison provient des objectifs scientifiques de certains auteurs qui les ont conduits à étudier la réflectivité ou la transmissivité plutôt que l'émissivité. On peut citer le cas de l'utilisation de la transmissivité pour l'étude de fenêtres (Budworth, 1970) ou encore de la réflectivité pour analyser l'état de surface et la composition des matériaux (Papini, 1993). Nous présenterons dans un premier temps cette approche indirecte, qui trouve sa justification dans les lois de Kirchhoff, et qui sera aussi à la base de la simulation numérique présentée au chapitre 3 et 4. Ensuite, nous aborderons les résultats liés à l'émissivité de milieux texturés.

2.1.1 Diffusion de la lumière au sein des MST

2.1.1.1 Diffusion de surface

2.1.1.1.a Définitions

On distingue la surface d'un matériau d'une interface en définissant cette dernière comme étant le lieu géométrique des points séparant deux milieux, d'indices différents, et ayant une épaisseur nulle. Dans le sens habituel de la définition, la réflexion de surface se produit strictement à l'interface entre le matériau et le milieu extérieur dans lequel il se

trouve. Cependant, la notion de réflectivité de surface est toute relative : la surface possède une « épaisseur ». Celle-ci est souvent considérée comme étant égale à la profondeur de pénétration du rayonnement dans le matériau. Si on considère qu'un rayonnement est totalement absorbé dès qu'il est atténué d'un facteur e^α , alors la profondeur de pénétration est égale à α/K (où K est le coefficient d'absorption). L'épaisseur de la surface dépend donc de l'entier α que l'on se fixe, ce qui peut expliquer la relativité de la définition.

La réflectivité de surface s'observe de façon prépondérante dans le domaine spectral où le coefficient d'absorption est très élevé (bandes de vibrations de réseaux par exemple), c'est-à-dire pour des profondeurs de pénétration de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement (de quelques microns à 100 microns). Elle dépend, évidemment, de l'état de surface. Si le matériau est optiquement poli, on observe une réflectivité spéculaire (composante du rayonnement réfléchi suivant les lois de Fresnel et Descartes) ; dans le cas contraire, le rayonnement subit une réflectivité diffuse de surface. La *Figure 1* illustre ainsi les différents cas, la réflectivité spéculaire (*Figure 1.a*), la réflectivité diffuse isotrope (*Figure 1.b*) et un cas intermédiaire (*Figure 1.c*) combinant les deux (Cabannes, 1966).

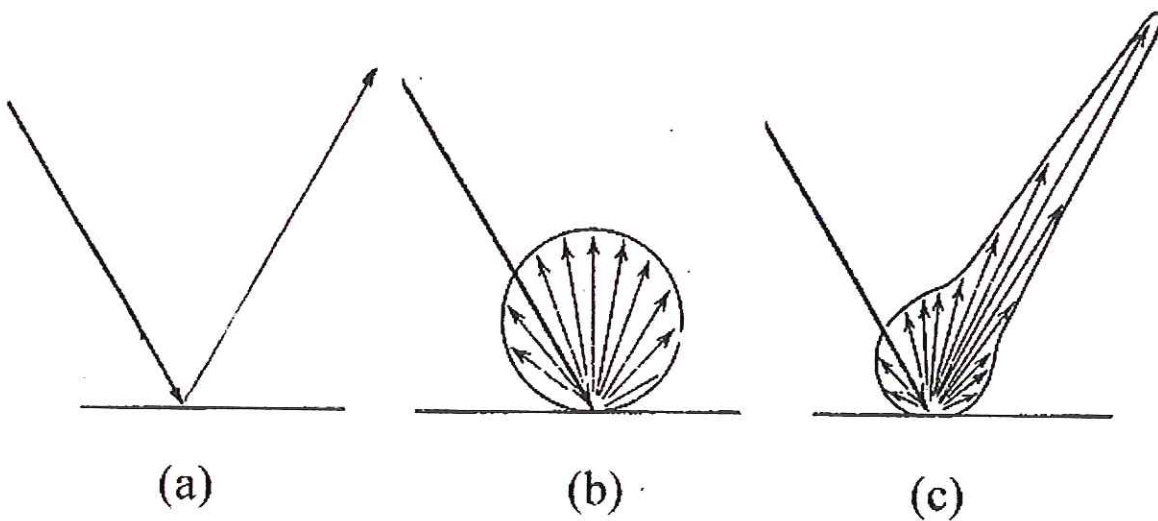


Figure 1 : Schéma illustrant les différentes réflectivité sur une interface. (a) Réflectivité purement spéculaire, (b) réflectivité purement diffuse et isotrope, (c) réflectivité diffuse et spéculaire (Cabannes, 1966).

2.1.1.1.b Influence de l'état de surface sur la réflectivité

De nombreux auteurs (Lyon, 1968 ; Hunt et Vincent, 1968 ; Conel, 1969 ; Salisbury et Wald, 1992 ; Moersch et Christensen, 1995 ; Mustard et Hays, 1997) ont étudié l'effet de la

taille des particules constituant un milieu granulaire sur la réflectivité diffuse dans les zones de fortes absorptions, ou zones opaques, en reprenant les travaux commencés par Vincent et Hunt (1968). Ces derniers ont mis en évidence trois types de comportement de la réflectivité dans la zone des phonons, qui sont fonctions de la valeur du coefficient d'absorption K et de la taille des grains (*Figure 2*). Sur cette figure, sont reportées les émissivités (ϵ_σ) du quartz et de la calcite dans la zone des phonons qui, via la loi de Kirchhoff, décrivent les réflectivités (ρ_σ) de ces composés (dans cette zone, $\epsilon_\sigma = 1 - \rho_\sigma$). Le comportement de type 1, caractéristique des silicates par exemple, correspond à un affaiblissement des bandes de réflexion avec la diminution de la taille des grains, mais ces bandes subsistent quelle que soit la taille des particules. La calcite présente un comportement de type 2 : ce matériau possède une bande de réflexion relativement faible vers $11.2 \mu\text{m}$ et, dans ce cas, on observe le passage progressif d'un comportement de bande à comportement de creux à mesure que la taille des particules diminue. Enfin, il existe des bandes caractérisées par un coefficient d'absorption beaucoup plus faible qui présentent toujours des creux en réflectivité. Ces creux augmentent lorsque la taille des particules diminue, et ce comportement constitue le dernier type d'évolution ou comportement de type 3.

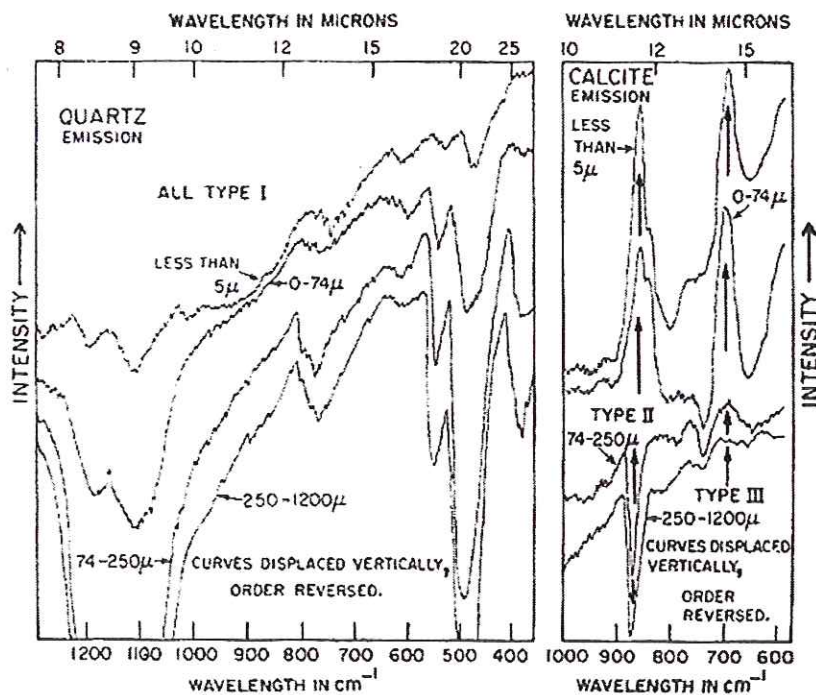


Figure 2 : Emissivité du quartz (gauche) et émissivité de la calcite (droite) pour différentes tailles de particules. Les courbes ont été déplacées verticalement et dans l'ordre inverse à leur relative intensité (Hunt et Vincent, 1968).

Anderson et Ribbing (1994) ont repris les travaux commencés par Emslie et Aronson (1973) vingt ans auparavant pour expliquer, dans la zone des phonons, l'effet de la rugosité des céramiques sur des spectres de réflectivité. Ils présentent une théorie permettant d'expliquer les sous structures de la bande de réflexion d'une céramique de BeO qui possède un mode de vibration unique (*Figure 3*). Les auteurs montrent que chaque grain ou particule présent à la surface de la céramique se comporte comme un oscillateur dont la réponse dépend à la fois de la taille et de la forme des particules. Ainsi, si un creux apparaît près de la fréquence LO (environ $9 \mu\text{m}$ ici), la surface est recouverte de grains dont la forme serait plutôt sphérique (cas de la *Figure 3*). Au contraire, s'il est près du mode TO, les particules seraient plutôt en forme d'écaillés.

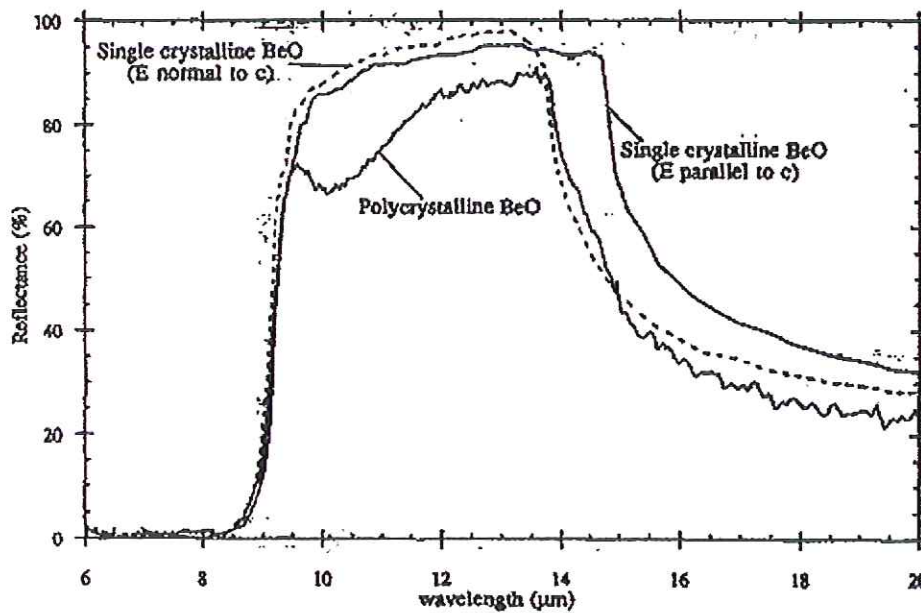


Figure 3 : Réflectivité d'un monocristal de BeO, comparée à la réflectivité d'une céramique de BeO. On notera le creux à $10 \mu\text{m}$ (1000 cm^{-1}) pour ce dernier spectre (Anderson et Ribbing, 1994).

Ces quelques exemples illustrent essentiellement l'influence de la rugosité sur les propriétés optiques des milieux opaques et ne concernent donc que les hétérogénéités de surface. Nous allons étendre ceci au cas des matériaux semi-transparents pour lesquels la réflexion diffuse ne se limite pas à une réflexion de surface. Elle sera aussi influencée par la réflexion diffuse de volume.

2.1.1.2 Diffusion de volume (zone de semi-transparence)

Dans la région de semi-transparence des matériaux texturés, des changements de direction du rayonnement incident ont lieu à chaque changement d'indice optique, c'est-à-dire à chaque interface matière/pore rencontrée (surface des grains à l'intérieur d'un fritté, bulles dans un verre). Lorsque la lumière arrive sur un matériau poreux (*Figure 4.a*), elle est réfléchié spéculairement et/ou diffusée à la surface, transmise suivant les lois de Fresnel et Descartes et/ou de façon diffuse, mais peut aussi être réfléchié dans le volume du matériau. Les différentes quantités réfléchies ou transmises sont déterminées par les indices optiques (n et k), l'épaisseur, la rugosité et la texture du matériau. La *Figure 4.b* schématise l'interaction d'un rayonnement au sein de ce matériau poreux constitué d'une agrégation de particules sphériques. Soit un rayon incident (1) arrivant sur une des particules, les rayons (2) sont réfléchis spéculairement (ou diffusés) sur la première interface et n'entrent pas dans le volume du grain, à la différence des rayons transmis dans les particules et peuvent soit continuer dans la même direction, et participer à la transmissivité diffuse (4), soit ressortir vers la direction incidente et participer à la réflectivité diffuse volumique (3). Le spectre de réflectivité hémisphérique R_H d'un matériau est donc la somme des réflectivités spéculaires R_S sur la surface de celui-ci et des réflectivités diffuses de surface R_{DS} et de volume R_{DV} ($R_H = R_S + R_{DS} + R_{DV}$). Dans la zone de semi-transparence, c'est la réflectivité diffuse de volume R_{DV} qui domine, alors que la réflectivité diffuse de surface R_{DS} domine dans la région des forts coefficients d'absorption. En résumé, et sur cet exemple, l'interaction du rayonnement avec un paquet de particules peut être décrit par deux effets : les diffusions multiples sur les particules et la transmission, au travers de ces particules, plus ou moins importante suivant les valeurs du coefficient d'absorption. La compétition entre les deux s'exprime par diverses composantes : les réflectivités de surface (R_S , R_{DS}) et de volume (R_{DV}) et les transmissivités diffuse et spéculaire.

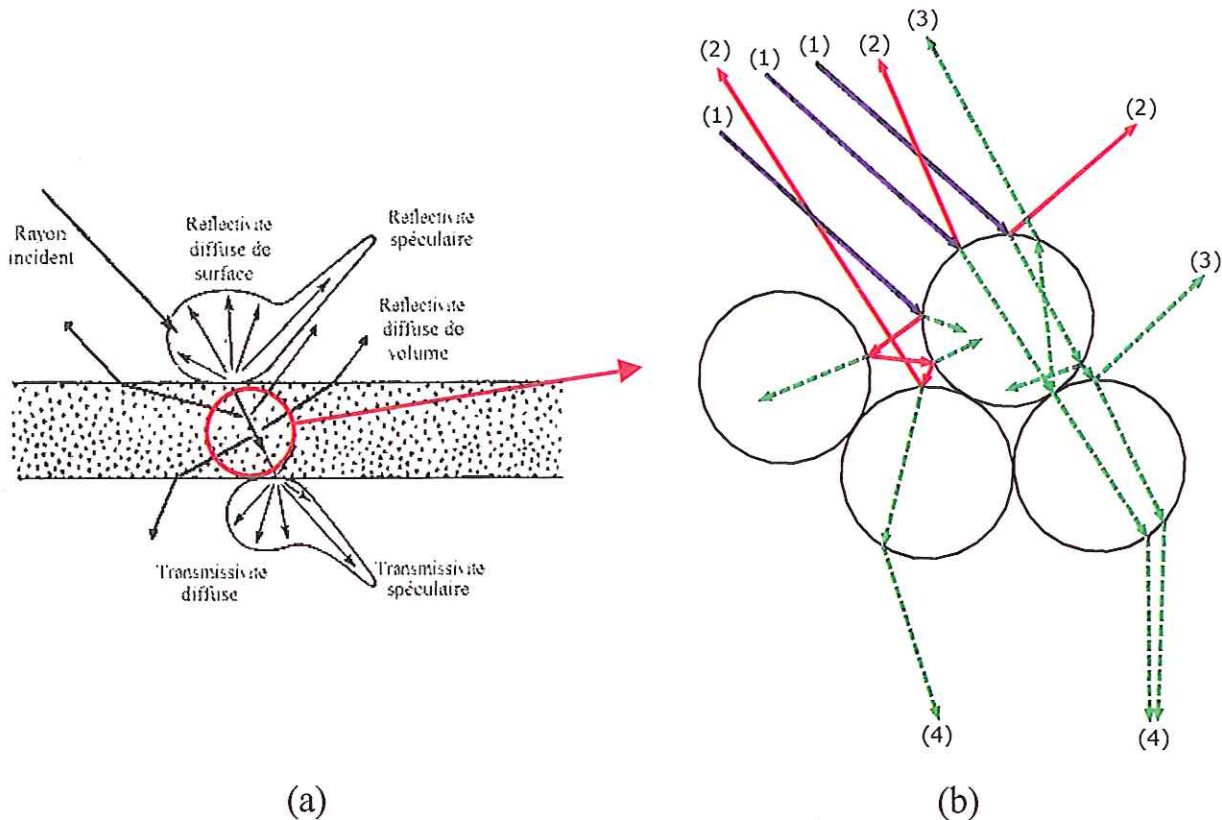


Figure 4 : Schémas montrant les diverses contributions réfléchives et transmissives : (a) sur un matériaux poreux. (b) Zoom au sein de ce milieu. (1) Rayon incident, (2) rayon réfléchi sur une particule, (3) rayon réfléchi dans le volume, (4) rayon transmis (diffus).

Ainsi, Makino *et al.* (1985) mesurent (Figure 5) les composantes des flux hémisphériques réfléchis spéculairement R_S et diffusés par le volume R_{DV} de céramiques d'alumine et de zircone optiquement polies ($R_{DS} = 0$). La somme de ces deux flux donne la réflectivité hémisphérique R_H . Ils montrent que pour des longueurs d'ondes inférieures à $5 \mu\text{m}$ (fréquences supérieures à 2000 cm^{-1}), la réflectivité hémisphérique est principalement composée de la réflectivité diffuse volumique (provenant de la diffusion **au cœur** de la céramique). Ils précisent que l'origine de la diffusion provient de la différence d'indice entre les grains de différentes orientations (biréfringence) et de la présence de pores.

Par ailleurs, ils notent que, pour une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon, la réflectivité diffuse de volume devient plus importante. A plus basse fréquence, zone de fortes absorptions, la réflectivité est fortement spéculaire et indépendante de l'épaisseur de l'échantillon.

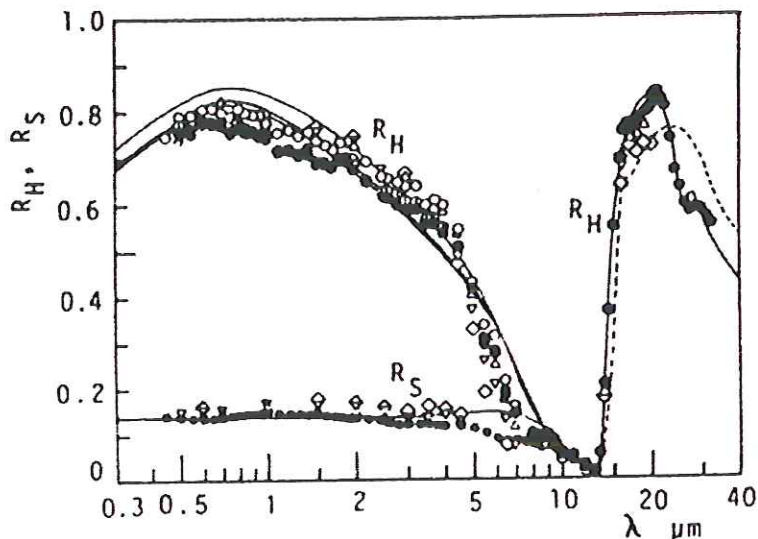


Figure 5: Réflectivité spectrale spéculaire R_S et hémisphérique R_H ($R_S + R_{DV}, R_{DS} = 0$) d'une céramique de zircone (Makino et al., 1985).

2.1.2 Influence de la texture dans la zone de semi-transparence

Les réflectivité et transmissivité diffuses de volume, sont très importantes dans les domaines de transparence et de semi-transparence des matériaux, c'est-à-dire pour des coefficients d'absorption inférieures à 10 cm^{-1} et dépendent donc peu de l'état de surface du matériau (Cabannes, 1973). Cabannes explique succinctement que la réflectivité diffuse de volume est grande si le rayonnement doit subir plusieurs milliers de réflexions aux interfaces (solide-pores) avant d'être absorbé, et au contraire, négligeable si le nombre de réflexions est de l'ordre de la dizaine avant d'être absorbé. Ainsi, suivant le nombre de réflexions au sein du matériau, le parcours moyen x d'un rayon se trouve considérablement modifié, ainsi que l'épaisseur optique ($K.x$).

Ce nombre de réflexions au sein du milieu est dépendant de la texture, mais aussi des indices optiques du matériau. La réflexion sur une interface est fonction de la différence d'indice optique entre les milieux séparés par cette interface. Plus la différence d'indice sera grande, plus la réflexion sera importante. Ainsi, le chemin du rayonnement sera modifié suivant la différence des indices. D'autre part, la distance parcourue par la lumière est limitée par le coefficient d'absorption K .

Comme nous venons de le voir, les propriétés radiatives et optiques des matériaux poreux sont fonctions de l'épaisseur, de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption K , les deux derniers dépendant de la fréquence et de la température. A ces paramètres, il faut ajouter un paramètre supplémentaire, beaucoup plus complexe à étudier : la texture.

Différentes études ont été menées sur le caractère diffusif de poudres compactées ou de céramiques. Mais aucune ne prend en compte, en même temps, la structure spatiale et la morphologie du matériau. En effet, la détermination expérimentale et la compréhension de l'émissivité de tels matériaux sont rendues compliquées de par la nécessité de prendre en compte leurs caractéristiques volumiques. Aussi, les rares travaux abordant ce sujet sont essentiellement des études numériques sur des milieux absorbant et diffusant constitués de particules dispersées (Makino *et al.*, 1985). Dans la suite, nous allons dégager les paramètres qui influencent majoritairement la réflectivité et la transmissivité diffuse, et donc le transfert radiatif.

2.1.2.1 Influence de la morphologie¹ : taille de grains

Le cas de poudres compactées semi-transparentes a été abordé par Papini (1993, 1996) et Ventura *et al.* (1997). Ces auteurs montrent que la lumière est diffusée de façon isotrope dans toutes les directions de l'espace et que la diffusion augmente avec la diminution de la taille des particules. L'influence de la dimension des grains sur la réflectivité normale-hémisphérique est présentée sur la *Figure 6* sur laquelle, plus la taille des grains croît, plus la réflectivité diffuse diminue. Cette augmentation est due à un nombre d'interfaces par unité de volume plus important, et donc à l'augmentation du nombre de réflexions dans le volume. A l'inverse, pour de grands rayons de particules, le nombre d'interfaces par unité de volume diminue. Le rayonnement parcourt donc un chemin optique plus grand dans la matière (avec moins de diffusion) et est absorbé plus efficacement, entraînant ainsi une diminution de la réflectivité diffuse de volume.

¹ Voir Annexe A pour définition.

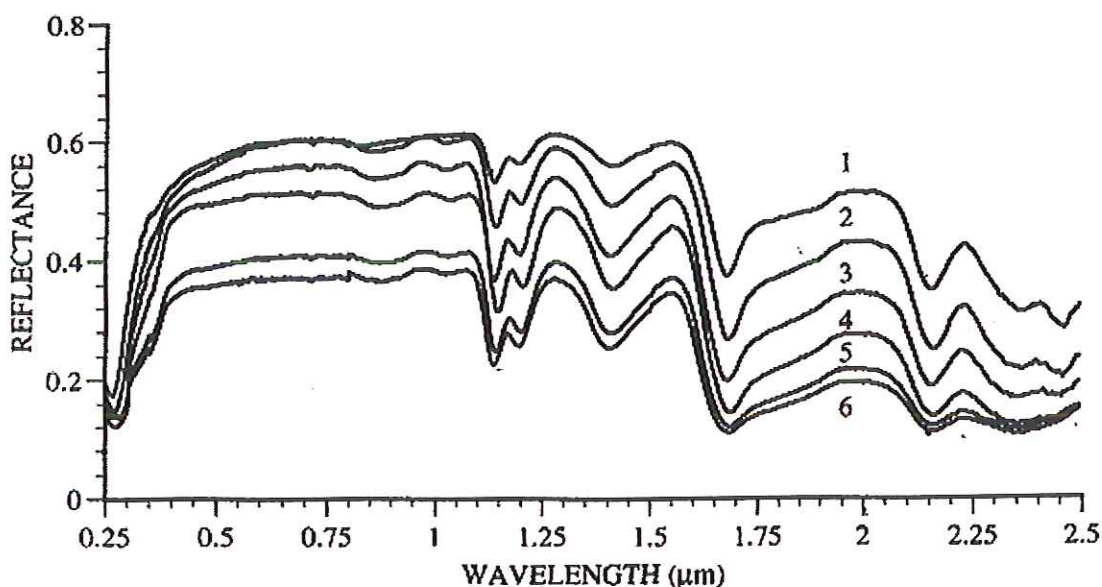


Figure 6 : Réflectivités normales-hémisphériques pour différentes tailles de grain de poudres de polystyrène. Les courbes 1 à 6 correspondent aux diamètres suivant : 20, 40, 200, 500, 1250 et 1800 μm (Ventura et al., 1997).

Pour Salisbury *et al.* (1994), Crown et Pieters (1987) et Hunt et Vincent (1968), une diminution de la taille des grains implique également une augmentation de la diffusion de volume au dépend de la réflectivité de surface. Pour ces auteurs, plus la taille des grains diminue et plus ils deviennent semi-transparents (optiquement minces), impliquant ainsi une absorption plus faible. Pour Salisbury et Walter (1989), le coefficient d'absorption est suffisamment petit dans une région de semi-transparence, pour que les grains (de faibles dimensions) deviennent optiquement minces et renforcent le processus de diffusion de volume. Lorsque le rayon des particules diminue, la lumière parcourt un chemin plus court dans les grains pour un même nombre de diffusions, et est donc moins absorbée. L'absorption du rayonnement est ainsi réduite par une diminution globale de la longueur moyenne du chemin optique de la lumière réfléchi. Ainsi, la compétition entre l'absorption et la diffusion modifie la réflectivité de volume.

Burger *et al.* (1997) vont plus loin en utilisant un modèle à trois flux associé à des spectres de réflectivité et transmissivité hémisphériques sur des poudres pharmaceutiques. Ils montrent, avec les paramètres de leur modèle (coefficients effectifs de diffusion et d'absorption calculés via la théorie de Mie (Annexe B)), l'influence de la taille des grains (Figure 7) et de la distribution en taille des grains (Figure 8) sur les propriétés optiques de

leur matériau. Un changement de distribution entraîne une modification des coefficients d'absorption et de diffusion, et donc des spectres. En effet, sur une large distribution en taille de particules, il existe des petites et des grosses particules ayant chacune un comportement différent vis-à-vis du rayonnement. De ce fait, le comportement radiatif d'une assemblée de particules possédant une distribution de rayon large doit être moyenné par rapport au comportement d'une distribution étroite. De plus, ils notent l'influence de la compaction des poudres et de l'homogénéité des poudres sur la réflectivité.

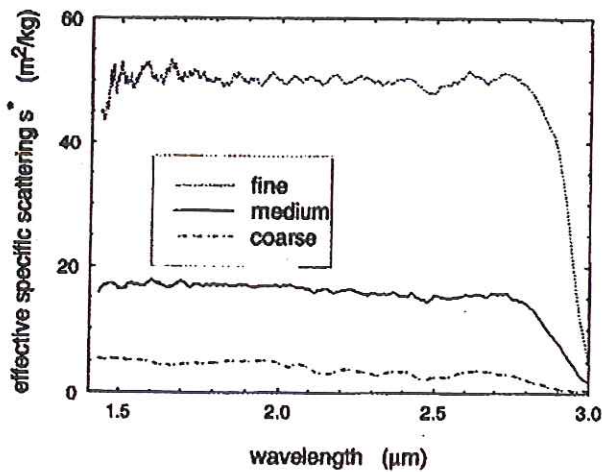


Figure 7 : Coefficients effectifs de diffusion s^* pour trois tailles de grain obtenus à partir des réflectivité et transmissivité diffuses hémisphériques sur une poudre compactée de paracétamol (Burger et al. (1997)).

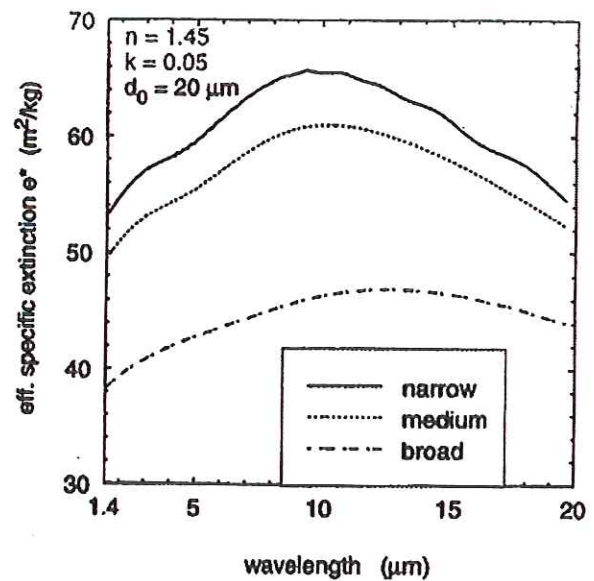


Figure 8 : Coefficients effectifs d'extinction calculés par la théorie de MIE pour différentes distributions de tailles de particules autour de $d_0=20 \mu\text{m}$ (Burger et al. (1997)).

Lopes et al. (1998, 1999) sont les seuls à s'intéresser à l'évolution de l'émissivité spectrale en fonction de la taille des grains d'une céramique d'alumine dans la zone de semi-transparence. Ces auteurs résolvent l'ETR (Annexe B) par la méthode des ordonnées discrètes et, sous l'hypothèse de diffusion indépendante, en utilisant la théorie de Mie, ils calculent l'émissivité d'une compaction de grains (porosité de 30 %). Ils montrent ainsi qu'une augmentation de la taille des grains accroît l'émissivité spectrale dans la zone de semi-transparence. L'explication donnée est la même que celle des auteurs précédents : les plus petites particules diffusent plus que les grosses qui, elles, absorbent plus.

Il y a donc une compétition entre la diffusion de volume et la diffusion de surface dépendante de la taille des grains, de la distribution en taille et de la fréquence (donc de n et K).

Les études présentées jusqu'à maintenant traitent de l'influence de la taille des grains sur les milieux particuliers dilués. En effet, ces études considèrent que le rayonnement perçoit toutes les particules séparément (diffusion incohérente). Ainsi, sur de tels milieux, la taille de grain est le paramètre essentiel qui influence les propriétés émissives des matériaux. Cependant, comme le montrent Burger *et al.* (1997), les propriétés optiques des matériaux poreux dépendent de la densité de compaction des poudres, c'est-à-dire de la porosité de ces matériaux. Nous allons donc montrer, par la suite, que le paramètre essentiel pour les milieux denses n'est pas la taille des grains, mais la porosité et la distribution en taille et spatiale des pores.

2.1.2.2 Influence de la structure spatiale² : la porosité

Afin de mieux cerner les paramètres modifiant les propriétés optiques des matériaux hétérogènes, nous nous intéressons à la transmissivité spéculaire. On ne considère ici que la transmissivité spéculaire sans tenir compte des informations de transmissivité diffuse. Nous allons ainsi dégager quelques paramètres pertinents influençant la diffusion de la lumière au sein des MST.

Cabannes (1973) note qu'une forte porosité semble favoriser la réflectivité diffuse. Lorsque la porosité diminue, la réflectivité diffuse diminue et dans ces conditions, le matériau peut avoir une part de transmissivité importante.

L'étude de la transmissivité spéculaire donne accès à des informations très intéressantes sur les paramètres texturaux influençant les propriétés radiatives des matériaux. Ainsi, la loi de Beer-Lambert est utilisée par quelques auteurs (Peelen, 1973 ; Peelen et Metselaar, 1974) pour déterminer les propriétés radiatives des milieux poreux. Ces études

² Voir Annexe A pour définition.

sont valides sous l'hypothèse de diffusion indépendante, c'est-à-dire dans le cas où les centres de diffusion sont considérés comme isolés (milieux peu poreux).

Ainsi, comme le notent Uny et Sacadura (1985), Wilson et Eck (1993) et Yeh et Roux (1988), les propriétés radiatives extraites de cette loi (coefficients d'absorption et de diffusion (Annexe B)) à partir de spectres de transmissivité normale-normale sur des matériaux très diffusants (porosité supérieure à 40 %) sont erronées. En effet, les flux mesurés à la normale ne rendent pas compte de la diffusion dans tout l'hémisphère de transmissivité. De plus, Yang *et al.* (1983) précisent que si les milieux diffusants sont trop épais, l'intensité transmise dans la seule direction spéculaire est trop faible pour obtenir une bonne précision, ce qui limite l'intérêt de ce type de mesure.

Cependant, comme l'ont montré expérimentalement Peelen (1973) et Peelen et Metselaar (1974), les études décrites par la suite sur des milieux suffisamment minces et très peu poreux sont valides puisque, dans dernier ce cas, la diffusion est indépendante.

Différents auteurs ont étudié la transmissivité spéculaire sur des céramiques d'oxydes de très faibles porosités (inférieures à 2%) et ont mis en avant les paramètres influençant la diffusion et donc la transmissivité sur ces matériaux : porosité, taille et distribution en taille des pores, biréfringence... (Schroeder et Rosolowski, 1981).

Ainsi, Lee et Kingery (1958) ont été parmi les premiers à mettre en évidence l'effet de la porosité et de la taille des pores sur la transmissivité spéculaire de céramiques très denses. Ils ont montré que la présence de pores diminuait rapidement la transmissivité spéculaire. Budworth (1970) précise les rôles diffusifs joués par la taille des grains et des impuretés dans les joints de grain (changement d'indice optique) sur des céramiques d'alumine et de magnésie (dans le visible). Cependant, il montre que la diminution de transmissivité spéculaire est principalement due à la diffusion par les pores. Il montre de plus que, sur des céramiques d'alumine très denses, la biréfringence a un effet négligeable sur la diffusion par rapport à l'influence des pores. Grimm *et al.* (1971) confirment ces résultats sur des céramiques d'alumine très denses en montrant que l'effet de la densité des céramiques est bien plus important (*Figure 9*), sur la transmissivité spéculaire, que l'effet de la taille des grains (*Figure 10*).

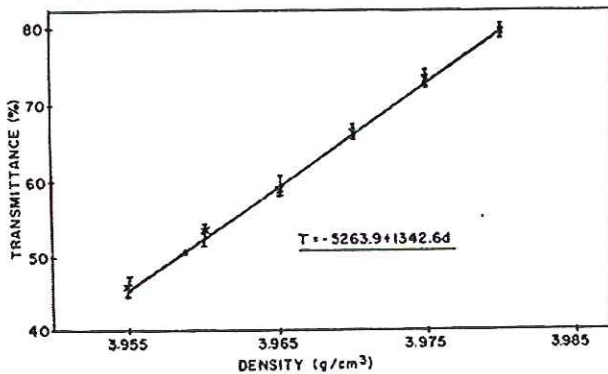


Figure 9 : Effet de la densité sur la transmissivité d'une céramique d'alumine à $4.5 \mu\text{m}$ (2222 cm^{-1}). Taille des grains= $27 \mu\text{m}$, épaisseur= 0.5 mm (Grimm et al., 1971).

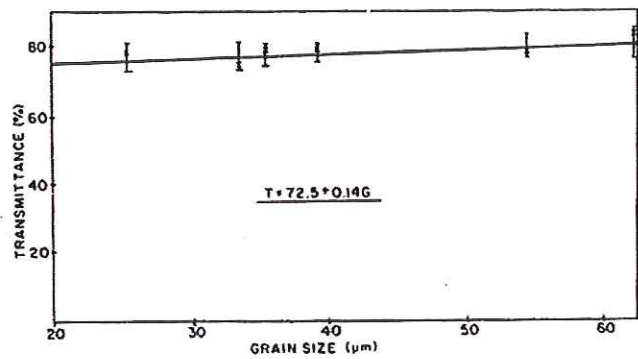


Figure 10 : Effet de la taille des grains sur la transmissivité d'une céramique d'alumine à $4.5 \mu\text{m}$ (2222 cm^{-1}). Densité= 3.975 g.cm^{-3} , épaisseur= 0.5 mm (Grimm et al., 1971).

D'autres auteurs ont essayé d'expliquer qualitativement et quantitativement ces comportements. Parmi eux, Peelen (1973), comme les auteurs précédents, note la prédominance de l'effet des pores et de leur taille sur la transmissivité spéculaire. Il considère ainsi, en première approximation, que seuls les pores diffusent le rayonnement. Il montre expérimentalement que la transmissivité spéculaire de céramiques d'alumine très denses diminue lorsque la porosité augmente, et que, à porosité fixée, la transmissivité diminue lorsque la taille des pores diminue (Figure 11). Il donne une explication de ces comportements à partir de la loi de Beer-Lambert associée à la section efficace de diffusion donné par la théorie de Mie (Annexe B). Ceci suppose que les pores soient bien sphériques et monodisperses. Dans le cas où cette théorie est applicable, et que la diffusion est indépendante, il montre que le coefficient d'extinction (produit de la section efficace d'un pore par la densité de pores) est fonction de la texture. Ainsi, le coefficient d'extinction est proportionnel à la porosité, et inversement proportionnel au rayon des pores (Figure 11).

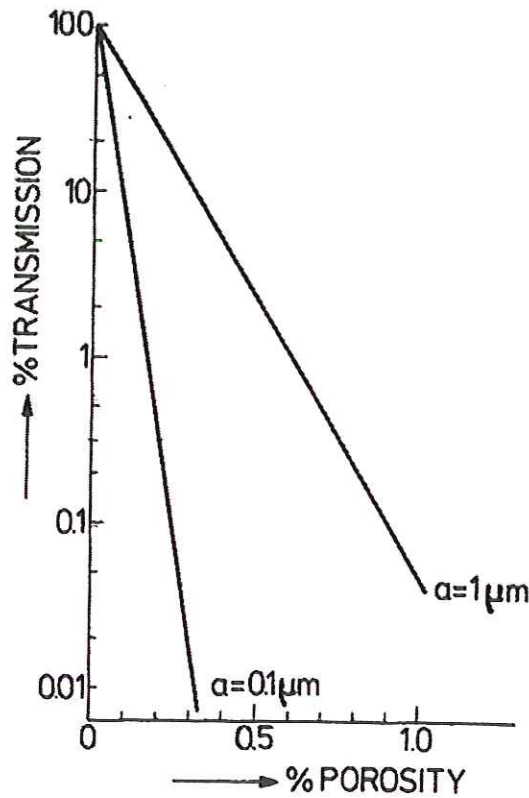


Figure 11 : Transmissivité calculée pour une céramique d'alumine à $0.5 \mu\text{m}$ (20000 cm^{-1}) en fonction de la porosité et pour deux tailles de pores. Epaisseur = 0.5 mm (Peelen, 1973).

Par la suite, Peelen et Metselaar (1974) introduisent dans le calcul du coefficient de diffusion une distribution en taille de pores via une loi logonormale centrée sur un rayon de pore moyen $\langle r \rangle$ et d'un écart type σ . Ils montrent ainsi l'influence importante de l'écart type pour une même valeur de $\langle r \rangle$ sur les spectres de transmissivité. Chen et Dunn (1993) ont repris ces travaux et simulent la loi de Beer-Lambert de la même façon, sur des céramiques denses de ZnS, en utilisant deux distributions logonormales (Figure 12 et Figure 13). Les céramiques présentées ont été compactées sous différentes pressions et sont donc de densités différentes. La comparaison entre simulation et expérience est très bonne comme l'indique la Figure 13. Cependant, l'écart entre 5 et 10 μm pour les deux céramiques les plus poreuses est non négligeable. Selon les auteurs, il faudrait ajouter une troisième distribution pour avoir un meilleur accord. Pour la céramique la plus dense, il n'y a pas besoin de cette troisième distribution car, de par sa fabrication cette distribution n'existe pas significativement.

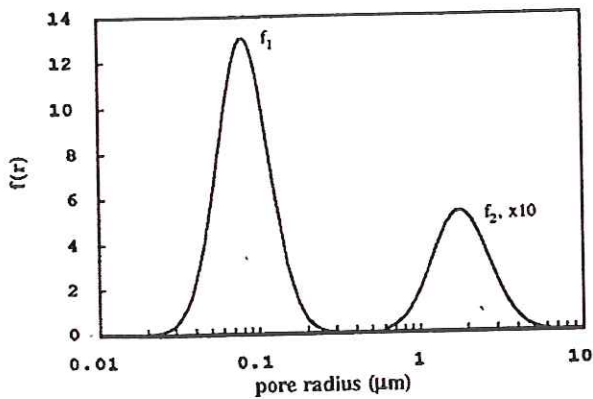


Figure 12 : Distributions semi-logarithmique de pores (Chen et Dunn, 1993).

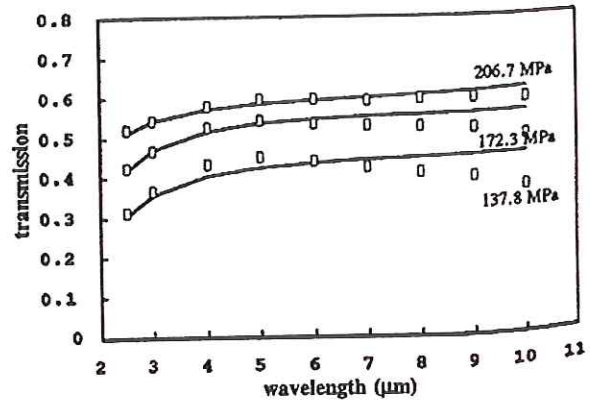


Figure 13 : Comparaisons entre les mesures de transmissivité sur des céramiques élaborées à différentes pressions et un calcul basé sur les distributions de pores de la Figure 12. Points : transmissivité mesurée ; traits pleins : courbes calculées (Chen et Dunn, 1993).

Salisbury et Wald (1992) ont vérifié que dans un milieu biphase solide/pore, les pores ne se comportent pas comme une cavité corps noir. La porosité aurait un rôle de séparateur de particules et non de piège à photons. Les pores ne sont donc pas la source directe, par émission de type corps noir, d'un accroissement d'émissivité. La porosité ne semble être qu'un séparateur de grains, et ne joue qu'indirectement en « permettant » soit la diffusion dépendante, soit indépendante. Dans ce cas, on ne considère que la diffusion sur les grains. A l'opposé de cette vision, pour Hahn *et al.* (1997), un matériau dense peut être vu comme une matrice dense avec des pores isolés. Ainsi, l'absorption est due au matériau, les pores n'absorbant pas, mais diffusant simplement.

Cette étude bibliographique montre l'importance de la porosité, et de la distribution en taille et spatiale des pores sur les propriétés optiques des matériaux faiblement poreux. Elle confirme, de plus, que la diffusion du rayonnement dans un milieu dense est dominée par la diffusion sur les pores et non pas principalement par la diffusion sur les grains.

2.2 Différentes approches de la modélisation du transfert radiatif

Depuis plus de 100 ans, le transfert radiatif dans les milieux diffusants a suscité une littérature riche, diverse et abondante. Nous allons décrire les différentes façons d'aborder le problème pour en cerner les difficultés ainsi que les hypothèses de travail avancées par les différents auteurs.

Pour prédire le comportement radiatif d'un milieu, il est nécessaire d'établir un modèle théorique. Dans la littérature (Howell, 1988, 1998 ; Siegel et Howell, 1992), la majorité des simulations sont effectuées afin de calculer certains paramètres caractéristiques d'un système (calcul de gradients thermiques au sein d'une protection thermique par exemple). Le but de ces calculs est de déterminer des grandeurs difficilement accessibles expérimentalement, avant mise en construction d'un process industriel par exemple.

Une méthode mathématique pour décrire la propagation de la lumière dans les milieux absorbant et diffusant est basée sur l'Equation du Transfert Radiatif (détaillée en Annexe B). Cette équation intégral-différentielle n'a pas de solution générale et ses quelques solutions exactes sont limitées à des cas ou des géométries « simples ». Différents moyens de résolution numérique de l'ETR ont donc été développés (Siegel et Howell, 1992 ; Delmas et Saccadura, 1996 ; Lemonier, 1996).

Une autre voie pour calculer numériquement le transfert radiatif dans de tels milieux utilise des modèles de types probabilistes comme nous allons le voir par la suite. Un des principaux avantages de ces méthodes est leur facilité à décrire des phénomènes physiques complexes.

L'étude du transfert radiatif dans des milieux compactés doit être abordée de deux façons interdépendantes. La première est le **calcul et la résolution des équations** traduisant le transfert radiatif ; la seconde est la connaissance des **propriétés radiatives** du milieu considéré, c'est-à-dire l'interaction entre l'énergie radiative et la matière.

2.2.1 Lois gouvernant le transfert radiatif

Nous nous intéressons au transfert radiatif d'un point de vue optique, c'est-à-dire au problème de la description du comportement du rayonnement dans un milieu absorbant et diffusant. Nous n'aborderons pas, par exemple, l'approche basée sur la conductivité radiative (Moiseev *et al.*, 1991). Les questions que nous nous posons sont de deux sortes. Comment décrire le rayonnement thermique au sein de matériaux dispersés, diffusants et absorbants ? Comment décrire le milieu dispersé d'un point de vue géométrique et radiatif ?

Pour décrire le transfert radiatif dans les milieux dispersés, deux méthodes principales sont utilisées. Ces deux approches macroscopiques se déterminent en fonction du type de milieu étudié (Viskanta et Menguc, 1989). La première méthode est décrite par le modèle continu pour lequel le milieu est considéré comme un arrangement aléatoire de particules. La seconde (le modèle discontinu) considère le milieu comme une assemblée régulière de particules, de cellules ou d'unités géométriquement idéalisées. Les caractéristiques radiatives sont déterminées par différentes méthodes que nous verrons plus loin dans ce chapitre.

L'approche continue du transfert radiatif s'exprime au moyen de l'Equation du Transfert Radiatif (Annexe B), qui traduit la conservation d'énergie dans un milieu absorbant et diffusant. La majorité des études utilisent cette équation et les méthodes de résolution qui existent sont très nombreuses. Toujours dans un souci de concision, nous ne détaillerons pas les nombreuses méthodes pour la résoudre ni les méthodes approximatives qui existent (Siegel et Howell, 1992 ; Delmas et Saccadura, 1996 ; Lemonier, 1996)), mais discuterons de son cadre et de ces limites. Pour utiliser l'ETR (Goedecke, 1977), il faut pouvoir considérer le milieu comme :

- (i) aléatoirement diffusant,
- (ii) homogène,
- (iii) continu.

D'après Viskanta et Menguc (1989), un milieu dispersé est homogène si le diamètre moyen des particules qui le compose est petit par rapport aux dimensions du milieu et si ses propriétés radiatives ne varient pas dans l'espace (Garoff et Hanson, 1981 ; Greffet, 1996 ; Pincemin, 1995). Une condition supplémentaire implique que la longueur d'onde du

rayonnement doit être très inférieure à la dimension de l'échantillon, et que le libre parcours moyen ne doit pas être trop petit afin de pouvoir attribuer une trajectoire aux photons (Atimir-Tarlan, 1981). Cependant, comme nous le verrons par la suite, les propriétés radiatives du milieu sont souvent obtenues en moyennant celles d'une particule sur un volume élémentaire et, comme le soulignent Chan et Tien (1974) et Vortemeyer (1978), de par l'hypothèse d'homogénéité du modèle continu, il n'y a pas de relations directes entre les paramètres radiatifs (coefficients d'absorption et de diffusion et fonction de phase) et les propriétés texturales du milieu telles que la porosité ou la taille des particules. Ainsi, l'approximation des milieux continus n'est pas satisfaisante pour les milieux compactés ou les systèmes cellulaires (Viskanta et Menguc, 1989) et ne convient donc pas pour décrire des céramiques denses.

Certains auteurs utilisent alors **le modèle discontinu** avec lequel ces systèmes peuvent être décrits comme des assemblages d'unités discrètes de géométrie simple (cubes, sphères, plans), et dont les résultats peuvent être reliés aux caractéristiques réelles des milieux dispersés. Ce modèle est basé sur la sommation de transmissivité et de réflectivités provenant de particules ou de couches individuelles. Il faut alors étudier l'interaction du rayonnement avec une assemblée de particules et, dans la plupart des cas, faire des hypothèses sur la nature des objets élémentaires. La précision du modèle dépendra de la façon dont on arrive à approximer le matériau réel. Dans ce cadre, on notera les travaux de Chan et Tien (1974) qui modélisent leurs milieux par une matrice de sphères régulièrement disposées dans l'espace (comme un réseau atomique) et étudient les propriétés radiatives d'une cellule élémentaire par une méthode de lancer de rayon. Ils étendent alors ces propriétés à N cellules. Bordulya et Kovensky (1983) ont repris ces travaux en modifiant la compaction du milieu précédent.

Un des problèmes majeurs dans cette approche est l'hypothèse « simpliste » de reconstruction des milieux dispersés, tout à fait satisfaisante dans le cas de milieux très peu denses, mais qui ne convient pas pour des céramiques et ne permet pas une étude correcte de la texture.

Malgré ces différents modèles, il n'existe pas, *a priori*, de méthode permettant d'étudier l'influence d'une texture réelle comme celle d'une céramique dense sur le transfert radiatif.

2.2.2 Propriétés radiatives des milieux dispersés

Pour déterminer les propriétés radiatives, il faut comprendre les interactions se produisant entre la matière et le rayonnement. Pour les milieux dispersés, les lois gouvernant les interactions sont plus compliquées que pour les milieux homogènes. Par exemple, l'extension des propriétés optiques et radiatives d'une particule isolée à une agrégation de particules n'est pas immédiate. Ceci a mené certains auteurs à utiliser le lancer de rayons (Chan et Tien, 1974), les méthodes de Monte Carlo (Yang *et al.*, 1983) ou des techniques d'optique géométrique (Fedoseev *et al.*, 1984) pour incorporer ces effets interparticulaires. Les études se rapprochant le plus de nos préoccupations concernent principalement les compactations de sphères, telles que les lits fluidisés, c'est-à-dire dans la majorité des cas, une dispersion de particules induisant une porosité supérieure ou égale à 35 %.

Dans la littérature, il y a deux approches distinctes pour déterminer les propriétés radiatives de matériaux, c'est-à-dire pour calculer les coefficients d'absorption, de diffusion et la fonction de phase : (i) la méthode inverse et (ii) la méthode directe.

- (i) Un modèle mathématique décrivant au mieux le transfert radiatif au sein d'un milieu est inversé (inversion de l'ETR par exemple) et les données d'entrée sont des mesures expérimentales (réflectivité et/ou transmissivité). Ceci permet de calculer les propriétés radiatives. Mais c'est une approche macroscopique et phénoménologique (Nicolau, 1994 ; Sakami, 1994). Ainsi, Nefedov *et al.* (1997) mesurent des transmissivités normales-directionnelles sur des dispersions de particules d'alumine très diluées et décrivent le comportement de la lumière par le biais de l'équation de Beer-Lambert. Ils incluent dans ce modèle une fonction de distribution en taille de particules. En inversant la loi de Beer-Lambert, ils arrivent ainsi à connaître les propriétés radiatives de leur milieu et ont accès, par la théorie de Mie, aux indices optiques, la concentration et la taille moyenne des particules en suspension. La seule hypothèse, valide pour cette étude mais très restrictive, est liée à la grande dispersion des particules (diffusion indépendante) et ne peut donc pas s'appliquer à une compaction de particules. De plus, cette méthode nécessite de connaître l'équation qui décrit au mieux le milieu. Avec ce que nous avons vu précédemment, cette méthode ne convient pas aux milieux que nous étudions.

- (ii) On aborde le problème en déterminant analytiquement, selon une approche microscopique, l'interaction entre les ondes électromagnétiques et une particule de matière. Par la suite, sous certaines hypothèses, il faut étendre ces propriétés à une distribution de ces particules. Ainsi, le calcul des propriétés radiatives du milieu (coefficients d'absorption, de diffusion et fonction de phase), et leur insertion dans un modèle, permet la comparaison entre les résultats numériques et les mesures expérimentales de réflectivité et/ou de transmissivité. Nous allons, par la suite, détailler cette méthode.

2.2.2.1 Calculs des propriétés radiatives d'une particule

L'interaction entre une particule homogène et une onde plane provenant de l'infini est décrite à partir des équations de Maxwell. Pour cela, il faut connaître la forme, la taille et les indices optiques de l'objet. La solution la plus générale, pour une sphère, est donnée exactement par la théorie de Mie (Annexe B), mais celle-ci est relativement lourde à manipuler. Cette théorie donne notamment les sections efficaces d'absorption, de diffusion et la fonction de phase nécessaire à la résolution de l'ETR. Ce type de calcul est aussi réalisé pour des cylindres et s'applique à la modélisation des milieux fibreux (Banner, 1990 ; Guilbert, 1985 ; Jeandel, 1996 ; Kerker, 1969). Une hypothèse supplémentaire dans ce calcul est que l'onde incidente soit plane et monochromatique, et l'onde diffusée observée à l'infini. Cependant, suivant le paramètre de Mie $x = \pi \cdot d / \lambda$ (d diamètre de la particule et λ longueur d'onde), le régime de diffusion est différent et classé suivant trois grandes familles :

- (i) $x \ll 1$: diffusion de Rayleigh,
- (ii) $x \approx 1$ ou quelconque : diffusion de Mie,
- (iii) $x \gg 1$: lois de l'optique géométrique.

L'intérêt de l'utilisation dans les calculs de la diffusion Rayleigh ou de l'optique géométrique est leur simplicité mathématique par rapport à la théorie de Mie, et donc la simplification des lois de diffusion dans l'écriture et le calcul. Dans le cadre de l'optique géométrique, seule la moitié de la diffusion totale est considérée, c'est-à-dire la réflexion et la transmission. L'autre partie est due à la diffraction. A contrario, la théorie de Mie inclut dans

les calculs la réflexion, la transmission et la diffraction, alors que la diffusion Rayleigh ne fait aucune différence entre les trois (Kaviani, 1991).

Cependant ces calculs ne se rapportent qu'à une particule « isolée » dans l'espace. Il faut donc étendre les propriétés radiatives d'une particule au milieu macroscopique, soit à N particules.

2.2.2.2 Calculs des propriétés radiatives de N particules

Comme nous l'avons déjà souligné, si les propriétés radiatives d'une particule peuvent être calculées, il n'en est pas de même pour une dispersion ou compaction de particules. Selon Tien et Drolen (1987), les trois grandeurs caractéristiques dans un système simplifié à deux particules sont :

- (i) le diamètre des particules,
- (ii) la distance les séparant,
- (iii) la longueur d'onde de l'onde plane.

On peut rajouter la forme des particules qui, dans la majorité de ces études, sont supposées sphériques. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, en fonction du rapport entre ces trois paramètres, l'extension des propriétés d'une particule à celles d'un milieu constitué de ces particules est délicate.

2.2.2.2.a Diffusion dépendante et indépendante

Pour simplifier les problèmes du passage des propriétés d'une particule aux propriétés d'une compaction de particules, l'hypothèse de diffusion indépendante est invoquée par de nombreux auteurs (modèle ISA (Independent Scattering Approximation) pour Lagendijk et Van Tiggelen (1996)). Si la diffusion est indépendante, chaque particule diffuse et absorbe le rayonnement incident indépendamment de ses voisines. Ceci n'est plus valable pour les sphères très compactées (effet des champs proches (Frey *et al.*, 1988 ; Hapke, 1993)) et la majorité des auteurs (Kaviani, 1991 ; Tien et Drolen, 1987 ; Siegel et Howell, 1992 ; Hapke, 1993) ne semblent pas d'accord entre eux sur la frontière de compaction limite (rapport entre

le diamètre des particules et la distance les séparant, et rapport entre cette distance et la longueur d'onde). Hapke (1993) note que lorsque le paramètre de Mie est grand, l'effet des champs proches est négligeable, et bien que cela ne soit pas une loi générale, Van de Hulst (1957) donne un critère de séparation entre particules de 3 fois leur rayon pour qu'il y ait diffusion indépendante. De plus, si la diffusion est indépendante, il n'y a pas d'effet de cohérence (d'un point de vue optique) et, par conséquent, pas d'interférences entre les ondes diffusées (effet de champ lointain (Julien et Botet, 1989 ; Kaviani, 1991 ; Hapke, 1993)). Sous l'hypothèse de diffusion indépendante, (i) on peut additionner les intensités (base de l'ETR qui ne prend en compte ni les effets de champ lointain, ni les effets de champ proche), à la différence de la diffusion dépendante où il faut sommer les champs, (ii) les propriétés des particules peuvent être moyennées sur un volume élémentaire, c'est-à-dire que le coefficient de diffusion (resp. d'absorption) de l'ensemble des particules est égal à la section efficace de diffusion (resp. d'absorption) d'une particule multipliée par la densité de particules (Berthier, 1993). Ceci suppose que soit la moyenne sur le volume s'effectue sur des particules de même diamètre, soit le calcul est compliqué en introduisant une distribution en taille de particules.

Par contre, lorsque la concentration des particules croît, les propriétés de diffusion des objets sont influencées par leurs plus proches voisins et la diffusion est dépendante. Pour obtenir la diffraction et les interférences de l'onde sur une particule, il faut tenir compte des premiers voisins. Par exemple, Hapke (1996) montre que la diffusion de Mie est non valable dans les milieux particulaires fortement compactés. Il existe différents modèles prenant en compte la diffusion dépendante (Singh et Kaviani, 1991), mais leur efficacité sur des compactations de particules reste à prouver (Kaviani, 1991). Dans une approche microscopique, Xu (1995), en proposant une extension de la théorie de Mie pour un agrégat de sphères, déplace le problème à une échelle mésoscopique. Il donne, comme pour la théorie de Mie, des sections efficaces d'absorption, de diffusion, la fonction de phase et les amplitudes des ondes diffusées sur cet agrégat. Mais, s'il calcule les propriétés d'un agrégat de sphères de façon « exacte » en prenant en compte tous les phénomènes d'interaction lumière/matière, il déplace la difficulté sans résoudre les propriétés radiatives macroscopiques d'un matériau réel. Il faudrait donc, à partir de ces travaux, reconstruire le matériau en tenant compte successivement de toutes les structures multi-échelles de celui-ci. Comme nous l'avons vu, l'équation du transfert radiatif s'applique seulement pour les rayonnements se propageant à travers un milieu continu, dont les éléments n'interagissent pas de manière cohérente.

Toutefois, Hapke (1996) a avancé que dans des milieux particulières aléatoires, la plupart des effets cohérents sont négligeables.

2.2.2.2.b Diffusions multiples

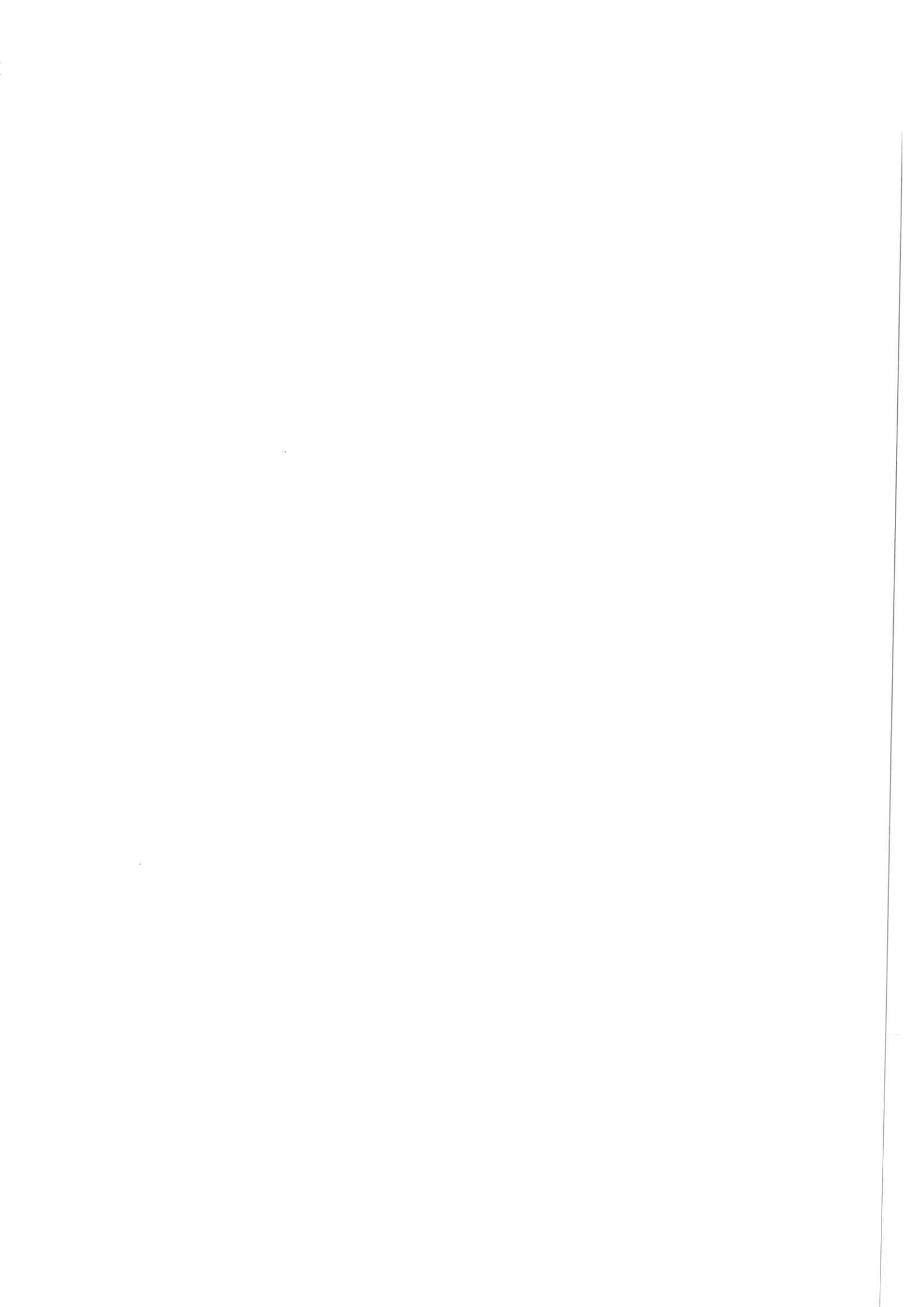
Un autre effet intervient lorsqu'un pinceau de lumière est envoyé sur un milieu dispersé ; il peut être diffusé une unique fois avant de sortir de celui-ci, auquel cas le milieu est simplement diffusant, mais il peut être aussi multiplement diffusé. Van de Hulst (1957) donne empiriquement un critère de simple diffusion suivant l'épaisseur optique du milieu : si l'épaisseur optique ξ est inférieure à 0.1 le milieu est simplement diffusant, si $0.1 < \xi < 0.3$ il y a des doubles diffusions et si $\xi > 0.3$ il y a des diffusions multiples. Le problème majeur, lorsqu'il y a diffusion multiple, concerne la prise en compte de ce phénomène dans les équations et/ou dans les propriétés radiatives des milieux.

Ainsi, le problème majeur dans l'approche par l'ETR est d'associer les coefficients calculés, par exemple à partir de la théorie de Mie, à la texture réelle du matériau. Avec ce qui a été vu précédemment, il est difficile de transposer les résultats mathématiques de cette théorie à une compréhension physique des effets de la taille des particules sur des spectres de réflexion ou d'émission (Wald et Salisbury, 1995). Par exemple, dans le cas de la diffusion indépendante, le coefficient macroscopique d'absorption de l'ETR est lié, par la densité de particules, à la section efficace d'absorption calculée par la théorie de Mie. Quelle que soit l'approche du calcul des propriétés radiatives, la plupart des auteurs, en utilisant l'ETR soit par la méthode directe, soit par une méthode inverse, modélisent leurs milieux à l'aide de trois paramètres, le coefficient d'extinction (coefficient d'absorption plus coefficient de diffusion), l'albédo (coefficient de diffusion sur coefficient d'extinction) et la fonction de phase, qui n'ont pas de réalité structurale macroscopique. Ces paramètres phénoménologiques, calculés le plus souvent par la théorie de Mie, ne peuvent donner qu'une vision morphologique calculatoire et non « texturale » du matériau. Ces constantes n'ont pas de liens directs avec des paramètres réels, tels que la forme et la taille des particules et/ou des pores, la porosité, l'arrangement spatial... Par conséquent, ces constantes (et les flux calculés à partir d'elles) ne permettent pas une interprétation aisée des propriétés radiatives réelles et de l'influence de la texture sur les propriétés émissives des matériaux (Bergougnoux et al., 1996 ; Vortmeyer, 1978).

Ainsi, la modélisation du transfert radiatif au sein de milieux poreux est relativement complexe et nécessite certaines hypothèses et approximations. Le traitement mathématique et la façon dont on peut interpréter les inhomogénéités géométriques dépendant complètement du milieu à étudier.

Les milieux étudiés dans ce travail sont des céramiques et des silices à bulles. Les céramiques utilisées ont des porosités inférieures à 30 % et, par conséquent, sont des milieux compactés, voire très fortement compactés (porosités inférieures à 1 %). Si l'on considère la diffusion du rayonnement sur les grains de la céramique il est obligatoire de considérer une diffusion dépendante. De plus, sur ces milieux, la diffusion multiple renforcera la complexité du traitement et, pour appliquer la théorie de Mie, il faudra considérer que les grains de la céramique sont bien sphériques.

Cependant, comme nous l'avons vu, ce type de matériau peut aussi être considérés, en première approximation, comme une matrice solide dans laquelle les pores sont répartis aléatoirement sans tenir compte de la diffusion par les joints de grains. Si la porosité n'est pas trop importante, on peut considérer la diffusion du rayonnement par les pores comme indépendante. Toutefois, la diffusion multiple du rayonnement à travers ces milieux n'est pas évidente à exprimer et le point important et rémanent reste toujours en suspens : comment exprimer la texture d'un matériau réel dans un système d'équations ?



CHAPITRE 3 :

Dispositif expérimental et
outil numérique.

Comme nous l'avons déjà vu au cours des chapitres précédents, nous nous intéressons, d'un point de vue spectral, plus particulièrement à la zone des phonons (vibrations de réseaux) et à la zone de semi-transparence des matériaux diélectriques, ce qui correspond à des nombres d'onde compris entre 10 et 12000 cm^{-1} . Nous avons donc adapté à un spectromètre infrarouge les outils nécessaires pour mesurer les flux thermo-radiatifs émis à haute température.

Nous allons ainsi exposer, dans un premier temps, les principes de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, pour nous consacrer brièvement aux mesures de réflectivité et transmissivité spectrale normales en température. Nous aborderons ensuite les moyens de mesure de l'émissivité spectrale. L'étude bibliographique qui sera détaillée montre que les différentes techniques de mesure de l'émissivité spectrale s'organisent autour de deux méthodes (directe et indirecte). Les gammes de température et les gammes spectrales mesurées sont très différentes et dépendent des différents moyens de chauffage et d'acquisition mis en œuvre. La mauvaise conductibilité thermique des matériaux réfractaires favorise l'apparition de gradients thermiques et leur transparence relative dans une certaine gamme spectrale peut entraîner une différence de température entre la surface et le volume. Ainsi, le mode de chauffage et sa maîtrise est un facteur prépondérant dans le choix de la méthode de mesure. Après avoir discuté des avantages et inconvénients des dispositifs existants, nous détaillerons le dispositif imaginé et réalisé au cours de ces travaux¹.

¹ Ce dispositif a pu être réalisé grâce au contrat n° 10198/92/NL/NB(SC) de l'Agence Spatiale Européenne (ESTEC, Noordwijk, NL).

3.1 Spectroscopie infrarouge : mesure des propriétés optiques

3.1.1 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

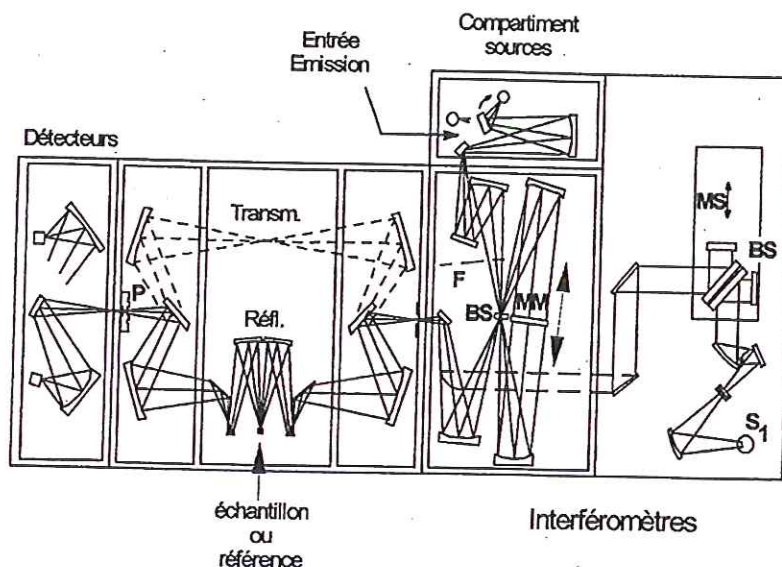


Figure 1 : Schéma du spectromètre à transformée de Fourier. On remarquera le couplage des deux interféromètres. MM = miroir mobile, BS = séparatrice, F = filtre, P = polariseur.

L'organe de base d'un spectromètre à transformée de Fourier est un interféromètre de Michelson (Figure 1). Une source infrarouge (compartiment sources) émet un rayonnement $S(\sigma)$ qui est divisé en deux faisceaux par une lame séparatrice (BS). Les deux faisceaux sont dirigés vers un double miroir mobile (MM), ce qui introduit une différence de marche δ . La recombinaison des deux faisceaux sur l'autre face de la séparatrice crée un système de franges d'interférences. L'intensité du rayonnement à la sortie de l'interféromètre (c'est-à-dire dans le premier plan image de l'interféromètre), pour une différence de marche δ , est :

$$I(\delta) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} S(\sigma) \cdot \exp(i2\pi\sigma\delta) d\sigma . \quad \text{Eq. 2-1}$$

$I(\delta)$ est la transformée de Fourier de $S(\sigma)$. C'est l'interférogramme $I(\delta)$ que mesurent les détecteurs. Le spectre est alors calculé en effectuant numériquement la transformée de Fourier inverse de l'interférogramme. Comme la vitesse linéaire v du miroir est constante ($\delta=2v.t$), on a pour un rayonnement monochromatique :

$$I(\delta) \equiv S(\sigma) \cdot \cos(i2\pi\sigma 2vt) d\sigma . \quad \text{Eq. 2-2}$$

Le signal reçu en fonction du temps dans le plan image de l'interféromètre est donc un signal proportionnel à l'amplitude de vibration $S(\sigma)$ de fréquence $2v\sigma$. Cela revient à convertir un signal optique en un signal modulé à une fréquence environ 10^{10} fois plus faible. Pour un

rayonnement polychromatique, chaque fréquence incidente donne lieu à une fréquence d'interférence $2\nu\sigma$ spécifique ; la somme de ces signaux constitue l'interférogramme de $S(\sigma)$. La résolution d'un spectre dépend uniquement de la longueur des bras de l'interféromètre. Ainsi une résolution de 0.1 cm^{-1} est très facilement accessible. La seule limite sera la taille prise en mémoire pour enregistrer le fichier correspondant à ce spectre.

La spectrométrie à transformée de Fourier présente trois avantages principaux par rapport aux systèmes dispersifs :

- L'avantage de Fellgett ou multiplexage. Toutes les fréquences sont mesurées simultanément, à la différence des systèmes dispersifs pour lesquelles elles sont mesurées successivement. Ceci permet une obtention rapide d'un spectre moyenné sur une série de mesures. En accumulant un grand nombre N de spectres et en en faisant la moyenne, on améliore le rapport signal sur bruit d'un rapport \sqrt{N} .
- L'avantage de Jacquinot. Pour une même résolution, l'énergie traversant un interféromètre est supérieure à celle obtenue dans un système dispersif. En effet, du fait de la séparation spectrale par les fentes, l'énergie arrivant sur les détecteurs de ce dernier système est très faible.
- L'avantage de Connes. Toutes les fréquences sont déterminées par comparaison avec la fréquence d'un laser Hélium-Néon, dont la fréquence est connue avec au moins sept chiffres significatifs.

Du fait de la taille finie des bras de l'interféromètre de Michelson, l'interférogramme mesuré est tronqué (Maclet, 1993). On a alors recours à un filtrage électronique : l'apodisation. Sans cette opération, le signal calculé serait le produit de convolution entre le signal infini théorique et la transformée de Fourier d'une fonction porte. Ceci entraînerait des oscillations parasites (la transformée de Fourier d'une fonction porte est un sinus cardinal) dans le spectre. Cependant, l'apodisation de l'interférogramme réel tronqué entraîne une légère perte en résolution.

L'apodisation consiste à multiplier l'interférogramme mesuré par une fonction (triangulaire, trapézoïdal, ou en suite de cosinus (Blackmann-Harris)) ce qui diminue les

oscillations. Pour les études que nous avons menées, la fonction Blackmann-Harris d'ordre 3 a été utilisée (rapport de perte en résolution : 1.1).

3.1.2 Description du spectromètre

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé dans ce travail est un prototype fabriqué par BRUKER, résultant du couplage d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, l'IFS 113 (Gervais, 1983) et l'interféromètre d'un IFS 88. Ce couplage permet de mesurer des transmissivités et des réflectivités entre 10 et 12000 cm^{-1} grâce au premier interféromètre et entre 2500 et 42000 cm^{-1} avec le second. Comme le montre la *Figure 1*, les deux interféromètres utilisent les mêmes chambres échantillons de réflexion et de transmission ainsi que les mêmes polariseurs (P) et détecteurs. L'intérêt principal de ce spectromètre, hormis sa très grande plage spectrale d'utilisation, est sa modularité. Ainsi, avec les modifications qui ont été effectuées, nous pouvons mesurer des réflectivités et des transmissivités de 4 à 1300 K et des émissivités allant de 800 à 3000 K.

Les mesures concernées dans cette étude se situent entre 10 et 12000 cm^{-1} . Par conséquent seul l'IFS 113 V a été utilisé et sera détaillé par la suite. Pour couvrir cette gamme spectrale étendue, ce spectromètre utilise plusieurs sources, séparatrices et détecteurs (*Table I*).

| Gamme spectrale | Sources (hors émission) | Séparatrice | Détecteur |
|-----------------------------|----------------------------|----------------|---------------------------------------|
| 10-100 cm^{-1} | Lampe Hg | Milar 50 μ | Bolomètre refroidi à l'hélium liquide |
| 80-400 cm^{-1} | Lampe Hg | Milar 6 μ | Bolomètre refroidi à l'hélium liquide |
| 300-5000 cm^{-1} | Globalar | Ge/KBr | DTGS/KBr |
| 3500-10000 cm^{-1} | Lampe Tungstène | Si-Quartz | In Sb refroidi à l'azote |
| 8500-12000 cm^{-1} | Lampe Tungstène | Si-Quartz | diode Si |

Table I : Correspondances entre les gammes spectrales couvertes par les séparatrices et les détecteurs de l'IFS 113 V FTIR BRUKER.

Le spectromètre (constitué d'un interféromètre de type Genzel) travaille en faisceaux convergents et les échantillons (en réflexion ou en transmission) sont placés à un point de focalisation (c'est-à-dire à un point image du spectromètre). L'iris situé à l'entrée de l'interféromètre (au premier plan image) permet de diaphragmer les flux entrant dans l'interféromètre (diamètres = 1.25, 2.5, 5, 10 mm) permettant ainsi d'optimiser le rapport signal sur bruit suivant la dimension des échantillons tout en évitant l'aveuglement des détecteurs. A température ambiante, les échantillons se placent sur des roues (15 échantillons en transmissivité et 7 en réflectivité). Le jeu de polariseurs P (*Figure 1*) situé après les compartiments échantillons permet l'étude des composantes parallèles et perpendiculaires des flux en réflectivité, transmissivité et émissivité.

Le spectromètre travaille sous vide primaire pour éviter les absorptions atmosphériques dues à l'eau et au dioxyde de carbone, mais comme le miroir mobile se déplace sur coussin d'air, ce vide est de l'ordre du millibar.

L'ensemble du spectromètre est piloté par un ordinateur et tous les paramètres (vitesse et longueur de déplacement du miroir, sources, lames séparatrices, filtres optiques et électroniques, polariseurs, détecteurs, nombre d'acquisition pour un spectre ...) sont modifiés via celui-ci.

3.1.3 Mesures de réflectivité et de transmissivité à l'ambiante et en température

3.1.3.1 Principe

La mesure de la réflectivité spectrale (respectivement de la transmissivité) est obtenue en effectuant le rapport entre le flux réfléchi ϕ_R (transmis ϕ_T) par l'échantillon et le flux incident de référence ϕ_i provenant d'une des sources de l'interféromètre, soit :

$$\rho = \frac{\phi_R}{\phi_i} \quad \text{Eq. 2-3}$$

$$\tau = \frac{\phi_T}{\phi_i} \quad \text{Eq. 2-4}$$

En toute rigueur, les flux réfléchis, transmis ou incidents sont les transformées de Fourier inverses des signaux réfléchis, transmis ou incidents. Dans le cas de la réflectivité, le flux de référence est obtenu en remplaçant l'échantillon par un miroir en or (réflexion supérieure à 99 % dans l'infrarouge) ou en aluminium.

Pour effectuer des mesures en température, des fours à bobinage de platine ont été adaptés aux compartiments de transmission et de réflexion afin d'effectuer des mesures jusqu'à 1300 K (Bleux *et al.*, 1994). Le principe de mesure est donc strictement le même qu'à la température ambiante, seul l'environnement de l'échantillon change. La *Figure 2* et la *Figure 3* montrent les spectres de réflectivité et de transmissivité en fonction de la température d'une silice de 0.5 millimètre d'épaisseur. On notera l'amortissement des phonons et le déplacement du maximum du pic à 1130 cm^{-1} environ vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température sur le spectre de réflectivité (*Figure 2*).

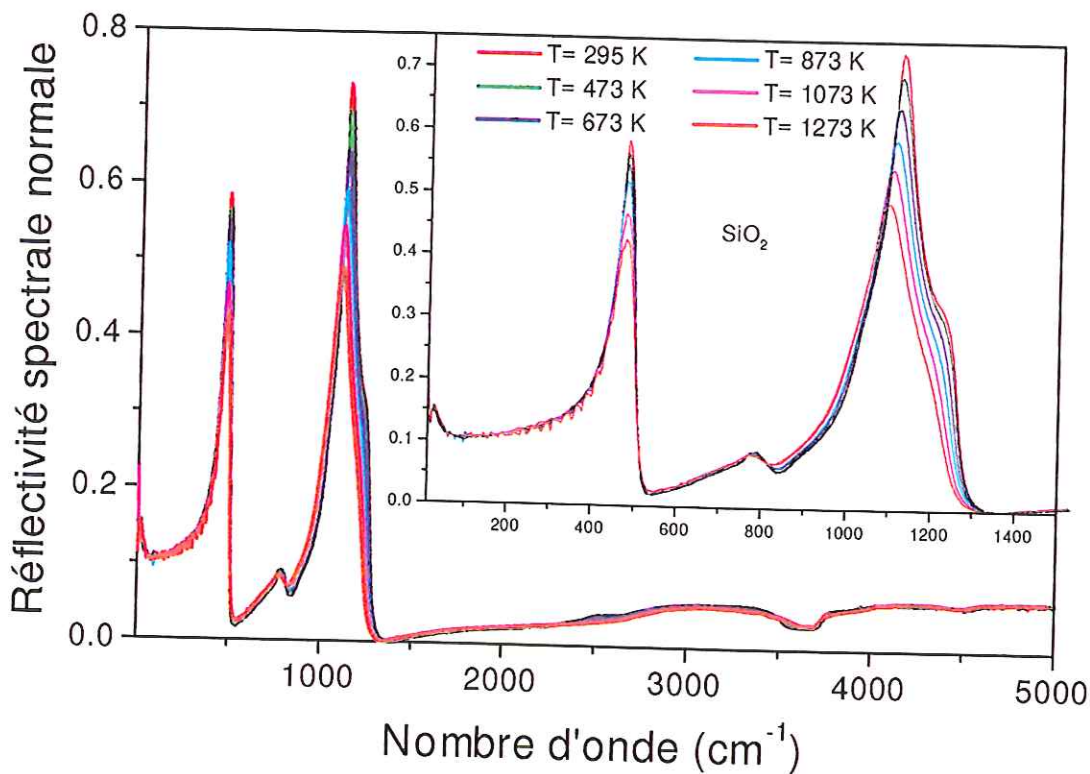


Figure 2 : Réflectivités spectrales normales d'une silice à différentes températures. Epaisseur = 0.5 mm.

Sur le spectre de transmissivité de la *Figure 3*, on remarque l'absorption caractéristique d'une importante quantité de OH située à 3650 cm^{-1} . Cette figure permet aussi

d'observer l'augmentation des absorptions multiphonons lorsque la température augmente et donc une diminution de la transmissivité.

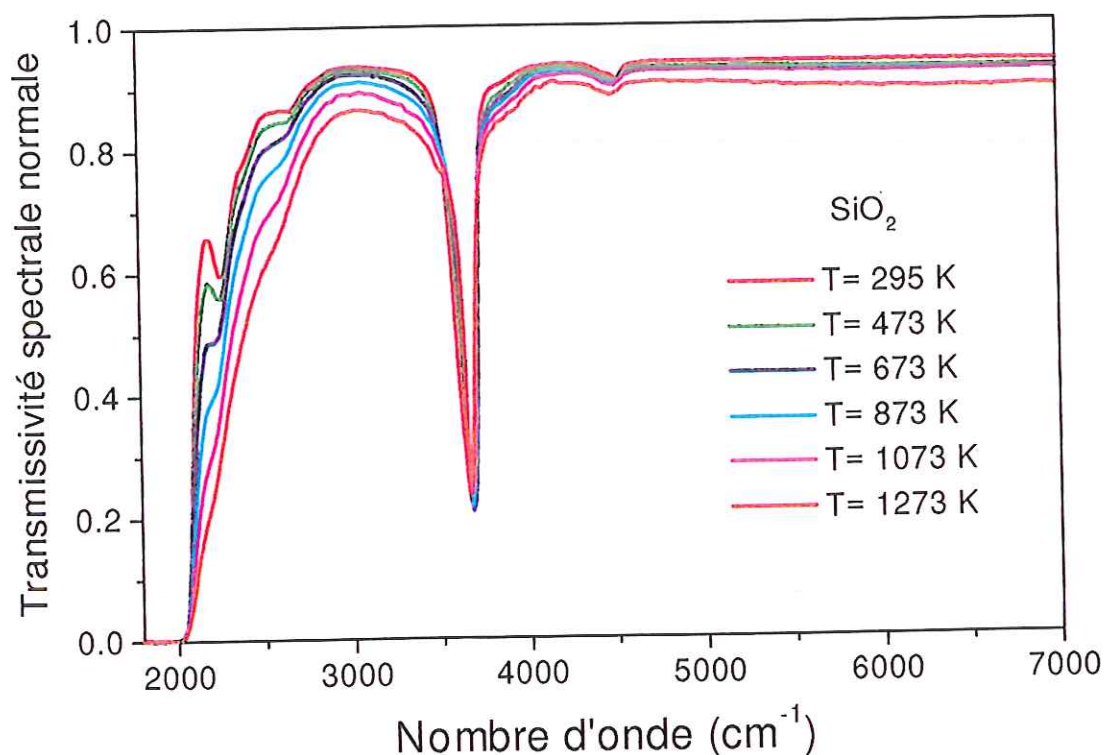


Figure 3 : Transmissivités spectrales normales d'une silice à différentes températures. Epaisseur = 0.5 mm.

3.1.3.2 Flux parasites

Les problèmes intervenant lors de mesures en réflectivité (ou en transmissivité) en température sont (i) les flux thermiques provenant de l'échantillon étudié et (ii) les flux thermiques du four diffusés par l'échantillon, dirigés vers les détecteurs et vers l'interféromètre. Ces flux « parasites » augmentent à mesure que la température augmente et se manifestent de deux façons sur la mesure.

Le flux « parasite » est en partie émis vers le détecteur mais il n'est pas mesuré directement par le spectromètre. En effet, il se somme à l'interférogramme mais comme il ne passe pas par l'interféromètre, il génère une composante continue qui n'est pas prise directement en compte par l'électronique du spectromètre. Cependant, cette contribution continue finit par saturer le détecteur, au-delà de 700 K, lors de la mesure du flux de l'échantillon. Ce problème lors de la mesure est éliminé en diminuant le diamètre de l'iris

d'entrée, c'est-à-dire en diminuant l'intensité des flux incidents, et en limitant les mesures en température à 1300 K pour éviter l'éblouissement des détecteurs.

D'autre part, le flux « parasite » émis en direction des sources crée des interférences sur la séparatrice qui sont mesurables lors du passage dans un interféromètre collimaté. De plus, les flux se propageant dans le sens source-détecteur (aller) sont comptés positivement par le système d'acquisition (interférogramme positif) et négativement (interférogramme négatif) dans le sens inverse (retour). Il est donc capital de travailler avec les interférogrammes et non avec les flux recalculés qui sont toujours positifs. Par conséquent, pour éviter de soustraire à la mesure de l'échantillon le signal parasite, l'interféromètre a été décollimaté en modifiant les miroirs M1 et M2 (Figure 4). Le flux provenant de la lampe (aller) arrive sur la lame séparatrice en 1 et les interférences sont créées en 2. Le faisceau continue ensuite le chemin optique suivant l'axe optique collimaté A. Au contraire, le flux thermique provenant du four (retour) arrive sur la séparatrice en 2 pour interférer en 1. Ce flux continue alors sur un chemin différent de l'axe optique suivant B et il peut être éliminé grâce à un diaphragme placé à un plan image du spectromètre.

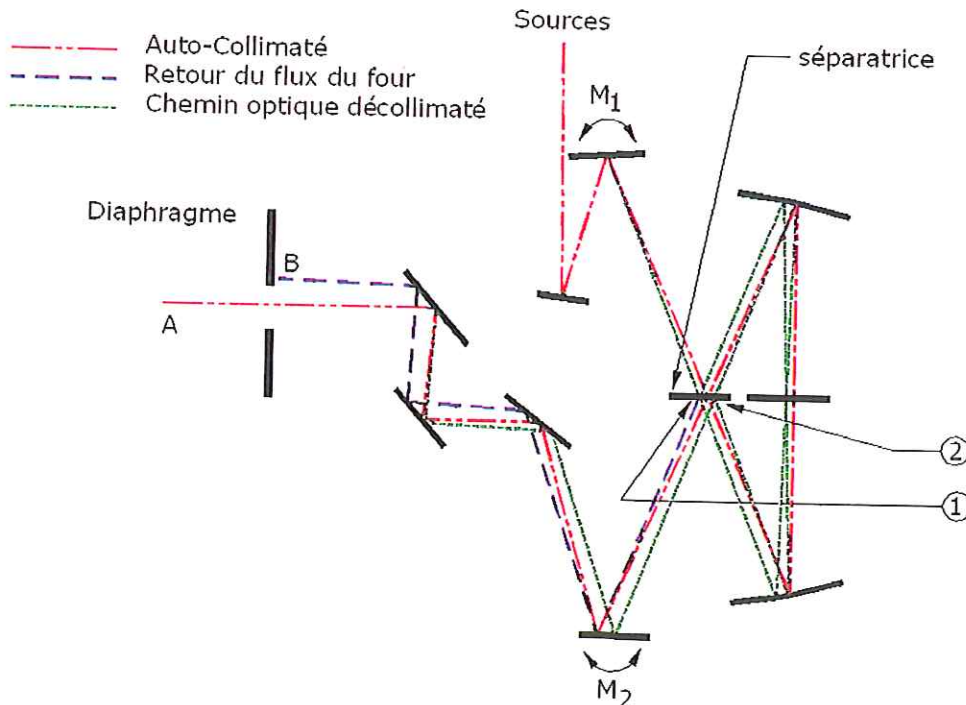


Figure 4 : Chemin optique auto-collimaté de l'interféromètre et chemin décollimaté. Les interférences du flux provenant des sources ont lieu en 2 alors que celles du retour du flux du four ont lieu en 1. Ainsi les flux parasites revenant vers les détecteurs ne sont plus dans l'axe optique et peuvent être éliminés par le diaphragme.

En résumé, cette méthode permet de mesurer des réflectivités et transmissivités spectrales en température sous certaines restrictions et précautions. D'une part, la mesure est limitée à une température maximum de 1300 K. D'autre part, la principale limitation liée à cette méthode est la difficulté d'écranter le flux thermique émis par l'échantillon et par les parois du four. En effet, dans ce dernier cas, un flux parasite provenant de l'enceinte confinée peut venir renforcer, par diffusion, le flux parasite de l'échantillon. Ceci intervient si l'échantillon est non optiquement poli. Il y a alors réflexion diffuse du flux du four sur l'échantillon. Le renforcement du flux parasite du four intervient aussi par transmission si l'échantillon est semi-transparent, l'aveuglement total des détecteurs ne pouvant alors être évité au-delà de 1300 K. Néanmoins, la focalisation du rayonnement infrarouge sur la séparatrice de l'interféromètre que nous utilisons permet d'éliminer une partie du rayonnement de l'échantillon à travers le spectromètre. En effet, comme nous l'avons vu, avec un faisceau convergent, il est possible de diaphragmer le faisceau à un point de focalisation du spectromètre et d'éliminer le retour du signal de l'échantillon. Sans cet arrangement optique, le flux mesuré serait plus petit que celui mesuré en l'absence du flux thermique émis par l'échantillon chauffé (Gervais, 1983).

3.1.4 Mesure de l'émissivité spectrale par la méthode indirecte

La méthode indirecte est basée sur les lois de Kirchhoff. Pour les matériaux homogènes, optiquement polis et à l'équilibre thermique, l'émissivité spectrale directionnelle $\varepsilon_{\sigma}(T)$ est reliée à la réflectivité $\rho_{\sigma}(T)$ et à la transmissivité $\tau_{\sigma}(T)$ spectrale directionnelle par l'équation :

$$\varepsilon_{\sigma}(T) = 1 - \rho_{\sigma}(T) - \tau_{\sigma}(T). \quad \text{Eq. 2-5}$$

Cette méthode a été utilisée par Bleux *et al.* (1994) pour la détermination de l'émissivité spectrale normale pour des verres, de la température ambiante jusqu'à 1200 K, dans une large gamme de fréquences. Pour de tels matériaux, et à des températures "modérées", la méthode indirecte est très intéressante puisque les mesures de réflectivité et de transmissivité sont désormais bien contrôlées. Dans cette étude, toutes les mesures d'émissivité par méthode indirecte ont été réalisées avec le même appareillage que Bleux *et al.* (1994) sur des matériaux homogènes et polis (monocristaux ou verres). Un exemple est donné sur la

Figure 5 sur laquelle l'émissivité spectrale normale est calculée à partir des spectres de réflectivité et de transmissivité de la silice (Figure 2 et Figure 3).

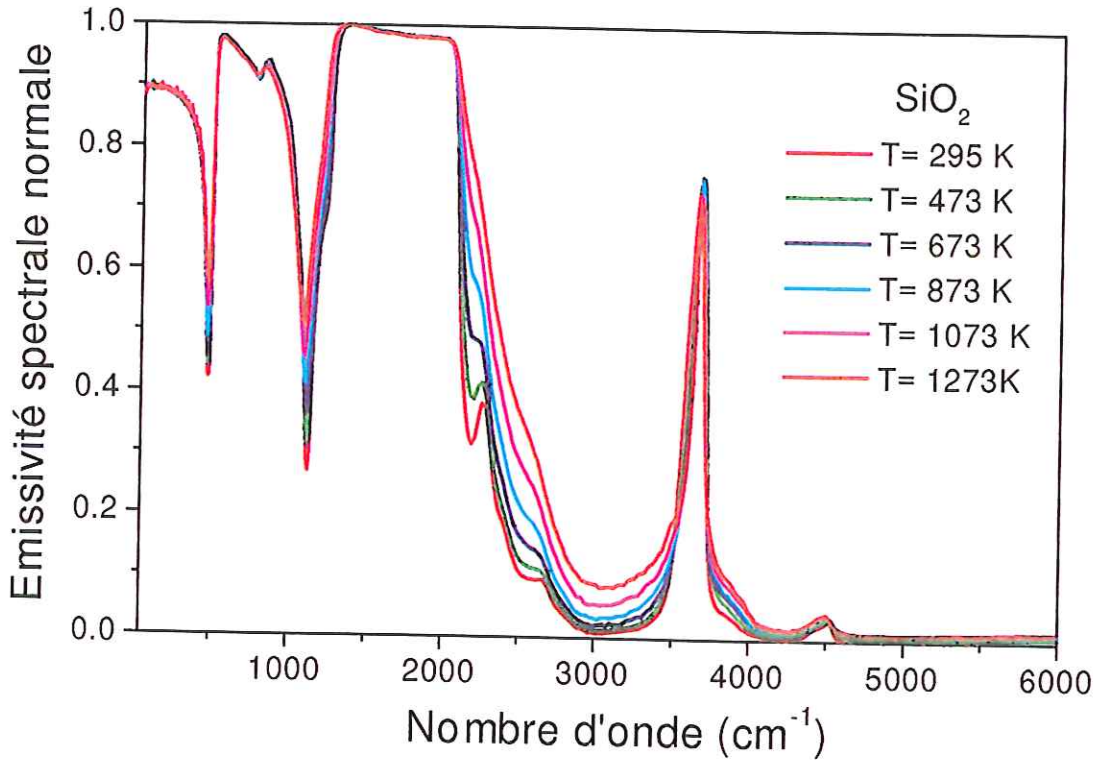


Figure 5 : Emissivités spectrales normales d'une silice à différentes températures et calculées par la méthode indirecte. Epaisseur= 0.5 mm.

Ce type de méthode a été aussi appliqué sur des céramiques jusqu'à 1000 K par Elich *et al.* (1995) avec quelques restrictions (Figure 6). La méthode développée par ces auteurs n'est valide que pour des matériaux dans leur zone d'opacité et est basée sur des mesures de réflectivité diffuse (sphère intégrante). En effet, de par la nature diffusante de ces matériaux, la mesure directionnelle entraîne une perte d'information et doit laisser place à des mesures hémisphériques (non disponibles sur notre spectromètre). Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les mesures de réflectivité et de transmissivité à hautes températures sur des matériaux diffusant sont quasi impossibles dans un four.

Dans la littérature, la très grande majorité des auteurs ayant recours à la méthode indirecte utilisent des fours pour chauffer les matériaux. Cette méthode de mesure n'étant pas adaptée à tous les échantillons, nous avons développé une méthode de mesure directe.

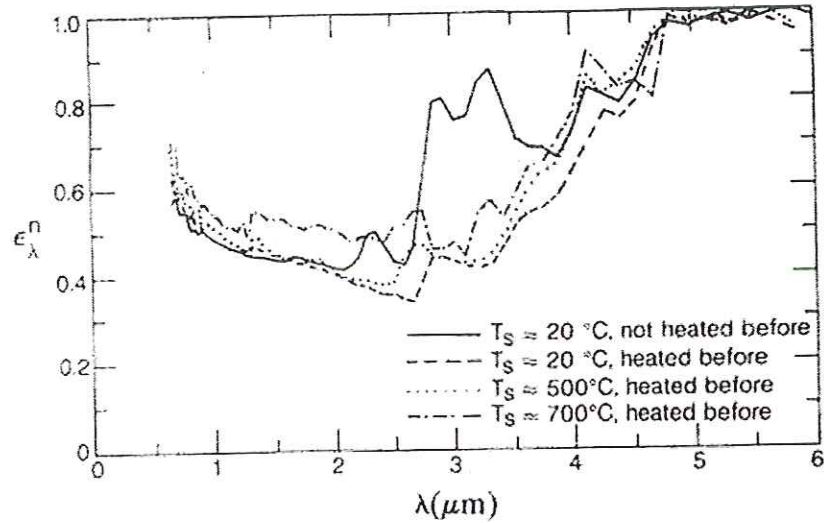


Figure 6 : Emissivités spectrales normales obtenues par Elich et al. (1995) à partir de mesures de réflectivités spectrales hémisphériques d'une céramique de silice (pureté supérieure à 96 %). On notera l'élimination de la contribution des OH à 3 μm après traitement en température. Cette céramique étant semi-transparente pour des longueurs d'onde inférieures à 4 μm le fort niveau d'émissivité s'explique par la contribution parasite des flux du four dans ce domaine spectral.

3.2 Mesure de l'émissivité par la méthode directe

3.2.1 Revue de quelques dispositifs existants

L'émissivité spectrale est définie comme le rapport de la luminance d'un échantillon et de la luminance du corps noir à la même température et dans les mêmes conditions géométriques. Les méthodes directes sont toujours basées sur cette définition. Toutefois, on peut classer les différents moyens de mesure en deux catégories principales en fonction du moyen de chauffage. Dans le premier, l'échantillon est chauffé dans une enceinte (four), ce qui permet d'obtenir un bon équilibre thermique et de mesurer la température assez facilement grâce à des thermocouples. Le second moyen concerne les systèmes dont l'échantillon est chauffé hors enceinte tel le chauffage par laser.

Différents systèmes basés sur le chauffage par four sont décrits dans une littérature récente. Le chauffage dans une enceinte isotherme permet un chauffage homogène et une connaissance de la température de l'échantillon très précise avec une méthode par contact. Cependant, un flux parasite provenant du four peut venir renforcer, par diffusion, le flux de

l'échantillon dans le cas où il n'est pas optiquement poli ou par transmission s'il est semi-transparent. Un autre inconvénient est la limitation en température de ces systèmes de chauffage : à notre connaissance, les mesures d'émissivité spectrale reportées dans la littérature, obtenues par chauffage dans un four, sont toujours données à des températures inférieures à 1600 K. De plus, pour les raisons citées plus haut, ces techniques sont souvent limitées aux échantillons opaques.

La limitation due aux flux parasites est contournée par quelques auteurs en utilisant différentes méthodes. Ainsi, Ballico et Jones (1995), en reprenant la méthode utilisée par Redgrove (1985, 1995/1996), utilisent la méthode "bang-bang" dans laquelle l'échantillon est chauffé de façon isotherme dans un four (Figure 7), puis rapidement extrait de celui-ci par un piston. Le flux émis par l'échantillon est alors enregistré pendant une courte durée durant laquelle la température de l'échantillon diminue peu.

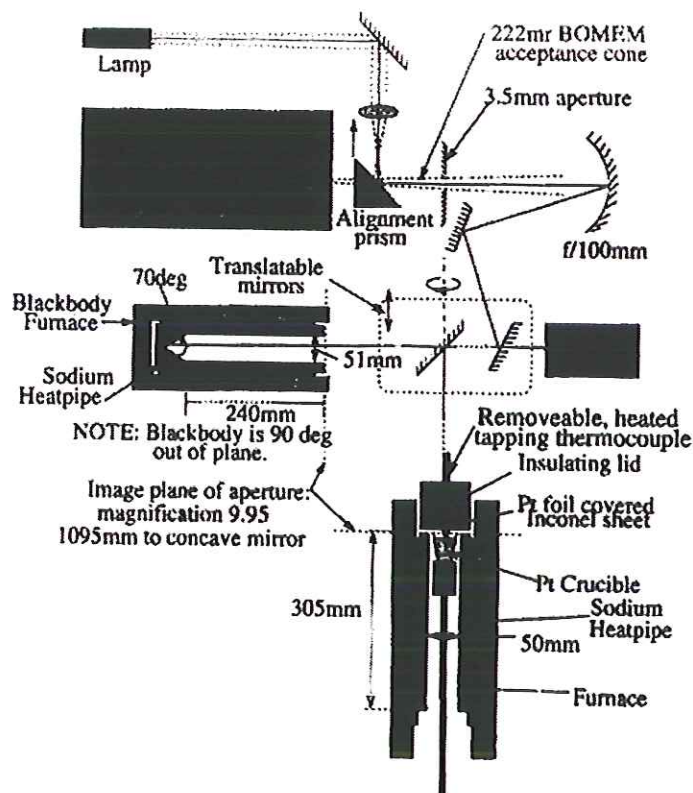


Figure 7 : Schéma du système de mesure de l'émissivité spectrale utilisé par Ballico et Jones (1995). Un piston retire l'échantillon du four et la mesure du flux s'effectue rapidement.

Une autre méthode est proposée par Postlethwait *et al.* (1994), dans laquelle l'échantillon est isolé du four (*Figure 8*) en y insérant un tube froid (cold sight tube) au moment de la mesure (méthode empruntée à Vader *et al.* (1986), *Figure 9*). Ce tube cache le flux thermique émis par le four et permet un enregistrement rapide du flux de l'échantillon à travers le tube. Des exemples d'émissivités spectrales obtenues par Postlethwait *et al.* (1994) sont représentées sur la *Figure 10*.

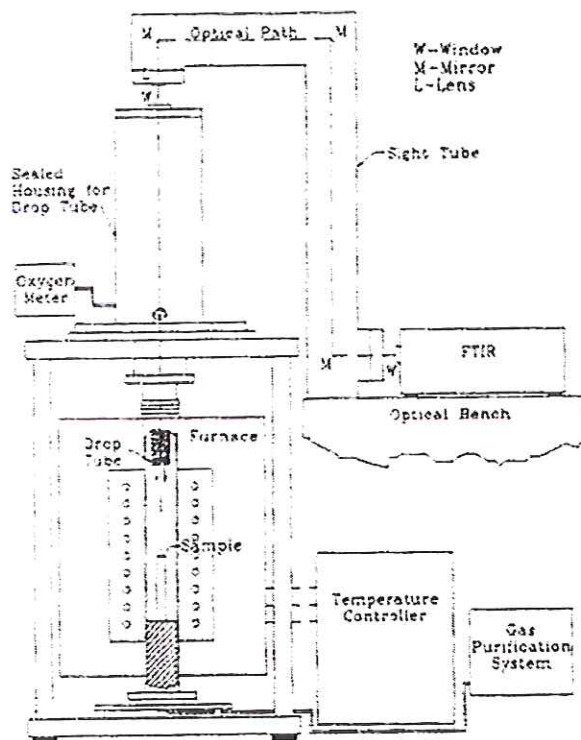


Figure 8 : Schéma du système de mesure de l'émissivité spectrale utilisé par Postlethwait et al. (1994). Au moment de la mesure, un tube froid est inséré dans le four, autour de l'échantillon. Ainsi ce dernier est isolé des parois du four.

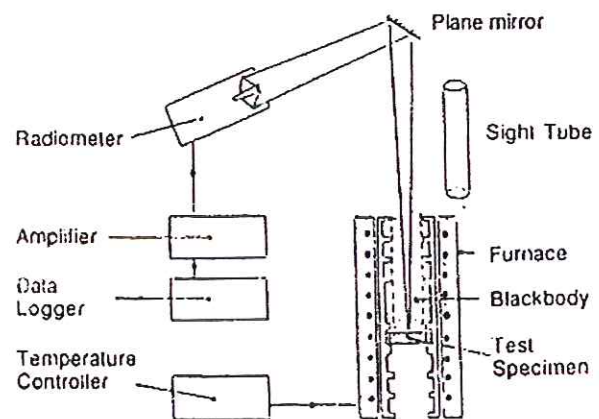


Figure 9 : Schéma du système de mesure de l'émissivité spectrale utilisé par Vader et al. (1986) (cold sight tube) et réutilisé par Postlethwait et al. (1994).

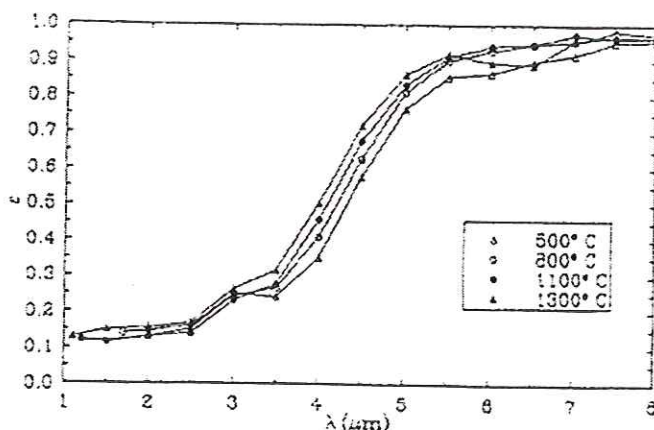


Figure 10 : Emissivités spectrales obtenues par Postlethwait et al. (1994) d'une céramique (56 % SiO_2 , 23 % Al_2O_3 , 11 % MgO , 6 % CaO , 4 % impuretés) à différentes températures.

Une autre méthode est utilisée par Dozhnikov et al. (1995) dans laquelle ils retirent rapidement le four pour effectuer les mesures sur l'échantillon seul (un exemple est reporté sur la Figure 11 pour un verre de silice). Bien que les enregistrements effectués sur ces systèmes soient très rapides (quelques secondes), ils ne peuvent éviter une diminution significative et non maîtrisée de la température durant les acquisitions. La prise rapide de la mesure implique un mauvais rapport signal sur bruit. Comme le transfert radiatif devient plus important avec l'augmentation de la température, le refroidissement des échantillons devient un problème sérieux aux hautes températures. Les mesures d'émissivité obtenues avec ces trois systèmes sont donc toujours des moyennes sur une gamme non contrôlée de température.

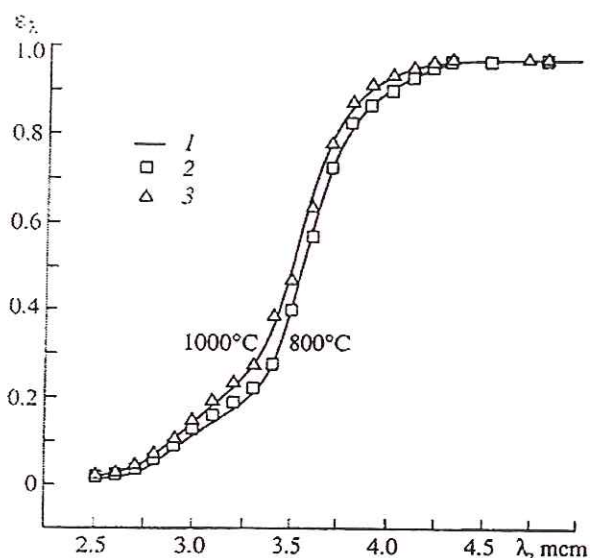


Figure 11 : Emissivités spectrales normales d'un verre de silice (grade KI) obtenues par Dozhnikov et al. (1995). Epaisseur=5mm. 1 : résultats expérimentaux. 2 et 3 : données trouvées dans la littérature pour respectivement 800 et 1000 °C.

D'autres systèmes de mesure d'émissivité spectrale sans enceinte de chauffage ont été mis au point. Markham (1990, 1992, 1993) chauffe les matériaux avec une torche oxy/hydrogène, propane ou oxy/acétylène. Ceci implique des gradients thermiques au sein de l'échantillon, et la présence d'eau et de dioxyde de carbone sur le chemin optique entraîne de fortes perturbations dans les spectres mesurés (*Figure 12*). Cependant, cette technique permet d'obtenir de très hautes températures (2300 K).

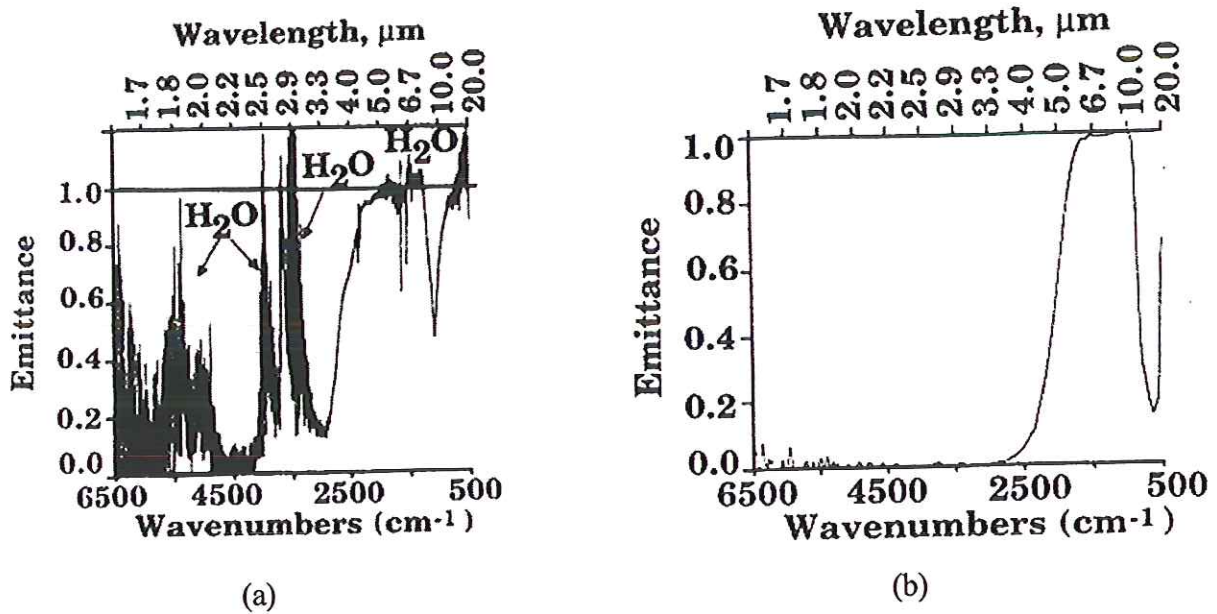


Figure 12 : Emissivités spectrales mesurées par Markham et al. (1990) : (a) quartz (906 K) et (b) saphir (965 K). On notera l'importante quantité de vapeur d'eau (a), produit de combustion de la flamme d'hydrogène. Cette contribution n'apparaît pas sur (b) car les auteurs font une purge rapide d'azote pour évacuer la vapeur d'eau.

Une autre méthode efficace pour chauffer les matériaux est le chauffage par laser. Sova *et al.* (1998) utilisent un laser à dioxyde de carbone pour chauffer la face inférieure des échantillons et enregistrent le flux émis par la face supérieure grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*Figure 13* et *Figure 14*). Ce moyen de chauffage évite les flux parasites (autres que la fréquence laser) et permet d'obtenir des données à très hautes températures (~ 4500 K) (Bober *et al.*, 1980). Cette méthode a deux inconvénients majeurs : tout d'abord, le matériau doit présenter un fort coefficient d'absorption à la fréquence du laser CO₂, soit 10.6 μm . Toutefois, la majorité des matériaux oxydes que nous étudions présentent cette condition nécessaire. L'autre point très contraignant est que le chauffage par laser induit

généralement des gradients thermiques axiaux et radiaux dans l'échantillon. Ces gradients doivent donc être maîtrisés pour obtenir des émissivités spectrales qui ont un sens.

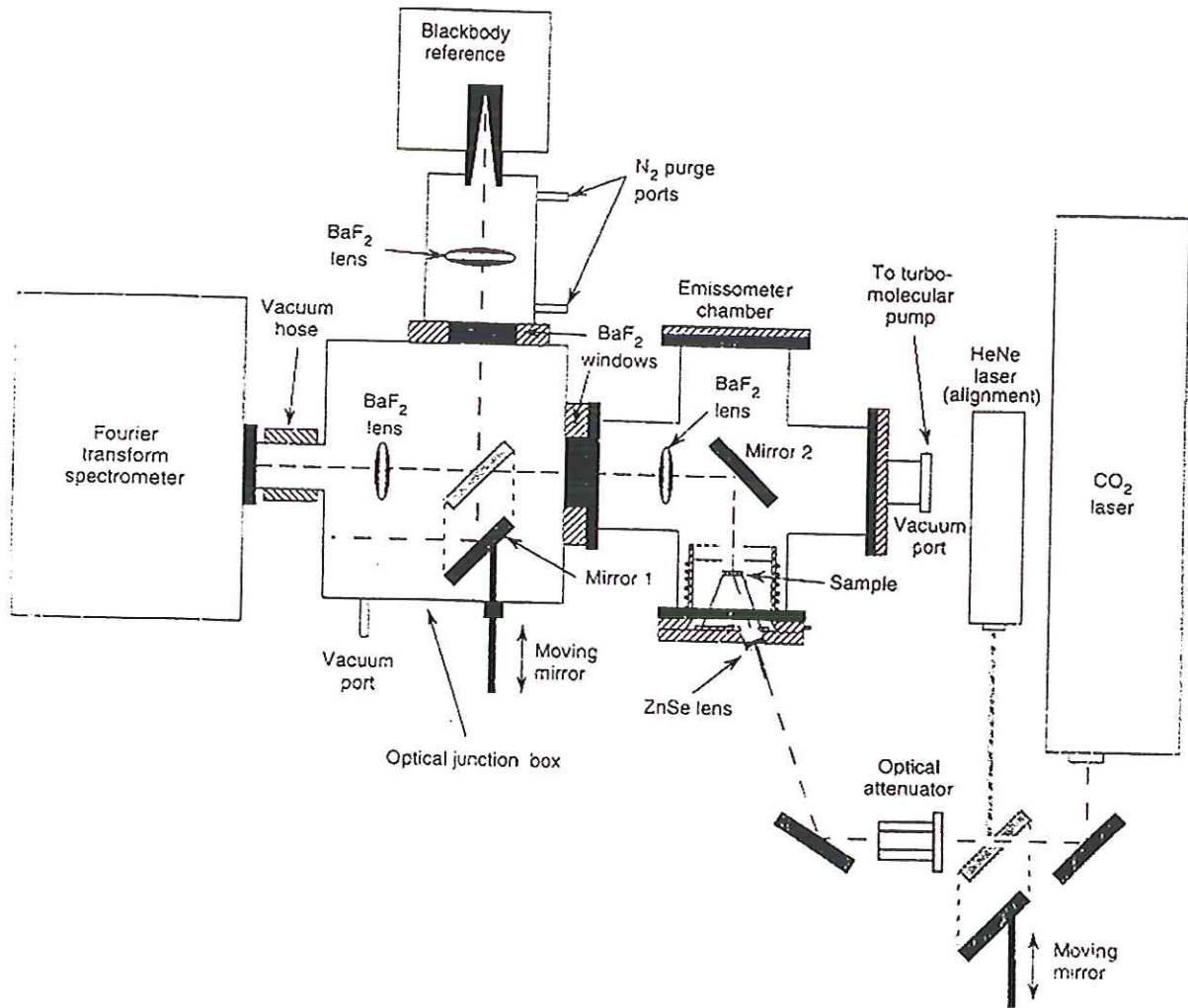


Figure 13 : Schéma du système de mesure de l'émissivité spectrale utilisé par Sova et al. (1998). Le chauffage de l'échantillon s'effectue sur une face par un laser CO₂.

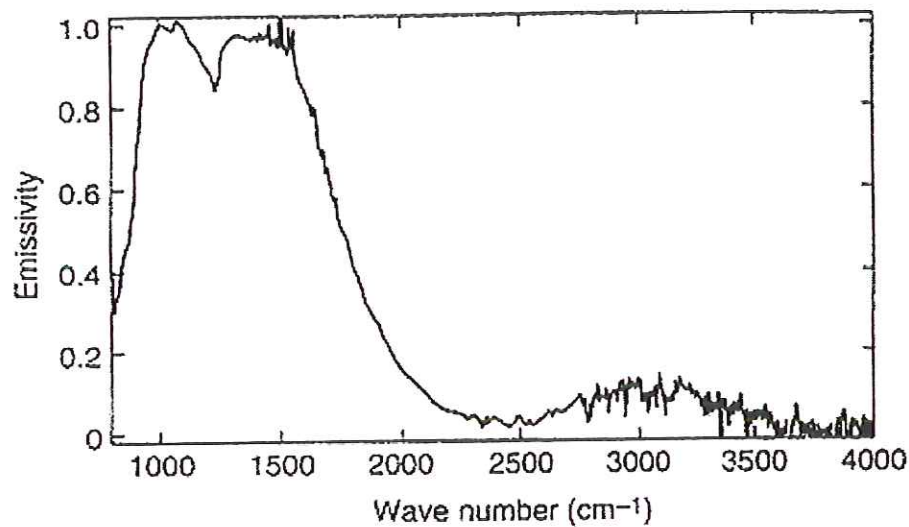


Figure 14 : Emissivité spectrale d'un saphir mesurée par Sova *et al.* (1998). Epaisseur=1 mm, température=975 K.

Une autre condition importante dans la mesure par la méthode directe est l'égalité entre les deux chemins optiques permettant la mesure des flux de l'échantillon et de la référence corps noir. Autrement dit, les fonctions de transfert (réponses spectrales) des deux chemins optiques doivent être les mêmes. Pratiquement, nous avons vérifié que le seul moyen pour satisfaire à cette condition pendant une grande durée dans le temps (vieillessement des miroirs, ajustements optiques des chemins) est d'avoir un chemin optique unique pour les deux mesures de flux, c'est-à-dire pour l'échantillon et pour le four corps noir de référence. Une telle solution n'a cependant pas été retenue par Sova *et al.* (1998).

Cette liste est loin d'être exhaustive et montre que la mesure d'émissivité directe est réalisable dans différentes configurations, en fonction des besoins et des buts des auteurs. Ces dispositifs ne conviennent donc pas totalement au cahier des charges que nous nous sommes fixés : étudier et mesurer précisément l'émissivité spectrale directionnelle sur une très large gamme de fréquences et de températures sur des matériaux opaques et semi-transparents tout en pouvant s'affranchir d'éventuels problèmes d'oxydation en température.

3.2.2 Dispositif expérimental

A partir des remarques précédentes et sur l'expérience acquise au laboratoire sur un premier dispositif (Fonseca, 1999 ; Chermanne, 2000), un nouveau système de mesure d'émissivité spectrale directionnelle a été construit.

Ce nouveau montage est construit autour du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier déjà cité. Près du compartiment source (*Figure 1*), une entrée a été prévue afin de faire parvenir des flux extérieurs jusqu'aux détecteurs. La gamme spectrale de l'IFS 113 v, entre 10 et 12000 cm^{-1} , (*Table 1*) est suffisante pour couvrir la majeure partie du rayonnement thermique pour la gamme de température que nous utilisons (700 à 2500 K). Le choix du chauffage par un laser CO_2 s'est imposé pour différentes raisons. La première est le haut niveau de température (~ 3000 K) qui est nécessaire pour atteindre la phase liquide des oxydes étudiés dans le laboratoire et ainsi mieux comprendre les mécanismes de solidification au point de fusion (voire le comportement de la phase liquide). Une autre raison dans ce présent travail est le besoin de mesurer l'émissivité spectrale des matériaux hétérogènes. Les données fiables sur ces types de matériaux sont aussi rares que capitales, d'une part pour une comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques pour des matériaux texturés, et d'autre part, pour caractériser les matériaux destinés à des applications industrielles. Une dernière raison vient du fait que le laser CO_2 est adapté au chauffage de la plupart des matériaux oxydes et est très peu polluant par rapport à une torche. La seule contribution parasite se situe à 10.6 μm , ou 943 cm^{-1} , c'est-à-dire à la longueur d'onde d'émission du laser CO_2 , ce qui est facilement déterminable sur un spectre.

Lors de la conception de ce dispositif, nous avons inclus la possibilité de mesurer des émissivités directionnelles, de la normale à l'échantillon jusqu'à 70° sans changer le moyen de chauffage. Comme l'échantillon peut être placé dans une enceinte étanche, nous pouvons travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée (azote, argon, oxygène...) pour éviter ou limiter l'oxydation de certains matériaux.

Comme il a déjà été mentionné, les flux émis par l'échantillon et le four corps noir sont enregistrés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS 113 v FTIR, (Gervais, 1983) lequel travaille sous vide primaire pour éviter les absorptions atmosphériques d'eau et de dioxyde de carbone (*Figure 15*). Ce spectromètre, développé

principalement pour des mesures de réflectivité et de transmissivité, a été adapté pour effectuer des mesures d'émissivité. La gamme spectrale entre 10 et 12000 cm^{-1} est obtenue par l'utilisation de différents jeux de séparatrices et de détecteurs décrits au paragraphe 3.1.2.

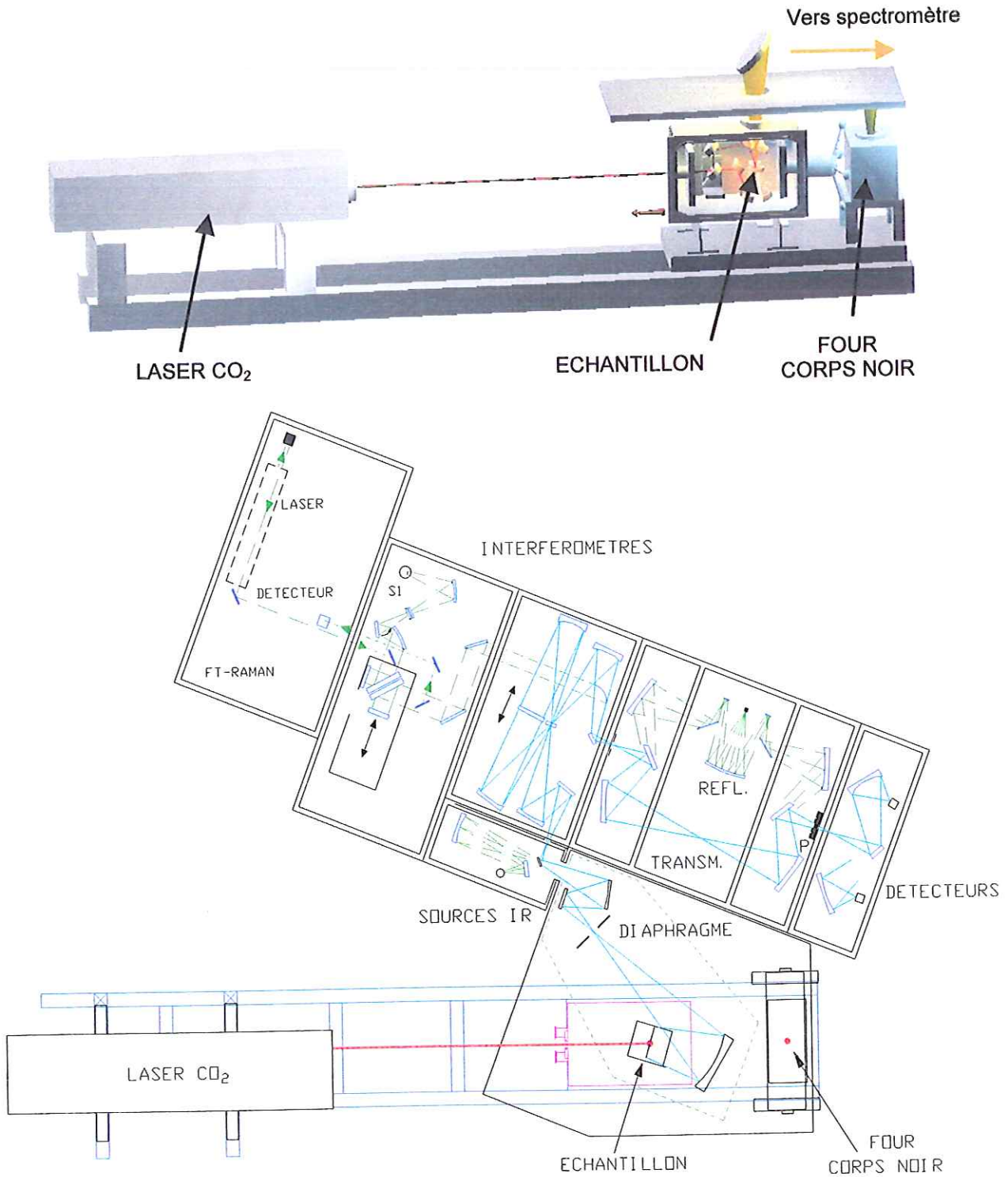


Figure 15 : Schéma du dispositif expérimental de mesure de l'émissivité spectrale. Vue de profil (haut), vue de dessus (bas).

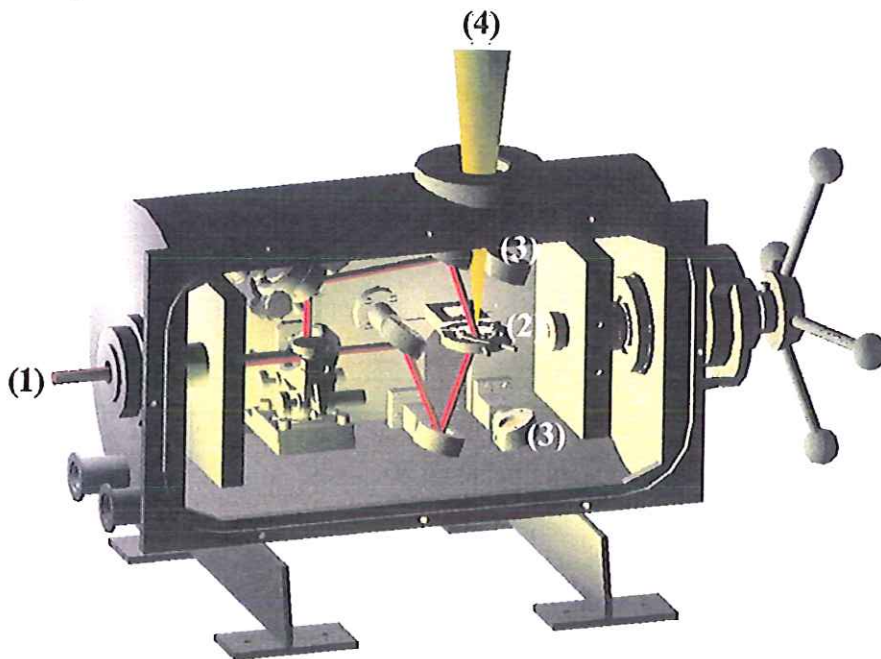


Figure 16 : Schéma détaillé de l'enceinte où se trouve l'échantillon : (1) entrée du faisceau laser, (2) échantillon, (3) bouclier en céramique servant d'écran si l'échantillon vient à casser, (4) flux de l'échantillon.

Les échantillons sont chauffés par un laser CO₂ MELLES GRIOT dont le diamètre de faisceau est de 12 millimètres et dont la puissance de 240 Watts permet d'obtenir des températures de l'ordre de 2500 K. Pour minimiser les pertes thermiques, l'échantillon est maintenu par trois plots en nitrure de bore. Comme la mesure d'émissivité n'a de sens que lorsque la température de l'échantillon est constante et homogène, la maîtrise et la minimisation des gradients thermiques sont un des points importants dans la conception d'un tel appareillage utilisant un laser comme moyen de chauffage. Ainsi, pour réduire au maximum les gradients axiaux (dans le volume de l'échantillon), le faisceau laser est séparé en deux parties égales permettant ainsi un chauffage équivalent sur deux faces opposées de l'échantillon (Figure 16). Cette configuration de chauffage, alliée à l'utilisation d'échantillons minces (typiquement inférieurs à deux millimètres) est suffisante pour éviter des gradients axiaux qui sont facilement reconnaissables sur des spectres d'émissivité (Figure 17).

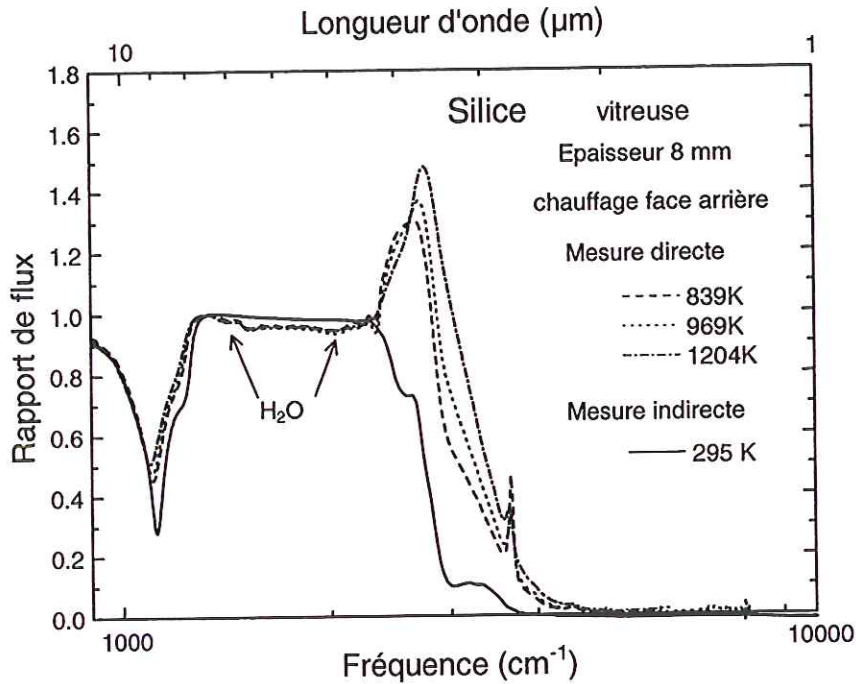


Figure 17 : Emissivité spectrale mesurée sur un échantillon de silice vitreuse d'épaisseur 8 mm à 295 K par la méthode indirecte et rapports de flux mesurés par la méthode directe. Les différences entre ces rapports et l'émissivité spectrale à 295 K montrent l'effet du gradient (axial) imposé par un chauffage uniquement sur la face arrière. L'effet intervient dès que le matériau commence à devenir semi-transparent. (Chermanne, 2000).

Les gradients radiaux causés par le profil gaussien du faisceau laser ne sont pas minimisés par notre moyen de chauffage. En fait, la zone quasi constante en température, correspondant à une zone relativement plate du maximum de la distribution gaussienne du faisceau laser (surface de 4 mm de diamètre), est suffisante pour obtenir des mesures d'émissivité correctes. En effet, l'utilisation d'un diaphragme, placé dans le premier plan image du système optique qui collecte les flux (Figure 15), permet de sélectionner une zone isotherme (3 millimètre de diamètre ou moins) sur l'échantillon et satisfait ainsi les conditions strictes des mesures d'émissivité. Ces types de gradients sont reconnaissables sur des spectres d'émissivité car ils modifient la ligne de base de ces spectres (Figure 18) et les températures mesurées pour différentes ouvertures de diaphragmes sont différentes puisque, dans ce cas, des zones de différentes températures sont moyennées (Chermanne, 2000).

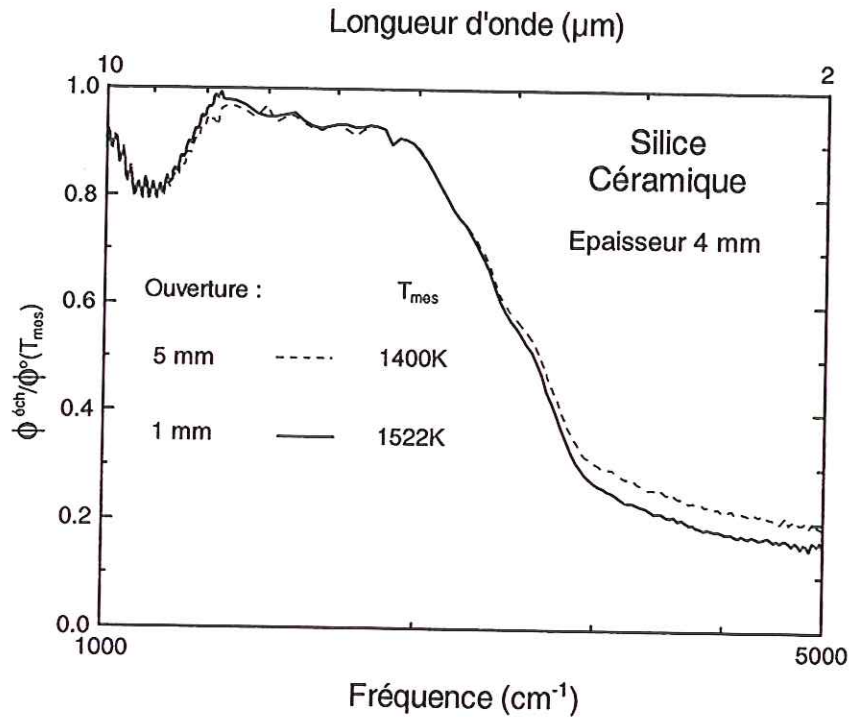


Figure 18 : Mesure de l'émissivité spectrale d'une céramique de silice d'épaisseur 4 mm pour deux ouvertures différentes de l'iris (1 et 5 mm). Les températures sont mesurées au point de Christiansen (1360 cm^{-1}) et montrent l'effet du gradient (radial). (Chermanne, 2000).

Les faisceaux laser arrivent sur l'échantillon avec une incidence de 20° par rapport à la normale à celui-ci, pour éviter un endommagement des détecteurs au cas où l'échantillon casserait. Pour pouvoir mesurer des émissivités spectrales directionnelles sans changer la configuration de chauffage, l'échantillon, les miroirs laser et la séparatrice sont fixés sur un système tournant dont l'axe est colinéaire avec celui du faisceau laser CO_2 . Ainsi, l'échantillon est toujours chauffé par le même flux laser permettant ainsi de mesurer l'émissivité spectrale de l'échantillon à différents angles et à la même température. Cependant, lorsque l'échantillon est tourné d'un angle θ par rapport à sa normale, la surface visée augmente en $[\cos(\theta)]^{-1}$. Ainsi, pour les « grands » angles, il faut diminuer le diamètre d'ouverture du diaphragme de façon à ce que les détecteurs voient toujours une zone homogène et constante en température. Pour un angle de 60° (resp. 70°) il faut donc diminuer le diamètre d'ouverture du diaphragme d'un facteur 2 (resp. 3).

La référence utilisée est un four corps noir (Pyrox PY 5) en chromite de lanthane (LaCrO_3) avec une ouverture de 5 millimètres de diamètre. L'émissivité est supérieure à 0.99 sur toute la gamme spectrale utile (donnée constructeur). La température maximum d'utilisation du four est de 1973 K.

Le système optique qui collecte les flux est enfermé dans une enceinte sous vide, celle-ci est solidaire et communique avec le spectromètre. Tous les composants optiques de l'unique chemin optique, qui collectent les flux de l'échantillon et du four corps noir, sont des miroirs plans et sphériques en aluminium et argent durci. Les focales de ces derniers miroirs et leurs positions ont été choisies afin d'obtenir un grandissement transversal de 1. Le demi-angle d'ouverture des flux mesurés est limité par le système optique du spectromètre à 8° et le diaphragme limite et définit les mêmes surfaces vues par les détecteurs pour l'échantillon et le four corps noir. Un chariot mobile permet un positionnement précis de l'échantillon et du four corps noir à l'entrée de la chambre optique, et donc des acquisitions successives et reproductibles. La fenêtre d'entrée du système optique peut être changée : une fenêtre en bromure de potassium (KBr) est utilisée pour des mesures d'émissivité dans une gamme spectrale comprise entre 350 à 12000 cm^{-1} et une fenêtre en silicium (Si) pour la gamme spectrale allant de 10 à 550 cm^{-1} .

Tout l'ensemble (laser, échantillon, four corps noir, système optique et spectromètre) est fixé sur un bâti en aluminium, lequel repose sur des ressorts permettant ainsi de minimiser les vibrations mécaniques pendant les acquisitions.

3.2.3 Protocole expérimental

Le moyen expérimental pour mesurer l'émissivité spectrale directionnelle $\varepsilon(\sigma, \theta, T)$ (notée par la suite ε pour ne pas trop alourdir les écritures) est directement basé sur la définition que nous avons vue au chapitre 1. Expérimentalement, l'émissivité spectrale peut être obtenue par la mesure et le rapport de deux flux. Soient $\phi_s(\sigma, \theta, T)$ (noté par la suite ϕ_s) le flux spectral directionnel de l'échantillon et $\phi_{CN}(\sigma, \theta, T)$ (noté par la suite ϕ_{CN}) le flux spectral du corps noir à la même température. L'émissivité spectrale directionnelle est alors donnée par :

$$\varepsilon = \frac{\phi_s}{\phi_{CN}}. \quad \text{Eq. 2-6}$$

Cette définition est valide uniquement si les deux flux sont acquis pour les mêmes surfaces et pour les mêmes angles solides. En pratique et pour différentes raisons (différence de température entre le spectromètre maintenu à 306 K et celle de la pièce, température des détecteurs...), il est nécessaire de corriger les interférogrammes des flux mesurés en utilisant l'interférogramme de la pièce à la température ambiante. Ces flux parasites ont une énorme importance à basse fréquence, jusqu'à 1500 cm^{-1} , et sont enregistrés après chaque mesure. Les interférogrammes I_S^{mes} , I_{CN}^{mes} et I_{RT}^{mes} , enregistrés respectivement pour l'échantillon, la référence corps noir à la même température et le flux ambiant à la température de la pièce sont la somme de deux contributions : celle des interférogrammes de l'échantillon, de la référence corps noir, et du flux ambiant de la pièce avec celle due aux flux parasites I_p provenant de tout l'environnement de l'appareillage de mesure, soit :

$$I_S^{mes} = I_S + I_p, \quad \text{Eq. 2-7}$$

$$I_{CN}^{mes} = I_{CN} + I_p, \quad \text{Eq. 2-8}$$

$$I_{RT}^{mes} = I_{RT} + I_p. \quad \text{Eq. 2-9}$$

On montre alors (Fonseca, 1999) que l'émissivité spectrale est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{\phi_S}{\phi_{CN}} = \frac{TF(I_S^{mes} - I_{RT}^{mes})}{TF(I_{CN}^{mes} - I_{RT}^{mes})}, \quad \text{Eq. 2-10}$$

où TF est la transformée de Fourier. Toutes les corrections précédentes sont effectuées avec les interférogrammes pour prendre en compte la direction des flux parasites.

De plus, pour des raisons de stabilité et un fonctionnement optimum, la température du four corps noir T_f est maintenue à 1673 K. Cette contrainte expérimentale n'est pas restrictive pour la détermination de l'émissivité car tous les détecteurs utilisés lors de nos mesures ont une réponse linéaire dans la gamme d'acquisition des flux (Chermanne, 2000). L'émissivité spectrale directionnelle de l'échantillon à la température T est alors calculée par l'expression suivante :

$$\varepsilon(T) = \frac{TF(I_S^{mes}(T) - I_{RT}^{mes})}{TF(I_{CN}^{mes}(T_f) - I_{RT}^{mes})} \times \frac{P(T_f) - P(T_{RT})}{P(T) - P(T_{RT})} \quad \text{Eq. 2-11}$$

où $P(T)$ est la fonction de Planck à la température T .

3.2.4 Mesure de la température

La mesure des hautes et très hautes températures nécessite d'avoir recours à une technique de mesure sans contact. La pyrométrie a l'avantage de ne pas perturber la température du matériau et n'est pas une méthode craignant la destruction par l'énergie évacuée par le matériau (thermocouples).

La **température de luminance** T_σ d'une source d'émissivité ε_σ mesurée par un pyromètre optique, est la température du corps noir possédant, pour le nombre d'onde σ , la même luminance spectrale $L^\circ_{\sigma,T}$ que cette source. On peut ainsi écrire (en notation simplifiée) :

$$L_{\sigma,T} = \varepsilon_\sigma \cdot L^\circ_{\sigma,T} = L^\circ_{\sigma,T_\sigma} \quad \text{Eq. 2-12}$$

où T est la **température vraie** (ou température thermodynamique) du matériau définie dans la loi de Planck (Cabannes, 1990 ; Millet, 1984). Cette relation est importante puisque les pyromètres optiques mesurent des luminances. Sans corriger la température par l'émissivité, la température mesurée (de luminance) est toujours inférieure ou égale à la température vraie du matériau. Ainsi, la pyrométrie suppose que l'émissivité spectrale est connue mais cette dernière représente également le paramètre à déterminer.

Dans notre cas, la détermination de la température est effectuée en utilisant les propriétés du point de Christiansen, qui est généralement présent dans les matériaux diélectriques hétéropolaires (Gervais, 1999) et plus particulièrement dans les matériaux oxydes que nous étudions. Le point de Christiansen est le nombre d'onde pour lequel l'indice de réfraction (n_σ) est égal à l'unité et l'indice d'extinction (k_σ) est très petit. En effet, l'expression du coefficient de réflexion d'un matériau d'indice optique $\tilde{n}_\sigma = n_\sigma - ik_\sigma$ dans le vide (ou l'air) est :

$$R_\sigma = \frac{(n_\sigma - 1)^2 + k_\sigma^2}{(n_\sigma + 1)^2 + k_\sigma^2}. \quad \text{Eq. 2-13}$$

Ainsi, lorsque l'indice de réfraction n_σ est égal à l'unité et l'indice d'extinction k_σ est très petit, la réflexion tend vers zéro. De plus, comme le coefficient d'absorption K_σ ($K_\sigma = 4\pi k_\sigma \sigma$) est encore relativement important dans cette gamme spectrale, la transmissivité est nulle pour des épaisseurs supérieures à 100 μm . L'émissivité est alors proche de l'unité à la fréquence de Christiansen. L'équation 2-12 devient donc :

$$L_{\sigma,T} = L_{\sigma,T}^\circ = L_{\sigma,T_\sigma}^\circ \quad \text{Eq. 2-14}$$

et $T=T_\sigma$.

L'étude des vibrations de réseau permet de mettre en évidence cette propriété remarquable des diélectriques. La fréquence de Christiansen est située juste après le dernier mode LO (voir *figure 4* chapitre 1). Ce sont donc les modes de vibration de réseau qui fixent la fréquence de Christiansen. De plus, la fréquence de Christiansen est quasi indépendante de la température et de la texture (ou de la rugosité). Le matériau se comportant comme un corps noir à la fréquence de Christiansen, le spectromètre est utilisé comme un pyromètre à cette fréquence pour la détermination de la température de surface. En d'autres termes, la température est déterminée en estimant la valeur de T qui modifie $P(T)$ (équation 2-11) pour obtenir une émissivité, à la fréquence de Christiansen, égale à 1 (ou $1-R$ si le coefficient de réflexion à cette fréquence est strictement non nul).

La précision des données est vérifiée en comparant les émissivités obtenues par cette méthode avec les émissivités obtenues par la méthode indirecte. La précision de la mesure de température est aussi contrôlée par des mesures d'émissivités aux transitions solide-solide ou solide-liquide de matériaux connus.

3.2.5 Performances du dispositif

Pour valider les résultats obtenus avec ce dispositif, nous avons comparé des spectres d'émissivité spectrale normale obtenus par les méthodes directe et indirecte sur des

échantillons de silice. Les résultats sont reportés sur la *Figure 19* pour deux températures différentes (environ 865 K et 1100 K). Pour chacune d'elles, nous comparons le spectre mesuré par la méthode directe (en trait plein) et le résultat issu des mesures de réflectivité et de transmissivité (en pointillés). Les faibles écarts peuvent s'expliquer par des légères variations de température. Il est vrai que ces mesures sont faites sur un matériau idéal, c'est-à-dire, sur une silice parfaitement homogène et pure et surtout pour une épaisseur de 162 μm , ce qui permet de réduire totalement les gradients thermiques.

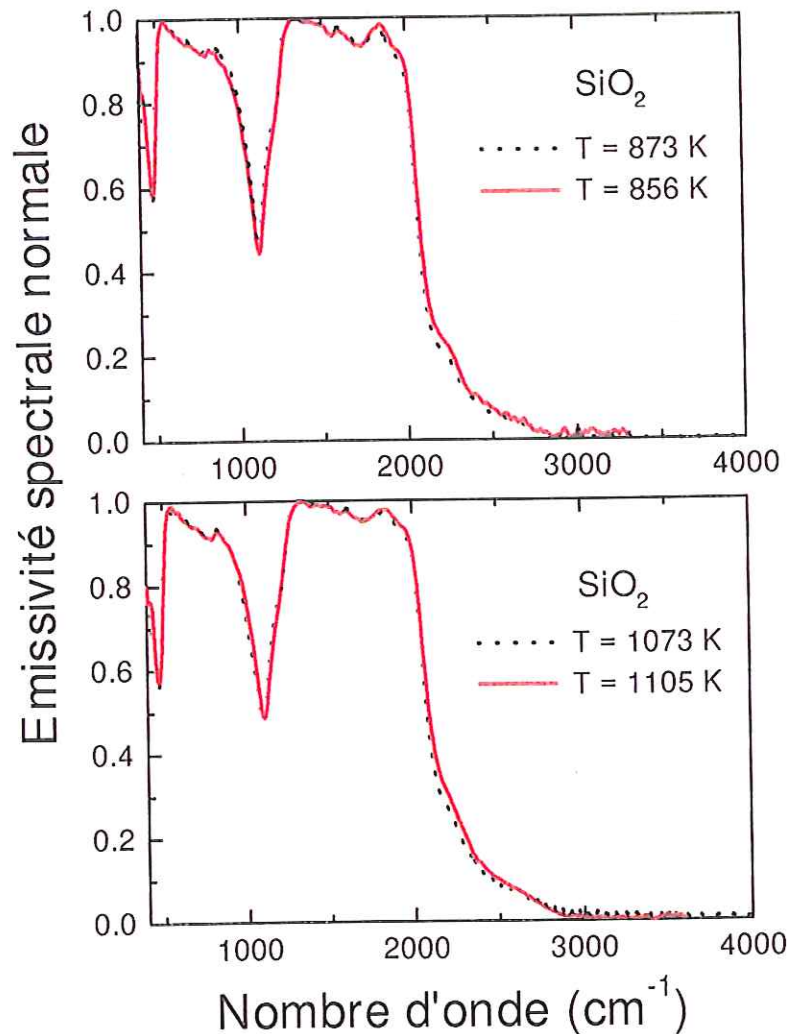


Figure 19 : Comparaison entre l'émissivité spectrale normale d'une silice (162 μm d'épaisseur) obtenue par la méthode directe (traits pleins) et par la méthode indirecte (traits pointillés).

Sur la *Figure 20* sont reportés les spectres d'émissivité normale de cette même silice pour différentes températures entre 800 et 2250 K. Une analyse de ces spectres montre l'étendue des performances du dispositif. Même aux basses températures, le rapport signal sur bruit est excellent. L'analyse de la dépendance en température dans la zone opaque, permet de

suivre l'augmentation de l'amortissement des phonons (modes ν_4 (470 cm^{-1}) et ν_3 (1100 cm^{-1}) de la silice) et l'augmentation progressive de l'émissivité.

Pour les nombres d'onde compris entre 1500 et 3500 cm^{-1} , la silice devient semi-transparente et l'augmentation de l'émissivité avec la température est due aux processus multiphonons. Aux plus grands nombres d'onde, la silice reste transparente même aux très hautes températures (2250 K). Cette exemple montre clairement que ce dispositif est capable de mesurer précisément des émissivités spectrales jusqu'aux très hautes températures sur des matériaux présentant des zones de semi-transparence comme la silice.

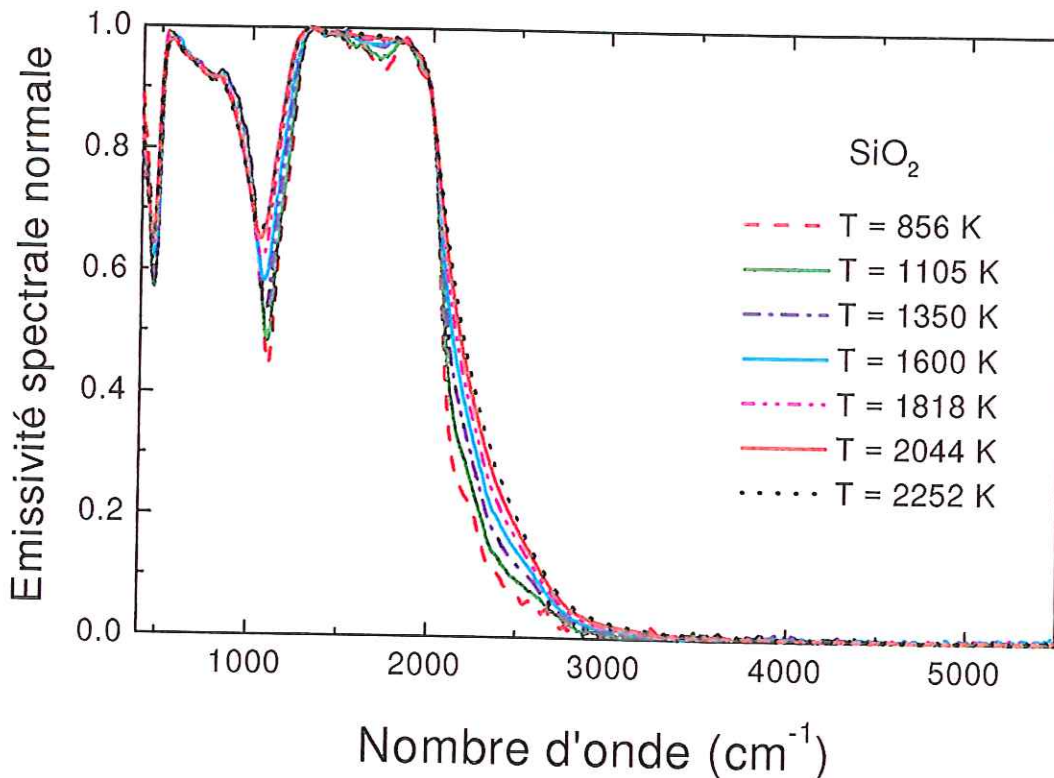


Figure 20 : Dépendance en température de l'émissivité spectrale normale d'une silice ($162 \mu\text{m}$ d'épaisseur) obtenue par la méthode directe.

Un autre exemple des performances du dispositif est montré sur un matériau se comportant différemment de la silice. La comparaison de l'émissivité spectrale d'un monocristal de magnésie (Figure 21) avec un spectre de réflectivité normale, obtenu à la température ambiante, est une nouvelle preuve de la précision du dispositif. Comme pour la silice, il y a un renforcement de l'émissivité dans les zones opaques et de semi-transparence avec l'élévation de la température causée par une augmentation des amortissements des

phonons et par un renforcement des processus multiphonons. Le nouveau comportement de ces spectres par rapport au cas précédent est l'augmentation d'émissivité considérable ayant lieu au-dessus de 2500 cm^{-1} et pour des températures supérieures à 2000 K . Les phénomènes microscopiques qui sont à l'origine de cette augmentation sont dus à la mobilité d'impuretés, lacunes ou défauts en oxygène dans le monocristal (Sova *et al.*, 1998 ; Brecher *et al.*, 1990).

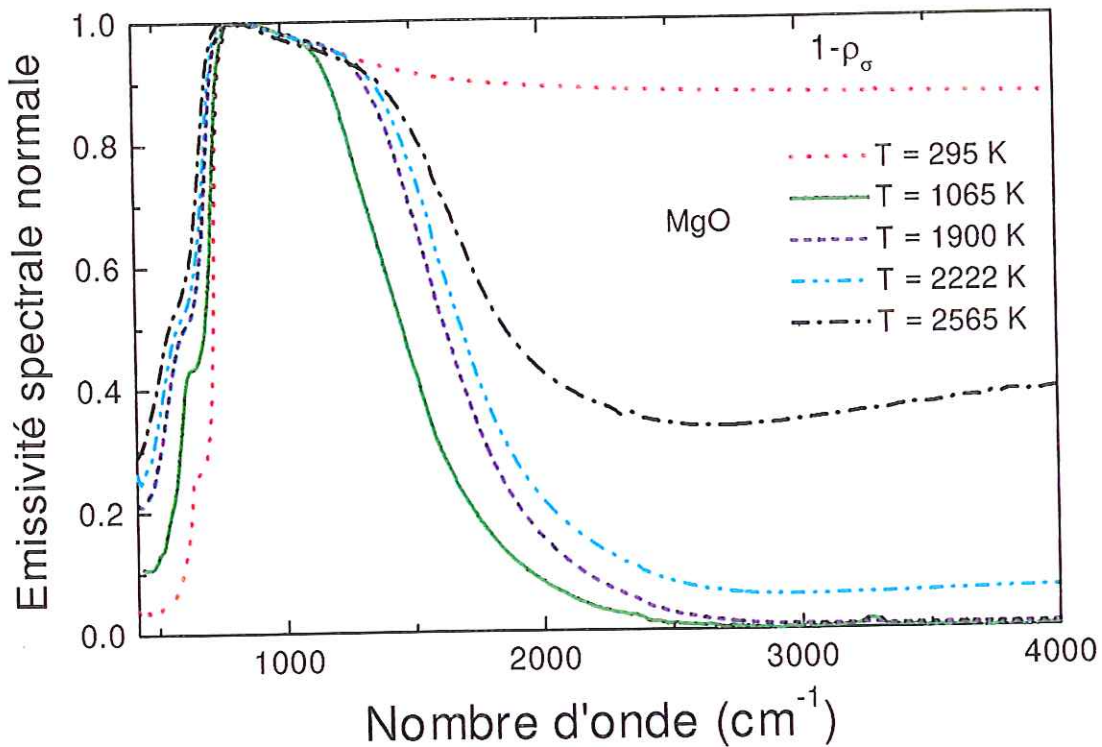


Figure 21 : Dépendance en température de l'émissivité spectrale normale d'un monocristal de magnésie (1 mm d'épaisseur) obtenue par la méthode directe. La réflectivité normale à la température ambiante ρ_{σ} est aussi indiquée.

Un comportement analogue est observé près de la transformation solide-liquide ($T_f = 2327\text{ K}$) sur un monocristal d'alumine (Figure 22). Comme pour le MgO, l'augmentation de l'émissivité au-delà de 3000 cm^{-1} est due à un accroissement de la mobilité des impuretés (voire de lacunes) dans l'alumine.

La fenêtre de transparence de ces matériaux tend à se refermer quand la température augmente sous l'influence de mécanismes dont les fréquences caractéristiques se situent dans l'infrarouge lointain. Ces relaxations, liées à des mobilités ioniques (impuretés, conduction ionique...), sont renforcées dans certains cas par la création de lacunes et apparaissent, dans le

cas de l'alumine, bien avant la fusion. Dans le liquide, le milieu qui était transparent aux basses températures devient semi-transparent.

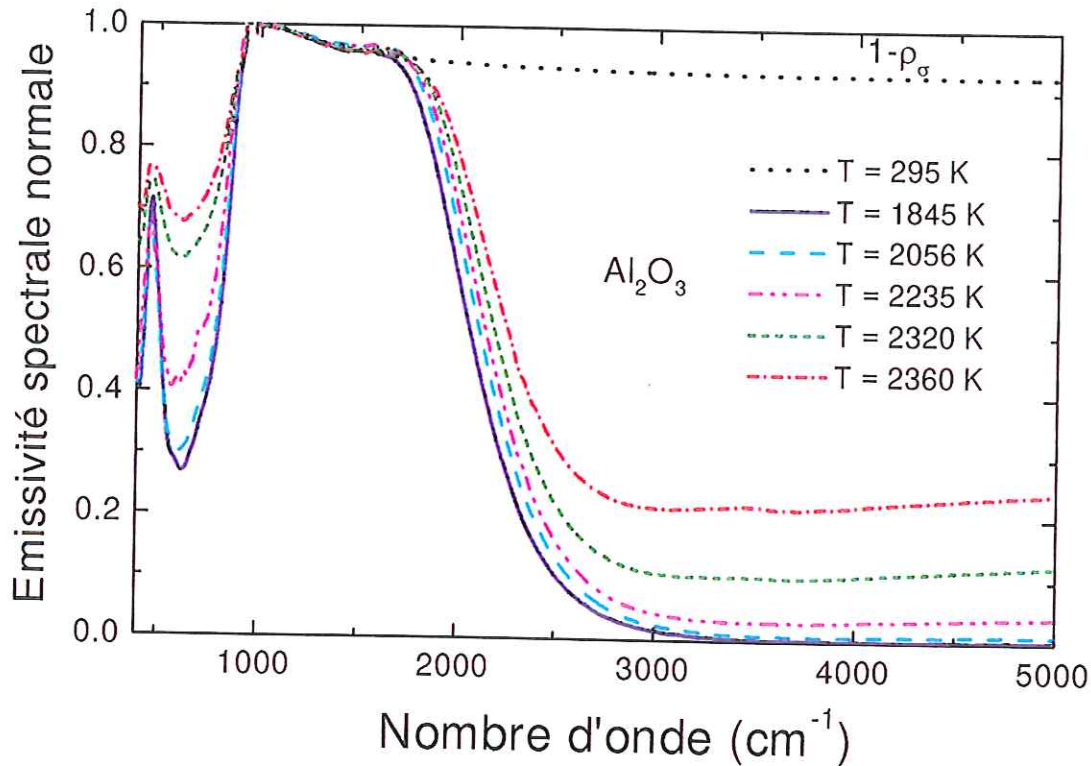


Figure 22 : Dépendance en température de l'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine (1 mm d'épaisseur) obtenue par la méthode directe. La réflectivité normale à la température ambiante ρ_σ est aussi indiquée.

Un dernier exemple est reporté sur la Figure 23 où l'on montre que le dispositif est capable de mesurer l'émissivité spectrale de matériaux texturés. Sur cette figure, l'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine (densité 3.95) est comparée à celle d'une céramique (de densité 3.8) dans les mêmes conditions, c'est-à-dire mêmes épaisseurs et mêmes températures. On observe le renforcement de l'émissivité dans la zone des phonons et une augmentation d'émissivité dans la zone de transparence.

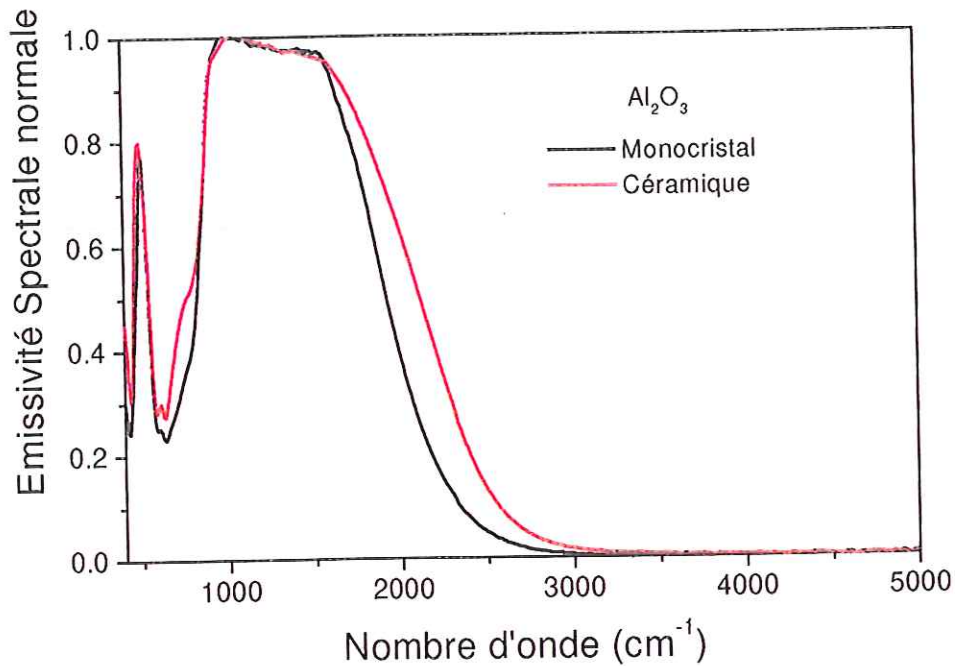


Figure 23 : Dépendance en température de l'émissivité spectrale normale d'un d'alumine (1 mm d'épaisseur) obtenue pour un monocristal et pour une céramique à 1300 K.

Comme nous venons de le voir, ce dispositif est un outil puissant permettant de mesurer précisément les émissivités de différents matériaux oxydes sur une large gamme spectrale ($10\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$) et sur une large gamme de température ($700\text{-}2500\text{ K}$). Les capacités du spectromètre permettent, en outre, de mesurer précisément la température de surface des matériaux étudiés au point de Christiansen, pour la plupart des matériaux polaires diélectriques. De plus, la grande modularité de ce spectromètre nous permet de mesurer, jusqu'à 1300 K , les spectres de réflectivité et de transmissivité des matériaux homogènes et ainsi de comparer la méthode directe à la méthode indirecte.

Par conséquent, ce dispositif va nous permettre de mesurer l'émissivité spectrale de différents matériaux poreux afin de nous permettre d'étudier l'influence de la texture.

La suite de ce chapitre sera consacrée à la simulation des propriétés radiatives des matériaux poreux. Elle a été réalisée grâce à une collaboration entre notre laboratoire et le CNRS-CRMD à Orléans. Ce laboratoire nous a fourni les connaissances nécessaires à la modélisation de milieux poreux en trois dimensions et les outils obligatoires pour effectuer les calculs (station de travail).

3.3 Reconstruction 3D d'un milieu poreux

3.3.1 Objectif

On cherche à recréer un objet en trois dimensions à partir d'une image à deux dimensions, tout en ayant les mêmes propriétés morphologiques que l'objet 3D réel. Sur cette reconstruction 3D, il sera ensuite possible de simuler des propriétés thermo-radiatives et de les comparer aux mesures d'émissivité sur l'échantillon réel. On rappelle que les milieux poreux sont des milieux biphasés (pore et solide). Les principales hypothèses de la reconstruction que nous allons présenter sont l'homogénéité et l'isotropie statistique du système réel étudié. Sous ces conditions, nous caractériserons un milieu poreux par sa porosité et sa fonction d'autocorrélation à deux points. En définissant la *fonction densité* $\psi(r)$ d'un milieu poreux comme valant 1 dans le solide et 0 dans les pores (milieu biphasé), la fonction d'autocorrélation au point r est proportionnelle à la probabilité de se trouver dans la phase solide à une distance r d'un point origine situé dans la phase solide. Elle est définie mathématiquement par la formule suivante (Guinier et Fournet, 1955 ; Levitz *et al.*, 1991) :

$$\varphi^2(r) = \frac{1}{V} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int dr' \Psi(\vec{r}') \Psi(\vec{r} + \vec{r}') = \frac{1}{V} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \Psi(\vec{r}') * \Psi(-\vec{r}) \quad \text{Eq. 2-15}$$

où V est le volume du milieu poreux, $d\Omega$ un élément d'angle solide, dr' un élément de volume et $*$ l'opérateur du produit de convolution. Ainsi, la fonction d'autocorrélation est la mesure de perte de mémoire de l'état de densité observé à l'origine.

3.3.2 Reconstruction hors réseau

Cette méthode de reconstruction hors réseau a été établie par Levitz (1998). La première étape consiste à déterminer la porosité et la fonction d'autocorrélation de volume d'un matériau poreux réel à partir d'une image d'une coupe 2D de ce matériau. Pour cela une image par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est effectuée sur la coupe polie d'un échantillon (*Figure 24*). Ensuite, l'image obtenue est seuillée (c'est-à-dire qu'il faut sélectionner les points de l'image qui sont dans une certaine gamme d'intensité) afin d'obtenir une image biphasée à deux couleurs (noir et blanc) de la surface de l'échantillon. Comme il n'existe pas de méthode de seuillage satisfaisante proposée par les logiciels d'analyse d'image, la distribution de pores dans la matrice solide est décalquée à l'encre de chine. Cette image est ensuite digitalisée et analysée (*Figure 25*).

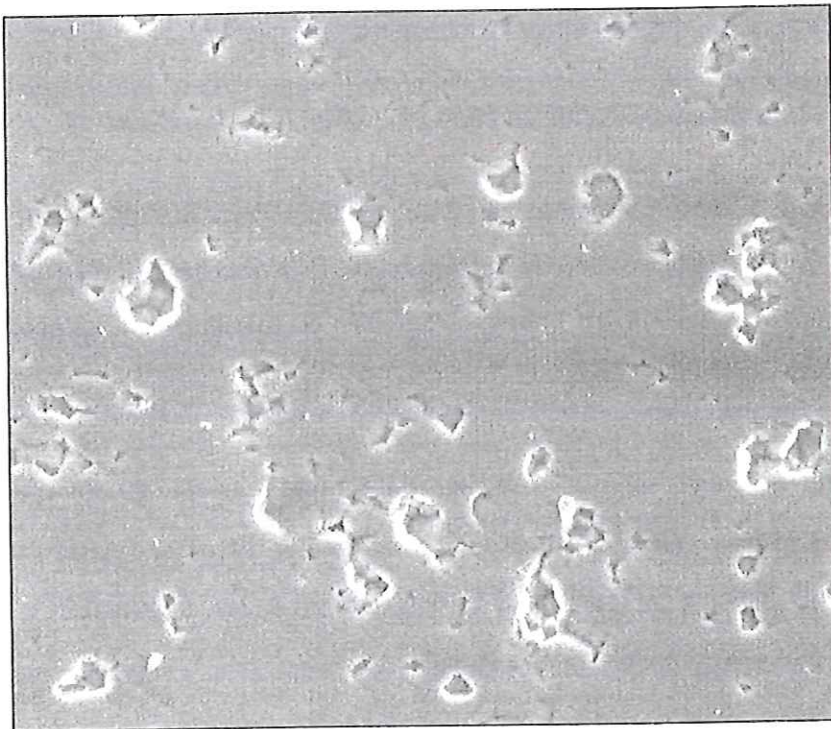


Figure 24 : Image MEB de la surface polie d'une céramique. Echelle : 1 cm = 8.3 μ m.

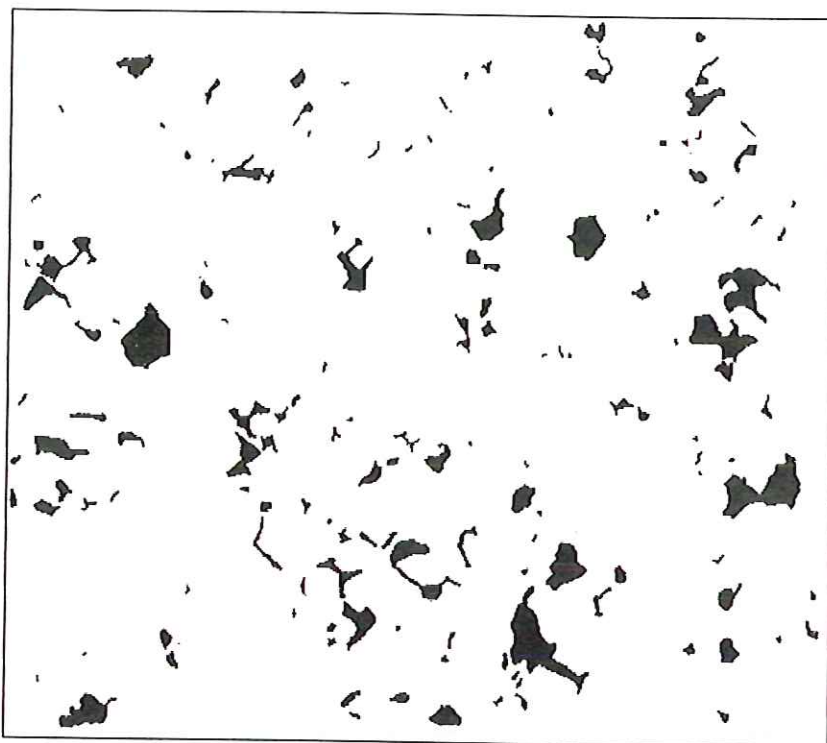


Figure 25 : Image décalquée à l'encre de chine de l'image précédente (Figure 24). La phase poreuse est en noir et la phase solide en blanc. Echelle : $1 \text{ cm} = 8.3 \mu\text{m}$.

On cherche à créer un champ aléatoire gaussien corrélé à partir des résultats de la première étape. Si ce champ est seuillé correctement, il permettra d'obtenir un milieu biphase en trois dimensions possédant les mêmes propriétés de porosité et d'autocorrélation que la coupe 2D du matériau poreux étudié.

Pour cela (seconde étape), la valeur de seuillage α du champ que l'on crée est déterminée à partir de la valeur de porosité de l'image 2D. Ensuite, à partir de la porosité, de la valeur du seuil α et de la fonction d'autocorrélation à 2D, la fonction d'autocorrélation $\eta^2(r)$ du champ gaussien non seuillé est calculée.

La troisième étape consiste à générer une série de nombres aléatoires pour créer un champ gaussien. Ces nombres aléatoires (vecteurs \vec{q}_i et phases Φ_i) définissent complètement un champ gaussien s'ils sont pris en nombre suffisant. Le champ gaussien est créé à partir de la fonction $S_N(r)$. Celle-ci s'écrit comme la superposition d'ondes planes sinusoïdales (Levitz, 1998) :

$$S_N(r) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \cos(\vec{q}_i \cdot \vec{r} + \Phi_i) \quad \text{Eq. 2-16}$$

où Φ_i est une phase aléatoire et \vec{q}_i est un vecteur d'onde de direction aléatoire. Si N est compris entre 400 et 1000, $S_N(r)$ est une réalisation du champ gaussien. Celui-ci est alors une fonction continue, dérivable et analytique de r (Pasquier, 1995).

La norme du vecteur d'onde \vec{q}_i est déterminée à partir de la fonction d'autocorrélation comme suit. Tout d'abord, rappelons qu'un champ gaussien est complètement défini par sa moyenne $\langle S(r) \rangle$, son écart type $\langle S^2(r) \rangle$ et sa fonction d'autocorrélation à deux points $\langle S(r) \cdot S(r-r') \rangle$. Par conséquent, à partir de l'équation 2-16, on trouve que : $\langle S_N(r) \rangle = 0$, $\langle S_N^2(r) \rangle = 1$ et $\langle S_N(r) \cdot S_N(r-r') \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(\vec{q}_i \cdot \vec{r}')$. La transformée de Fourier (TF) de la fonction d'autocorrélation à deux points $\langle S_N(r) \cdot S_N(r-r') \rangle$ est alors une somme de distribution de Dirac $\delta(q)$ et donne la densité spectrale de $S_N(r)$:

$$TF(\langle S_N(r) \cdot S_N(r-r') \rangle)(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \delta(\vec{q} - \vec{q}_i) + \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q} + \vec{q}_i) \right] \quad \text{Eq. 2-17}$$

Toutes les propriétés morphologiques du milieu reconstruit sont contenues dans cette densité spectrale. De même, en prenant la transformée de Fourier de $\eta^2(r)$ on obtiendra alors un champ spectral. Pour obtenir les vecteurs \vec{q}_i , il faut identifier le champ spectral obtenu à partir de la fonction d'autocorrélation $\langle S_N(r) \cdot S_N(r-r') \rangle$ avec celui obtenu à partir de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\eta^2(r)$ de l'échantillon réel. Il faut donc choisir les \vec{q}_i afin d'obtenir la plus grande similarité possible avec la densité spectrale de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\eta^2(r)$. Après cette identification, les vecteurs \vec{q}_i sont parfaitement définis en direction et en module. Les phases Φ_i sont choisies aléatoirement dans un intervalle compris entre 0 et 2π .

A ce stade, un champ gaussien est construit à partir d'informations réelles d'une image 2D. La quatrième étape consiste à le seuiller (à partir du seuil α) et à vérifier si ce champ correspond bien aux informations disponibles sur l'image 2D puis de reconstruire le milieu à

trois dimensions. La fonction d'autocorrélation du milieu reconstruit (champ gaussien calculé seuillé) est donc comparée à la fonction d'autocorrélation de départ (2D). La comparaison entre les deux fonctions d'autocorrélation permet de déterminer l'accord sur la reconstruction. Si tel est le cas, les vecteurs et phases créés définissent complètement le milieu à une et deux dimensions et ces propriétés sont étendues à trois dimensions.

On notera que l'extension des propriétés de deux à trois dimensions ne peut se faire que sous les hypothèses d'isotropie et d'homogénéité statistique. Cependant, les informations données par l'image 2D ne donnent pas de contraintes topologiques sur les informations 3D. Ainsi, lors du passage à trois dimensions, il peut y avoir création d'une information topologique qui n'est pas celle du milieu réel. Néanmoins ces informations de nature topologique n'ont pas été prises en compte dans cette étude puisque nous nous sommes intéressés principalement aux paramètres scalaires (principalement la porosité) décrivant le milieux poreux et qui sont au premier abord les plus pertinents dans le transfert radiatif.

La *Figure 26* représente une coupe aléatoire effectuée dans le milieu reconstruit de la céramique de la *Figure 24*. La *Figure 27* montre la distribution de cordes de pore et de solide (Annexe A) dans le milieu reconstruit. Ces distributions ont une décroissance exponentielle caractéristique d'un milieu non corrélé à grande distance tels les milieux aléatoires de Debye (Annexe A). La simulation des courbes de la *Figure 27* permet de calculer le premier moment de la distribution de cordes, c'est-à-dire, la longueur de corde moyenne :

$$l_p = \lambda_p = 1.1 \mu\text{m} \text{ et } l_s = \lambda_s = 22 \mu\text{m},$$

où l_p et l_s sont respectivement les longueurs de cordes moyennes des phases poreuse et solide. On en déduit (Annexe A) que la porosité de la céramique présentée sur la *Figure 24* est de 4.7 % et la surface spécifique de $0.16 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Il est important de noter que la partie exponentielle d'une courbe de distribution de cordes permet de définir une longueur au-delà de laquelle l'objet étudié devient homogène (Cousin, 1996). A partir de la pente de cette exponentielle, on peut définir un volume élémentaire représentatif qui constitue la taille minimale de l'image sur laquelle il convient d'étudier l'objet pour en avoir une représentation statistique. D'après Cousin (1996) cette taille minimale doit être de 4λ (avec λ valeur du coefficient de l'exponentielle). Pour cela, il faudra toujours travailler sur des échantillons dont une des dimensions de l'espace sera supérieure à $88 \mu\text{m}$.

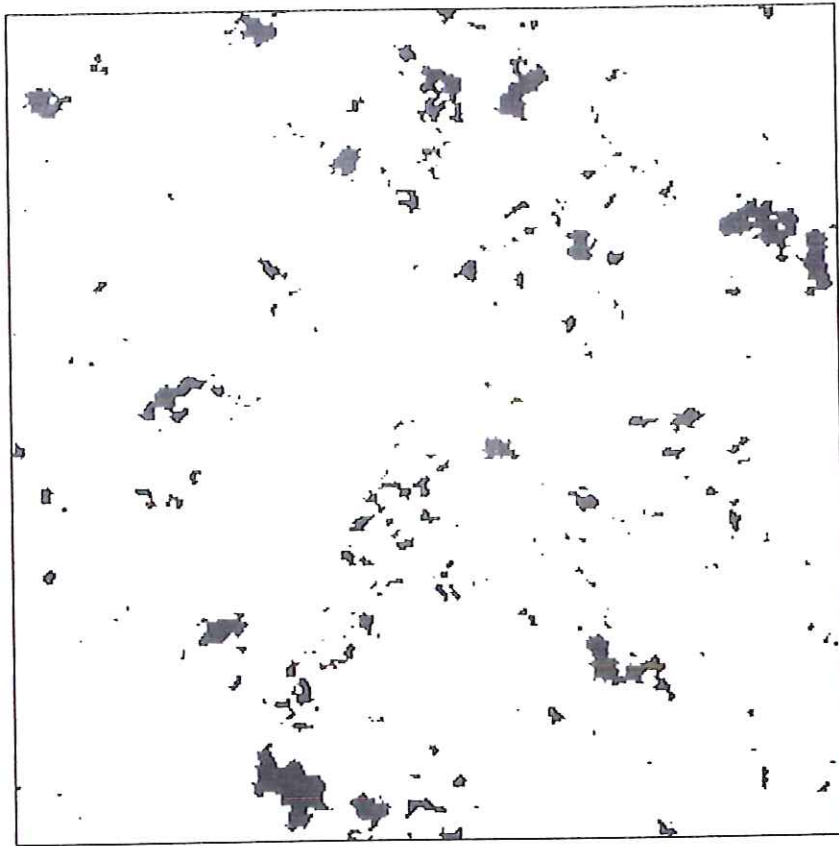


Figure 26 : Coupe 2D aléatoire de la céramique reconstruite. La phase poreuse est en noir et la phase solide en blanc. Echelle : $1 \text{ cm} = 8.3 \mu\text{m}$.

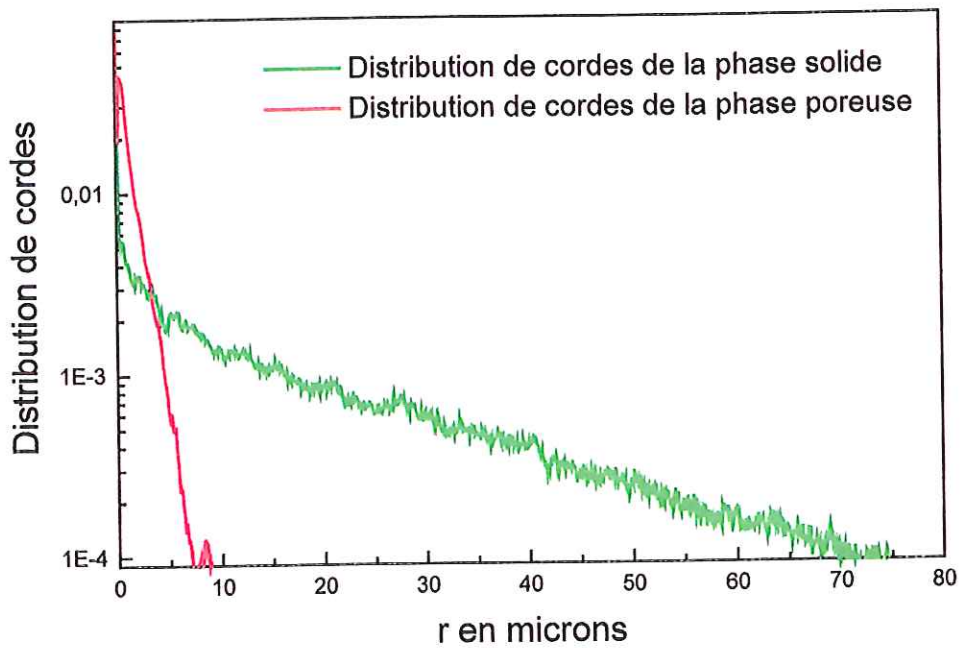


Figure 27 : Fonctions de distribution de cordes dans la phase solide et dans les pores calculées pour la céramique précédente.

Ainsi, si le milieu poreux est statistiquement homogène et isotrope, l'algorithme de Levitz (1998) reconstruit ce milieu à partir d'un champ aléatoire gaussien corrélé dans l'espace. Le milieu poreux est représenté par une fonction continue et non par un réseau 3D (Chan et Tien, 1974), ce qui limiterait la taille des milieux simulés.

Il faut préciser que lorsque les vecteurs et phases constituant le champ gaussien sont calculés, le milieu poreux est « physiquement » défini comme peut l'être un milieu réel et reste toujours le même tout au long de la simulation. Ainsi lorsqu'on cherche à déterminer les coordonnées d'un pore, tout se passe comme si on cherchait les coordonnées du pore dans le milieu réel ; et tout au long de la simulation, ce pore sera toujours le même, à la même place, avec les mêmes caractéristiques (même forme etc...). Dans le cas de cette reconstruction, il n'y a donc pas de calcul de probabilité à partir de sections efficaces d'extinction pour localiser un pore (Yang *et al.*, 1983).

3.4 Simulation par tracer de rayons

La méthode de Monte Carlo est une technique numérique basée sur les caractéristiques statistiques d'un processus physique, ou de processus analogues, qui traduisent ces comportements physiques. Howell (1988) donne une large vision sur cette méthode et le transfert radiatif depuis plus de 100 ans. La méthode de Monte Carlo est très importante dans l'étude du transfert radiatif : les lois régissant ce transfert sont très complexes et difficiles à résoudre précisément. De plus, certains effets physiques très importants dans l'étude du transfert radiatif compliquent l'écriture et les calculs des modèles mathématiques. Ceci nécessite de nombreuses approximations dans les calculs. La méthode de Monte Carlo ne nécessite aucune approximation, ni dans les calculs (que dans les hypothèses de départ) ni dans l'étude des géométries complexes ; c'est son principal avantage (Howell, 1998 ; Viskanta et Menguc, 1989). Le seul inconvénient est son coût en temps de calcul qui peut être relativement long pour atteindre la convergence nécessaire, et ainsi obtenir de bonnes moyennes statistiques. Cette méthode est particulièrement intéressante pour résoudre l'ETR lorsque les hypothèses deviennent contraignantes : hors ETL (Meier *et al.*, 1978), milieux inhomogènes (Dunn, 1983), milieux anisotropes (Gupta *et al.*, 1983).

3.4.1 Principe de la méthode

Le traitement du transfert radiatif, lorsque le milieu absorbe, émet ou diffuse un rayonnement, est complexe mais ne nécessite pas un gros effort de programmation par la méthode de Monte Carlo. Ainsi la diffusion de la lumière est relativement aisée à traiter, comparée aux méthodes « classiques » de résolution de l'ETR, dès que la fonction de diffusion est définie.

Le principe même de la méthode de Monte Carlo consiste à modéliser un phénomène physique par une suite de processus aléatoires au moyen d'un grand nombre d'échantillonnages statistiques. Ainsi, le transfert radiatif par tracé de rayons par la méthode de Monte Carlo peut être quantifié grâce au grand nombre de trajectoires de rayons ; chacun ayant la même énergie au début de la simulation. Le principe du lancer de rayons consiste à suivre le parcours élémentaire de chaque rayon jusqu'au lieu de son absorption dans le milieu ou de sa sortie du système. Chaque rayon progresse dans le milieu en subissant des diffusions et des absorptions. A partir de ce « simple » schéma, le transfert thermique ou les propriétés radiatives de différents milieux peuvent être prédit en moyennant le comportement individuel de chaque rayon (Farmer et Howell, 1994).

Les différents évènements subis par les rayons, telle la réflexion (ou la diffusion) ou l'absorption, sont choisis de manière aléatoire. Ce choix s'effectue à l'intérieur d'un ensemble de possibilités dont la distribution statistique doit respecter globalement les lois de comportement du rayonnement vis-à-vis des matériaux étudiés (Delmas et Sacadura, 1996). Les résultats fournis par la méthode de Monte Carlo sont très précis à condition de générer correctement les nombres aléatoires et d'en prendre un nombre très important.

En terme de probabilité, la longueur moyenne \hat{S} parcourue par des rayons correspond à l'espérance mathématique de la variable aléatoire s ($\hat{S} = E(s)$). En pratique, un nombre N de valeurs aléatoires s_i est simulé et une estimation de la moyenne \hat{S} est obtenue par :

$$\hat{S}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i . \quad \text{Eq. 2-18}$$

On démontre (à partir du théorème de la limite centrée) que \hat{S}_N s'approche de \hat{S} lorsque N tend vers l'infini et que l'erreur statistique liée à l'approximation de \hat{S} par \hat{S}_N décroît

proportionnellement à $N^{-1/2}$ (Lemonnier, 1996). Mais l'erreur est aussi proportionnelle à la dispersion des valeurs s_i du phénomène autour de \hat{S} . Ainsi, un phénomène présentant une dispersion de valeurs importante nécessitera un plus grand nombre N d'épreuves aléatoires pour que sa moyenne soit correctement calculée.

3.4.2 Application au calcul de l'émissivité

Dans les problèmes radiatifs, la méthode de Monte Carlo consiste à enregistrer l'histoire de rayons lorsqu'ils sont diffusés et absorbés par les milieux. Cette méthode sera donc utilisée pour décrire le comportement du rayonnement à travers les milieux poreux.

Dans les modèles utilisés dans la littérature, la majorité des auteurs ne considèrent la diffusion que sur des particules « solides ». D'après ce qui a été décrit au chapitre 2, dans le cadre de cette étude, on entendra tout particulièrement par « milieux dispersés » les matériaux qui contiennent des pores répartis dans une matrice solide. Ainsi, un milieu peu poreux, sera considéré comme un matériau dense avec des pores isolés et la diffusion de la lumière ne s'effectuera pas sur des particules mais sur les pores ; cette façon de procéder est très rarement utilisée dans la littérature. La validité de cette hypothèse sera discutée au chapitre 4. Dans ces conditions, le rayonnement est partiellement absorbé lors de la traversée dans la matrice solide (atténuation suivant la loi exponentielle de Beer-Lambert) mais il se propage simplement dans les pores, ces derniers n'absorbant pas, mais diffusant simplement le rayonnement (Hahn *et al.*, 1997).

Dans la littérature, les simulations de ce type calculent des probabilités (le terme de Cumulative Distribution Function est parfois rencontré) à partir de coefficients d'absorption et de diffusion, ce qui donne la longueur parcourue par un rayon avant que celui-ci n'interagisse avec le milieu et/ou change de direction (Gorelik et Leytsina 1989, Sassaroli *et al.* 1998, Yang *et al.*, 1983). Les possibles problèmes liés aux calculs de ces coefficients et de leur applicabilité a déjà été expliqué précédemment (chapitre 2). Aussi, pour éviter notamment tous les problèmes de forme, de taille et de distribution de taille de pores, de calcul d'albédo (difficilement fiable à la texture), nous utilisons une autre méthode. L'algorithme de reconstruction 3D, sur des milieux statistiquement homogènes et isotropes (ce qui est le cas des céramiques et des verres à bulles), permet une représentation numérique

3D du milieu réel. Dans ce cas, il n'est pas besoin de calculer des probabilités de diffusion ou d'absorption, puisque le milieu est parfaitement défini dans un espace numérique à trois dimensions. Ceci permet de faire un lien physique entre la « texture » et les propriétés radiatives du milieu considéré. En gelant quelques paramètres d'entrée (comme l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption K ou l'épaisseur), cette simulation permet d'explorer et de comprendre l'influence de chacun de ces différents paramètres sur les propriétés optiques d'un milieu diffusant.

Le programme, détaillé par la suite, simule une fois le milieu reconstruit, les transmissivité et réflectivité diffuses à travers un milieu poreux. Ainsi, avec les lois et les hypothèses qui seront détaillées, un flux de rayons est envoyé sur un matériau poreux reconstruit, et son histoire dans la matière est enregistrée.

Tout comme l'émissivité spectrale peut être mesurée de deux façons, il y a deux manières possibles de simuler les propriétés radiatives des matériaux. La première est comparable à la méthode directe, et consiste à simuler directement l'émissivité en calculant le rapport de la quantité de rayons émis par le milieu à celle d'un échantillon corps noir de référence. Le principal inconvénient de cette méthode est le besoin de cette référence, et donc la nécessité de construire une représentation numérique du corps noir. L'autre méthode (indirecte) ne demande pas une telle référence et est basée sur les lois de Kirchhoff qui donnent l'émissivité spectrale directionnelle (sous θ_i) :

$$\varepsilon(\theta_i) = 1 - \rho(\theta_i, 2\pi) - \tau(\theta_i, 2\pi) \quad \text{Eq. 2-19}$$

où $\rho(\theta_i, 2\pi)$ et $\tau(\theta_i, 2\pi)$ sont respectivement les réflectivité et transmissivité spectrales directionnelles-hémisphériques. Comme le montre cette équation, l'émissivité spectrale normale ($\theta_i = 0^\circ$) peut être obtenue en calculant la réflectivité et la transmissivité d'un flux incident arrivant à la normale de l'échantillon reconstruit. Cette dernière solution a été retenue pour définir l'algorithme de tracer de rayons.

Notre méthode par tracer de rayon consiste donc à générer des rayons incidents normaux à une des faces de l'échantillon (cylindrique) et à simuler une expérience de réflectivité et de transmissivité diffuses (*Figure 28*). Le point d'entrée est statistiquement choisi pour que les rayons soient également distribués dans un disque de 4 mm de diamètre. Le choix de cette distribution et de cette surface permet d'obtenir un ensemble de points d'entrée représentatifs de tout l'échantillon (surface et volume) et de se placer ainsi dans des conditions auto-moyennantes.

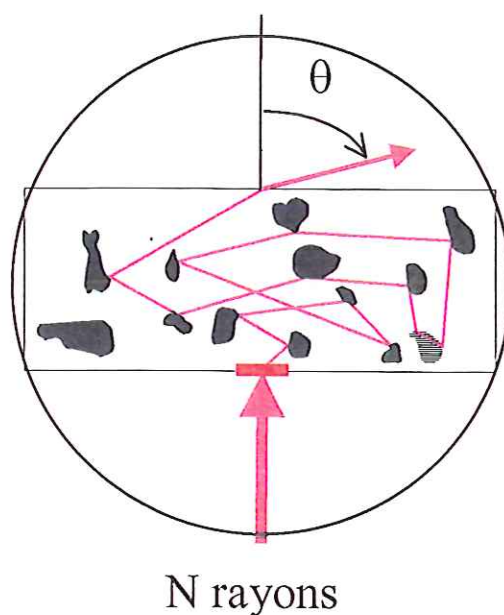


Figure 28 : Schéma de la simulation. N rayons sont envoyés perpendiculairement sur une des faces de l'échantillon reconstruit. Les rayons diffusés par l'échantillon ressortent du milieu dans tout l'espace. Ils sont repérés par l'angle polaire θ .

Dans le volume de l'échantillon, nous faisons l'hypothèse que les rayons obéissent aux lois de l'optique géométrique à chaque interface rencontrée (*Figure 29*). Cette hypothèse, valable uniquement si le paramètre de Mie (Annexe B) est suffisamment grand, sera discutée dans le chapitre 4. Pour la céramique utilisée dans ce travail, ce paramètre est supérieur à 1 et permet donc d'appliquer le formalisme de l'optique géométrique. Une fois dans le matériau, un rayon donné se propage soit dans la phase solide, soit dans la phase poreuse, en rencontrant dans son parcours les interfaces séparant ces deux phases. Lors de sa progression dans le milieu, le rayon peut être diffusé s'il rencontre une interface (*Figure 29*), partiellement absorbé s'il se propage dans la matrice solide, non absorbé s'il se propage dans un pore, ou

transmis hors de l'échantillon s'il arrive au bord du matériau (ou bien réfléchi à cette frontière).

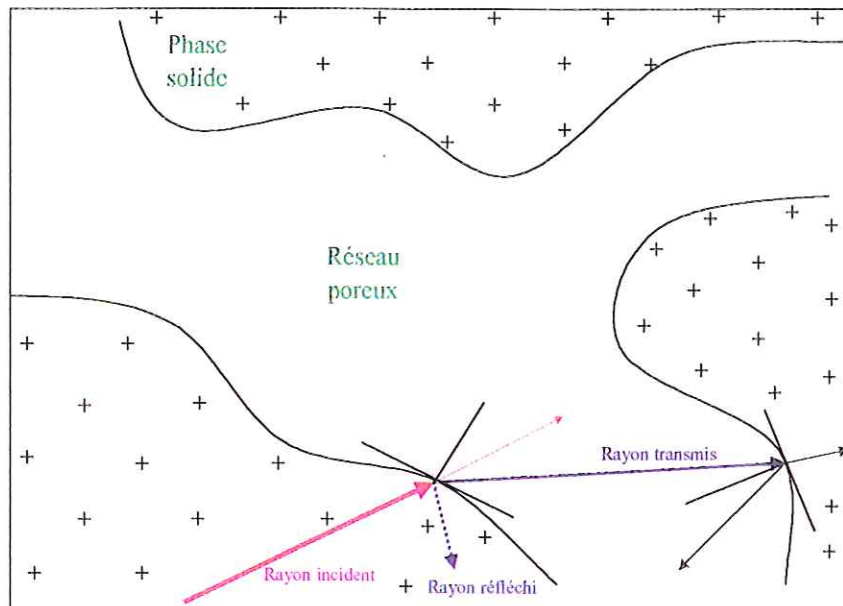


Figure 29 : Principe de la progression d'un rayon. Le rayon incident se propage pas à pas jusqu'à rencontrer une interface. Il est alors soit réfléchi, soit transmis suivant les lois de l'optique géométrique.

La méthode la plus simple pour propager le rayon, est de le faire avancer pas à pas. Pour ne pas oublier les plus petites inhomogénéités, ce pas (δ) a été fixé à un dixième de la longueur de corde de pores moyenne l_p .

D'un point de vue balistique, un rayon est décrit par six variables : trois coordonnées spatiales (x, y, z) et trois directions (v_x, v_y, v_z) pris dans le repère du laboratoire. Ces directions ne changent pas tant que le rayon n'a pas rencontré une interface et les nouvelles coordonnées (x', y', z') à chaque pas sont données par les relations :

$$x' = x + v_x \cdot \delta$$

$$y' = y + v_y \cdot \delta$$

$$z' = z + v_z \cdot \delta.$$

Lorsque le rayon rencontre une interface, il peut donc être soit réfléchi, soit transmis suivant les lois de l'optique géométrique. La probabilité qu'un rayon soit réfléchi est déterminée par le coefficient de réflexion de Fresnel $R(\theta_1)$. Ce coefficient est calculé à partir des coefficients de réflexion en amplitude :

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos(\theta_1) - n_2 \cos(\theta_2)}{n_1 \cos(\theta_1) + n_2 \cos(\theta_2)} \quad \text{Eq. 2-20}$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_1 \cos(\theta_2) - n_2 \cos(\theta_1)}{n_1 \cos(\theta_2) + n_2 \cos(\theta_1)} \quad \text{Eq. 2-21}$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux milieux et θ_1 et θ_2 respectivement les angles d'incidence et de réfraction.

Ainsi, sous l'hypothèse d'isotropie du milieu, le coefficient de réflexion est donné par la relation :

$$R(\theta_i) = \frac{(r_{\perp}^2 + r_{\parallel}^2)}{2}. \quad \text{Eq. 2-22}$$

L'angle de réfraction θ_2 est donné par la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2). \quad \text{Eq. 2-23}$$

Un nombre aléatoire (ξ) uniformément distribué entre 0 et 1 permet de décider si le rayon doit être transmis ou réfléchi. Si $\xi < R(\theta_i)$, le rayon est réfléchi sur l'interface, autrement il est transmis. Dans chacun des deux cas, les nouveaux vecteurs directeurs sont recalculés. A chaque nouvelle interface rencontrée, ces calculs s'effectuent dans la base locale, déterminée par l'interface et la direction du rayon incident, puis sont recalculés dans la base fixe de l'échantillon qui est celle du laboratoire. En effet, dans la base locale les vecteurs incidents, réfléchis ou transmis sont dans le même plan, ce qui facilite le calcul des angles réfléchis ou réfractés.

Lors du parcours des rayons dans la matrice, ceux-ci sont partiellement absorbés (loi de Beer-Lambert). Pour gagner du temps de calcul, lorsqu'un rayon a été absorbé à 99 %, il est considéré comme totalement absorbé et le programme simule l'histoire d'un autre rayon. Ainsi, ces opérations se répètent, jusqu'à ce qu'il soit sorti par une des faces de l'échantillon, ou qu'il soit totalement absorbé, et ceci pour N rayons.

Si le rayonnement traverse entièrement le milieu de part en part, il sera considéré comme transmis (transmissivité diffuse) ; s'il sort par la face d'entrée, il sera réfléchi (réflectivité diffuse) ; s'il parcourt une distance supérieure à une limite fixée au préalable (99 % d'atténuation), il sera absorbé totalement.

Un des principaux intérêts d'utiliser une reconstruction hors réseau réside dans l'absence de limitation en mémoire machine et que n'importe quelle taille d'échantillon peut être obtenue. Aussi, pour limiter tout effet de bord nous prenons des échantillons cylindriques semi-infinis de 100 cm de rayon (le flux de rayons incidents est contenu dans un faisceau de 0.2 centimètre de rayon) et de l'ordre du millimètre en épaisseur. Nous avons vérifié que les rayons ne ressortaient pas au delà de quelques centimètres du centre.

L'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption K de la matrice solide sont les trois principaux paramètres d'entrée du programme. Au cours des différentes simulations, nous avons fait varier l'épaisseur de 100 μm à 1 mm. A partir de mesures de réflectivité et de transmissivité en température, nous pouvons obtenir l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption K pour différents matériaux homogènes jusqu'à 1300 K et sur une large gamme spectrale (*Figure 30*).

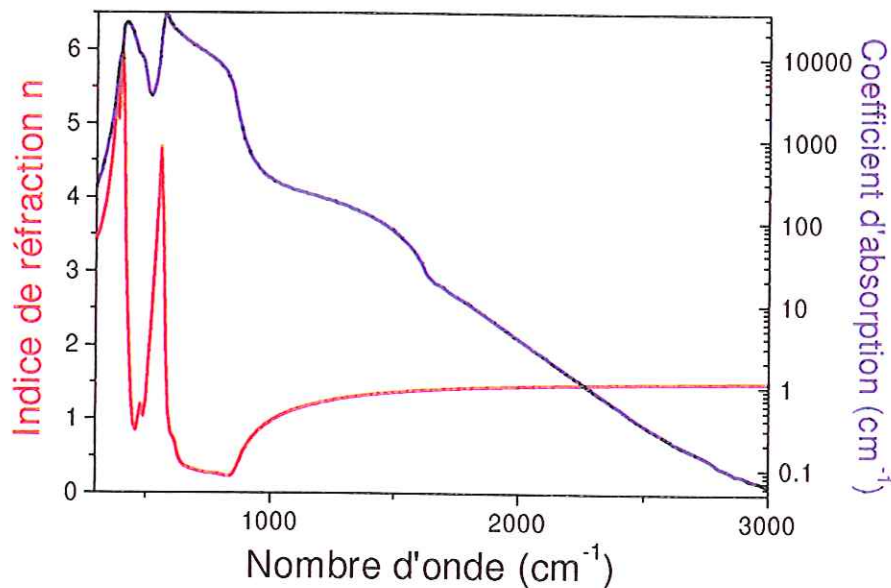


Figure 30 : Indice de réfraction et coefficient d'absorption d'un monocristal d'alumine à 1300 K.

Nous pouvons ainsi simuler la diffusion du rayonnement dans un matériau poreux et en température (supposée toujours constante et homogène). Cependant, ce dernier point n'est pas réducteur car en modifiant légèrement le programme, des gradients de température peuvent être introduits ; mais ceci n'est pas envisagé dans l'immédiat. Bien évidemment, les indices optiques sont fonction de la température et de la fréquence du rayonnement (*Figure*

30). Le point particulier, ici, est que nous pouvons insérer dans le code les variations de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption K en fonction de la fréquence (σ) de l'onde, et suivre le comportement diffusif qu'induisent les milieux poreux. Nous pouvons ainsi suivre l'effet de la texture de la zone opaque (grandes épaisseurs optiques) à la zone de semi-transparence (faibles épaisseurs optiques).

Nous avons choisi de faire toutes les simulations à 1300 K. Aussi, nous avons pris les indices optiques d'un monocristal d'alumine à cette température (*Figure 30*) comme paramètres d'entrée.

Lors de la traversée des rayons, différents paramètres sont enregistrés comme, notamment, la distance parcourue dans la matrice et dans les pores, le nombre d'interfaces rencontrées, le nombre de rayons en sortie et l'intensité de sortie, le tout, en fonction de l'angle d'émergence. A la fin du programme, ces grandeurs sont moyennées. Après chaque calcul, on vérifie que les trajectoires des N rayons ont bien été calculées. Les rayons qui sont retrodiffusés donnent après normalisation par le nombre de rayons incidents, la réflectivité diffuse normale-hémisphérique. De la même façon les rayons transmis donnent la transmissivité diffuse normale-hémisphérique. Enfin, l'émissivité est calculée par la loi de Kirchhoff.

Le problème majeur intervient à chaque pas (δ) : une fonction qui donne des informations sur la position du rayon dans l'espace en 3 D est appelée. L'appel de la fonction n'est pas très long, mais la répétition sur un grand nombre de pas entraîne obligatoirement un grand temps de calcul. Pour cela, nous avons vérifié que 10.000 rayons étaient suffisants pour obtenir la bonne convergence des grandeurs calculées.

Le programme a été écrit en Fortran 77 et vectorisé. Les calculs sont effectués avec 12 chiffres de précision après la virgule sur une station de travail du CRMD à Orléans et 24 sur le Cray² d'Orsay.

² Ordinateur vectoriel pour le calcul scientifique à l'IDRIS (Institut pour le Développement et Recherche en Informatique Scientifique). Numéro de projet : 960281.

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit les moyens expérimentaux et théoriques qui vont nous permettre de comprendre l'influence de la texture sur les propriétés thermo-radiatives des milieux poreux.

Le dispositif expérimental, détaillé dans la première partie de ce chapitre, travaillant également en réflectivité et en émissivité, peut mesurer précisément les émissivités spectrales directionnelles de matériaux diélectriques homogènes ou poreux, sur une large gamme de fréquences ($10\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$) et sur une large gamme de température ($700\text{-}2500\text{ K}$).

D'autre part, les moyens de calculs mis en jeu (via les hypothèses de départ énoncées dans la seconde partie du chapitre) permettront d'étudier les propriétés thermo-radiatives des milieux poreux, dont la texture est approchée par une reconstruction à trois dimensions. Cette simulation par tracer de rayons par la méthode de Monte Carlo rendra possible la confrontation et la compréhension des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4.

CHAPITRE 4 :

Résultats expérimentaux
et simulation.

Le choix et l'approvisionnement en matériau dont les caractéristiques peuvent être contrôlées ne sont pas des plus simples. Plusieurs contraintes liées à nos dispositifs de mesures, telles que la possibilité de chauffage via un laser CO₂, ainsi que la nécessité d'avoir des systèmes dont la texture n'évolue pas dans le domaine de températures d'investigation, nous ont conduit à sélectionner des composés parmi les oxydes réfractaires. Parmi les laboratoires, tant industriels que publics, peu sont capables d'élaborer des matériaux texturés possédant un grand éventail de porosité, de surcroît à des coûts raisonnables. Notre choix s'est donc porté sur des céramiques d'alumine présentant une large gamme de porosités à texture constante, point essentiel pour notre étude. Ces céramiques proviennent d'un fournisseur industriel (Desmarquest) et du CEA-CEREM. Une autre famille d'échantillons, des silices à bulles fabriquées par TSL, a l'avantage, par rapport aux céramiques, de présenter une continuité dans la matrice solide. Ceci permet d'écarter toute influence liée aux joints de grains et à l'anisotropie d'indice, pour ne garder que l'aspect porosité.

Dans ce chapitre, les mesures d'émissivité étant toujours **spectrales normales**, nous ne mentionnerons plus ces deux derniers termes. Les résultats présentés ont été obtenus sur des échantillons polis, d'une épaisseur de **1 millimètre** (± 0.03). Seuls deux échantillons de silice ont été utilisés polis et non polis afin de montrer l'influence de la rugosité. De plus, la plage spectrale utile pour notre étude se situant entre 300 et 6000 cm⁻¹, toutes les mesures d'émissivité ont été réalisées avec un seul détecteur (DTGS/KBr).

4.1 Caractéristiques des céramiques d'alumine

4.1.1 Procédés de fabrication

La première série de céramiques d'alumine réalisée par Desmarquest résulte d'un processus industriel classique partant d'une poudre de qualité biomédicale (alumine α , pureté 99.9%). Les différentes porosités ont été obtenues en utilisant des températures de frittage différentes (voir *Tableau 1*). La seconde série de céramiques issue des laboratoires du CEA-CEREM a été fabriquée à partir d'une poudre d'alumine α de pureté supérieure à 99.99 %. La poudre a été calcinée à 1273 K, afin d'obtenir un grossissement des grains, puis broyée. Les agglomérats résultant de la calcination ont été ensuite tamisés à 400 μm et passés à la presse isostatique (1500 Bars) pour former des barreaux d'alumine. Finalement, les différentes

porosités des céramiques ont été obtenues par frittage (3 heures, avec une rampe de 5 K par minute en montée et en descente) à différentes températures (voir *Tableau 1*). Dans la suite, les échantillons seront désignés suivant la nomenclature : Composé(Origine)-Porosité. Ainsi une céramique d'alumine du CEA de 3.8 % sera nommée Al(C)-3.8. Pour une céramique fabriquée par Desmarquest on utilisera la lettre D pour le processus de fabrication classique et D' pour les autres cas. Par exemple, l'échantillon Al(D')-23.2 résulte d'une poudre de départ possédant une distribution bimodale de grains.

| Origine | Echantillon | Porosité totale (%) | Mesure de porosité obtenue par : | Diamètre moyen des grains en μm | Température de frittage (K) |
|-------------|-------------|---------------------|----------------------------------|--|-----------------------------|
| Desmarquest | Al(D)-0.6 | 0.6 ± 0.1 | Pycnométrie He | 2 à 8 | 1883 |
| | Al(D)-3.5 | 3.5 ± 0.2 | Pycnométrie He | 0.5 | 1623 |
| | Al(D)-39.5 | 39.5 ± 0.1 | Porosimétrie Hg | 0.5 | 1273 |
| | Al(D)-41.2 | 41.2 ± 0.1 | Porosimétrie Hg | 0.3 à 0.5 | 1073 |
| | Al(D')-23.2 | 23.2 ± 0.4 | Mesure de densité ¹ | 5 à 50 | 2003 |
| CEA | Al(C)-3.8 | 3.8 ± 0.1 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 3 | 1773 |
| | Al(C)-4.1 | 4.1 ± 0.1 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 3 | 1773 |
| | Al(C)-4.3 | 4.3 ± 0.4 | Donnée fabricant ² | 0.8 à 4 | 1773 |
| | Al(C)-9.1 | 9.1 ± 0.2 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 1 | 1693 |
| | Al(C)-9.6 | 9.6 ± 0.4 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 1.5 | 1673 |
| | Al(C)-10.3 | 10.3 ± 0.4 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 1 | 1673 |
| | Al(C)-20.6 | 20.6 ± 0.1 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 1 | 1623 |
| | Al(C)-28.6 | 28.6 ± 0.1 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 0.8 | 1573 |
| | Al(C)-29.2 | 29.2 ± 0.2 | Donnée fabricant ² | 0.5 à 0.8 | 1573 |

¹ Mesure de densité sur un échantillon de géométrie simple (cylindre) et de taille importante : dimensions déterminées au pied à coulisse (1/100 mm) et masse obtenue avec une balance de précision.

² Mesures de porosité totale obtenues par pycnométrie et par pesée hydrostatique (basée sur le principe d'Archimède).

Tableau 1: Données texturales des différentes céramiques d'alumine.

Les céramiques ont été fabriquées, à l'exception de l'échantillon Al(D')-23.2, à partir de poudres de grains de même diamètre. Le seul paramètre variant au cours de l'élaboration

étant la température de frittage, on peut s'attendre à obtenir une texture équivalente, à la porosité près, pour ces différents échantillons. Cette série doit donc permettre d'étudier l'influence de la seule porosité sur l'émissivité, les autres paramètres texturaux restant constants.

Pour visualiser l'effet de la température du frittage et obtenir une information sur la taille et la morphologie des grains, nous avons effectué une observation en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en mode électrons secondaires (*Figures 1 à 15*) sur les fractures des différentes céramiques. Les *Figures 1 à 4* et *7 à 15* ont le même grossissement (X 4000) et montrent que les matériaux les plus poreux sont composés des grains les plus petits, ce qui est en accord avec leur température de frittage plus basse. La taille des grains varie de 0.5 μm pour la céramique Al(D)-41.2 à une taille comprise entre 2 et 8 μm pour l'échantillon Al(D)-0.6 fritté à beaucoup plus haute température. Cependant, une telle analyse d'image ne montre pas la façon dont les grains sont frittés entre eux et ne montre pas la taille d'éventuels agrégats qui peuvent se comporter optiquement comme des grains de taille supérieure (Hapke, 1996).

On notera aussi la différence de texture considérable entre l'échantillon Al(C)-20.6 (*Figure 13*) et l'échantillon Al(D')-23.2 (*Figure 5* et *Figure 6* ; les grossissements pour ces deux dernières images ne sont pas les mêmes que ceux des autres). Les grains les plus petits de cette céramique (environ 5 μm) sont encore plus gros que les plus gros grains de la céramique Al(C)-20.6 de porosité équivalente.

Une analyse par porosimétrie à mercure (voir Annexe A) montre que la distribution des diamètres des pores de la céramique Al(D')-23.2 est environ 40 fois supérieure aux diamètres de pores des autres échantillons (tous quasiment identiques par rapport à ce critère). Ceci s'explique par l'encombrement stérique des gros grains qui créent des macropores. Malgré l'ajout de petits grains pour combler ces macropores et la haute température de frittage, la porosité résultante (23.2 %) est essentiellement composée de gros pores.

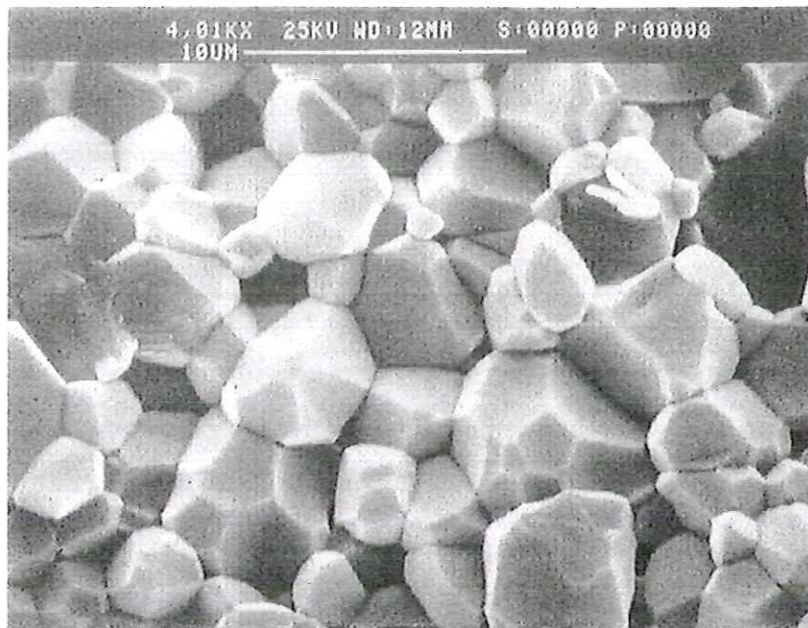


Figure 1 : Céramique d'alumine Al(D)-0.6 (Desmarquest). Température de frittage : 1883 K. Porosité : 0.6 %.

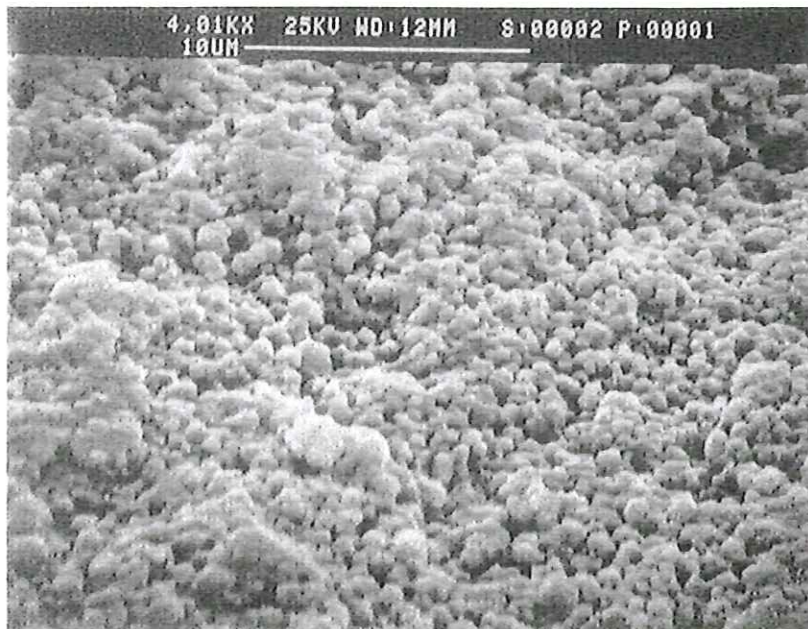


Figure 2 : Céramique d'alumine Al(D)-3.5 (Desmarquest). Température de frittage : 1623 K. Porosité : 3.5 %.

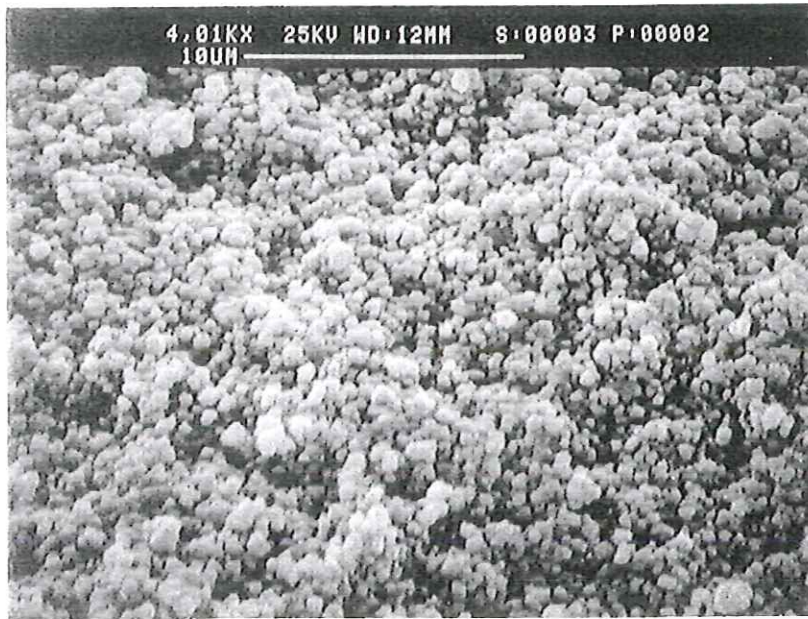


Figure 3 : Céramique d'alumine Al(D)-39.5 (Desmarquest). Température de frittage : 1273 K. Porosité : 39.5 %.

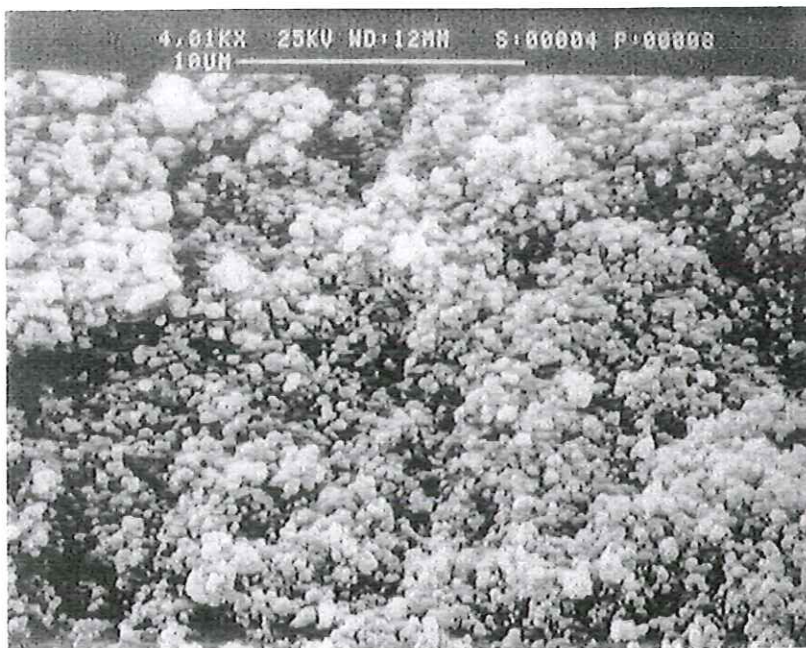


Figure 4 : Céramique d'alumine Al(D)-41.2 (Desmarquest). Température de frittage : 1073 K. Porosité : 41.2 %.

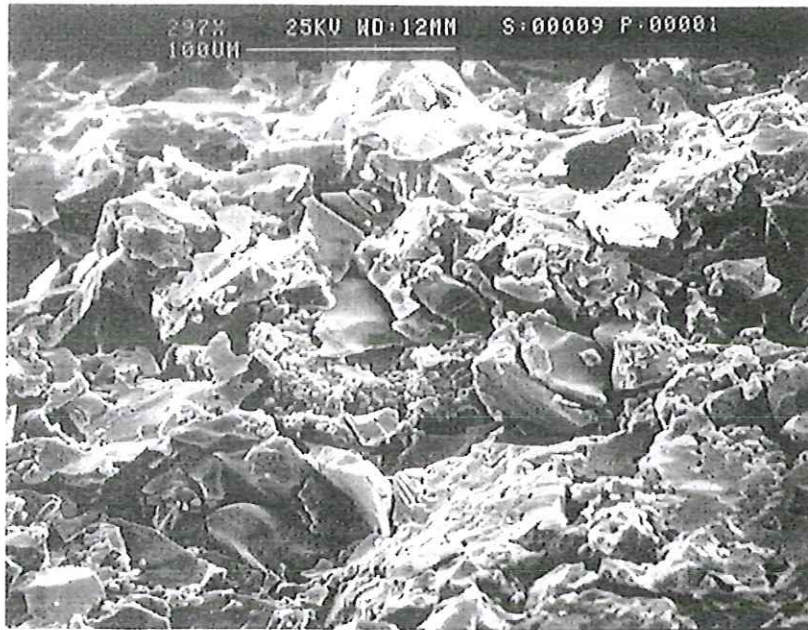


Figure 5 : Céramique d'alumine Al(D')-23.2 (Desmarquest). Température de frittage : 2003 K. Porosité : 23.2 %.

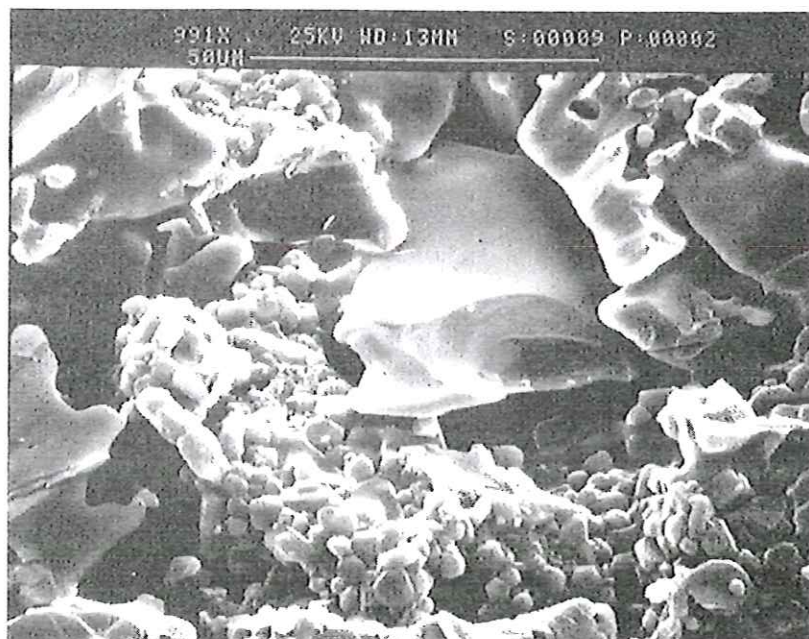


Figure 6 : Céramique d'alumine Al(D')-23.2 (Desmarquest). Température de frittage : 2003 K. Porosité : 23.2 %.

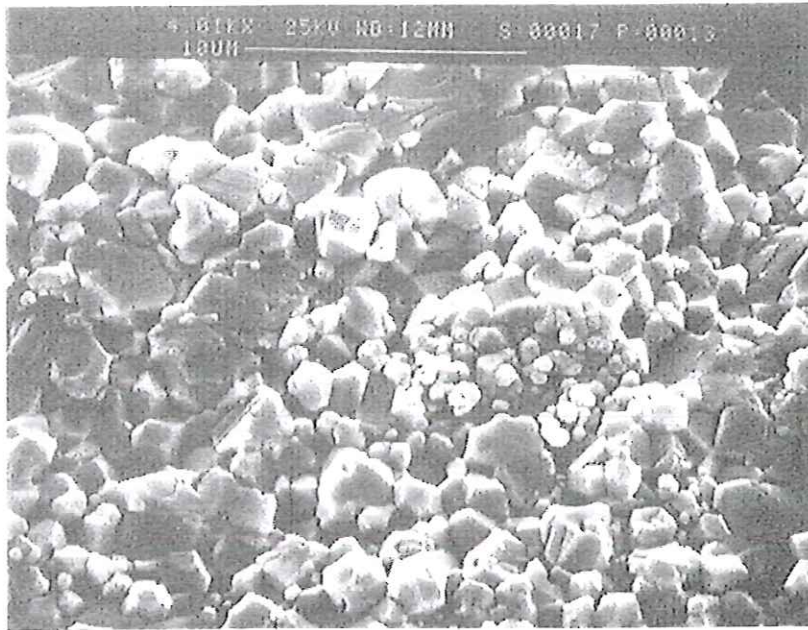


Figure 7 : Céramique d'alumine Al(C)-3.8 (CEA). Température° de frittage : 1773 K.
Porosité : 3.8 %.

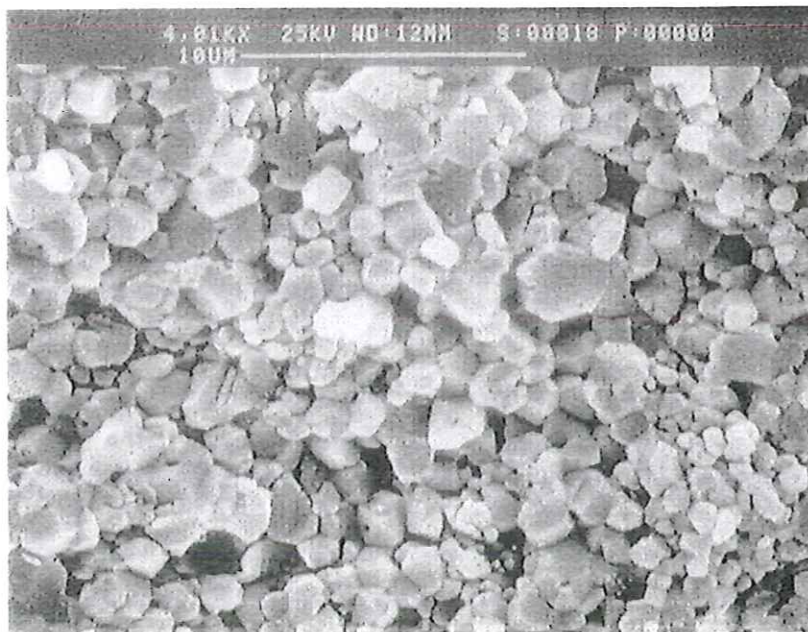


Figure 8 : Céramique d'alumine Al(C)-4.1 (CEA). Température de frittage : 1773 K.
Porosité : 4.1 %.

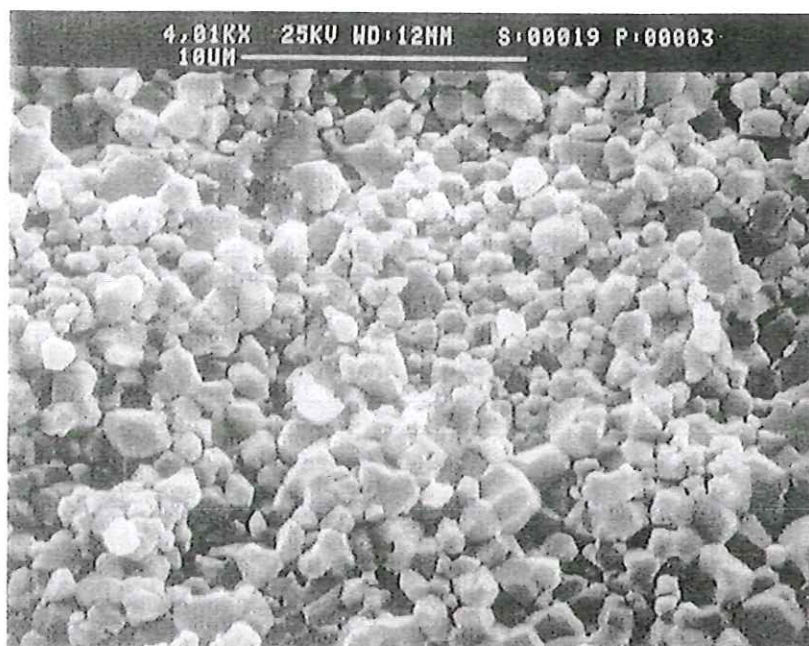


Figure 9 : Céramique d'alumine Al(C)-4.3 (CEA). Température de frittage : 1773 K.
Porosité : 4.3 %.

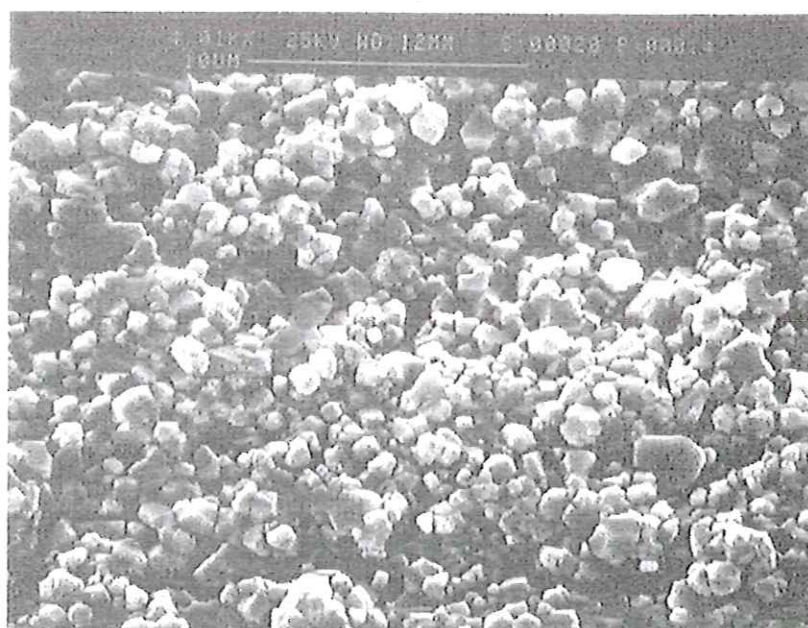


Figure 10 : Céramique d'alumine Al(C)-9.1 (CEA). Température de frittage : 1693 K.
Porosité : 9.1 %.



Figure 11 : Céramique d'alumine Al(C)-9.6 (CEA). Température de frittage : 1673 K.
Porosité : 9.6 %.

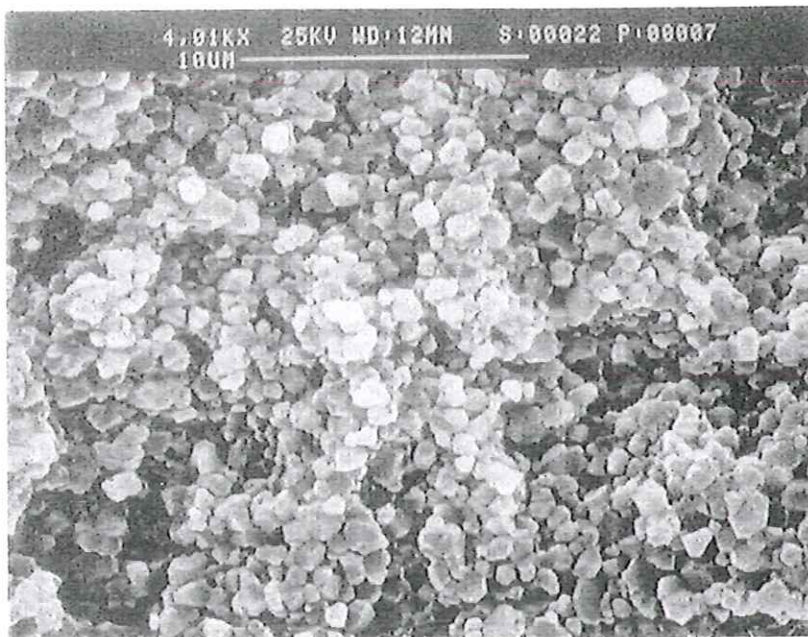


Figure 12 : Céramique d'alumine Al(C)-10.3 (CEA). Température de frittage : 1693 K.
Porosité : 10.3 %.

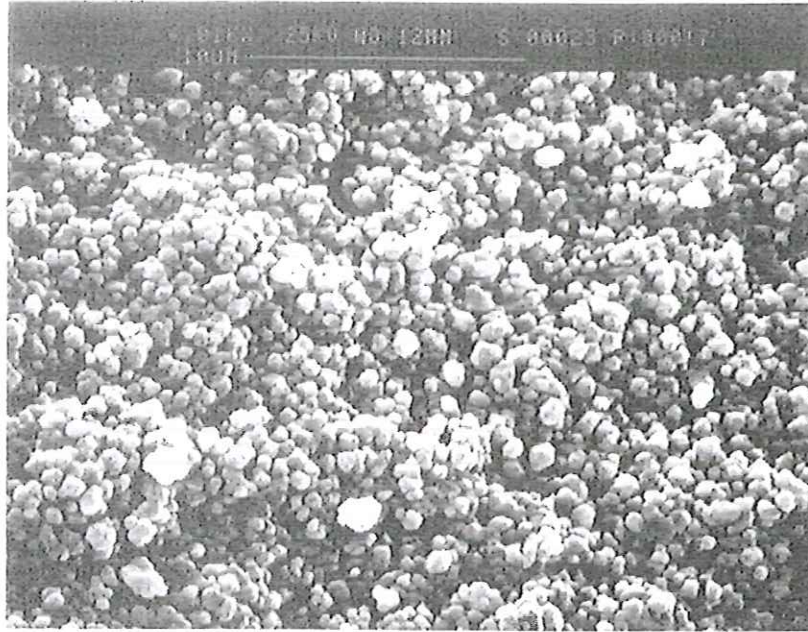


Figure 13 : Céramique d'alumine Al(C)-20.6 (CEA). Température de frittage : 1623 K. Porosité : 20.6 %.

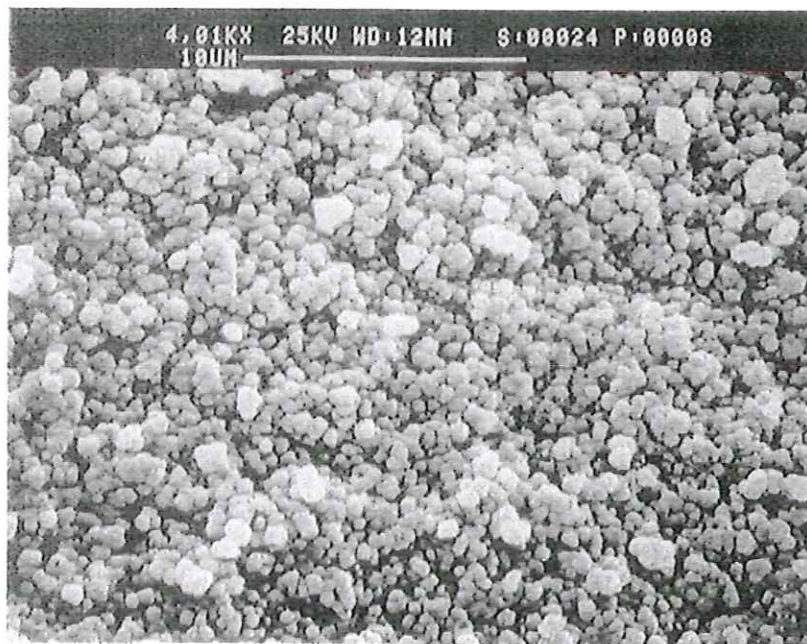


Figure 14 : Céramique d'alumine Al(C)-28.6 (CEA). Température de frittage : 1573 K. Porosité : 28.6 %.

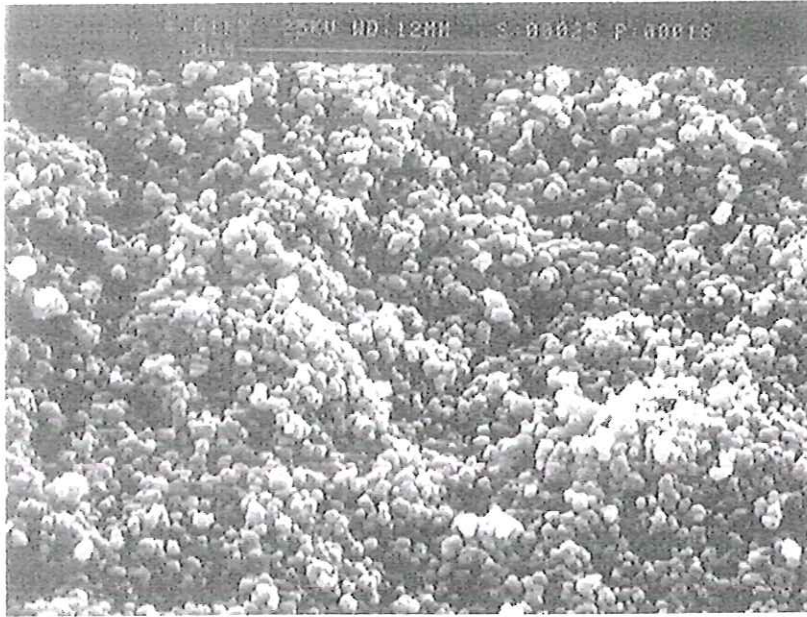


Figure 15 : Céramique d'alumine Al(C)-29.2 (CEA). Température de frittage : 1573 K. Porosité : 29.2 %.

4.1.2 Emissivités spectrales normales

Les mesures d'émissivité ont été réalisées entre 1000 et 1350 K pour respecter deux contraintes antagonistes. La première est liée à la difficulté d'obtenir des spectres d'émissivité à basse température dans l'infrarouge moyen et la seconde consiste à ne pas dépasser les températures de frittage des céramiques les plus poreuses afin de ne pas modifier leur texture au cours de la mesure. C'est pour cette dernière raison que certaines céramiques n'ont pas été étudiées à 1350 K.

Les émissivités des échantillons du CEA Al(C)-3.8 à Al(C)-29.2 à 1140 K et celles des échantillons de Desmarquest Al(D)-0.6, Al(D)-3.5 et du CEA Al(C)-3.8 à Al(C)-29.2 à 1350 K sont reportées respectivement sur les *Figure 16* et *Figure 17*. Une analyse succincte de ces deux figures montre deux aspects de l'effet de la porosité : un déplacement en fréquence du front de transmission par rapport au monocristal et une modification des bandes de réflexion associées aux phonons. A partir de ces données, nous allons, dans un premier temps, montrer qualitativement l'influence de la rugosité dans la zone correspondant au domaine des phonons (zone opaque), puis celle de la porosité dans les zones de semi-transparence et de transparence. Enfin, nous montrerons l'influence de la structure spatiale à

partir de la comparaison des résultats obtenus pour l'échantillon Al(D')-23.2 et ceux des autres céramiques.

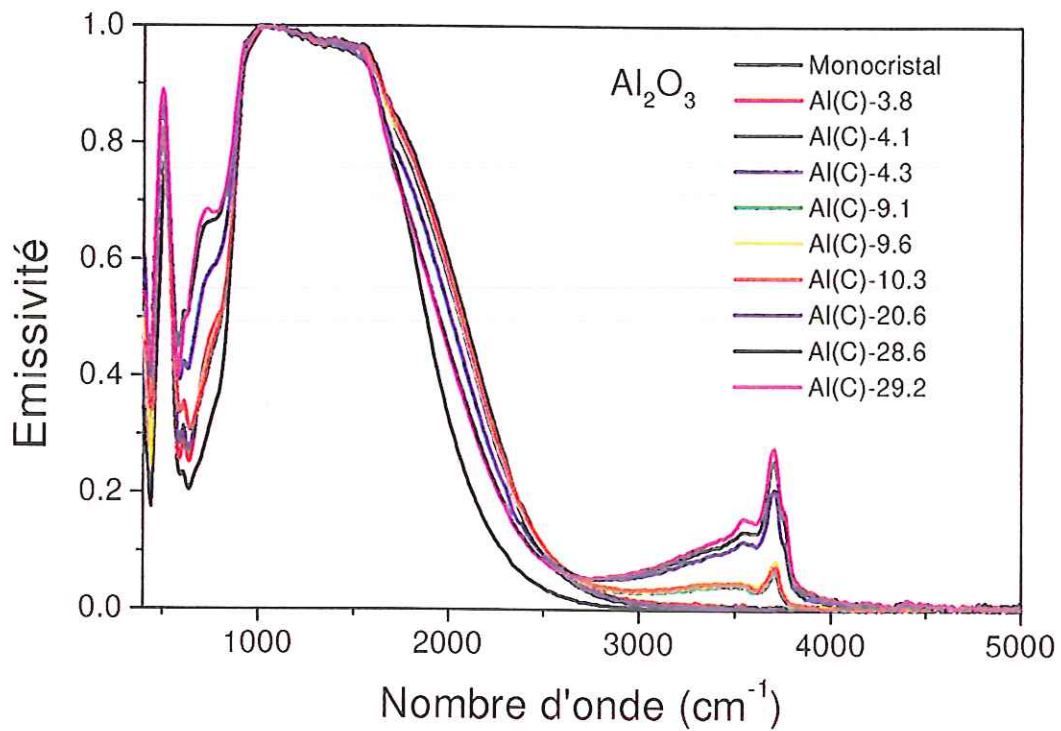


Figure 16 : Emissivités spectrales normales d'un monocrystal d'alumine et de céramiques d'alumine de porosités différentes ($ep=1$ mm, $T=1140$ K).

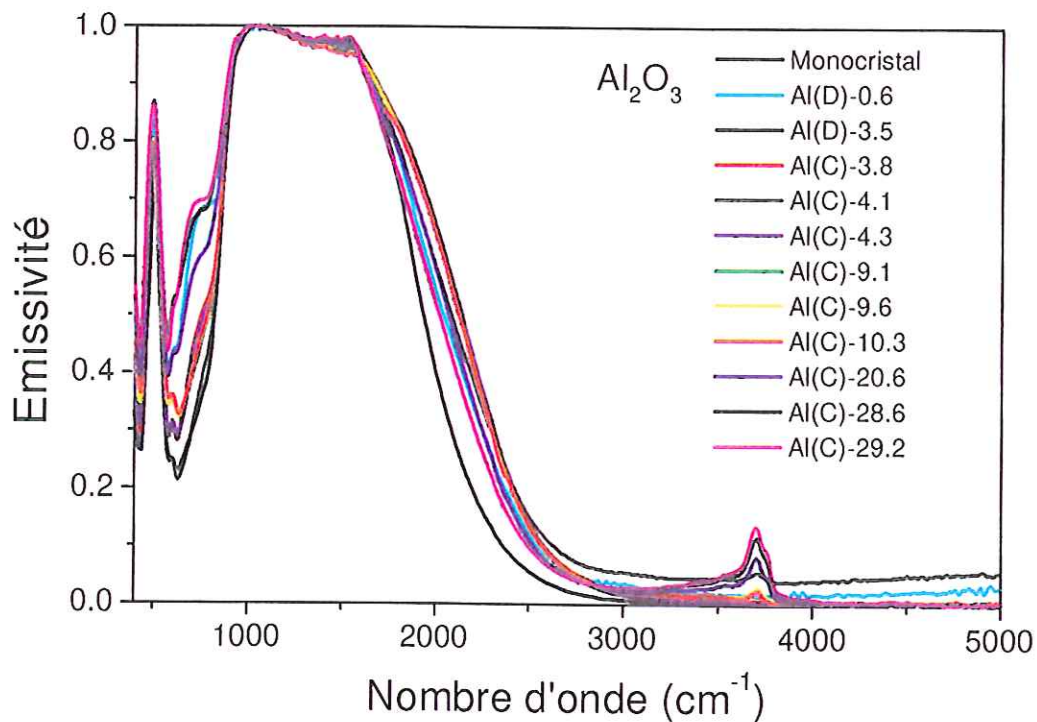


Figure 17 : Emissivités spectrales normales d'un monocrystal d'alumine et de céramiques d'alumine de porosités différentes ($ep=1$ mm, $T=1350$ K).

4.1.2.1 Domaine des vibrations de réseau (zone opaque)

L'évolution de l'émissivité dans le domaine des phonons en fonction de la porosité est représentée sur la *Figure 18*. Le principal effet de l'augmentation de porosité est un affaiblissement progressif des bandes de réflexion¹, et donc un renforcement de l'émissivité dans cette zone. On peut aussi noter une modification du profil de la bande de réflexion située entre 500 et 900 cm^{-1} .

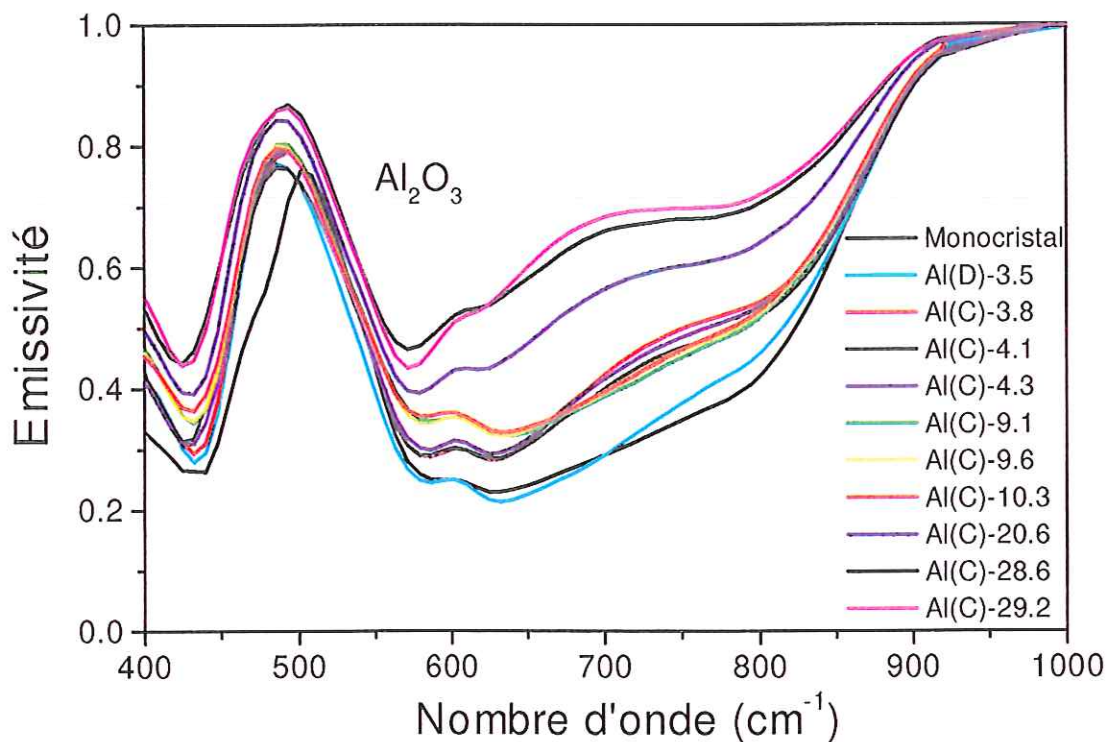


Figure 18 : Influence de la porosité dans la zone des phonons sur l'émissivité spectrale normale de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1350$ K). L'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1350$ K) est reportée comme référence.

Ce type d'évolution a été étudié par différents auteurs (Lyon, 1968 ; Hunt et Vincent, 1968 ; Conel, 1969 ; Salisbury et Wald, 1992 ; Moersch et Christensen, 1995 ; Mustard et Hays, 1997) et résulte de la taille ainsi que de la forme des particules situées à la surface de l'échantillon.

¹ Dans ce domaine spectral, la transmissivité est nulle. Ainsi, d'après les lois de Kirchhoff, l'émissivité est : $\varepsilon_{\sigma}=1-\rho_{\sigma}$. On peut donc parler de bande de réflexion dans cette zone.

Différents types de comportements apparaissent en fonction de la taille des particules et de la valeur du coefficient d'absorption K . Ainsi, dans la zone des phonons correspondant à des valeurs du coefficient d'absorption élevées (zone opaque), ces auteurs ont montré que, lorsque la taille des particules diminue (la rugosité augmente), la réflectivité diminue, ce qui entraîne une augmentation de l'émissivité, d'après les lois de Kirchhoff. Cette diminution de réflectivité, due à une diminution de la taille des grains à la surface, constitue le comportement de type I décrit dans la littérature (Chapitre 2). De plus, Anderson et Ribbing (1994) ont montré qu'à cet effet de taille de grain, il faut ajouter celui de la forme des grains. D'après leur théorie, la déformation de la bande de réflexion, près du mode LO (850 cm^{-1} ici) est due à des défauts de surface dont la morphologie est proche d'une forme sphérique. C'est effectivement le cas, comme le montrent les clichés (*Figures 1 à 4 et 7 à 15*) pris en microscopie électronique. La déformation de l'émissivité, vers 720 cm^{-1} , est bien en accord avec les résultats de leur modèle (*Figure 18*).

Dans cette gamme spectrale, l'émissivité est donc essentiellement influencée par la rugosité, elle-même fixée par la taille des grains et des agrégats à la surface du matériau (qui a été poli).

4.1.2.2 Zone de semi-transparence

Nous organiserons cette partie en étudiant, dans un premier temps, les échantillons fabriqués par Desmarquest, puis ceux du CEA. Nous ferons ensuite une synthèse des données présentées en comparant les échantillons des deux origines.

L'évolution du front de transmission en fonction de la porosité des échantillons provenant de Desmarquest est représentée sur la *Figure 19*. Deux comportements opposés en fonction de la porosité sont constatés. Pour les faibles porosités (0.6 et 3.5 %), l'émissivité des céramiques est supérieure à celle du monocristal et augmente avec la porosité. En revanche, pour de fortes porosités (40 %), les émissivités des céramiques sont inférieures à celle du monocristal entre 1500 et 2000 cm^{-1} , puis supérieures au delà de 2000 cm^{-1} . Cette remontée est attribuée aux fortes bandes d'absorption, vers 3660 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations de la molécule H_2O présente dans la céramique (plus le matériau est poreux, plus il

peut adsorber d'eau, voir insert de la *Figure 19*), ainsi qu'aux contributions autour de 3400 et 4400 cm^{-1} liées aux OH de liaison.

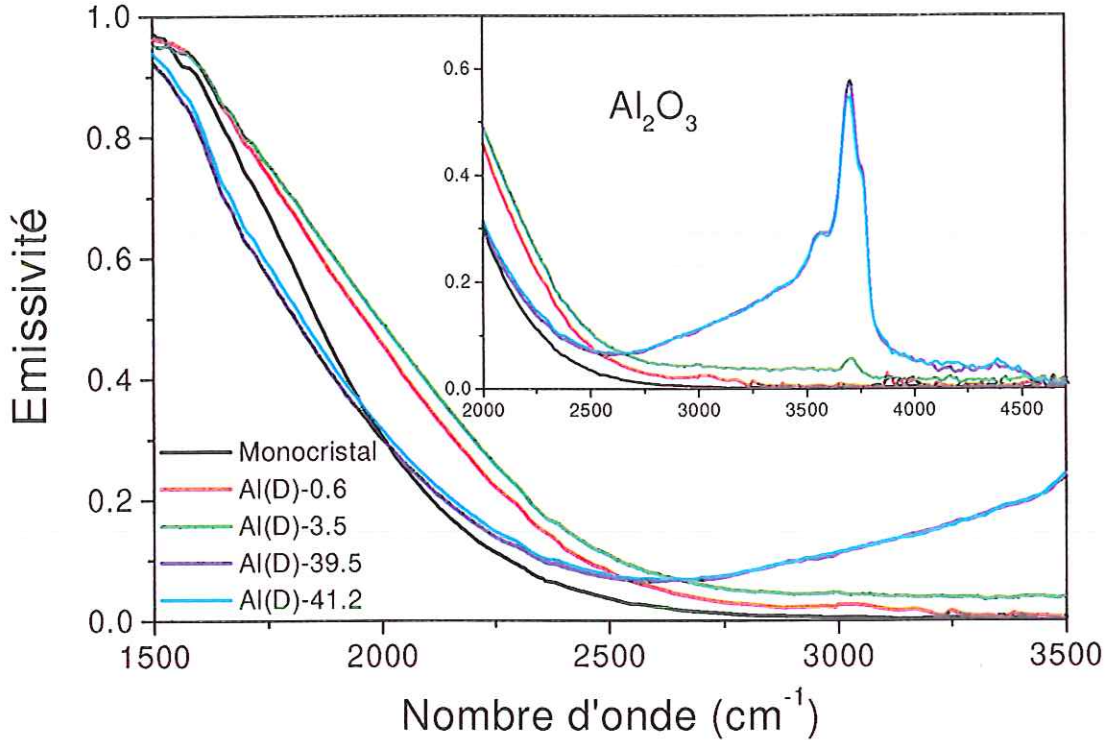


Figure 19 : Influence de la porosité sur l'émissivité spectrale normale de céramiques d'alumine ($ep=1\text{ mm}$, $T=1080\text{ K}$, origine Desmarquest). L'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine ($ep=1\text{ mm}$, $T=1080\text{ K}$) est reportée comme référence.

Pour compléter cette étude, et obtenir le comportement à des porosités intermédiaires, il a été indispensable de recourir à la série de céramiques fournies par le CEA. L'évolution des émissivités dans la zone de semi-transparence en fonction de la porosité est représentée pour deux températures sur les *Figure 20* et *Figure 21*. On observe, comme pour les céramiques de Desmarquest à forte porosité, que la bande d'absorption des OH modifie le pied du front de transmission des spectres de plus basse température (*Figure 20*). La disparition partielle des liaisons OH à plus haute température et de leur contribution à l'émissivité confirment la forte influence de ce type de liaisons même aux basses fréquences (*Figure 21*).

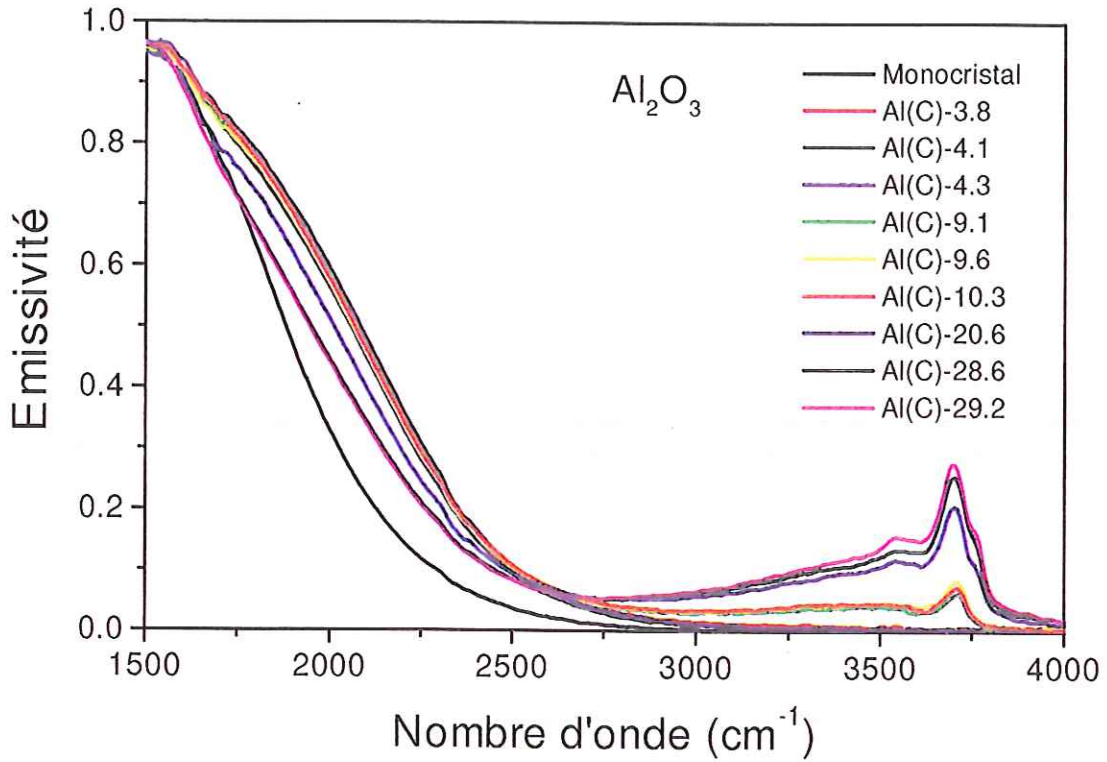


Figure 20 : Influence de la porosité sur le front de transmission de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1140$ K, origine CEA). L'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1140$ K) est reportée comme référence.

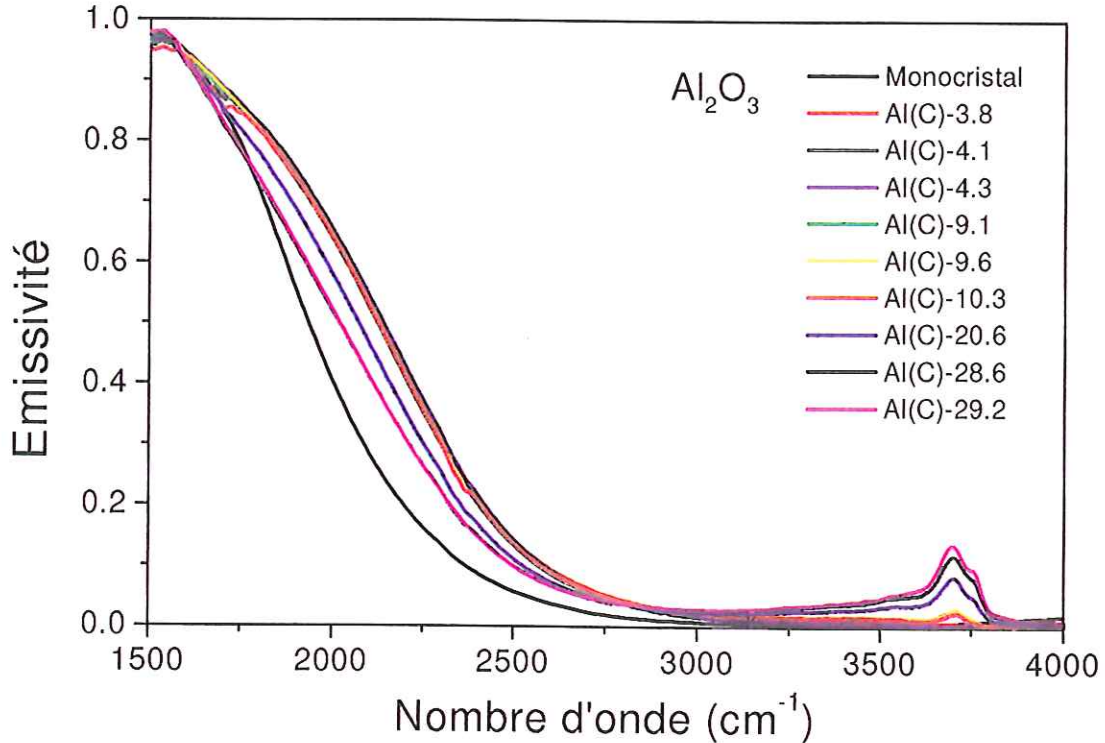


Figure 21 : Influence de la porosité sur le front de transmission de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1350$ K, origine CEA). L'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1350$ K) est reportée comme référence.

Pour obtenir une meilleure lisibilité, nous n'avons gardé sur les *Figure 22* et *Figure 23* qu'un seul spectre par tranche de porosité.

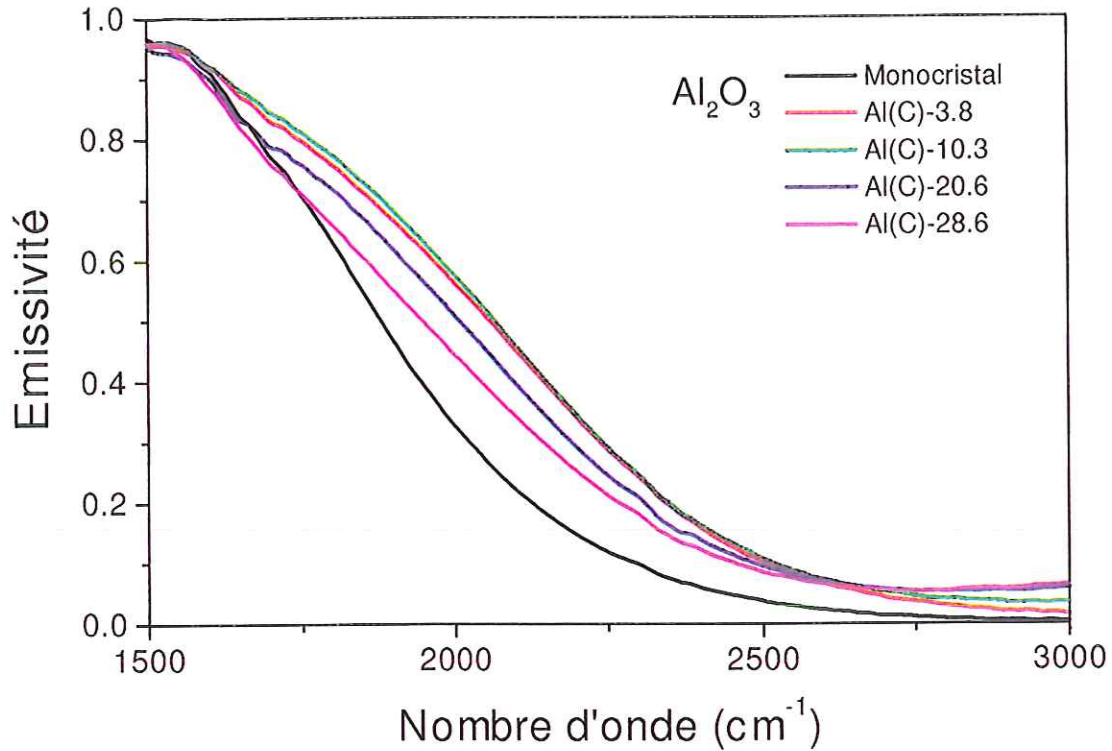


Figure 22 : Influence de la porosité sur le front de transmission de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1140$ K, origine CEA). L'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1140$ K) est reportée comme référence.

Pour les deux températures, l'émissivité (*Figure 22* et *Figure 23*) augmente légèrement lorsque la porosité augmente de 4 à 10 %, puis diminue pour des porosités supérieures. Ce type de comportement est cohérent avec les résultats présentés pour les céramiques fournies par Demarquest.

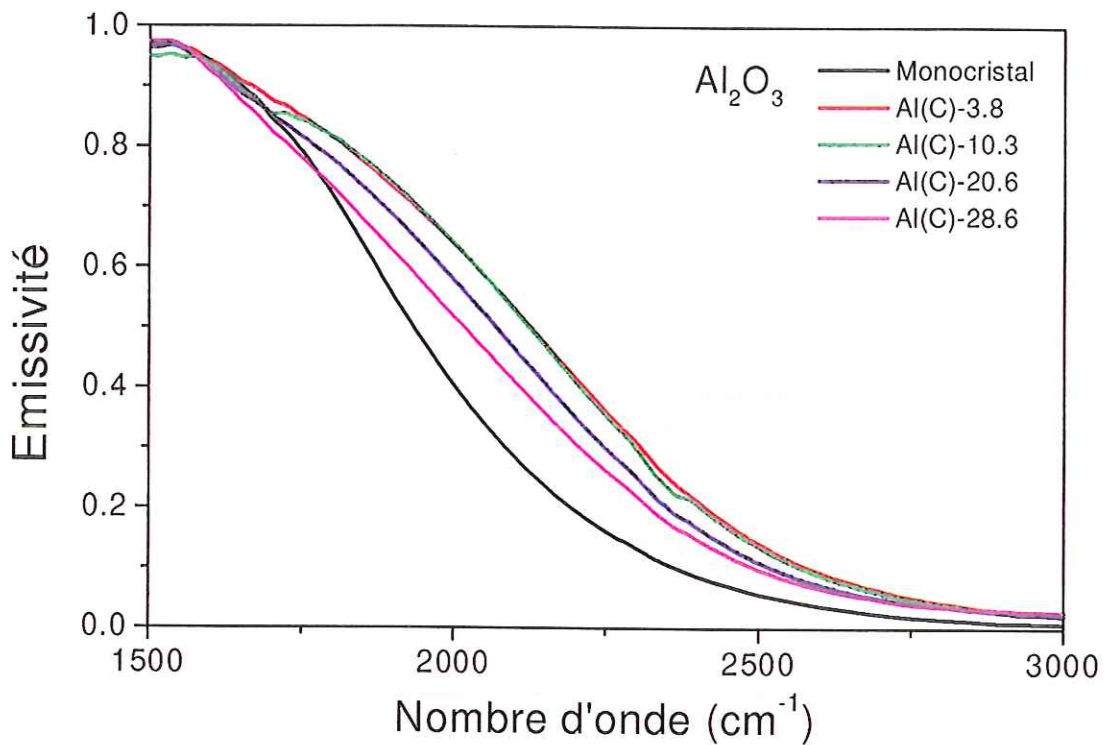


Figure 23 : Influence de la porosité sur le front de transmission de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1350$ K, origine CEA). L'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1350$ K) est reportée comme référence.

La Figure 24 regroupe les spectres les plus représentatifs des échantillons du CEA et ceux de Desmarquest. Mis à part la déformation induite par les liaisons OH, la série de spectres obtenue pour les deux familles d'échantillons présente une évolution cohérente en fonction de la porosité et confirme l'existence d'un changement de comportement pour des porosités supérieures à un certain seuil. **Pour les faibles porosités (inférieures à 10 %), il y a une augmentation de l'émissivité jusqu'à une valeur critique (comprise entre 4 et 10 %), puis une diminution progressive de l'émissivité pour des porosités plus importantes.**

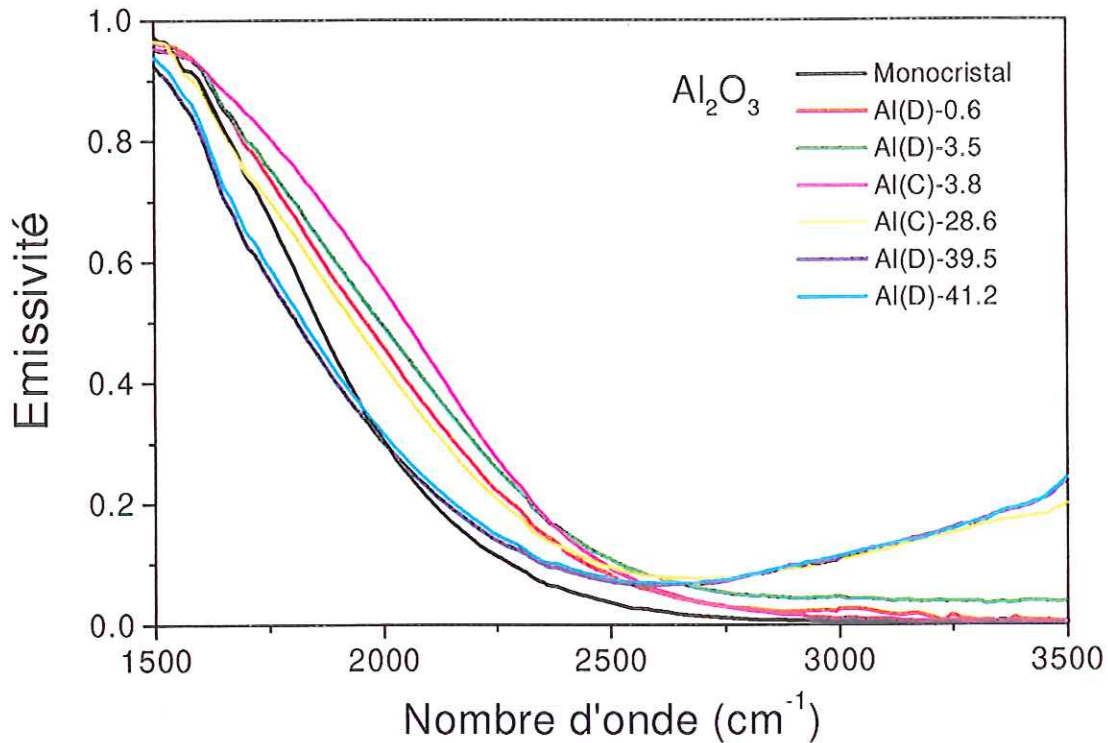


Figure 24 : Emissivités spectrales normales de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1080$ K) à différentes porosités. L'émissivité spectrale normale d'un monocristal d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1080$ K) est reportée comme référence.

La Figure 25 est une autre façon de présenter ces résultats. Cette figure met en évidence trois régimes suivant la fréquence. Pour les échantillons de même texture (Al(D)-0.6, Al(C)-3.8, Al(C)-20.6 et Al(C)-28.6), ce rapport ($\varepsilon_{\text{ceram}}/\varepsilon_{\text{mono}}$) est de 1 entre 1000 et 1600 cm^{-1} , c'est-à-dire jusqu'à ce que le matériau commence à devenir semi-transparent. Ceci implique que, dans cette zone spectrale pour laquelle les céramiques peuvent être considérées comme opaques, la texture et/ou la rugosité ont très peu d'influence sur l'émissivité de ces céramiques.

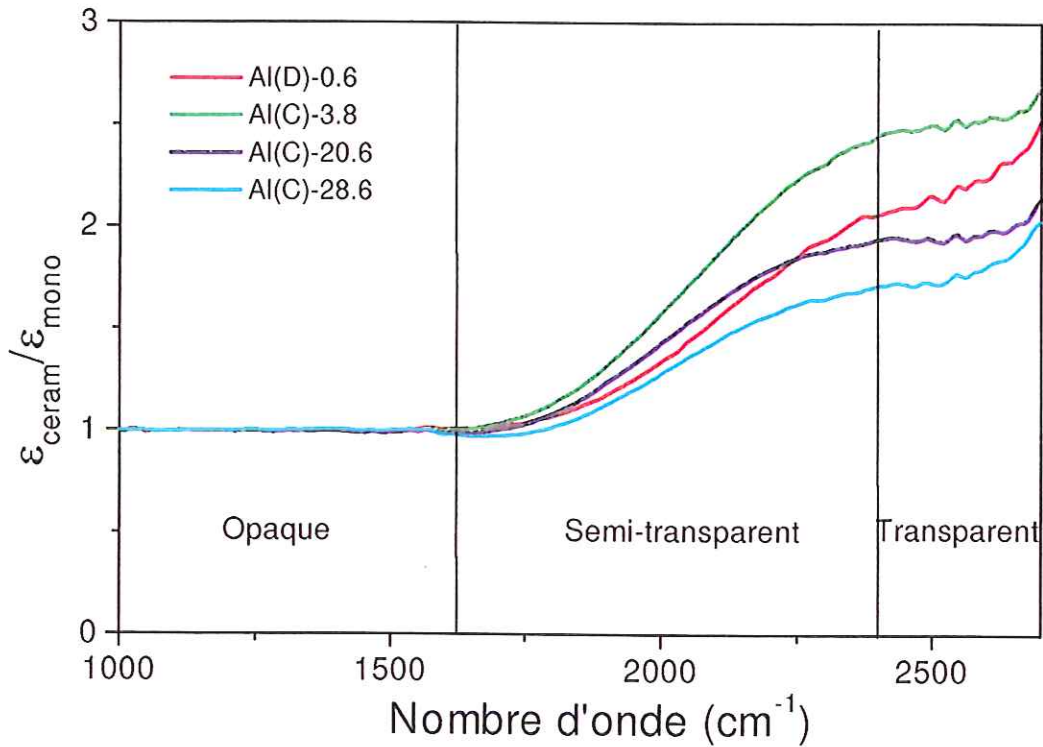


Figure 25 : Rapport entre les émissivités des céramiques (ϵ_{ceram}) et l'émissivité du monocristal (ϵ_{mono}) à 1350 K.

Pour des plus grands nombres d'onde, le rapport $\epsilon_{ceram}/\epsilon_{mono}$ augmente rapidement, pour atteindre un plateau vers 2300 cm^{-1} dont la valeur dépend de la porosité. C'est dans ce domaine spectral que l'on peut observer les principaux effets liés à la porosité et à la texture des céramiques. Au-delà de 2600 cm^{-1} , la remontée n'est pas une conséquence de la texture, mais est uniquement due à la présence de liaisons OH dans les céramiques.

La présence d'un plateau autour de 2400 cm^{-1} s'explique par le fait que l'on se situe dans une zone spectrale où l'indice de réfraction n'évolue pratiquement plus et où le coefficient d'absorption devient suffisamment faible pour que l'on puisse considérer qu'il s'agisse de la zone de transparence de la céramique. Dans cette région, les paramètres qui régissent la diffusion du rayonnement au sein des céramiques sont principalement l'indice de réfraction, la texture et la porosité. Ces derniers étant pratiquement constants dans cette gamme de fréquences, cela explique la présence du plateau.

Pour évaluer l'évolution de l'émissivité dans la zone de transparence, nous avons reporté sur la Figure 26 les valeurs du rapport $\epsilon_{ceram}/\epsilon_{mono}$ (à 2400 cm^{-1}) en fonction de la

porosité. Cette figure confirme l'existence d'un seuil de porosité au-delà duquel les céramiques changent de comportement.

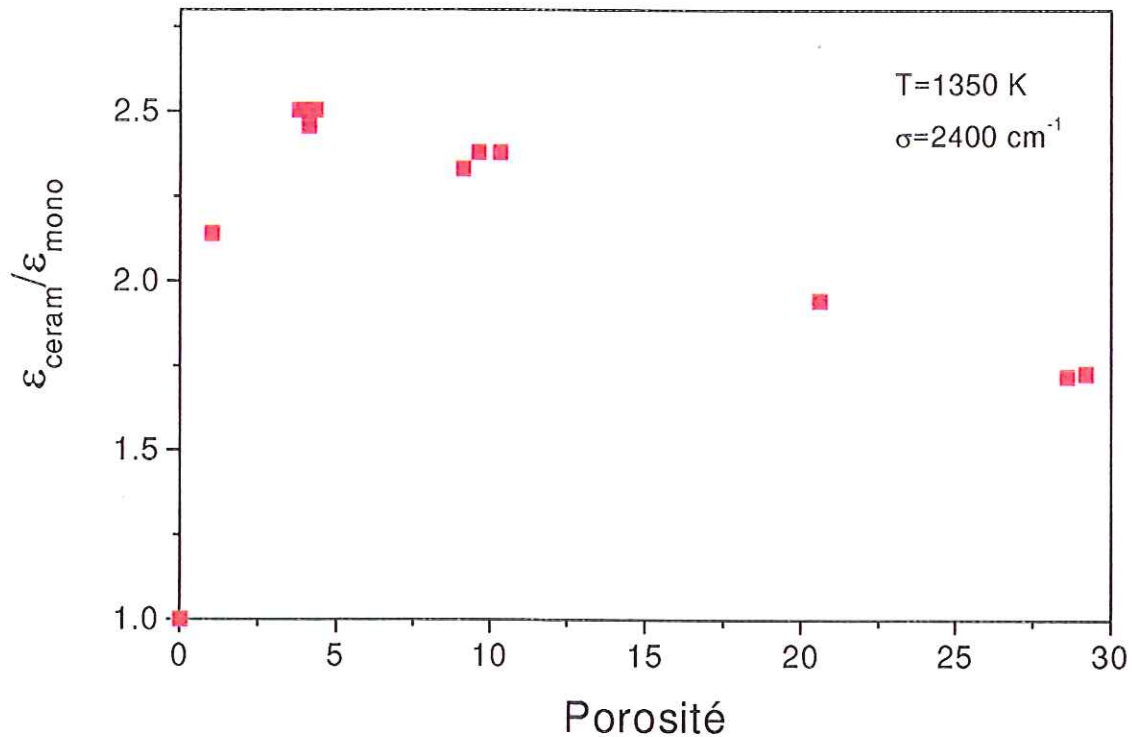


Figure 26 : Evolution du rapport $\epsilon_{\text{ceram}}/\epsilon_{\text{mono}}$ ($ep=1\text{ mm}$, $T=1350\text{ K}$, $\sigma=2400\text{ cm}^{-1}$) en fonction de la porosité.

Le changement de régime est également visible sur la *Figure 27* qui montre l'évolution de l'émissivité avec la porosité pour trois nombres d'onde (1800 , 2000 et 2300 cm^{-1}) de la zone de semi-transparence. Ces fréquences correspondent à des valeurs croissantes de l'indice de réfraction et décroissantes pour le coefficient d'absorption, et permettent ainsi de sonder des volumes d'échantillon et des régimes de diffusion différents. Ces figures montrent clairement que l'émissivité augmente rapidement dès que le matériau présente une texture, pour atteindre une valeur maximale autour de 5 % de porosité. Après ce seuil, l'émissivité diminue et peut même devenir inférieure à celle du monocristal.

On est donc en présence d'un changement de régime d'absorption et de diffusion entre les faibles porosités, pour lesquelles il y a une augmentation d'émissivité, et les porosités plus fortes pour lesquelles l'émissivité décroît régulièrement.

A ce stade il est intéressant de connaître les paramètres contrôlant ce changement de régime. La suite du travail y sera ainsi consacrée.

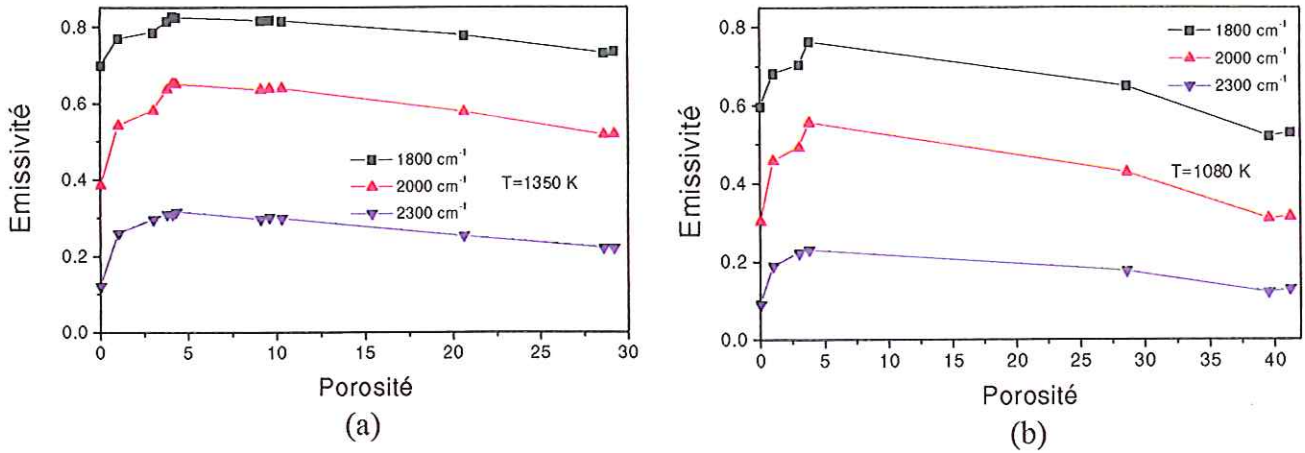


Figure 27 : Evolution de l'émissivité spectrale normale de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm) en fonction de la porosité : (a) $T=1350$ K, (b) $T=1080$ K.²

4.1.2.3 Contributions des impuretés et des liaisons OH

La large bande d'émissivité située entre 3000 et 4000 cm^{-1} est due aux groupes hydroxyles liés et à l'eau libre, comme le montrent les *Figure 16*, *Figure 17* et *Figure 19*. Plus le matériau est poreux, plus cette contribution est importante. Ceci s'explique par le fait que la surface spécifique augmente avec la porosité, offrant ainsi une surface plus grande pour l'adsorption d'eau. Les sous-structures de la bande d'émissivité correspondant aux différents environnements des groupes hydroxyles sont moins importantes sur la *Figure 17* ($T=1350$ K) que sur la *Figure 16* ($T=1140$ K) car l'augmentation de la température permet d'éliminer ces radicaux. Ces bandes n'existent pas pour les échantillons les plus denses car, d'une part, ils ont été frittés à plus haute température et, d'autre part, ils n'ont pas de porosité ouverte (*Figure 20*).

² Comme les températures d'élaboration des échantillons poreux à 40 % sont inférieures à 1300 K, les émissivités de ces échantillons n'ont pas été mesurées à 1350 K. En effet, si ces échantillons avaient été étudiés à cette température, ils auraient subi du retrait et leur texture en aurait été modifiée.

Une autre contribution à l'émissivité est due à la mobilité des impuretés dans les céramiques. Comme l'illustrent les *Figure 16* et *Figure 17*, les émissivités des échantillons ultra purs (99.99 %) Al(C)-3.8 à Al(C)-29.2 sont quasi nulles entre 3000 et 5000 cm^{-1} (hormis la contribution des OH pour certains) ; en revanche, les échantillons Al(D)-0.6 et Al(D)-3.5 présentent un niveau d'émissivité non nul (*Figure 17*) à cause de leur degré de pureté plus faible. La présence d'impuretés dans ces deux échantillons et leur mobilité à haute température contribuent à augmenter l'émissivité dans la zone de semi-transparence (Fonseca, 1999). Par ailleurs, l'émissivité de l'échantillon Al(D)-3.5, supérieure dans cette zone à celle de l'échantillon Al(D)-0.6, peut s'expliquer soit par un effet de la texture plus important (diffusion plus efficace du rayonnement), soit, plus simplement, par un niveau d'impuretés plus élevé dans la céramique Al(D)-3.5.

4.1.2.4 Influence de la texture

Au même titre que la porosité, la répartition spatiale des hétérogénéités est un autre paramètre influençant largement les propriétés radiatives des matériaux. Cet aspect peut être mis en évidence par l'étude de l'échantillon Al(D')-23.2. En effet, de par son procédé de fabrication, ce matériau présente une texture et une émissivité spectrale (*Figure 28*) très différentes de celles des autres céramiques étudiées (voir clichés MEB *Figures 1 à 15*).

Comme le montre la *Figure 28*, la comparaison de cette céramique avec la céramique Al(C)-20.6, de porosité voisine mais de texture différente, la principale modification se situe dans la zone de semi-transparence. Au contraire des céramiques étudiées précédemment, la céramique Al(D')-23.2 présente une émissivité bien inférieure à celle du monocristal entre 1300 et 1800 cm^{-1} . Cette différence confirme donc que la porosité seule n'est pas suffisante pour prédire le comportement radiatif d'un matériau. D'autres paramètres tels que la répartition spatiale et la taille des pores, doivent ainsi être considérés. Une comparaison qualitative des textures des deux céramiques possédant une porosité de 20 % environ montre que la taille moyenne des pores de la céramique Al(D')-23.2 est supérieure d'un ordre de grandeur à celle de la céramique Al(C)-20.6, ce qui peut être un des éléments pouvant expliquer les comportements radiatifs différents de ces deux échantillons.

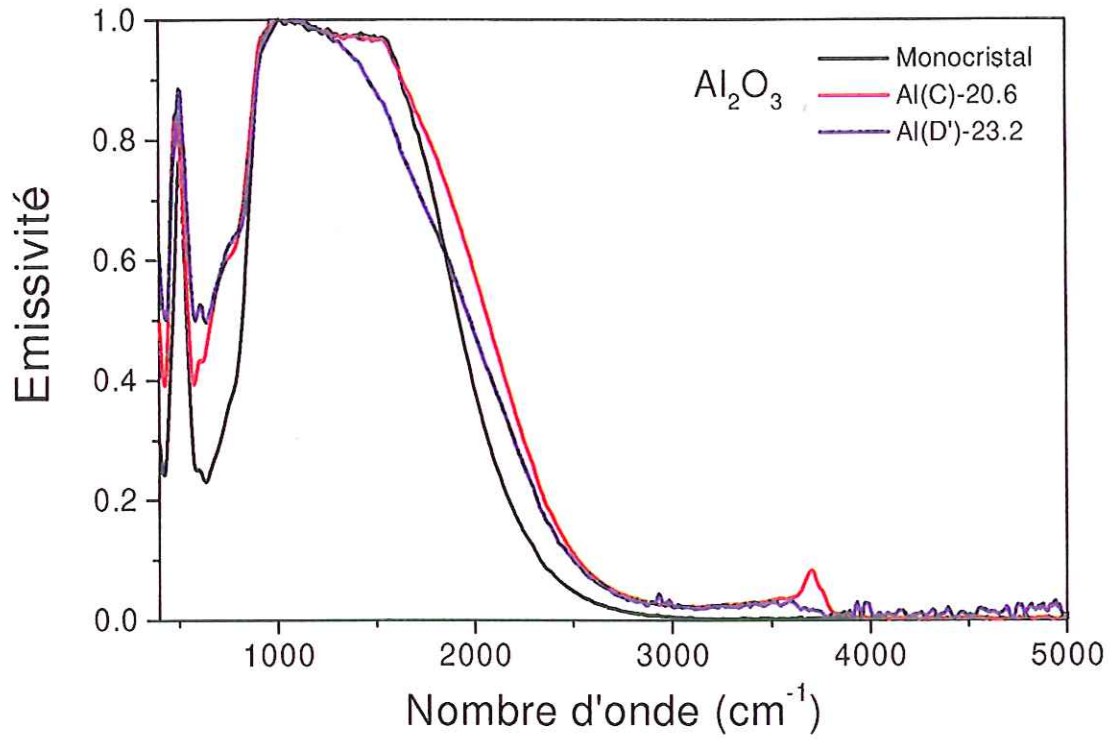


Figure 28 : Emissivités spectrales normales de céramiques d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1350$ K) de porosité proche mais de texture différente.

4.2 Caractéristiques des silices à bulles

Les silices à bulles présentées dans la suite peuvent être regroupées en trois catégories (OSC, NP, NPC) suivant leur mode d'élaboration et la matière première utilisée. Les échantillons de type OSC ont été fabriqués à partir du même type de silice et possèdent, à la porosité près, les mêmes répartitions de bulles, en taille et dans l'espace. Les échantillons NP et NPC ont été élaborés à partir de silices d'origines différentes, leur répartition de bulles est aussi très différente.

4.2.1 Procédés de fabrication

La silice NP est fondue électriquement à partir de sable de Fontainebleau et la silice NPC à partir de quartz d'une pureté supérieure. Les bulles sont dues aux inclusions contenues dans la matière première. Les silices OSC (OSC2 et OSC4) sont fondues à la flamme à partir de grains de quartz très purs auxquels est ajouté un dopant qui crée les bulles. La concentration de dopant permet de fixer la distribution de bulles. A partir de ces différents modes de fabrications, une série d'échantillons a pu être obtenue avec des porosités allant de 0.8 % à 13 %. Comme le montrent les *Figure 29* à *Figure 43*, ces matériaux comportent, dans leur volume, des inclusions de bulles d'air dont la taille, la répartition et le nombre dépendent entièrement du mode de fabrication (voir *Tableau 2*). On reprendra dans la suite une notation similaire à celle utilisée pour les céramiques : Composé (Type)-Porosité.

Pour visualiser la distribution de bulles, nous avons effectué une observation en microscopie MEB en mode électrons secondaires (*Figure 29* à *Figure 43*) de la surface de chaque échantillon. De plus, pour visualiser les différences d'états de surface, certains échantillons n'ont pas été polis. Sur la série de photos, seuls les échantillons Si(OSC)-5.6, Si(OSC)-5.8 et Si(OSC)-12.9 ont été polis. Leurs états de surface seront comparés avec ceux des autres échantillons non polis.

De plus, on notera sur les images les différences de répartition de bulles entre les silices de type OSC et les silices de type NP et NPC. Les premières ont une distribution en taille assez étroite et une répartition spatiale homogène. Ceci est à comparer, par exemple, avec l'échantillon Si(NP)-2.2 qui possède une distribution de taille de bulles assez large et

dont les bulles ont une répartition inhomogène dans le volume de l'échantillon (zones sans bulles contrastées avec des zones où les bulles s'agglutinent, *Figure 31 à Figure 33*).

| Type | Echantillon | Porosité totale (%) | Méthode de mesure | Diamètre moyen des bulles | Aspect |
|------|--------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| NPC | Si(NPC)-0.8 | 0.8 ± 0.3 | Pycnométrie He ³ | 40 à 80 μm | Transparent |
| NP | Si(NP)-2.2 | 2.2 ± 0.1 | Pycnométrie He ³ | qq μm à 60 μm | Laiteux, opaque |
| OSC4 | Si(OSC)-2.7 | 2.7 ± 0.6 | Pycnométrie He ³ | 20 à 60 μm | Transparent |
| OSC2 | Si(OSC)-5.6 | 5.6 ± 0.1 | Pycnométrie He ³ | 40 à 100 μm | Transparent |
| OSC4 | Si(OSC)-5.8 | 5.8 ± 0.1 | Pycnométrie He ³ | 40 à 100 μm | Transparent |
| OSC2 | Si(OSC)-8.9 | 8.9 ± 0.4 | Pycnométrie He ³ | 30 à 80 μm | Légèrement opaque |
| OSCH | Si(OSC)-12.9 | 12.9 ± 0.1 | Pycnométrie He ³ | 30 à 90 μm | Un peu plus opaque que Si(OSC)-8.9 |

Tableau 2 : Données texturales des différentes silices à bulles.

³ Voir Annexe A.

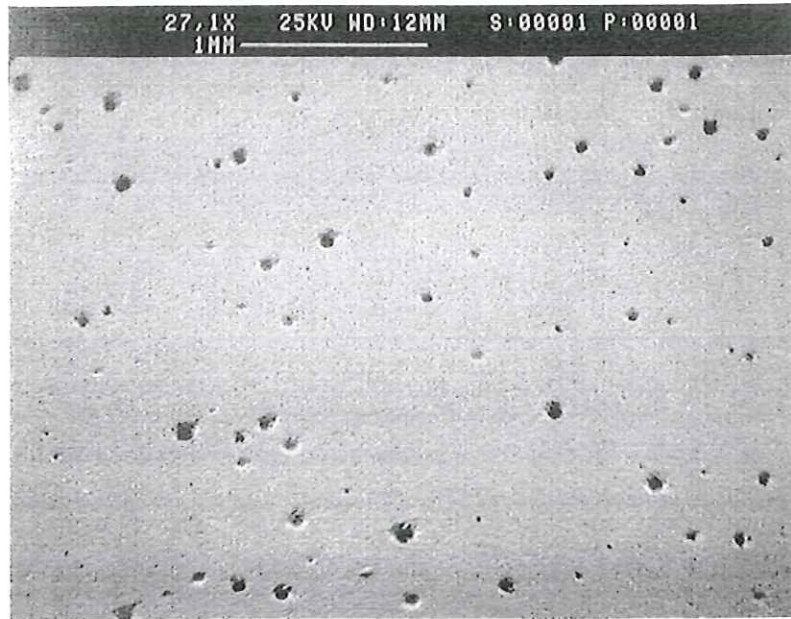


Figure 29 : Silice à bulles Si(NPC)-0.8 (TSL). Porosité : 0.8 %. Grossissement : 27.1X. (non poli).

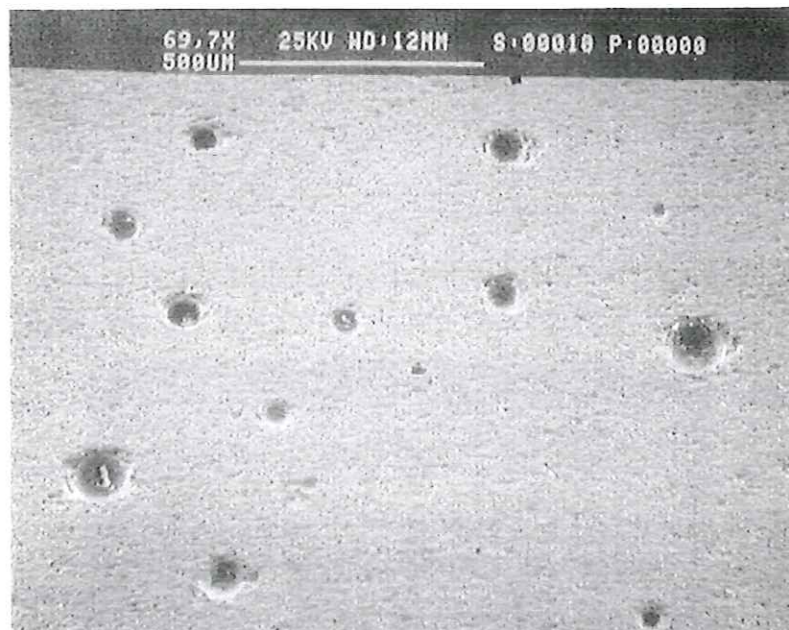


Figure 30 : Silice à bulles Si(NPC)-0.8 (TSL). Porosité : 0.8 %. Grossissement : 69.7X. (non poli).



Figure 31 : Silice à bulles Si(NP)-2.2 (TSL). Porosité : 2.2 %. Grossissement : 27.1X. (non poli).



Figure 32 : Silice à bulles Si(NP)-2.2 (TSL). Porosité : 2.2 %. Grossissement : 69.7X. (non poli).

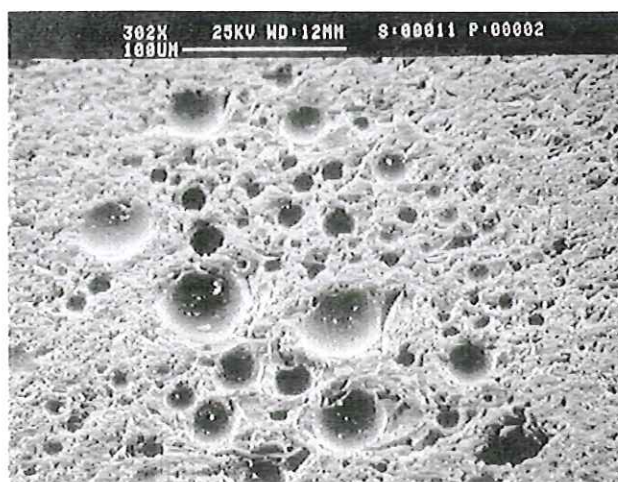


Figure 33: Silice à bulles Si(NP)-2.2 (TSL). Porosité : 0.8 %. Grossissement : 302 X. (non poli).

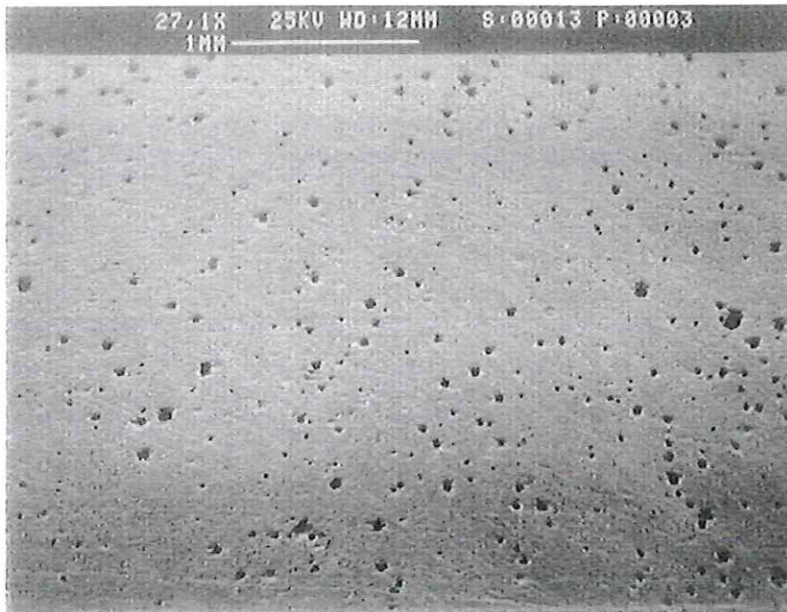


Figure 34 : Silice à bulles Si(OSC)-2.7 (TSL). Porosité : 2.7 %. Grossissement : 27.1X. (non poli).

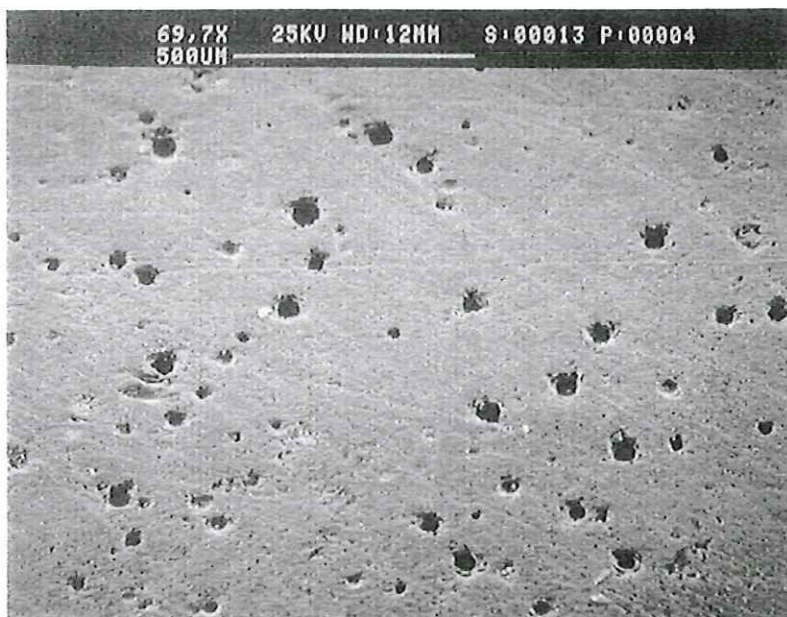


Figure 35 : Silice à bulles Si(OSC)-2.7 (TSL). Porosité : 2.7 %. Grossissement : 69.7X. (non poli).

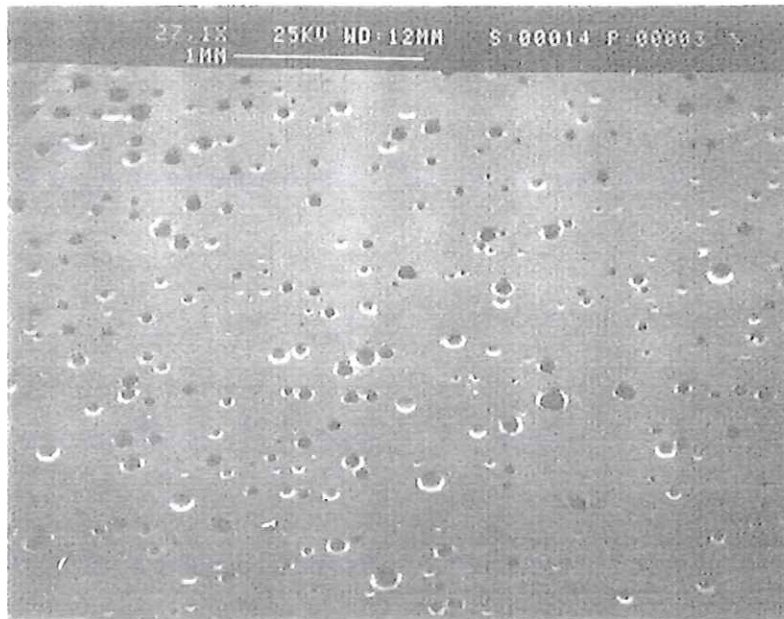


Figure 36 : Silice à bulles Si(OSC)-5.6 (TSL). Porosité : 5.6 %. Grossissement : 27.1X. (poli).

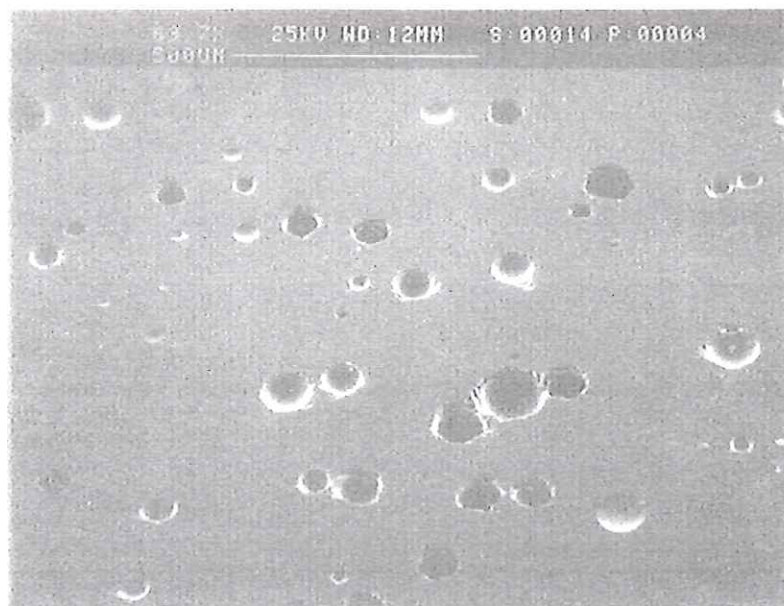


Figure 37 : Silice à bulles Si(OSC)-5.6 (TSL). Porosité : 5.6 %. Grossissement : 69.7X. (poli).

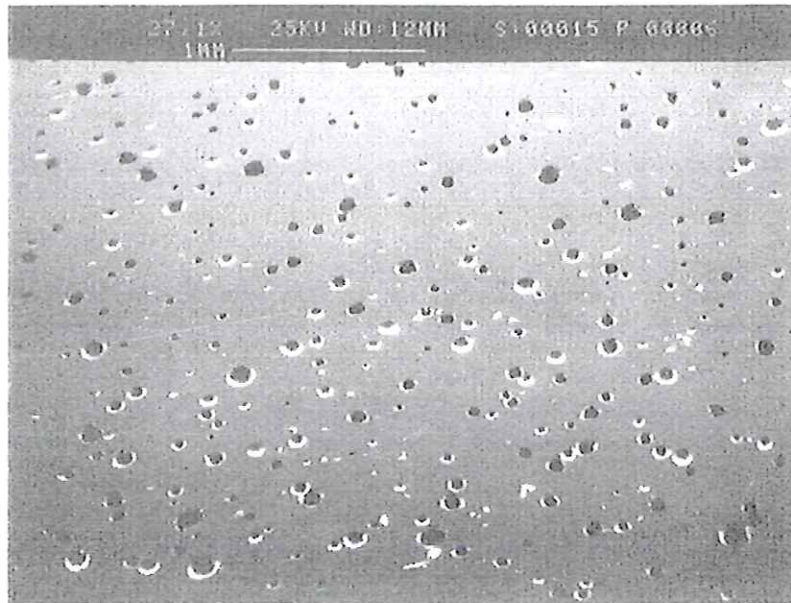


Figure 38 : Silice à bulles Si(OSC)-5.8 (TSL). Porosité : 5.8 %. Grossissement : 27.1X. (poli).

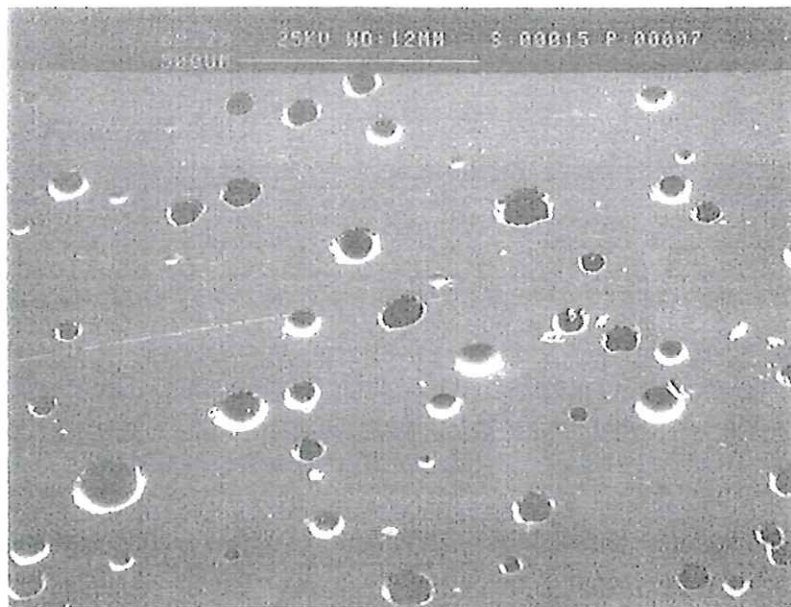


Figure 39 : Silice à bulles Si(OSC)-5.8 (TSL). Porosité : 5.8 %. Grossissement : 69.7X. (poli).

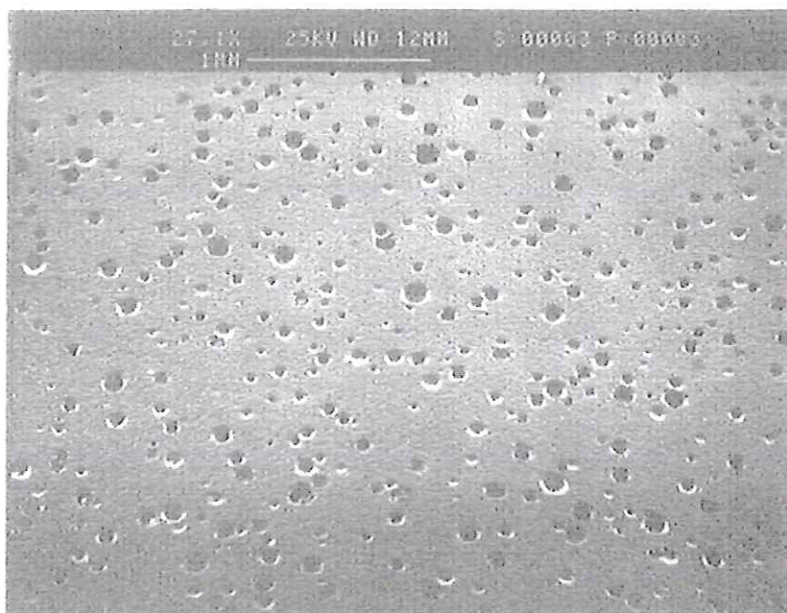


Figure 40 : Silice à bulles Si(OSC)-8.9 (TSL). Porosité : 8.9 %. Grossissement : 27.1X. (non poli).

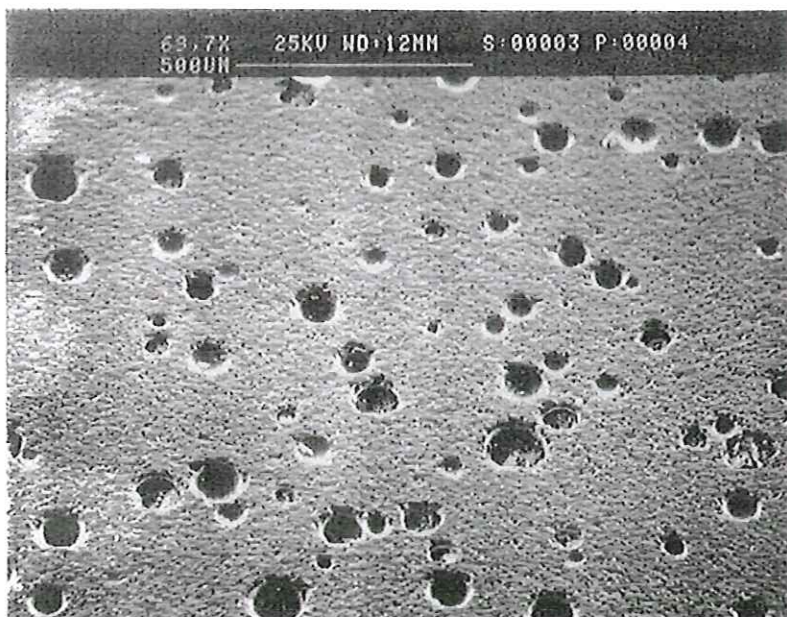


Figure 41 : Silice à bulles Si(OSC)-8.9 (TSL). Porosité : 8.9 %. Grossissement : 69.7X. (non poli).

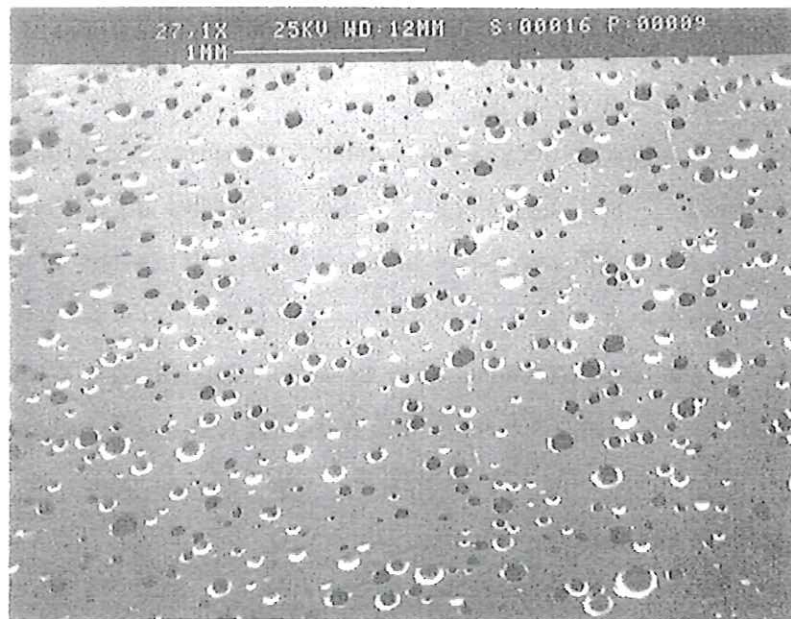


Figure 42 : Silice à bulles Si(OSC)-12.9 (TSL). Porosité : 12.9 %. Grossissement : 27.1X. (poli).

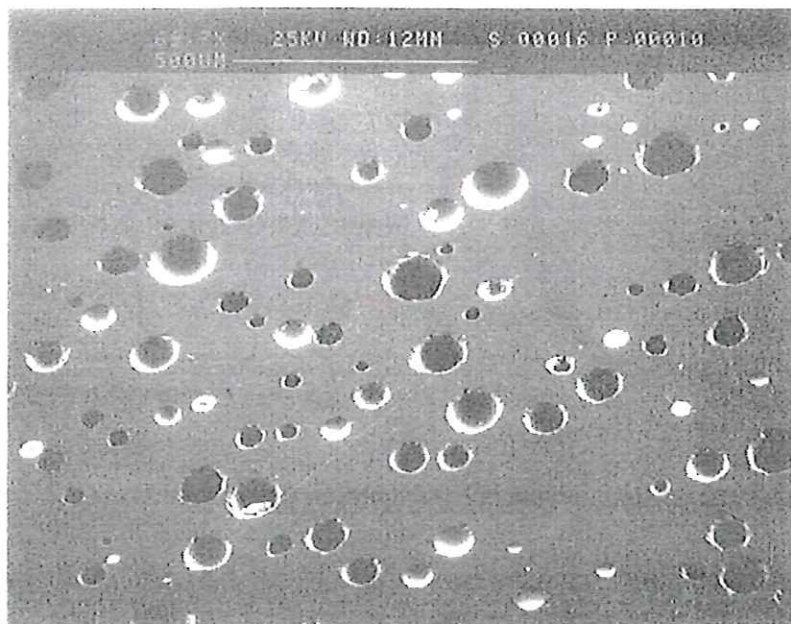


Figure 43 : Silice à bulles Si(OSC)-12.9 (TSL). Porosité : 12.9 %. Grossissement : 69.7X. (poli).

4.2.2 Résultats expérimentaux

Les spectres de réflectivité spectrale normale de tous les échantillons de silice sont reportés sur la *Figure 44*. Cette figure montre que les bandes de réflexion associées aux vibrations de réseau sont peu influencées par la porosité dans le cas des échantillons polis. En revanche, on note un effondrement des réflectivités des échantillons Si(NPC)-0.8 et Si(NP)-2.2 non polis. Ce résultat confirme que, dans la zone des phonons, c'est la rugosité qui influence principalement les propriétés radiatives et non la texture. D'autre part, malgré leurs différents modes de fabrication, les matrices des silices étudiées présentent des caractéristiques optiques voisines.

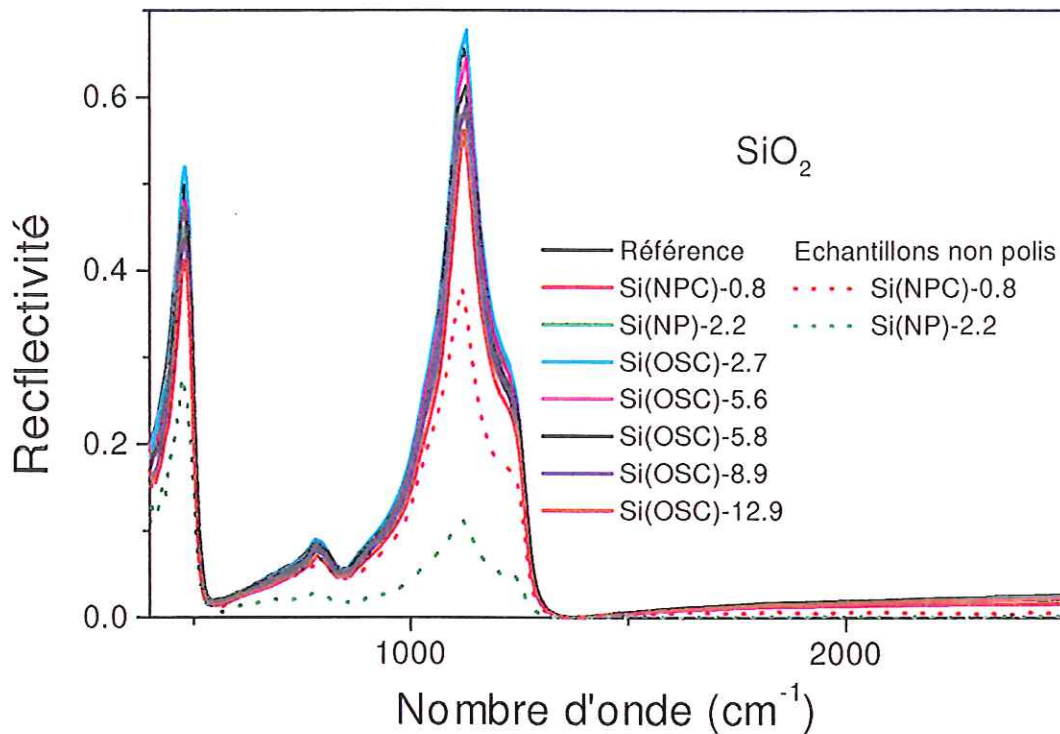


Figure 44 : Réflectivités spectrales normales de silices à bulles ($ep=1$ mm, $T=295$ K) à différentes porosités. La réflectivité spectrale normale d'une silice sans bulle ($ep=1$ mm, $T=295$ K) est reportée comme référence.

Les émissivités des silices à bulles optiquement polies à 1300 K sont reportées sur la *Figure 45*. L'analyse de cette figure montre que, comme pour les céramiques d'alumine, la porosité déplace le front de transmission en fréquence. Par contre, la zone des phonons ne présente pas de différences notables d'un composé à l'autre. Ce résultat montre encore une fois la faible influence de la texture dans cette zone spectrale.

A l'instar des céramiques d'alumine, les silices à bulles contiennent une quantité importante de groupements hydroxyles ($3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et ceci même aux faibles porosités. La bande centrée vers 4480 cm^{-1} est due à la combinaison entre le mode d'étirement du tétraèdre SiO_4 de la silice situé à 1080 cm^{-1} et le mode OH à 3400 cm^{-1} . Au contraire des céramiques d'alumine, les émissivités des silices à bulles sont toujours supérieures à l'émissivité du matériau homogène (matériau de référence).

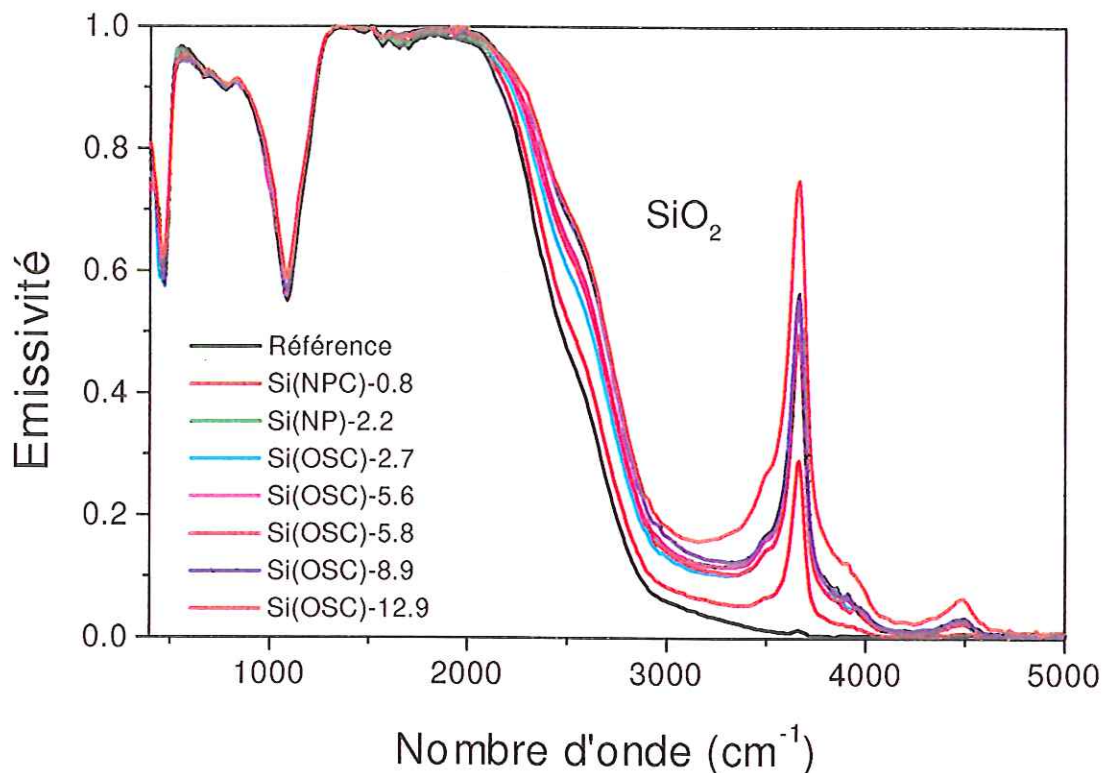


Figure 45 : Emissivités spectrales normales de silices à bulles ($ep=1 \text{ mm}$, $T=1300 \text{ K}$) pour différentes porosités. L'émissivité spectrale normale d'une silice sans bulle ($ep=1 \text{ mm}$, $T=1300 \text{ K}$) est reportée comme référence.

Dans la suite, nous allons mettre en évidence l'effet de la rugosité dans la zone des phonons en comparant les spectres d'émissivité d'échantillons polis et non polis. Puis, nous montrerons l'influence de la texture, de la porosité et de la rugosité dans la zone de semi-transparence. La série des silices OSC, permettra de visualiser l'effet de la porosité à texture constante. Les autres silices à bulles montreront l'influence de la texture.

4.2.2.1 Domaine des vibrations de réseau (zone opaque)

La comparaison des spectres d'émissivité de silices à bulles polies et non polies (Si(NPC)-0.8 et Si(NP)-2.2, *Figure 46*) confirme le comportement observé en réflectivité (*Figure 44*). Bien que les différences de porosité, donc de quantité de bulles à la surface, soient non négligeables, les spectres d'émissivité des échantillons polis sont pratiquement identiques entre 400 et 1400 cm^{-1} (*Figure 46*). Par contre, les spectres des échantillons non polis sont fortement modifiés par la rugosité de surface. Ces résultats sont en accord avec les observations de Lyon (1968).

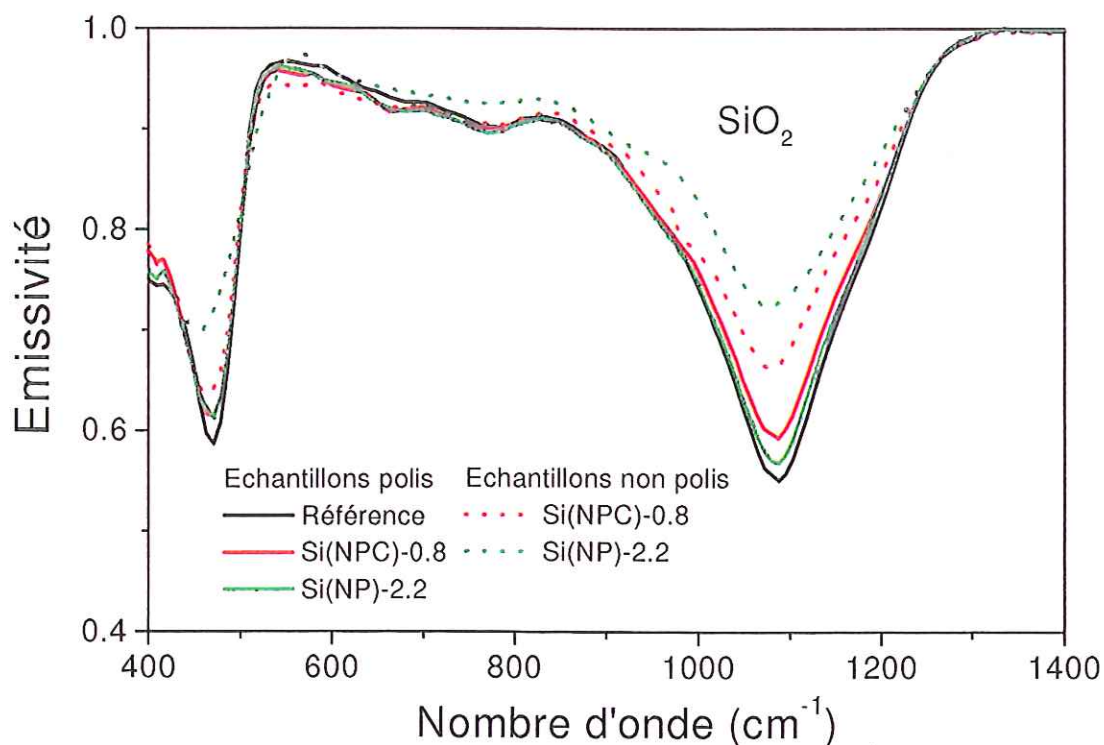


Figure 46 : Emissivités spectrales normales de silices à bulles ($ep=1\text{ mm}$, $T=1300\text{ K}$) à différentes porosités. L'émissivité spectrale normale d'une silice sans bulle ($ep=1\text{ mm}$, $T=1300\text{ K}$) est reportée comme référence. On notera l'influence de la rugosité sur les échantillons non polis.

Il est intéressant de comparer ce comportement avec celui des céramiques d'alumine. D'un point de vue morphologique, la céramique est un matériau particulaire, dont la surface est constituée d'une agrégation de grains, alors que la silice à bulles est un matériau massique, sans grains, comportant uniquement des trous sphériques à sa surface. Dans cette zone spectrale, l'émissivité de la céramique est fortement dépendante de la taille et de la forme des

grains alors que les spectres de la silice ne dépendent pratiquement que de l'état de polissage. Par ailleurs, contrairement à l'alumine, on n'observe pas de modification de la forme du pic de la silice due à la rugosité.

4.2.2.2 Zone de semi-transparence

La comparaison entre la silice de référence (sans bulle) et les OSC Si(OSC)-2.7 à Si(OSC)-12.9 (porosités allant de 2.2 à 12.9 %) montre un accroissement monotone de l'émissivité avec l'augmentation de la porosité (*Figure 47*). Ce comportement est similaire à celui rencontré avec les céramiques d'alumine de porosités inférieures à 5 %. Par contre, on n'observe pas de décroissance, ni de seuil critique, pour les silices dans la gamme de porosité étudiée. Il y a donc une différence de comportement, vis-à-vis du rayonnement thermique, pour ces matériaux de textures radicalement différentes.

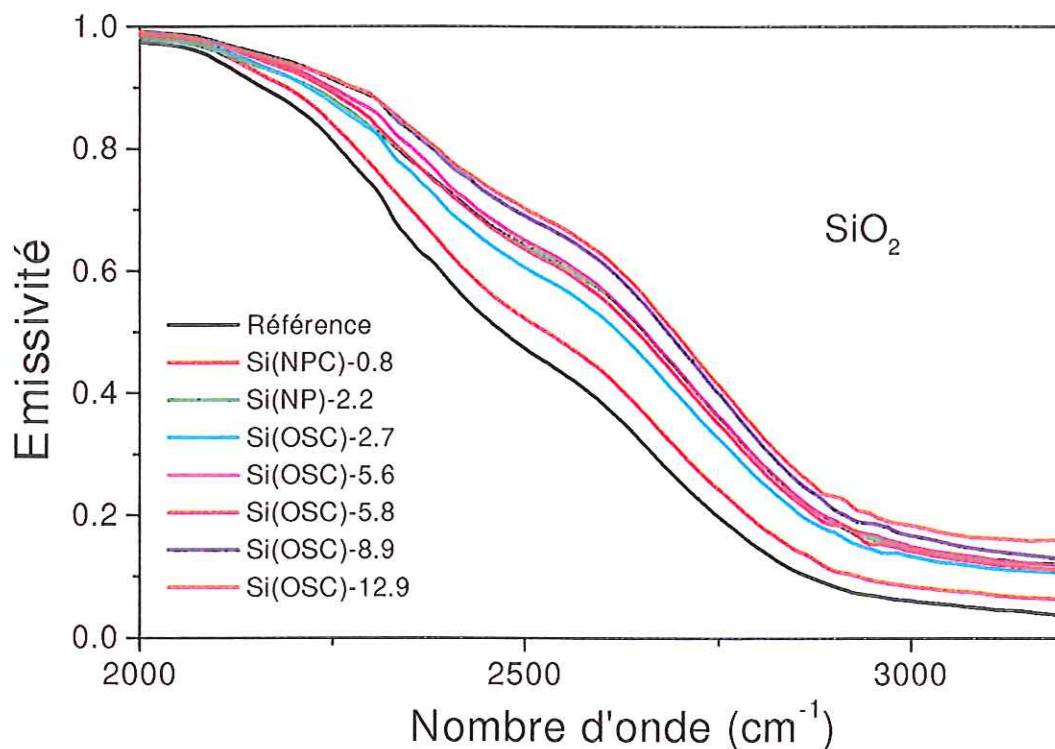


Figure 47 : Emissivités spectrales normales de silices à bulles ($ep=1$ mm, $T=1300$ K) à différentes porosités. L'émissivité spectrale normale d'une silice sans bulle ($ep=1$ mm, $T=1300$ K) est reportée comme référence.

Bien que les échantillons Si(NPC)-0.8 et Si(NP)-2.2 aient des textures différentes, nous les avons rajoutés à titre de comparaison. On remarque que l'émissivité de l'échantillon

Si(NP)-2.2, matériau poreux à 2.2 %, est aussi grande que celle des échantillons Si(OSC)-5.6 et Si(OSC)-5.8 qui ont une porosité 2.5 fois supérieure. Ceci est dû à la répartition spatiale des bulles de l'échantillon Si(NP)-2.2 très différente de celle des silices de type OSC.

Ainsi, tout comme les céramiques d'alumine, la modification de la répartition spatiale et de la taille des bulles entraîne un changement drastique des propriétés radiatives dans la zone de semi-transparence. L'étude de l'influence de la porosité nécessite donc de conserver une structure spatiale identique.

Afin d'observer directement l'effet des bulles, nous reportons sur la *Figure 48* les émissivités des silices à bulles rapportées à celle de la silice de référence. Pour tous les échantillons, ce rapport est constant et égal à l'unité entre 1000 et 2200 cm^{-1} , c'est-à-dire dans le domaine opaque du matériau. Cela signifie que dans cette zone spectrale, pour laquelle le coefficient d'absorption est suffisamment élevé, la texture influence peu l'émissivité de ces matériaux. Ce résultat est similaire à celui trouvé précédemment pour les céramiques d'alumine élaborées par le CEA, mis à part la céramique Al(D')-23.2 fabriquée par Desmarquest.

Au-delà de 2200 cm^{-1} , le rapport $\epsilon_{\text{bulles}}/\epsilon_{\text{réf}}$ augmente plus ou moins rapidement avec la porosité. C'est dans cette zone qu'intervient la principale modification due à la présence des bulles. Comme le montre la *Figure 48*, la valeur de l'émissivité est fixée non seulement par la porosité mais aussi par la structure spatiale et la taille des pores. Un point important dans ce graphique est le fait que les échantillons Si(OSC)-5.6 et Si(NP)-2.2 possèdent des rapports pratiquement identiques. Cela signifie que des matériaux de porosité et de texture très différentes peuvent présenter des émissivités identiques. Ce résultat n'est pas général et indique que le processus d'absorption et de diffusion est particulier dans ce type d'échantillon.

Dans cette zone spectrale, la diffusion est pratiquement indépendante de la fréquence, car l'indice de réfraction varie peu et le paramètre de Mie (Annexe B) est largement supérieur à 1, ce qui montre que la diffusion du rayonnement s'effectue suivant les lois de l'optique géométrique. Le seul effet de la texture est donc une modification de la longueur du trajet optique du rayonnement ; et celui-ci ne dépend pas de la fréquence. Or une même augmentation de trajet peut être réalisée par des couples de porosités et de distributions

spatiales différentes. On pourra donc obtenir des émissivités identiques dans des conditions bien précises. Ceci montre, à nouveau, que si la porosité est un paramètre nécessaire, il n'est certainement pas suffisant.

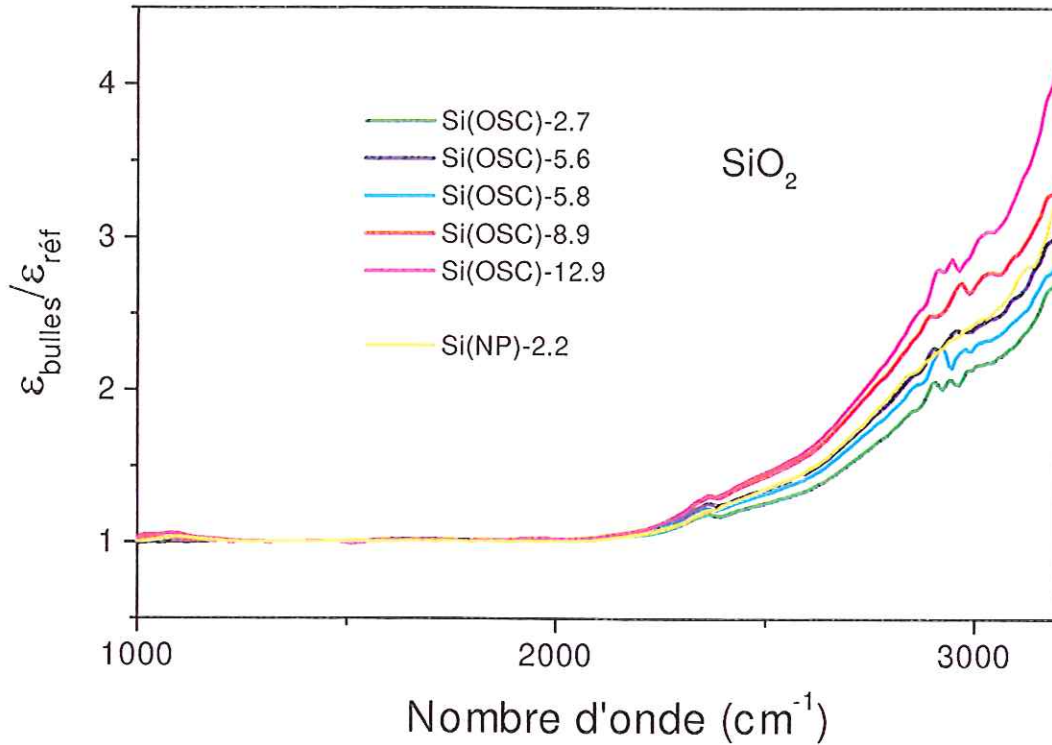


Figure 48 : Rapport des émissivités des silices à bulles (ϵ_{bulles}) sur l'émissivité de la référence ($\epsilon_{réf}$) à 1300 K en fonction du nombre d'onde.

Comme pour les céramiques d'alumine, un plateau devrait être obtenu aux plus hautes fréquences. Mais celui-ci est masqué par la présence d'une quantité importante de liaisons OH dans ces silices.

L'évolution de l'émissivité en fonction de la porosité est visualisée pour trois nombres d'onde sur la Figure 49. Cette figure montre l'augmentation monotone de l'émissivité pour des porosités allant jusqu'à 13 %. Ces matériaux, dont la texture est très différente de celle des céramiques d'alumine, présentent certainement une diffusion du rayonnement en leur sein différente de celle des céramiques, ce qui implique cette différence de comportement entre les deux familles de matériaux.

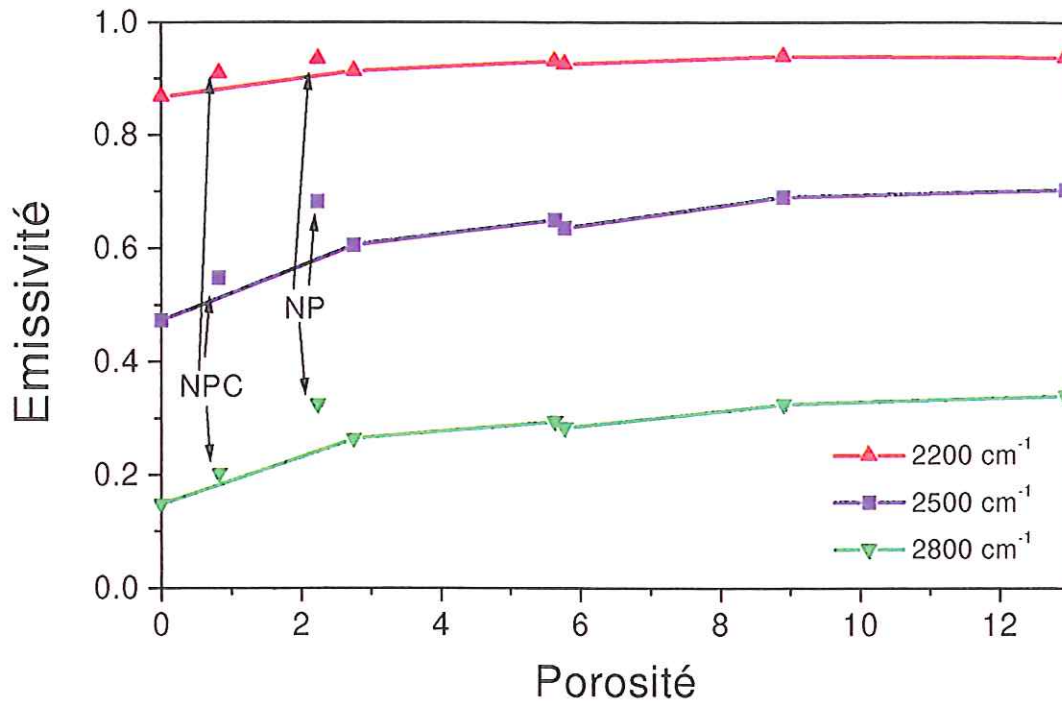


Figure 49 : Evolution de l'émissivité spectrale normale de silices à bulles ($ep=1$ mm, $T=1300$ K) en fonction de la porosité.

4.2.2.3 Effet de la rugosité dans la zone de semi-transparence

De la même façon que nous avons comparé les échantillons polis et non polis dans la zone des phonons, nous comparons sur la *Figure 50* l'effet de la rugosité sur les émissivités spectrales dans la zone de semi-transparence des échantillons Si(NPC)-0.8 et Si(NP)-2.2. L'effet de la rugosité de surface dans cette zone est faible, mais loin d'être négligeable. La *Figure 51* montre les rapports entre les émissivités des échantillons polis sur les émissivités des échantillons rugueux. L'effet est donc important, à la fois dans la zone des phonons, et dans la zone de semi-transparence. Entre 1300 et 2000 cm^{-1} , zone pour laquelle l'émissivité est forte, il n'y a pas d'effet de rugosité notable, complétant ainsi ce qui a été montré sur la *Figure 48* où il n'y a pas d'effet de texture. Pour des nombres d'onde supérieurs, ce rapport diminue progressivement pour atteindre près de 10 % à 2800 cm^{-1} . Cette variation est très probablement induite par la modification de la diffusion de volume due à la rugosité de l'interface.

Les différences entre les rapports d'émissivité (poli/rugueux) sur la *Figure 51* sont très certainement dues à des rugosités différentes entre les deux échantillons, l'échantillon Si(NP)-2.2 étant le plus rugueux.

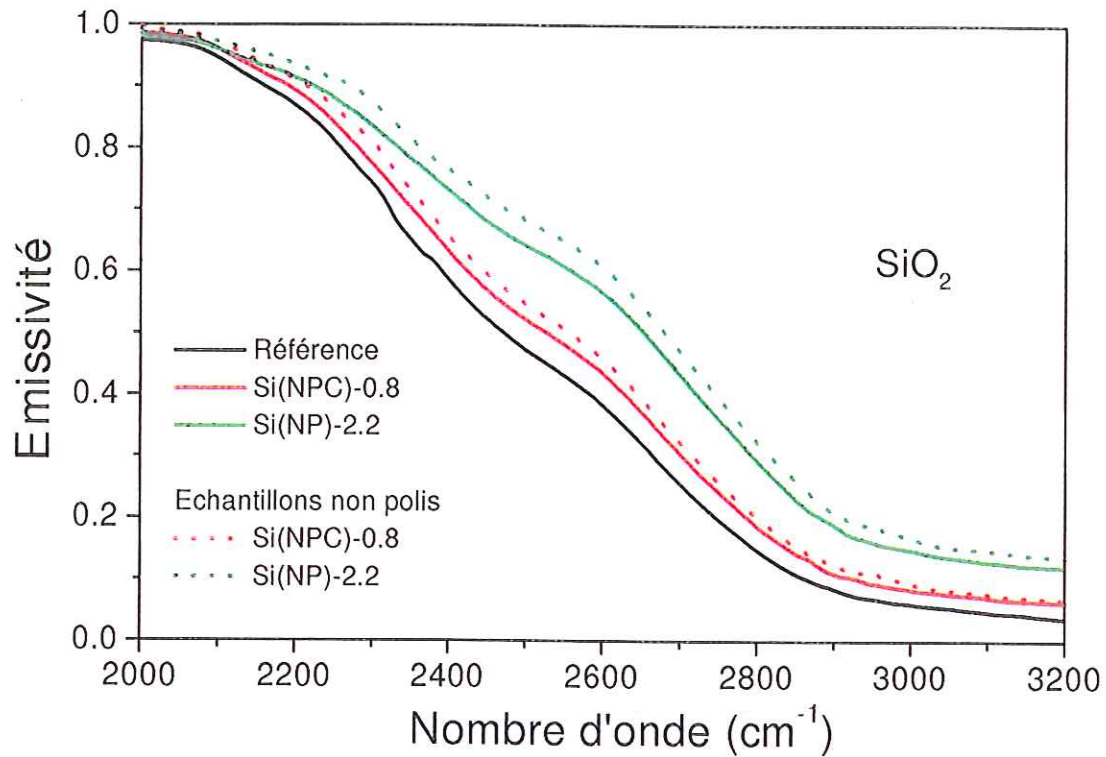


Figure 50 : Emissivité spectrale normale de silices à bulles ($ep=1$ mm, $T=1300$ K). L'émissivité spectrale normale d'une silice sans bulle ($ep=1$ mm, $T=1300$ K) est reportée comme référence. Contribution dans la zone de semi-transparence de la rugosité de surface.

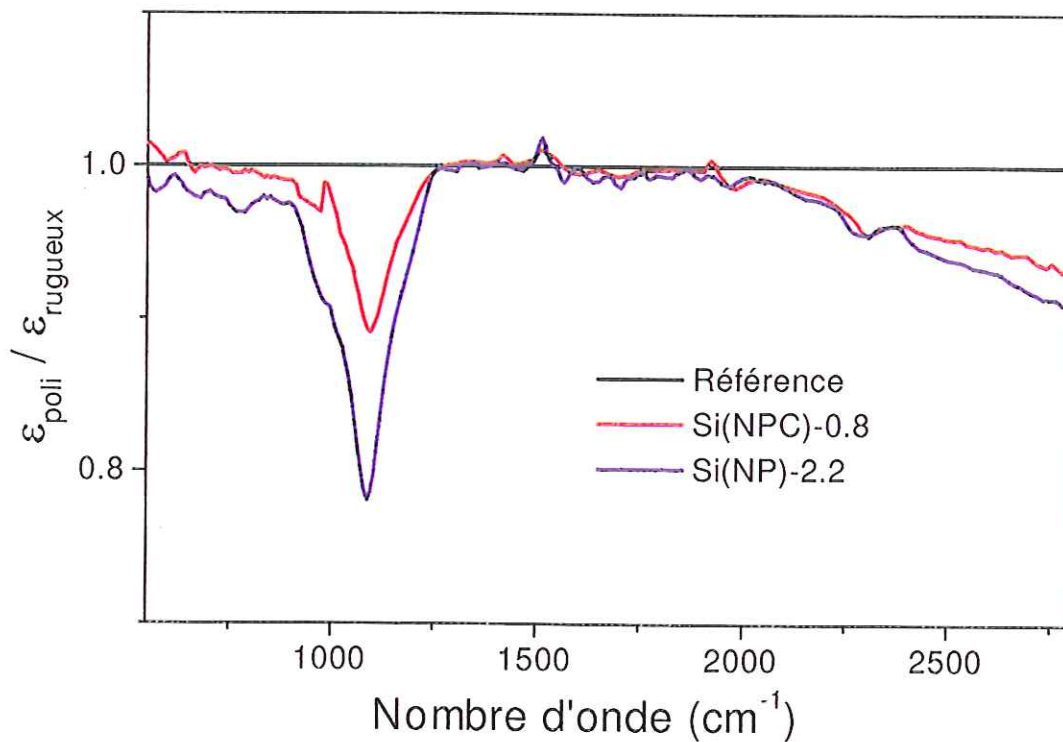


Figure 51 : Rapport entre les émissivités des échantillons polis et les émissivités des échantillons rugueux à 1300 K.

L'émissivité spectrale normale dépend de la rugosité de surface dans la zone des vibrations de réseau. La rugosité peut être induite soit, par la structure en grain du milieu (alumine), soit par la coupe d'un échantillon massif (silice). Cette dépendance peut voir son effet s'étendre jusque dans la zone de semi-transparence.

La texture agit sur l'émissivité dès que le coefficient d'absorption est suffisamment grand. C'est le cas lors de la présence de combinaisons multiphonons ou dans la zone de transparence lorsque la présence d'impuretés est à l'origine de mécanismes d'absorption de type transitions électroniques ou relaxationnels. La texture et la porosité induisent la diffusion du rayonnement au sein des matériaux, ce qui peut se traduire par un renforcement ou une diminution de l'émissivité spectrale. Nous avons montré que ces comportements ne sont pas uniques :

- *Les émissivités des silices à bulles sont toujours supérieures à celle de la silice sans bulle et, à texture fixe, l'augmentation de la porosité entraîne une augmentation monotone de l'émissivité.*
- *Les céramiques d'alumine ayant la même texture présentent un comportement apparemment différent puisqu'un changement de régime est observé entre les fortes et les faibles porosités. En effet, pour ces céramiques, l'émissivité augmente rapidement avec l'augmentation de porosité, jusqu'à un certain seuil (5 % de porosité pour la série étudiée), puis diminue lorsque celui-ci est dépassé.*

Dans ces céramiques, il y a donc une compétition entre la diffusion induite par la porosité et l'absorption. Suivant la valeur de la porosité et la fréquence, l'émissivité spectrale peut ainsi être supérieure ou inférieure à celle du monocristal d'alumine pris dans les mêmes conditions (mêmes épaisseur et température). La présence de pores induit la diffusion du rayonnement, ce qui augmente l'épaisseur optique apparente du milieu, et donc l'émissivité. Lorsque la porosité, augmente il y a un renforcement de la diffusion et donc un accroissement de l'émissivité. Cependant, lorsque la porosité augmente, il y a de moins en moins de matière pour absorber le rayonnement et donc pour émettre. L'augmentation de la porosité entraîne une compétition entre l'absorption et la diffusion, ce qui implique une diminution progressive de l'émissivité. Le seuil est alors atteint. Comme on l'a observé pour les silices et les céramiques d'alumine, ce seuil dépend fortement de la texture du matériau.

Aucun seuil n'a été observé sur les silices à bulles, la gamme de porosité étant, probablement trop limitée (< 13 %).

Enfin, en considérant deux céramiques d'alumine (Al(D')-23.2 et Al(C)-20.6) de pureté et de porosité équivalentes, mais de textures radicalement différentes, nous avons montré que l'émissivité est aussi dépendante de l'arrangement spatial et de la taille des pores. En effet, l'émissivité de la céramique Al(C)-20.6 est toujours supérieure ou égale à celle du monocristal (Figure 28) entre 1000 et 4000 cm^{-1} . Le comportement de l'autre céramique est très différent puisque l'émissivité de la céramique Al(D')-23.2 est égale à celle du monocristal entre 1000 et 1250 cm^{-1} , inférieure entre 1250 et 1850 cm^{-1} et enfin supérieure après cette dernière fréquence. A porosité égale, l'arrangement spatial et la taille des pores modifient donc complètement les comportements thermo-radiatifs des matériaux et la porosité n'est plus un paramètre suffisant pour décrire ces comportements.

Nous avons vu que la grande dispersion des résultats d'émissivité spectrale dans la littérature provenait pour l'essentiel de matériaux présentant une grande disparité de texture. Les résultats expérimentaux que nous venons de présenter apportent des éléments au problème. Nous souhaitons, pour mieux comprendre l'influence de la texture sur l'émissivité des matériaux poreux semi-transparents, les compléter par une simulation des effets. Notre objectif dans ce calcul est *a priori*, à partir d'un programme comportant des hypothèses simples, de tenter de déduire des comportements assez généraux afin de prédire les évolutions possibles de l'émissivité.

Notre démarche consiste en une reconstruction 3D (Chapitre 3) d'un échantillon poreux, puis une simulation des transmissivité et réflectivité diffuses de volume de ce milieu. Ceci permet, grâce à la loi de Kirchhoff, de calculer l'émissivité spectrale normale. Cette méthode de simulation par tracé de rayons repose sur certaines hypothèses dont nous discuterons la validité par la suite. La première est que nous considérons la matrice solide comme parfaitement continue (pas de grains, pas de joints de grains, etc.) la diffusion n'intervenant qu'aux interfaces pores/matrice. Ensuite, le rayonnement obéit aux lois de l'optique géométrique à chaque interface rencontrée. De plus, l'absorption n'a lieu que lors de la propagation du rayonnement dans la matrice. Finalement, cette simulation considère que les matériaux simulés sont parfaitement polis, la réflexion de surface est donc spéculaire. Les émissivités calculées tiennent compte de cette contribution et des contributions diffuses de volume.

4.3 Résultats de simulation

Tous les résultats présentés par la suite ont été simulés à partir de la reconstruction numérique correspondant à l'échantillon d'alumine Al(C)-3.8. La porosité réelle de l'échantillon choisi pour la reconstruction est de 3.8 % et la porosité de la céramique reconstruite est de 4.7 % (voir Chapitre 3). Cette différence peut être notamment due à un seuillage imparfait de l'image. L'indice de réfraction des pores est pris égal à 1 et le coefficient d'absorption des pores est nul. Les indices optiques n et k de la matrice sont ceux d'un monocristal d'alumine pur à 1300 K. L'alumine étant un matériau biréfringent, l'anisotropie du matériau devrait être prise en compte dans le choix des indices optiques. Cette

anisotropie est très faible dans la zone spectrale d'étude ($1000\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$) et donc l'erreur commise en prenant des indices moyens est négligeable (Handbook, 1998).

4.3.1 Influence de l'indice de réfraction n

Dans notre jeu de paramètres d'entrée, pour déduire des comportements ne dépendant que de l'indice de réfraction, nous avons fixé l'épaisseur et le coefficient d'absorption K . L'épaisseur choisie est égale à $150\text{ }\mu\text{m}$ pour des raisons à la fois de fond (transmissivité non nulle) et pratiques (gain en temps de calcul pour une convergence plus rapidement atteinte). Le coefficient d'absorption est fixé à 2 cm^{-1} , valeur suffisamment faible pour que le rayonnement puisse se propager dans le milieu sur des distances importantes sans être totalement absorbé. Dans le cas d'un monocristal d'alumine à 1300 K , cette valeur du coefficient d'absorption correspond aux nombres d'onde de la zone de semi-transparence. La *Figure 52* montre l'influence de l'indice de réfraction sur les réflectivité et transmissivité diffuses, ainsi que sur l'émissivité. Nous observons, en fonction de n , une modification du comportement optique du matériau. En effet, le matériau a un comportement transmissif aux faibles n pour devenir réfléchif aux grands n .

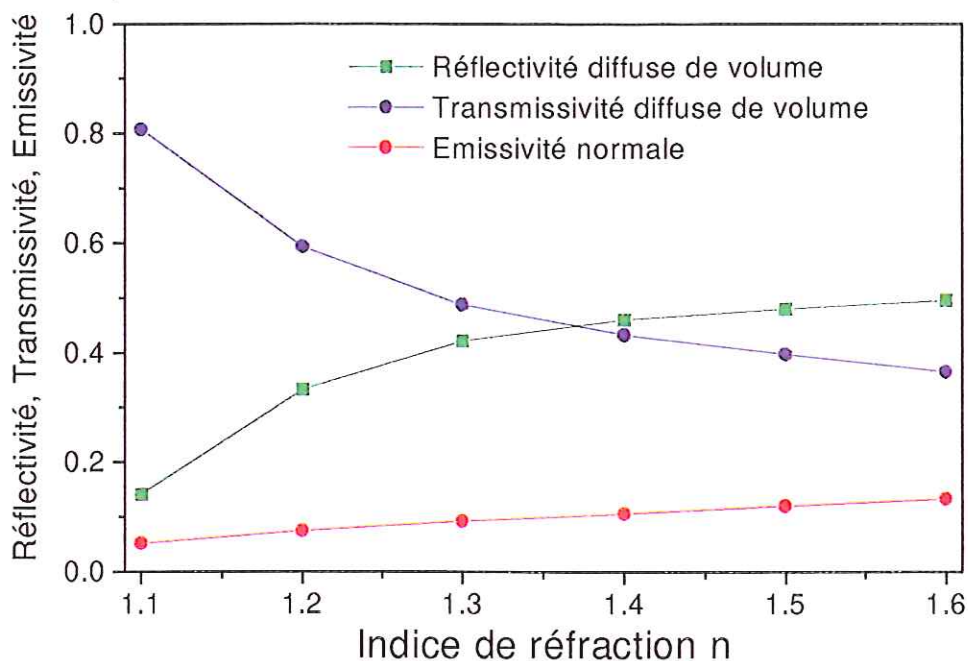


Figure 52 : Simulation de l'influence de l'indice de réfraction n sur l'émissivité normale et les réflectivité et transmissivité diffuses de volume d'une céramique d'alumine reconstruite ($K=2\text{ cm}^{-1}$, $ep=150\text{ }\mu\text{m}$, $T=1300\text{ K}$, porosité=4.7 %).

L'évolution croissante de la distance moyenne parcourue au sein de la matière et l'augmentation du nombre d'interfaces rencontrées en fonction de l'indice de réfraction (Figure 53) permettent de comprendre ces comportements.

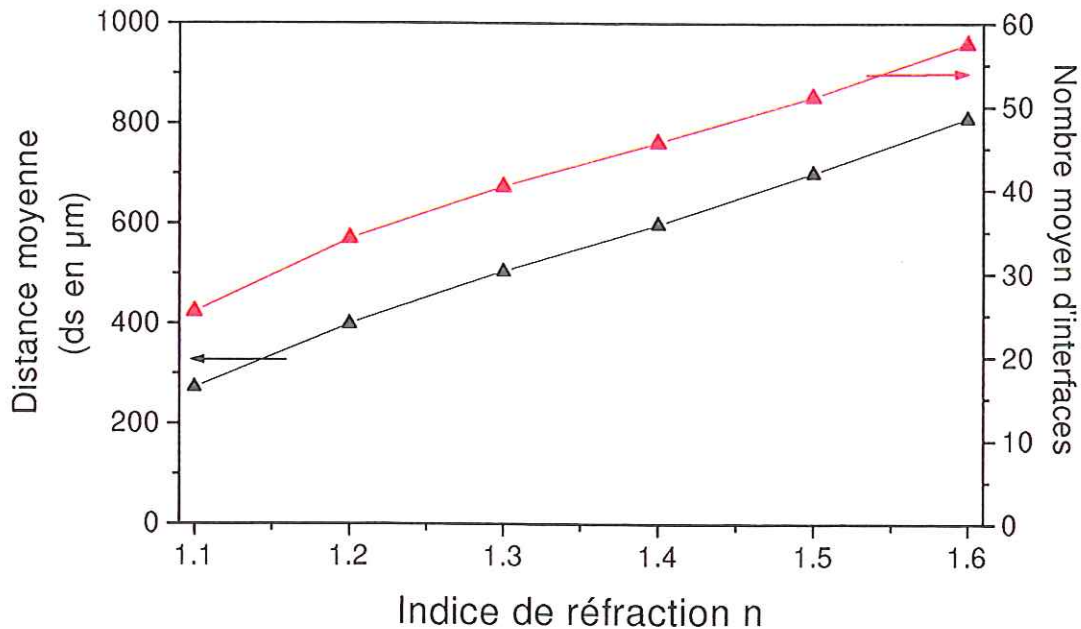


Figure 53 : Simulation de l'influence de l'indice de réfraction n sur les distances moyennes parcourues dans la matrice (ds) et sur le nombre moyen d'interfaces rencontrées ($K=2 \text{ cm}^{-1}$, $ep=150 \text{ }\mu\text{m}$, $T=1300 \text{ K}$, porosité=4.7 %).

Considérons un rayonnement se propageant dans un milieu d'indice n et arrivant à l'interface avec un milieu d'indice $n_2=1$ ($n>n_2$), il sera réfléchi spéculairement et transmis suivant les lois de Descartes. Si l'angle d'incidence est supérieur à un angle limite θ_{lim} ($\sin(\theta_{\text{lim}}) = n_2 / n$), alors le rayonnement subit une réflexion totale (Figure 54). Plus n sera grand devant n_2 , plus θ_{lim} sera faible, et plus grand sera le taux de réflexion totale. Ceci a pour effet d'augmenter le nombre de réflexions à chaque interface solide/air par rapport à un indice de réfraction n plus faible, de modifier la trajectoire des rayons et ainsi d'augmenter la réflectivité. Ceci permet d'expliquer la croissance relativement importante de la réflectivité diffuse avec l'indice de réfraction.

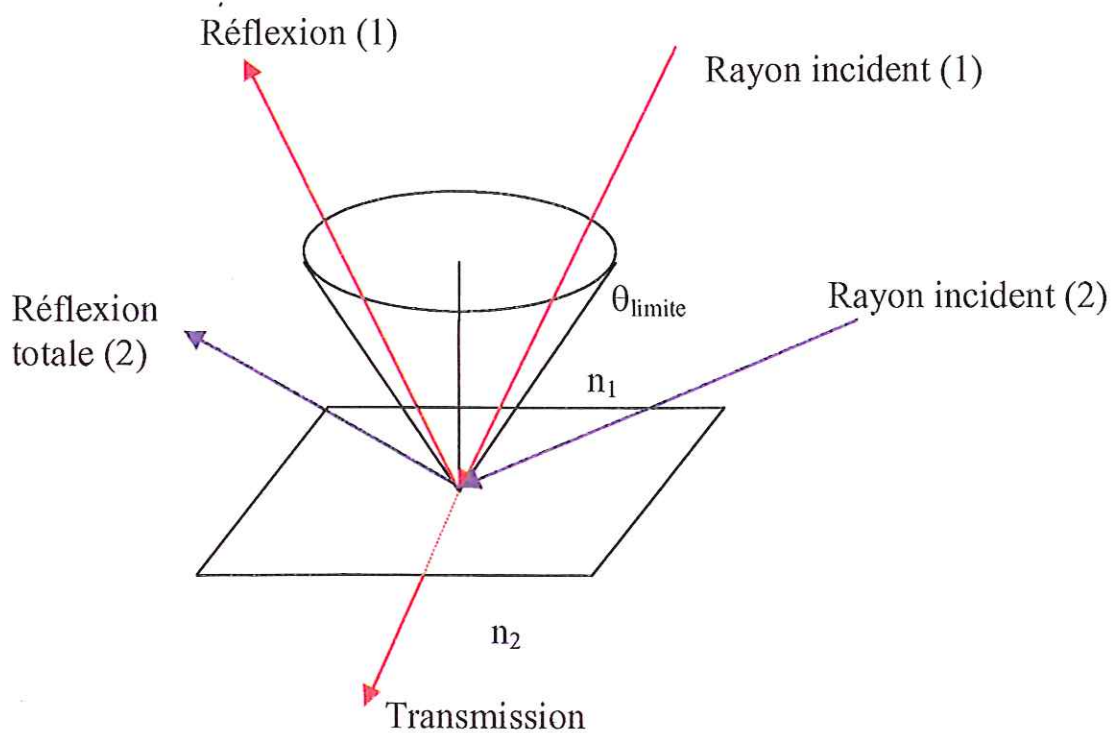


Figure 54 : Schéma illustrant le comportement de rayons sous incidence inférieure à l'angle limite (rayon 1) et supérieure à l'angle limite (rayon 2).

Ces résultats sont aussi en accord avec les conclusions de Lee *et al.* (1958) et de Cabannes (1966) concernant la réflexion diffuse. C'est bien l'augmentation, dans cette zone spectrale, du nombre de réflexions aux interfaces qui entraîne une augmentation de la réflectivité diffuse de volume.

Dans le même temps, l'accroissement du trajet d'un rayon avec l'augmentation de l'indice de réfraction entraîne une forte diminution de la transmissivité diffuse. Dans le cas de la céramique d'alumine reconstruite, l'augmentation du chemin parcouru par le rayonnement est comprise entre deux et cinq fois l'épaisseur de l'échantillon lorsque n varie de 1.1 à 1.6 (Figure 53).

Un autre effet de l'évolution de l'indice de réfraction est la modification du libre parcours moyen optique. Cette grandeur, définie par la distance moyenne entre deux changements de direction du rayonnement, évolue d'une valeur de $10.5 \mu\text{m}$ pour un indice de réfraction de 1.1 à $14 \mu\text{m}$ pour un indice de 1.6. L'allongement du libre parcours moyen provient de la plus grande probabilité de réflexion aux interfaces avec l'augmentation de

l'indice de réfraction. La transmission au travers des pores (passage de deux interfaces proches correspondant à des parcours optiques parmi les plus courts) sera donc défavorisée pour les plus grands indices de réfraction, ce qui explique l'augmentation du libre parcours moyen optique.

Si on se place dans l'hypothèse des forts coefficients d'absorption (de l'ordre de 200 cm^{-1}), la contribution de l'indice de réfraction se trouve être moins sensible. Le libre parcours moyen évolue peu avec l'accroissement de n . L'émissivité aurait donc tendance à décroître légèrement. Un tel comportement sera illustré par la suite.

En résumé, pour des **coefficients d'absorption faibles**, l'accroissement de l'indice de réfraction conduit à une **augmentation de la distance moyenne parcourue par le rayonnement et de son libre parcours moyen (l)**. La conséquence est un **changement progressif du régime de la diffusion, au sein de l'échantillon, entraînant un renforcement de l'émissivité**.

4.3.2 Influence du coefficient d'absorption K

De la même façon que nous avons étudié l'influence de n , nous avons simulé l'influence du coefficient d'absorption à épaisseur et indice de réfraction fixés. Comme précédemment, l'épaisseur est égale à $150 \mu\text{m}$ et l'indice de réfraction est pris, dans un premier temps, égal à 1.1. Cette valeur correspond à celle mesurée pour un monocristal d'alumine à 1300 K à une fréquence de 1100 cm^{-1} . Dans le domaine de semi-transparence que nous explorons, la diminution de K correspond à un déplacement vers les hautes fréquences. La *Figure 55* montre les chutes brutales des réflectivité et transmissivité diffuses du matériau ainsi simulées avec l'augmentation du coefficient d'absorption, et par conséquent, un accroissement important de l'émissivité. Ces comportements sont parfaitement en accord avec ceux trouvés par Makino *et al.* (1985).

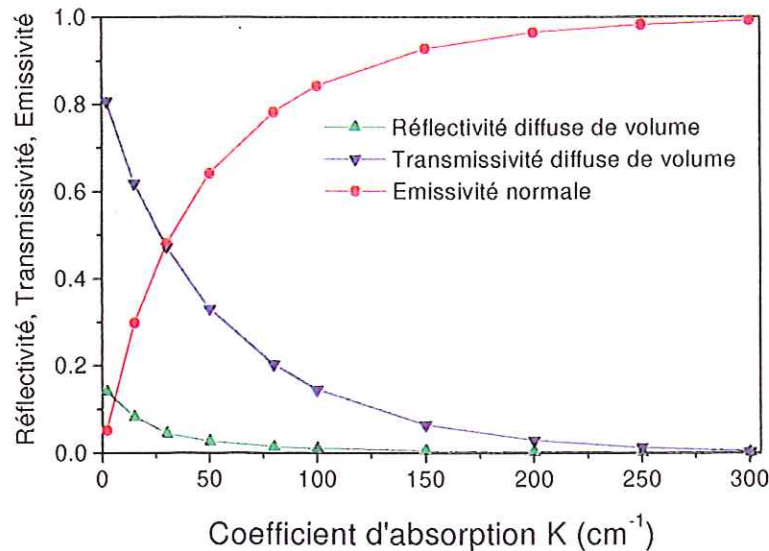


Figure 55 : Simulation de l'influence du coefficient d'absorption K sur l'émissivité normale, la réflectivité et la transmissivité diffuses de volume d'une céramique d'alumine reconstruite ($n=1.1$, $ep=150 \mu\text{m}$, $T=1300 \text{ K}$, porosité=4.7 %).

Comme la texture et l'indice de réfraction sont fixés, **la diffusion au sein du matériau reste inchangée d'un point de vue géométrique**. Ceci est confirmé par le libre parcours moyen optique qui reste constant et égal à $10.5 \mu\text{m}$. **Le seul effet du coefficient d'absorption est donc la limitation de la distance parcourue par le rayonnement au sein du matériau**. Cet effet, visible sur la Figure 56, implique également une diminution du nombre moyen d'interfaces rencontrées.

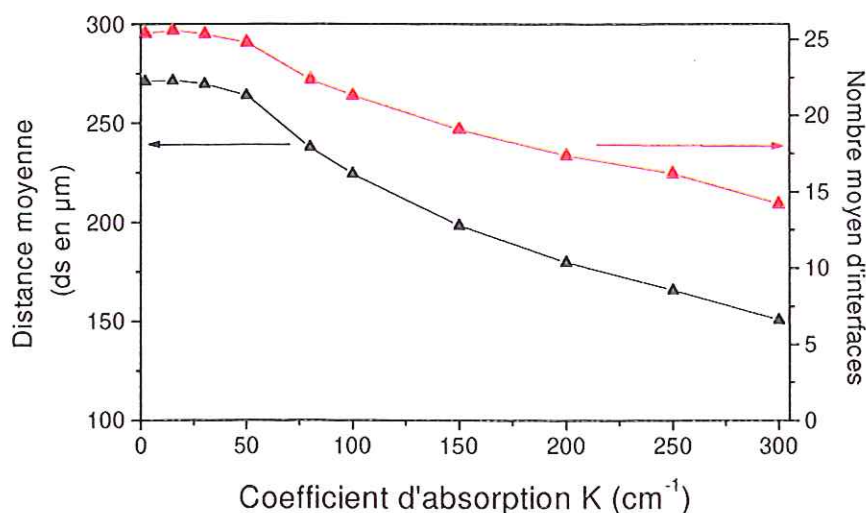


Figure 56 : Simulation de l'influence du coefficient d'absorption K sur les distances moyennes parcourues dans la matrice et sur le nombre moyen d'interfaces rencontrées ($n=1.1$, $ep=150 \mu\text{m}$, $T=1300 \text{ K}$, porosité=4.7 %).

Lorsque le coefficient d'absorption est faible (de l'ordre du cm^{-1}), le rayonnement peut parcourir une plus grande distance dans la matière avant d'être fortement ou totalement absorbé, ce qui implique qu'il puisse sortir du milieu plus facilement. Ceci explique les niveaux importants des réflectivité et transmissivité diffuses pour les petits coefficients d'absorption, et donc une émissivité plus faible (*Figure 55*). D'autre part, pour des coefficients d'absorption forts (supérieurs à 150 cm^{-1}), les rayons pénétrant dans le volume de l'échantillon sont rapidement absorbés. Ils participent donc peu aux réflectivité et transmissivité diffuses, et l'émissivité est grande. Ceci se traduit par une distance moyenne beaucoup plus faible, et un nombre d'interfaces rencontrées moindres (*Figure 56*). Cette conclusion correspond à celle de Cabannes (1966). Pour cet auteur, la réflexion diffuse de volume est pilotée par le nombre de réflexions aux interfaces. Il montre que le nombre de réflexions aux interfaces est dépendant de la taille des grains du fritté (donc de la texture) et du coefficient d'absorption. Nous montrerons par la suite que ces seuls paramètres ne sont pas suffisants pour expliquer complètement le phénomène.

Ainsi, **un indice de réfraction croissant tend à accroître le chemin optique en modifiant la géométrie de la diffusion, alors qu'un coefficient d'absorption augmentant tend à limiter la portée des diffusions multiples**. Dans le cas d'un matériau réel, lorsque la fréquence augmente dans la zone de semi-transparence (entre 1000 et 5000 cm^{-1}), n augmente et K diminue. Il en résulte une compétition entre les deux effets, ce qui fera l'objet du paragraphe suivant.

4.3.3 Evolution couplée de n et K

Sur la *Figure 57*, nous avons reporté l'évolution des trois grandeurs réflectivité et transmissivité diffuses et émissivité avec le couple (n, K) du matériau réel. Lorsque K augmente de 0.1 à 300 cm^{-1} , n évolue de 1.5 à 1.1 . Ceci revient à parcourir le spectre du monocristal d'alumine à 1300 K , de 1000 à 5000 cm^{-1} (*Figure 30*, chapitre 3). Ces résultats sont comparés (*Figure 57*) à ceux obtenus pour l'indice de réfraction constant égal à 1.1 . En toute logique, pour les coefficients d'absorption forts (environ 300 cm^{-1}), les courbes d'une même grandeur sont identiques.

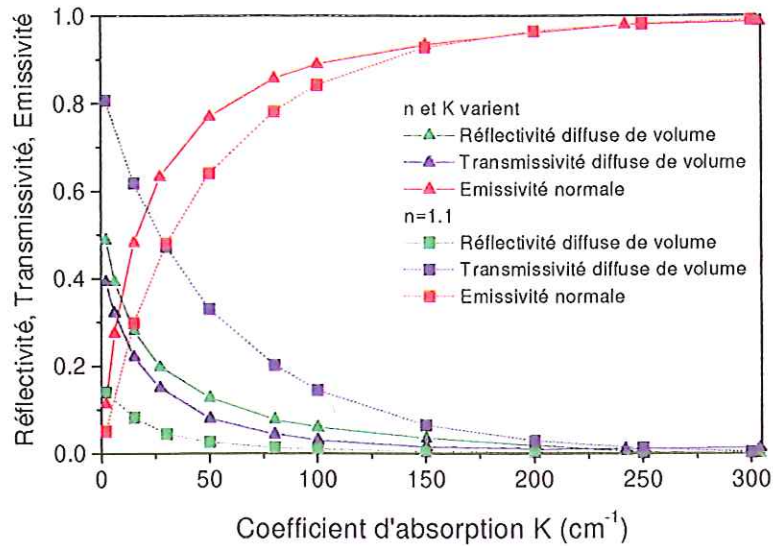


Figure 57 : Simulation de l'influence des indices optiques sur l'émissivité normale et la réflectivité et transmissivité diffuses de volume d'une céramique d'alumine reconstruite ($ep=150 \mu\text{m}$, $T=1300 \text{ K}$, porosité=4.7 %). Traits pleins : indices optiques correspondant au monocristal ; traits pointillés : $n=1.1$.

Les différences interviennent donc aux faibles coefficients d'absorption lorsque l'indice de réfraction augmente et tend vers 1.5 pour le matériau réel. La céramique simulée avec les deux indices (n et K) du monocristal transmet moins (traits pleins), réfléchit davantage et son émissivité est supérieure. La Figure 58 montre les écarts sur les distances moyennes parcourues et le nombre moyen d'interfaces rencontrées dans les deux cas.

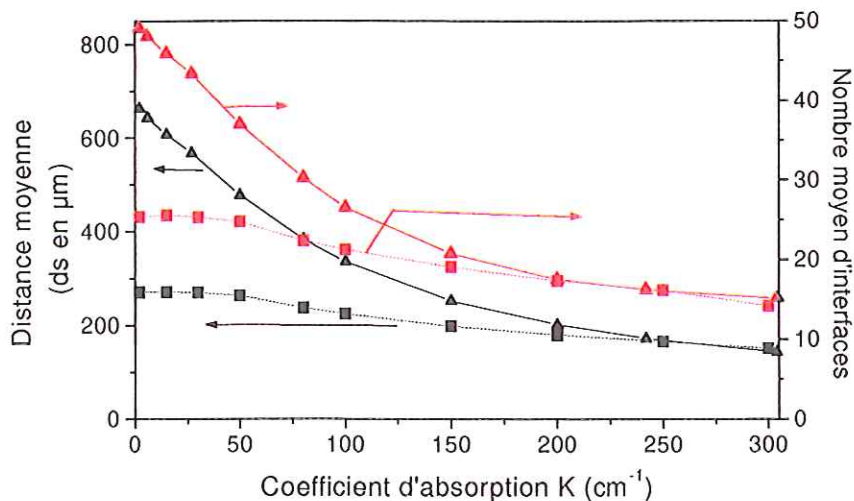


Figure 58 : Simulation de l'influence des indices optiques sur les distances moyennes parcourues dans la matrice et sur le nombre moyen d'interfaces rencontrées ($ep=150 \mu\text{m}$, $T=1300 \text{ K}$, porosité=4.7 %). Traits pleins : indices optiques correspondant au monocristal ; traits pointillés : $n=1.1$.

Sur la *Figure 58*, pour des petits coefficients d'absorption et pour $n=1.1$, la distance moyenne parcourue par les rayons tend vers une limite. La texture et l'indice de réfraction étant constants, rien ne modifie le cheminement des rayons ; comme le coefficient d'absorption est faible, ce dernier ne limite pas le parcours, c'est-à-dire qu'aucun rayon n'est absorbé à plus de 99 %. Il n'en est pas de même si la distance moyenne calculée avec les indices réels est considérée : d'une part, celle-ci est supérieure à la précédente et, d'autre part, aucune limite n'est observée puisque l'indice de réfraction varie. Ainsi, **dans la zone pour laquelle le coefficient d'absorption est faible, la diffusion de volume est très importante** (*Figure 57*).

La similitude des résultats aux faibles coefficients d'absorption, pour les indices réels du matériau et pour la simulation avec un indice de réfraction de 1.5 (*Figure 59*), s'explique par le fait que l'indice de réfraction de l'alumine varie peu dans la zone de semi-transparence et est proche de la valeur 1.5. Pour expliquer l'écart pour les forts coefficients d'absorption, il suffit de se référer à la remarque faite en fin de paragraphe 4.3.1. On se trouve dans le cas où le coefficient d'absorption (supérieur à 100 cm^{-1}) favorise la réflectivité diffuse engendrée par l'augmentation de n (passage de 1.1 à 1.5) et induit donc une diminution de l'émissivité.

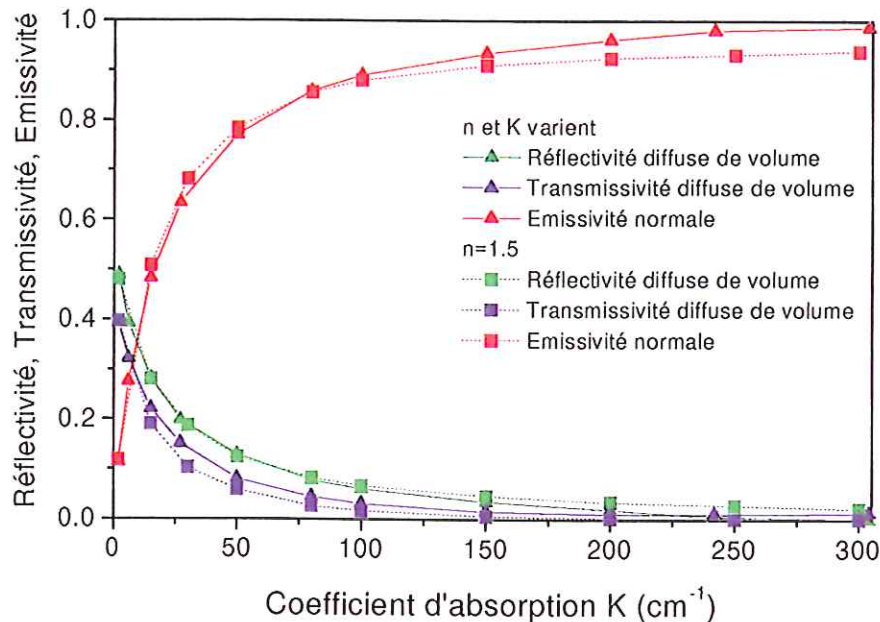


Figure 59 : Simulation de l'influence des indices optiques sur l'émissivité normale, la réflectivité et la transmissivité diffuses de volume d'une céramique d'alumine reconstruite ($ep=150 \mu\text{m}$, $T=1300 \text{ K}$, porosité=4.7 %). Traits pleins : indices optiques du monocristal ; traits pointillés : $n=1.5$.

Par conséquent, et en se référant à un cas réel, aux grands nombres d'onde correspondant à des coefficients d'absorption faibles, le rayonnement est diffusé largement suivant une géométrie imposée par la texture et l'indice de réfraction. A l'opposé, aux petits nombres d'onde, le coefficient d'absorption limite cette diffusion par une atténuation rapide du rayonnement. Il y a donc **une compétition entre la diffusion du rayonnement favorisée par la texture et l'indice de réfraction, et son absorption fixée par le coefficient d'absorption.**

Cette compétition entre l'absorption et la diffusion du rayonnement permet de comprendre la différence de comportement entre les céramiques d'alumine et les silices à bulles. La différence provient essentiellement des textures qui sont radicalement différentes. Les silices à bulles sont des milieux dans lesquels les pores sont de tailles importantes et isolés (*Figure 60*).

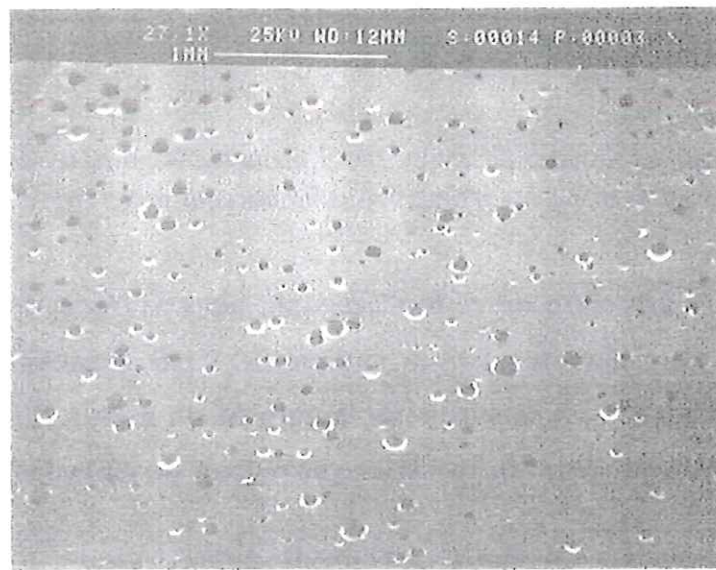


Figure 60: Cliché MEB de la surface de la silice Si(OSC)-5.6. Grossissement : 27.1X. (poli).

De ce fait, le rayonnement qui se propage au sein de la matrice vitreuse continue est plus facilement absorbé que diffusé. Ceci explique que, pour des coefficients d'absorption forts, on a au mieux une diffusion simple (*Figure 61.a*) impliquant une réflexion diffuse négligeable, et donc un comportement proche du matériau homogène. Quand on passe de la zone des phonons vers la zone de semi-transparence, avec la diminution du coefficient d'absorption, la silice à bulles présente une augmentation progressive de la diffusion en son sein, expliquant ainsi l'augmentation du trajet optique moyen et l'augmentation de

l'émissivité par rapport à celle de la silice homogène. Dans la suite, nous verrons comment ce type de texture explique aussi la non observation d'un seuil critique jusqu'à des porosités de 13 %.

En revanche, les céramiques sont constituées de nombreux diffuseurs (*Figures 1 à 4 et 7 à 15*) et se placent d'emblée dans un régime pour lequel la diffusion multiple est très importante (*Figure 61.b*). Ce constat permettra d'expliquer la présence du seuil critique de porosité observé expérimentalement.

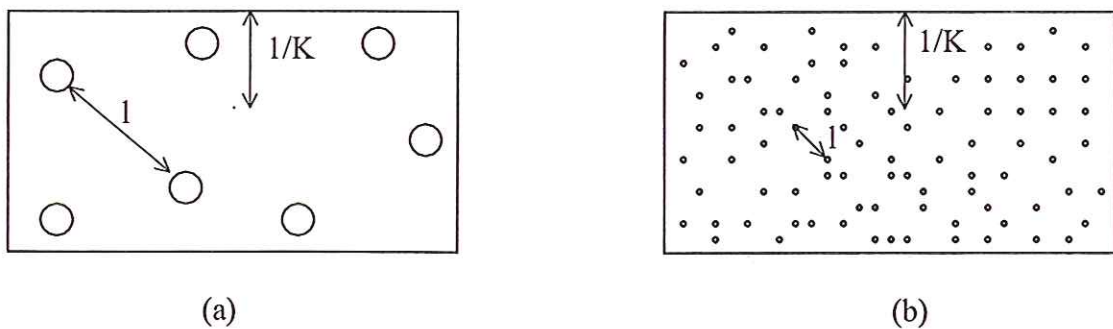


Figure 61 : Schéma expliquant deux types de diffusion suivant la texture : (a) diffusion simple ($1/K < l$), (b) diffusion multiple ($1/K > l$), l est le libre parcours moyen optique.

Au fur et à mesure de cette discussion, nous avons eu recours à un nouveau paramètre : le libre parcours moyen optique (l). Cette grandeur dépend à la fois de l'indice de réfraction, de la texture et de la porosité du milieu. Il fixe, avec le coefficient d'absorption et l'épaisseur du matériau, le régime de diffusion régnant au sein des milieux poreux.

4.3.4 Influence de la porosité

Dans ce cas, tous les paramètres d'entrée de la simulation sont fixés, seule la porosité peut varier. Le programme de reconstruction 3D permet d'ajuster la porosité en modifiant simplement la valeur de seuil du champ gaussien. La fonction d'autocorrélation restant la même, les informations relatives à la texture n'évoluent pas. Seuls la taille et le nombre de pores sont modifiés.

Pour ces calculs, nous avons fixé l'indice de réfraction à 1.5 et le coefficient d'absorption à 2 cm^{-1} . Ces valeurs correspondent à une fréquence prise au milieu du front de transmission sur le spectre d'un monocristal d'alumine à 1300 K, ce qui permet aux rayons de se propager au sein du matériau sans être rapidement absorbés.

Nous reportons sur les *Figure 62* et *Figure 63* les réflectivité et transmissivité diffuses calculées pour différentes épaisseurs et pour différentes porosités. Les réflectivité et transmissivité spéculaires du monocristal ont été calculées grâce aux équations 1-30 et 1-31 (Chapitre 1). Ces figures confirment des comportements déjà observés dans la littérature. L'importance de la réflectivité diffuse, très grande devant la réflectivité spéculaire (*Figure 62*), avait été mise en avant par Cabannes (1966). Le même auteur (Cabannes, 1973) supposait que cette réflectivité diffuse augmentait avec la porosité. Lorsque l'épaisseur augmente, les réflectivités des céramiques s'accroissent et convergent asymptotiquement vers une limite dont la valeur dépend de la porosité. Ce résultat fait apparaître l'existence d'épaisseurs limites au delà desquelles la réflexion diffuse n'évolue plus significativement.

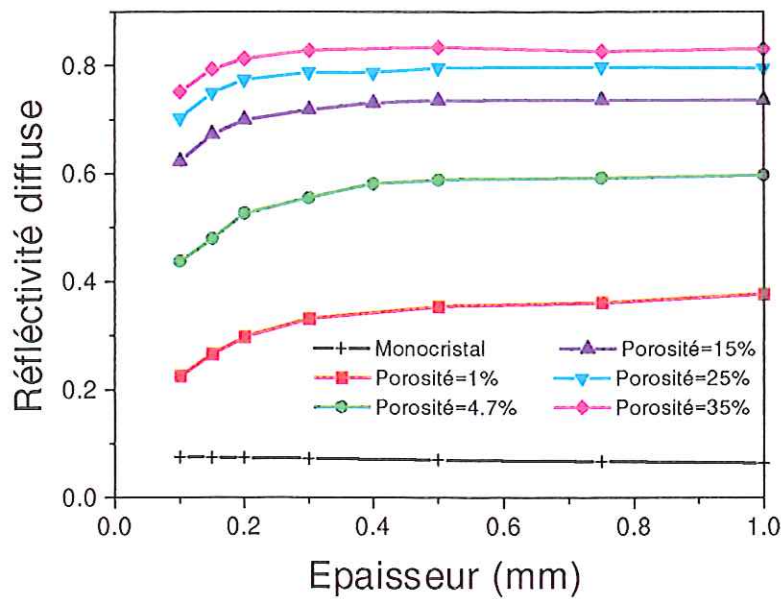


Figure 62 : Simulation de l'influence de la porosité sur la réflectivité diffuse en fonction de l'épaisseur de la céramique reconstruite ($n=1.5$, $K=2 \text{ cm}^{-1}$, $T=1300 \text{ K}$).

La *Figure 63* montre que les transmissivités diffuses des céramiques sont très inférieures à la transmissivité du monocristal. Ceci est en accord avec les études de Budworth (1970) et démontre que les diffuseurs agissent comme une barrière qui tend à empêcher le

franchissement du milieu poreux par le rayonnement. La décroissance de la transmissivité avec l'augmentation de l'épaisseur est de type exponentiel. Ce point est en accord avec les résultats de Budworth (1970) et avec la simulation présentée par Makino *et al.* (1985). Enfin, la transmissivité diffuse dépend fortement de la porosité, et son atténuation avec l'épaisseur est d'autant plus rapide que la porosité est élevée. La dépendance du coefficient d'absorption effectif de la céramique simulée en fonction de la porosité, est illustrée sur la *Figure 64*.

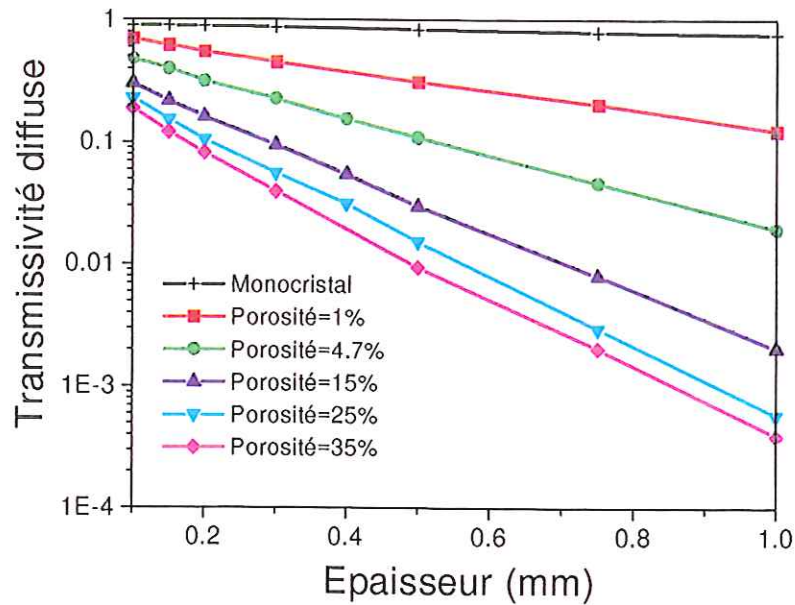


Figure 63 : Simulation de l'influence de la porosité sur la transmissivité diffuse en fonction de l'épaisseur de la céramique reconstruite ($n=1.5$, $K=2 \text{ cm}^{-1}$, $T=1300 \text{ K}$).

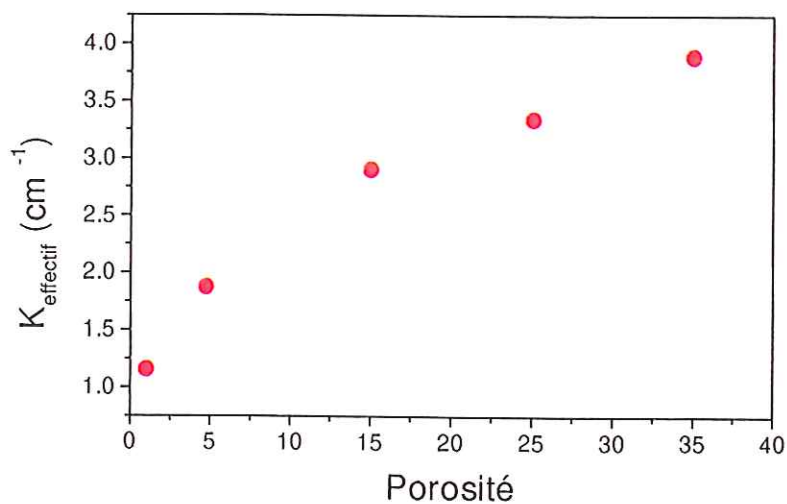


Figure 64 : Influence de la porosité sur le coefficient d'absorption effectif obtenu à partir des courbes de la Figure 63.

Les résultats que nous venons d'exposer peuvent être discutés en termes d'épaisseur limite. Considérons un matériau poreux d'indice de réfraction n et de coefficient d'absorption K et un rayonnement incident sur une de ses faces (*Figure 65*), nous pouvons définir une épaisseur limite d_{limite} telle que, pour une épaisseur du matériau égale à d_{limite} (resp. $2 \cdot d_{\text{limite}}$) la transmissivité diffuse du matériau est de 10 % (resp. 1%). Cette définition montre que, lorsque l'épaisseur du matériau est de $2 \cdot d_{\text{limite}}$, la réflectivité diffuse est proche de sa valeur maximum. Comme le montre la *Figure 62*, le maximum de réflectivité n'est pas atteint pour la même épaisseur de matériau suivant les différentes porosités. De même, les décroissances des transmissivités diffuses (*Figure 63*) sont différentes suivant la porosité. La notion d'épaisseur limite dépend donc de la porosité du matériau. La valeur $2 \cdot d_{\text{limite}}$ représente l'épaisseur du matériau au delà de laquelle ses propriétés radiatives n'évoluent plus significativement.

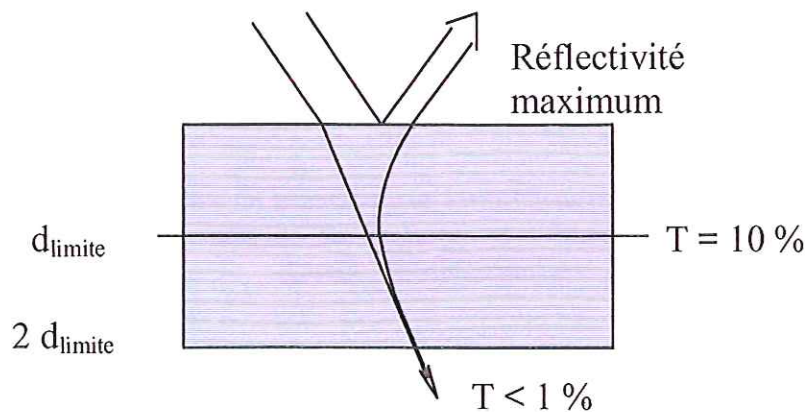


Figure 65 : Schéma illustrant la notion d'épaisseur limite d_{limite} . Lorsque l'épaisseur du matériau est de $2 \cdot d_{\text{limite}}$, la transmissivité diffuse est de 1% et la réflectivité diffuse a atteint son seuil maximum.

D'autre part, cette épaisseur limite est aussi fonction du coefficient d'absorption et du libre parcours moyen optique. La *Figure 66* représente la diffusion d'un rayonnement par un milieu poreux d'épaisseur d pour trois valeurs de K différentes et pour un indice de réfraction et une texture fixés. Lorsque le coefficient d'absorption est fort (cas a), l'épaisseur du matériau est supérieure à $2 \cdot d_{\text{limite}}$. Ainsi, d'après la définition de $2 \cdot d_{\text{limite}}$, la réflectivité diffuse a atteint sa valeur maximum, la transmissivité diffuse est inférieure à 1 %, et au delà de cette épaisseur, le matériau ne transmet plus significativement. Lorsque le coefficient

d'absorption est plus faible (cas b), l'épaisseur du matériau est comprise entre d_{limite} et $2.d_{\text{limite}}$. La transmissivité est non nulle, mais la réflectivité est toujours à son seuil maximum. Par contre, l'émissivité diminue. Enfin, lorsque le coefficient d'absorption est faible (cas c), l'épaisseur est inférieure à d_{limite} , la transmissivité est supérieure à celle du cas précédent, la réflectivité diffuse devient alors inférieure à sa valeur limite et l'émissivité chute de façon importante.

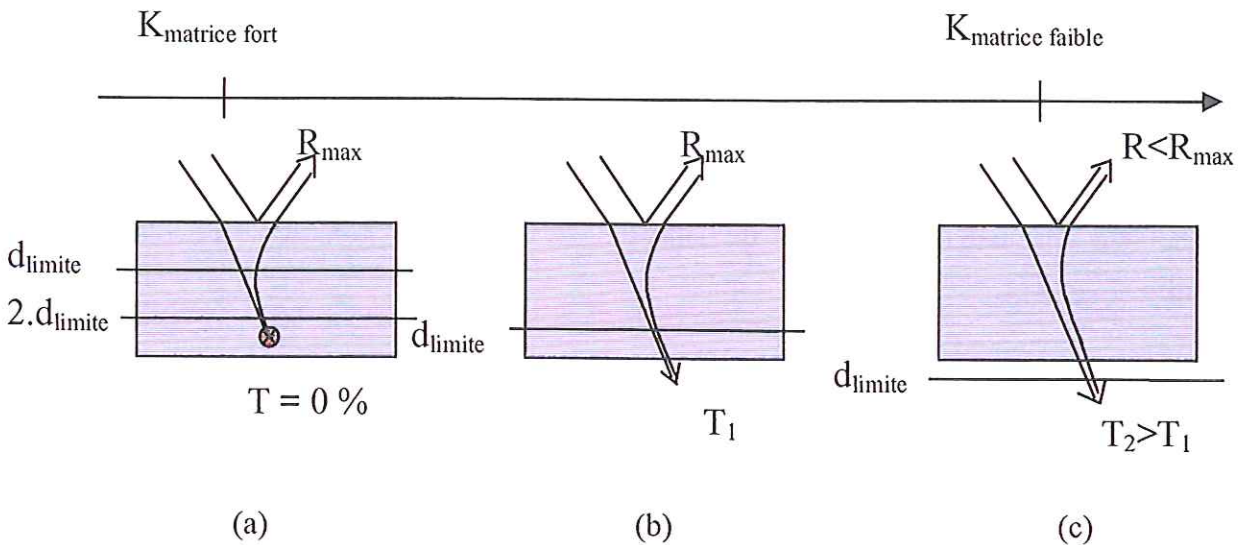


Figure 66 : Schéma montrant les différentes propriétés d'un matériau pour une texture, une porosité et une épaisseur données en fonction du coefficient d'absorption (R et R_{max} , réflectivités diffuses ; T , T_1 et T_2 , transmissivités diffuses).

En résumé, la valeur de l'épaisseur limite d_{limite} d'un matériau poreux sera conditionnée par :

- l'indice de réfraction,
- le coefficient d'absorption,
- la texture et la porosité.

Ce critère est une extension au cas des milieux poreux, de la notion de la profondeur de pénétration (dépendant uniquement du coefficient d'absorption) utilisée pour décrire les matériaux homogènes.

Nous reportons, sur la Figure 67, l'émissivité en fonction de l'épaisseur pour différentes porosités et les épaisseurs limites ($2.d_{\text{limite}}$) pour chaque porosité. L'émissivité du monocristal a été calculée grâce à l'équation 1-34 (Chapitre 1).

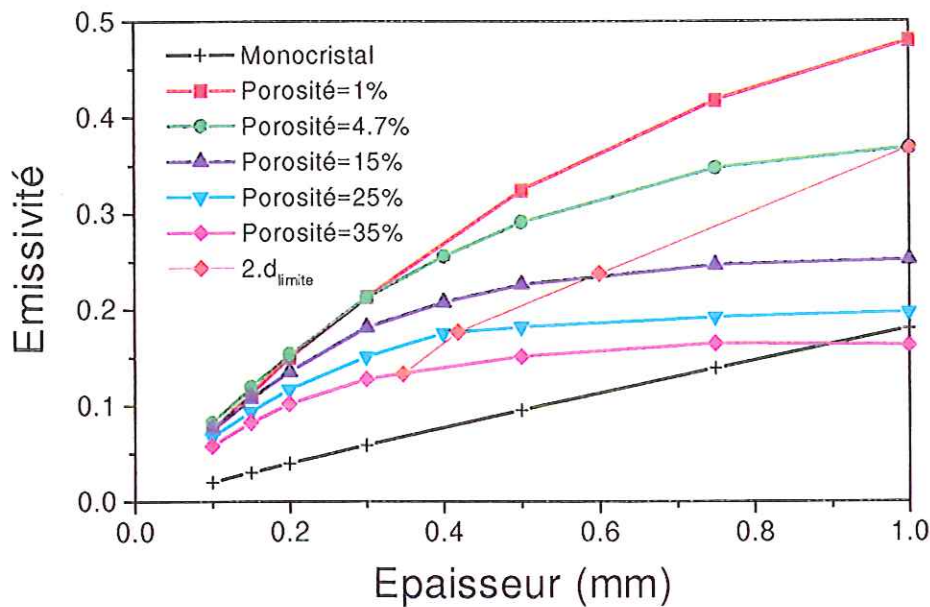


Figure 67 : Simulation de l'influence de l'épaisseur sur l'émissivité en fonction de la porosité de la céramique reconstruite ($n=1.5$, $K=2 \text{ cm}^{-1}$, $T=1300 \text{ K}$). L'épaisseur $2.d_{\text{limite}}$ est reportée et indique lorsque le matériau ne transmet plus significativement (zone à droite de cette limite).

On peut noter que **l'augmentation de la porosité induit une diminution de l'émissivité**. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les céramiques d'alumine au delà du seuil critique, c'est-à-dire entre 5 et 40 % de porosité, et n'a jamais encore été montré, à notre connaissance, dans la littérature. On remarquera de plus (Figure 67) que l'émissivité de la céramique poreuse à 35 % devient inférieure à celle du monocristal pour une épaisseur d'un millimètre, ce qui correspond encore aux résultats expérimentaux (échantillons Al(D)-39.5 et Al(D)-41.2 (Figure 68)). Ce résultat peut s'expliquer à l'aide de la notion d'épaisseur limite. Il est manifeste que pour un échantillon poreux à 35 %, la valeur de $2.d_{\text{limite}}$ est largement inférieure à un millimètre. D'autre part, il a été montré que les émissivités des échantillons sont dues uniquement à la matière située à des profondeurs inférieures à $2.d_{\text{limite}}$. Même si le trajet moyen du rayonnement à l'intérieur de la couche $2.d_{\text{limite}}$ est augmenté par diffusion, il peut être inférieur à l'épaisseur de l'échantillon, ce qui implique, dans ce cas précis, une émissivité de la céramique inférieure à celle du matériau homogène ayant la même épaisseur (Figure 66.b et .c).

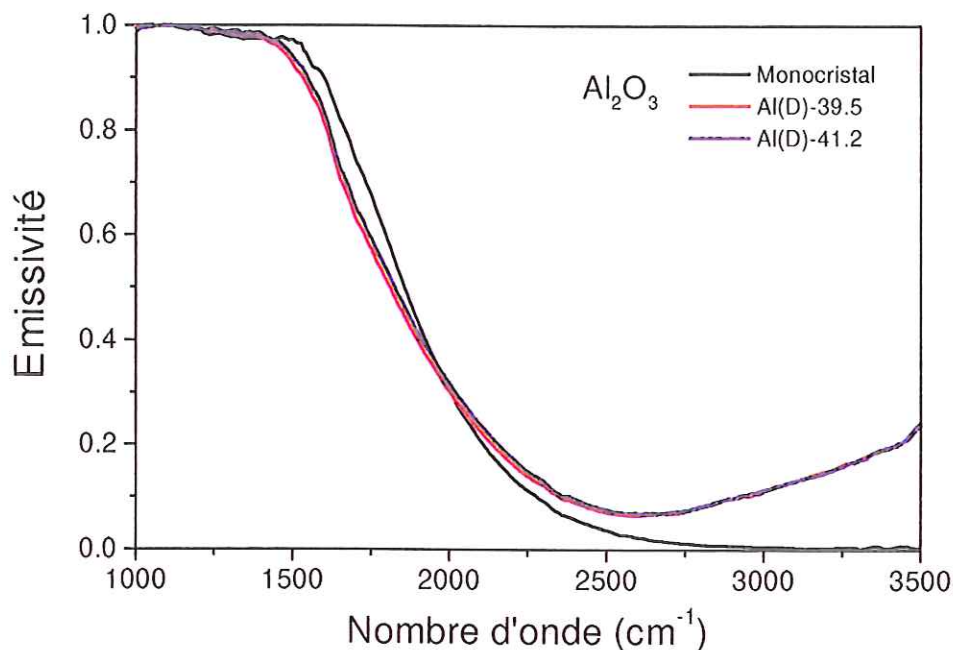


Figure 68 : Emissivités spectrales normales de céramiques d'alumine très poreuses comparées à l'émissivité spectrale normale d'un monocrystal d'alumine ($ep=1$ mm, $T=1080$ K).

Globalement, la diminution de l'émissivité en fonction de la porosité, au delà du seuil critique, est due à un renforcement de la diffusion au sein du matériau, favorisant la réflectivité diffuse au détriment de la transmissivité diffuse, ce qui a pour conséquence de diminuer l'épaisseur effective du matériau ($2.d_{limite}$). Au contraire de la transmissivité diffuse, pour laquelle il ne peut y avoir qu'une augmentation du trajet du rayonnement par rapport au matériau homogène, la réflectivité diffuse peut limiter de façon importante le trajet moyen du rayonnement au sein du matériau, qui peut atteindre des valeurs bien inférieures à l'épaisseur de l'échantillon. Cet effet est suffisant pour expliquer à la fois la diminution de l'émissivité avec l'augmentation de la porosité et le fait que des matériaux poreux dont l'épaisseur est très supérieure à $2.d_{limite}$ peuvent présenter une émissivité inférieure à celle du matériau homogène de même épaisseur.

Les valeurs de l'épaisseur limite ($2.d_{limite}$) reportées sur la Figure 67 permettent de matérialiser le passage d'un comportement complètement dominé par un régime de réflectivité diffuse à un comportement dans lequel la transmissivité diffuse prend de plus en plus d'importance. A gauche de cette courbe, le matériau a une composante en transmissivité diffuse non nulle alors qu'à droite, seule la réflectivité diffuse subsiste.

Pour les milieux poreux, dont la porosité est bien inférieure à la valeur critique, le régime de diffusion n'est pas dominé par la réflectivité diffuse. Or nous avons vu que, dans le cas où la transmissivité diffuse n'est pas négligeable (épaisseur de l'échantillon très inférieure à $2.d_{limite}$), le trajet du rayonnement est fortement augmenté avec l'accroissement de la porosité et est toujours largement supérieur à l'épaisseur de l'échantillon. Aussi, dans cet autre cas précis, **l'émissivité croît avec la porosité et est toujours supérieure à celle du monocristal.** Ce résultat s'applique évidemment dans la zone de semi-transparence des céramiques d'alumine de porosité inférieure à 5 %, mais aussi aux silices à bulles sur l'ensemble de la gamme de porosité étudiée. La texture relativement dispersée de la silice à bulles fait que **la transmissivité diffuse reste prédominante**, même à des porosités de l'ordre de 13 %, et explique que le seuil critique au delà duquel, l'émissivité commencera à décroître n'est pas encore atteint.

Ce comportement est aussi observé sur les résultats de simulation (*Figure 69*). Il y a effectivement un accroissement de l'émissivité aux faibles porosités, suivi d'un passage par un maximum correspondant au seuil critique, puis une diminution pour des porosités plus importantes. Cette évolution est parfaitement visible sur la céramique de 100 microns d'épaisseur, pour laquelle le seuil critique se situe aux environs de 5 % de porosité. **La valeur du seuil critique se décale vers les faibles porosités à mesure que l'épaisseur augmente**, et passe en dessous de 1 % dans le cas de la céramique d'un millimètre. Cette valeur étant en désaccord avec celle déterminée expérimentalement, on peut se demander quelles en sont les raisons ? Une consultation rapide de la *Figure 70* montre que dans le cas de la céramique d'un millimètre, la distance moyenne parcourue par le rayonnement (même aux plus faibles porosités simulées) reste largement inférieure à l'épaisseur de la céramique. Cela signifie que le régime de diffusion est dominé par la réflectivité diffuse comme le confirme le nombre d'interfaces rencontrées.

L'abaissement de l'épaisseur de la céramique d'un facteur dix montre qu'**au dessus du seuil critique la réflectivité diffuse domine, qu'autour du seuil (5 %) la transmissivité et la réflectivité diffuses sont du même ordre de grandeur et qu'en dessous du seuil la transmissivité diffuse est la plus importante.**

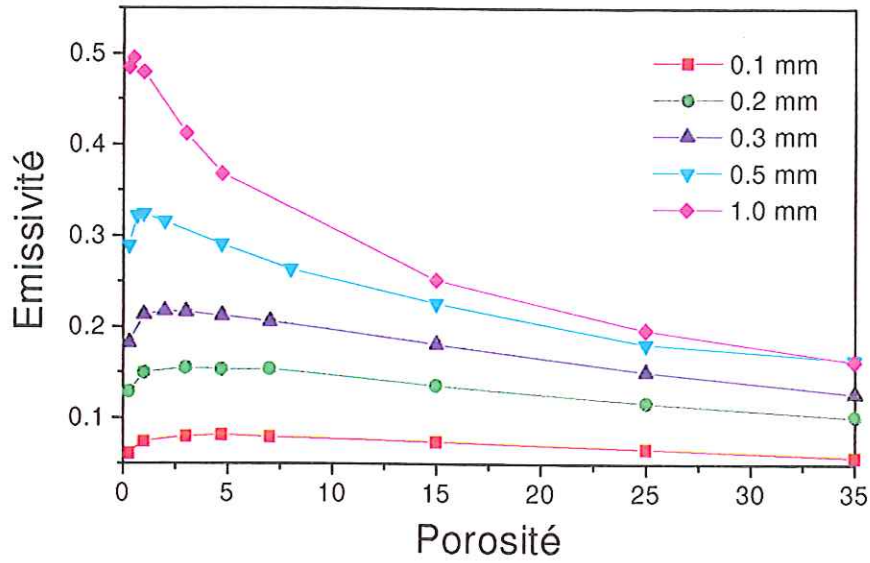


Figure 69 : Simulation de l'influence de la porosité sur l'émissivité ($n=1.5$, $K=2 \text{ cm}^{-1}$, $T=1300 \text{ K}$).

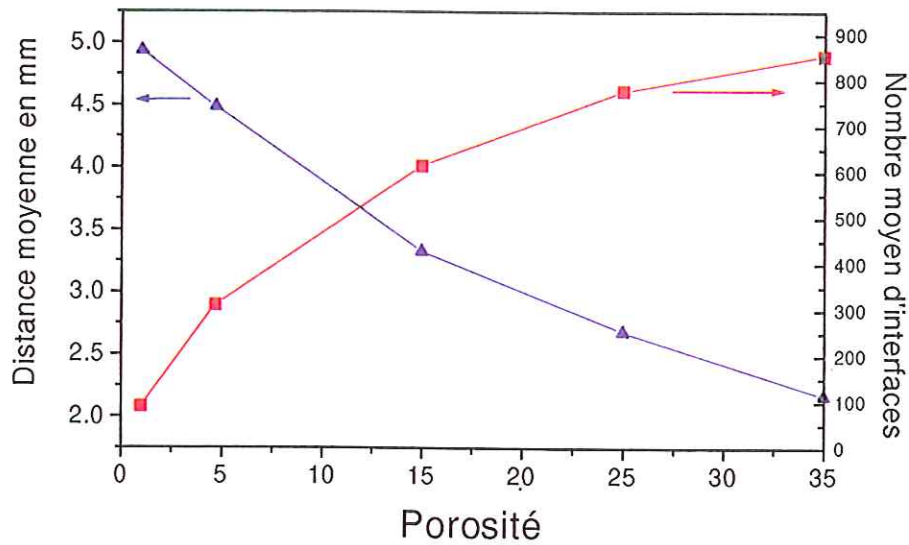


Figure 70 : Simulation de l'influence de la porosité sur les distances moyennes parcourues par le rayonnement dans la matrice et le nombre moyen d'interfaces rencontrées ($n=1.5$, $K=2 \text{ cm}^{-1}$, $T=1300 \text{ K}$, $ep=1 \text{ mm}$).

Le désaccord entre les évolutions expérimentale et simulée de l'émissivité en fonction de la porosité, pour l'épaisseur d'un millimètre, est donc dû à une contribution à la réflexion diffuse moins importante dans les céramiques réelles. Ceci montre que l'approximation de l'optique géométrique n'est pas complètement valable d'un point de vue quantitatif pour prédire le comportement de ces céramiques d'alumine. Par contre, les prédictions de ce modèle présentent qualitativement l'ensemble des comportements et des changements de

régime présents dans ces céramiques. On peut donc conclure dès à présent que notre simulation donne une image fidèle du comportement radiatif des milieux poreux denses. Le seul désaccord provient d'une surestimation de la retrodiffusion du rayonnement. Ce point est facilement compris si la texture des céramiques étudiées est prise en compte. La petite taille des pores de ces céramiques explique que l'application des lois de l'optique géométrique n'est pas forcément valable et que d'autre part, il peut y avoir réflexion totale frustrée⁴ et donc transmission au travers des pores. Ce dernier point explique que la probabilité de réflexion aux interfaces peut être beaucoup plus faible, favorisant ainsi le régime de transmissivité diffuse et le déplacement du seuil critique vers les fortes porosités.

4.3.5 Comparaison des spectres expérimentaux et simulé

4.3.5.1 Influence de la texture dans les différentes zones spectrales

Dans cette partie, nous allons montrer l'influence de la texture sur l'émissivité dans les zones opaque, semitransparente et transparente. Comme le montre la *Figure 71*, l'effet de la texture dans la zone opaque (1000 et 1600 cm^{-1} , $K > 25 \text{ cm}^{-1}$) est très faible.

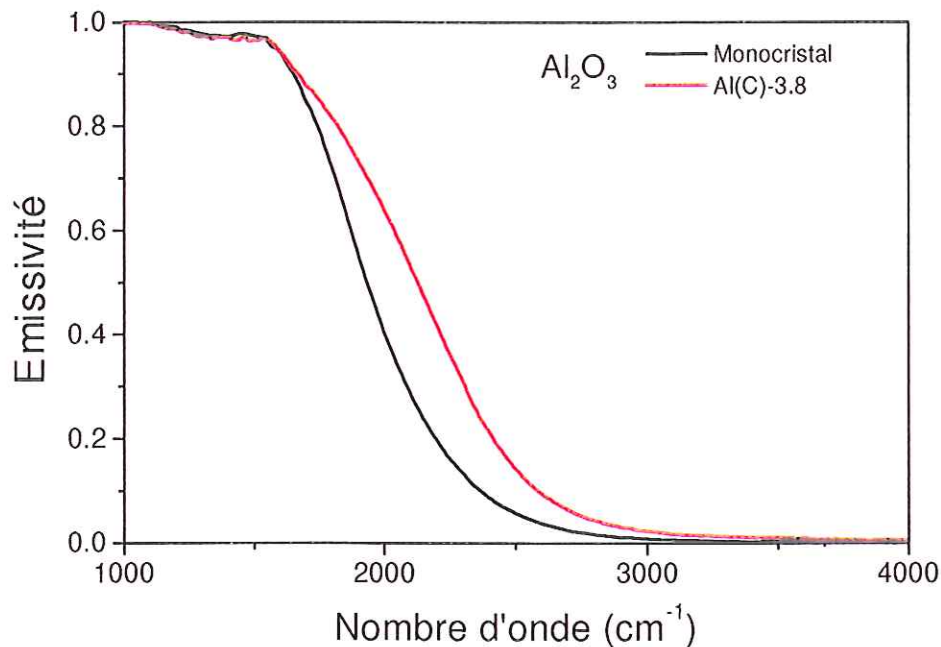


Figure 71: Emissivités spectrales normales d'un monocristal d'alumine ($ep=1 \text{ mm}$, $T=1350 \text{ K}$) et de la céramique d'alumine Al(C)-3.8 ($ep=1 \text{ mm}$, $T=1350 \text{ K}$).

⁴ Considérons un prisme à 45° , la réflexion sur l'hypoténuse sera totale (onde évanescente). Si l'hypoténuse d'un second prisme est rapprochée suffisamment près de celle du premier, il y a réflexion totale frustrée et donc transmission dans le second prisme (Perez, 1996).

Le fort coefficient d'absorption et le faible caractère retrodiffusant que nous venons de montrer pour ces céramiques expliquent que tout rayonnement pénétrant dans celles-ci sera atténué rapidement après avoir subi très peu de diffusions. L'émissivité de ces céramiques est donc proche de celle du monocristal. On peut cependant remarquer qu'à l'approche de la zone de semi-transparence située à plus haute fréquence, l'émissivité de la céramique est légèrement inférieure à celle du monocristal. Ce comportement, analogue à celui de la céramique simulée, est dû à l'augmentation du nombre d'interfaces rencontrées par le rayonnement (*Figure 72*). La réflectivité diffuse s'accroît avec la diminution du coefficient d'absorption dans cette zone. De plus, la distance moyenne parcourue au sein de l'échantillon reste toujours inférieure à son épaisseur, comme l'indiquent les résultats de simulation (*Figure 72*). La conjugaison de ces deux phénomènes entraîne une diminution de l'émissivité de la céramique par rapport à celle du monocristal. Ce comportement est en accord avec les résultats de la simulation présentés sur la *Figure 73* (forts coefficients d'absorption).

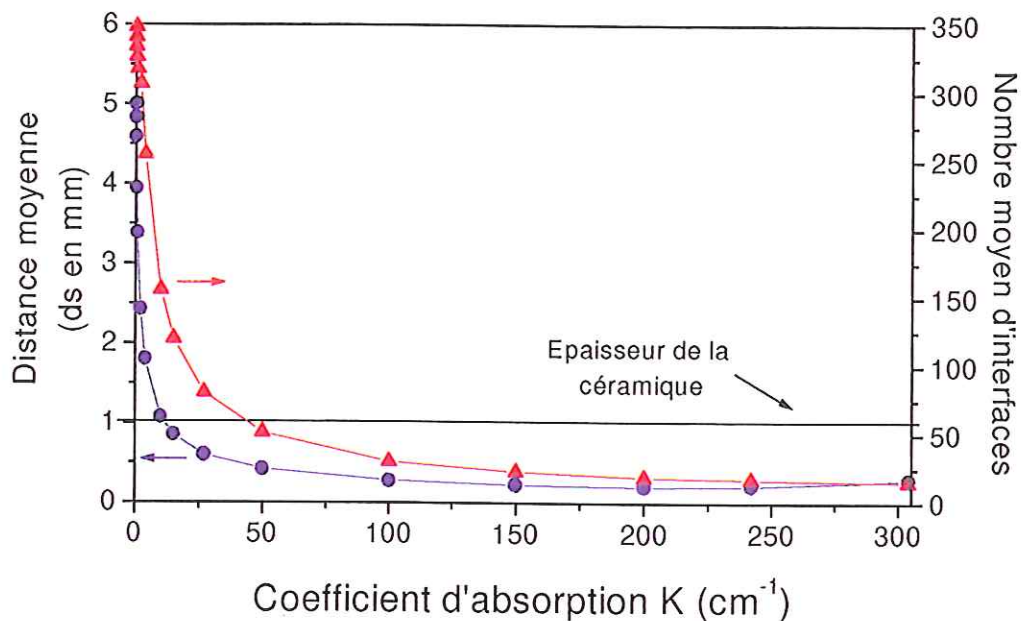


Figure 72 : Simulation de l'influence du coefficient d'absorption K sur le nombre moyen d'interfaces rencontrées et les distances moyennes parcourues dans la matrice par le rayonnement ($ep=1$ mm, $T=1300$ K, porosité=4.7 %).

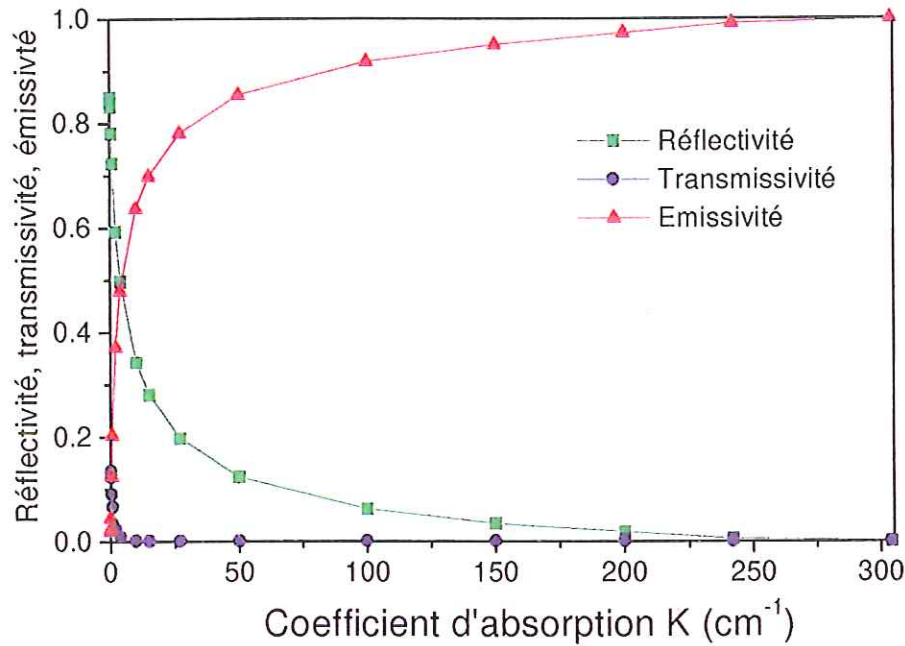


Figure 73 : Simulation de l'influence du coefficient d'absorption K sur les grandeurs thermoradiatives de la céramique d'alumine reconstruite et d'un monocristal (calculs) ($ep=1$ mm, $T=1300$ K, n et K du monocristal, porosité=4.7 %). Traits pleins : simulation de la céramique ; traits pointillés : monocristal.

Dans la zone de semitransparence ($1600-3000$ cm^{-1} , $K=25-0.1\text{cm}^{-1}$), le régime de diffusion est toujours complètement dominé par la réflectivité diffuse comme l'indique la Figure 73. Cependant, l'émissivité de la céramique dans cette gamme devient plus élevée que celle du monocristal. Ceci est dû au fait que la distance moyenne parcourue au sein de l'échantillon est plus grande que l'épaisseur du monocristal. L'accroissement du trajet moyen est essentiellement dû à l'abaissement du coefficient d'absorption, mais aussi à l'augmentation de l'indice de réfraction. Ceci explique aussi que le rapport entre l'émissivité de la céramique et celle du monocristal augmente rapidement avec la fréquence, c'est-à-dire avec la diminution de K , pour atteindre un plateau dans la zone de transparence (Figure 74).

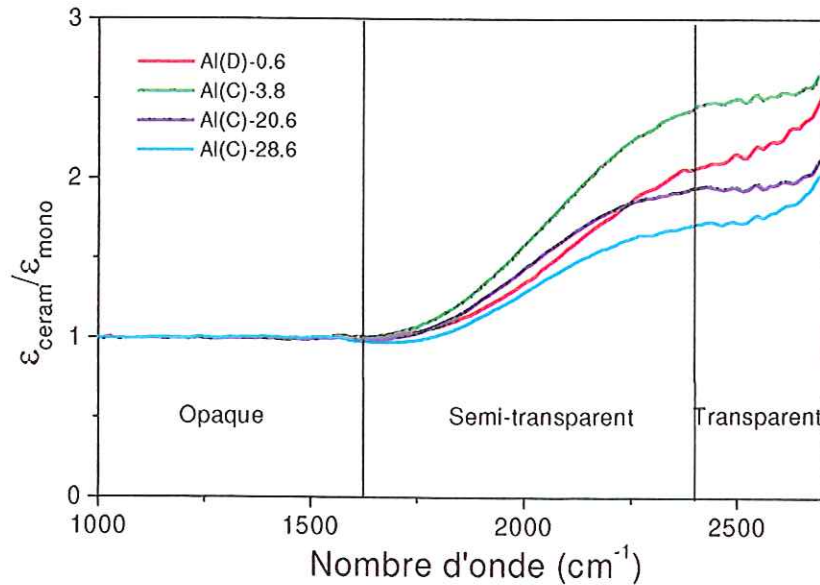


Figure 74 : Rapport entre les émissivités des céramiques (ϵ_{ceram}) et l'émissivité du monocristal (ϵ_{mono}) à 1350 K.

Dans la zone de transparence ($> 3000 \text{ cm}^{-1}$), à cause de sa très faible valeur, l'influence du coefficient d'absorption devient négligeable. Ainsi, tout rayonnement incident sur l'échantillon est essentiellement réfléchi ou transmis. Dans ce cas, le rapport entre les émissivités de la céramique et du monocristal, est une mesure directe de l'influence de l'indice de réfraction et de la texture sur l'allongement moyen de la distance parcourue par le rayonnement. Comme l'indice de réfraction évolue très peu dans la zone de transparence, et si on considère que le type de diffusion est indépendant de la fréquence, ce rapport doit être constant en fréquence. C'est le cas des échantillons que nous avons étudiés. Dans le cas de la céramique simulée, et pour une épaisseur d'un millimètre, on montre que 86 % du rayonnement incident contribue à la réflexion diffuse. Ceci suggère l'existence d'une épaisseur limite finie (de quelques millimètres dans le cas simulé) ne dépendant que de l'indice de réfraction et de la texture et pour laquelle le matériau ne transmet plus, et ceci pour un coefficient d'absorption quasi-nul.

4.3.5.2 Emissivités expérimentales et simulée

La Figure 75 compare le spectre de la céramique simulée à deux mesures expérimentales obtenues pour les céramiques Al(C)-3.8 et Al(D')-23.2. Le spectre simulé et

celui correspondant à la céramique Al(C)-3.8 présentent qualitativement le même comportement. Par contre, l'accord quantitatif n'est pas satisfaisant pour les raisons que nous avons déjà soulignées au sujet de l'applicabilité des lois de l'optique géométrique pour la texture de cette céramique. C'est pour cette raison que nous avons reporté sur la même figure le spectre de la céramique Al(D')-23.2. Comme nous pouvons le voir, il y a un parfait accord entre ces deux spectres. On peut se demander quelles en sont les raisons ?

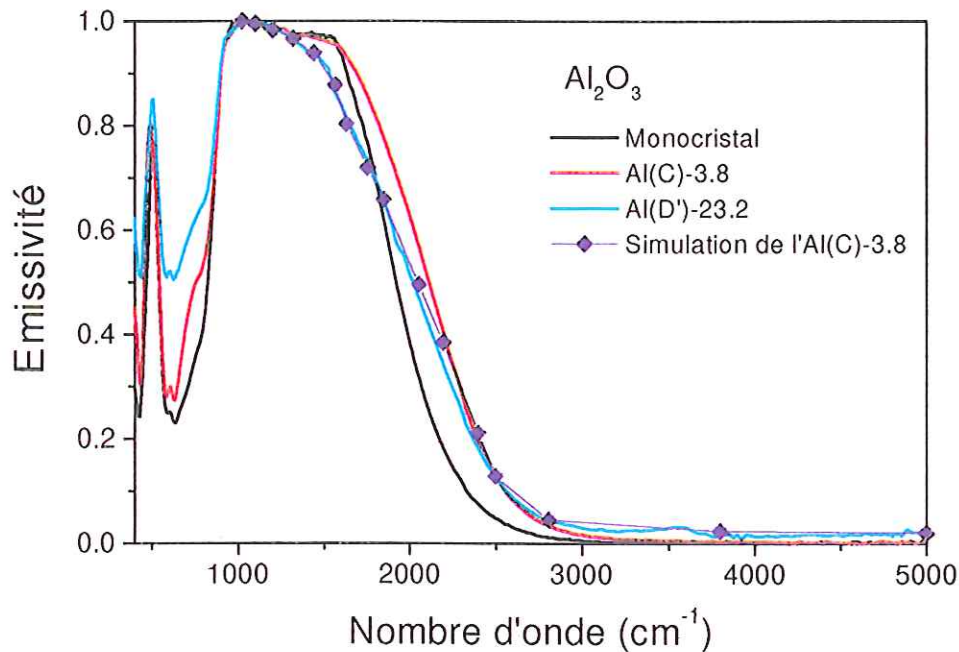


Figure 75 : Comparaison entre expérience et simulation (points) pour une céramique d'alumine ($ep=1\text{ mm}$, $T=1300\text{ K}$, porosité=4.7 %).

De par sa méthode d'élaboration, cet échantillon possède des pores dont le diamètre moyen est 40 fois supérieur à celui de la céramique Al(C)-3.8. Ainsi, la diffusion du rayonnement dans la céramique Al(D')-23.2 présente un comportement répondant aux hypothèses de l'optique géométrique. De plus, la taille moyenne des pores (plusieurs dizaines de microns) empêche le phénomène de réflexion totale frustrée au sein de l'échantillon. De ce fait, cette céramique répond aux différentes hypothèses utilisées dans le programme de simulation, mis à part la texture et la porosité. Il reste toutefois à expliquer pourquoi deux céramiques de porosités et de textures si différentes possèdent des émissivités identiques. Un premier élément de réponse a déjà été avancé lors de la présentation des résultats expérimentaux sur les silices à bulles. Il a été montré que deux silices de porosité et texture

différentes, la Si(NP)-2.2 et la Si(OSC)-5.6 présentaient des émissivités très similaires. Nous avons expliqué ce fait par une diffusion du rayonnement dans les silices de type optique géométrique. Ce type de diffusion modifie uniquement la distance moyenne parcourue par le rayonnement et ne dépend pas de la fréquence, à condition que la variation de l'indice de réfraction soit négligeable sur la géométrie de diffusion. On comprend donc que la céramique Al(D')-23.2 puisse présenter un spectre identique au résultat de simulation. Cependant, le fait que les deux types de texture conduisent exactement au même allongement du trajet optique est probablement une coïncidence.

CONCLUSION
GENERALE

Dans ce travail, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de la *texture* sur l'émissivité spectrale de matériaux diélectriques poreux. Le but était d'établir un protocole prédictif basé en particulier sur la porosité. Il est apparu très rapidement que ce seul paramètre était nécessaire mais insuffisant pour caractériser les propriétés thermo-radiatives d'un milieu texturé. Ce travail a pu aboutir grâce à une double approche développée au laboratoire : approche à la fois expérimentale en développant les capacités d'un spectromètre infrarouge, et à la fois numérique en mettant au point un outil de simulation des effets recherchés.

Le dispositif expérimental initialement implanté au laboratoire a subi au cours du temps de profondes modifications. Nous avons mis au point, lors de ce travail, la dernière version qui nous permet de mesurer, avec une plus grande fiabilité, l'émissivité spectrale directionnelle sur une large gamme spectrale. Il est construit autour d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker (IFS 113 v) dont la plage de mesure se situe entre 10 cm^{-1} et 12000 cm^{-1} (1000 à $0.8\text{ }\mu\text{m}$), c'est-à-dire entre l'infrarouge lointain et le proche infrarouge. Pour des géométries optiques identiques, c'est-à-dire pour une parfaite égalité des parcours optiques, des surfaces et des angles solides, l'émissivité spectrale directionnelle est déduite du rapport de deux mesures successives : le flux de l'échantillon suivi de celui du flux d'un four corps noir de référence. Afin d'éliminer toute source de rayonnement polluant, nous avons fait le choix de sortir l'échantillon, qui dans nos préoccupations est toujours un matériau semi-transparent, d'un four. Pour cette raison, le chauffage de l'échantillon est effectué à l'aide d'un laser CO_2 ($10.6\text{ }\mu\text{m}$) dont la puissance (240W) permet d'atteindre des températures de l'ordre de 2500 K. Nous avons tout particulièrement travaillé la méthodologie de la mesure afin de minimiser les gradients thermiques inhérents à ce type de chauffage. Pour cela, nous avons été amenés à varier l'épaisseur des échantillons et à contrôler les

dimensions utiles des flux émis (diaphragme) afin de n'explorer que des surfaces ou des volumes d'échantillons isothermes. Dans le cas des matériaux diélectriques qui nous intéressent, un point du spectre est particulièrement bien défini quelle que soit la température et la texture du composé. Ce point, dit de Christiansen, facilement repérable sur un spectre de réflectivité à température ambiante, permet d'ajuster les spectres d'émissivité et de mesurer la température de surface du matériau. Nous utilisons le fait qu'en ce point, l'émissivité est toujours voisine de celle du corps noir quelle que soit la température. Il suffit alors d'utiliser le spectromètre comme un pyromètre préalablement étalonné. La confrontation des expérimentations possibles, mesure directe et mesure indirecte, nous permet de valider avec une très bonne précision les spectres d'émissivité.

Le second volet de notre démarche a été d'utiliser la simulation pour dégager individuellement l'effet de différents paramètres. Dans notre approche, nous avons adopté une méthode simple qui consiste à simuler les réflectivité et transmissivité diffuses d'une céramique. L'émissivité spectrale normale est alors déduite de la loi de Kirchhoff. Grâce à l'algorithme de reconstruction mis au point par Levitz (1998), nous simulons numériquement un milieu poreux en trois dimensions. Dans le cas de milieux statistiquement isotropes, l'algorithme de reconstruction utilise les paramètres morphologiques à deux dimensions (porosité et fonction d'autocorrélation), qui sont mesurés sur une coupe 2D du matériau, pour reconstruire une configuration 3D de ce milieu. Un premier avantage de cette reconstruction numérique est la possibilité de pouvoir travailler sur une représentation virtuelle d'un matériau réel. La seconde, est la reconstruction hors réseau du milieu poreux qui utilise un champ Gaussien aléatoire corrélé. Cet algorithme ne requiert pas beaucoup d'espace mémoire sur ordinateur et permet ainsi de créer de grands échantillons virtuels puisque le champ gaussien aléatoire peut être écrit comme une fonction continue et analytique de la position spatiale. Pour simuler les réflectivité et transmissivité diffuses, des rayons sont lancés sur une des faces de l'échantillon cylindrique simulé. Une fois entrés, les rayons se propagent soit dans la phase solide, soit dans la phase poreuse, en rencontrant dans leurs parcours les interfaces séparant ces deux phases. L'histoire des rayons est ainsi mémorisée jusqu'à ce qu'ils sortent (il sont alors comptés soit en réflectivité diffuse, soit en transmissivité diffuse) ou jusqu'à ce qu'ils soient totalement absorbés au sein du matériau. Les paramètres d'entrée du calcul sont l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption K pour une fréquence donnée (paramètres issus de mesures optiques faites sur le matériau homogène de même composition) et l'épaisseur. En première approximation, la diffusion du rayonnement

s'effectue sur les interfaces pore/matière en suivant les lois de l'optique géométrique (hypothèse valide si le rapport rayon de pores sur longueur d'onde est grand).

La mise au point de ces outils expérimental et numérique nous a permis de progresser dans la compréhension des propriétés thermo-radiatives des matériaux hétérogènes semi-transparents. D'une part, nous avons pu obtenir, avec une très bonne précision, les réponses spectrales de matériaux semi-transparents tout à fait comparables à celles que l'on peut déduire de la méthode indirecte (mesures consécutives de la réflectivité et de la transmissivité). L'étude conjointe des spectres d'émissivité des céramiques comme des verres, de porosité contrôlée, et les clichés de microscopie électronique permet de mettre en évidence non seulement les évolutions essentiellement liées à la variation de porosité, mais aussi les comportements différents suivant le type de texture (matrice continue du verre par rapport au milieu très hétérogène d'une céramique, distribution spatiale des grains/pores et de leur taille). La seule analyse de ces résultats expérimentaux n'est pas suffisante pour comprendre les mécanismes. Nous avons donc fait appel à la simulation qui, malgré ses approximations, nous a permis d'avancer plus loin dans cette compréhension et dans la définition des paramètres pertinents. Son avantage réside dans la possibilité qu'elle offre de fixer ou de faire varier chaque paramètre comme nous le souhaitons. De la comparaison des deux approches, nous avons mis l'accent sur l'importance de la compétition entre réflectivité et transmissivité diffuses de volume, elle-même pilotée par l'action interdépendante de différents paramètres. On peut regrouper ceux-ci en deux groupes représentant les deux effets principaux :

✦ **Effet d'épaisseur optique :**

(K, d)

- le coefficient d'absorption (K), par son rôle d'atténuateur, limite le cheminement du rayonnement à travers le milieu. Son augmentation favorise la réflectivité diffuse au détriment de la transmissivité diffuse (même si ces deux grandeurs diminuent globalement). Ce paramètre participe donc à la définition du régime de diffusion.
- L'épaisseur du matériau (d) intervient aussi sur le régime de diffusion. Si son épaisseur est très inférieure à la valeur $2.d_{\text{limite}}$, alors le matériau transmet de façon significative et le régime de diffusion est dominé par la transmissivité diffuse. Dans l'autre cas extrême, le matériau ne transmet plus et c'est la réflectivité diffuse qui domine.

✦ Effet Géométrique : (n, Γ)

- le paramètre géométrique (Γ), décrit l'arrangement du milieu, autrement dit la texture (la taille des grains, des pores et leurs distributions spatiales et en taille...) et la porosité. Ainsi, Γ fixe la géométrie de la diffusion.
- L'indice de réfraction (n), en régissant le comportement du rayonnement à chaque interface rencontrée, modifie le parcours de celui-ci au sein du matériau et intervient donc aussi au niveau de la géométrie de la diffusion.

En d'autres termes, et dans l'approximation de l'optique géométrique que nous nous sommes imposés, ces quatre coefficients suffisent à eux seuls pour décrire les propriétés thermo-radiatives d'un milieu semi-transparent poreux. D'autre part, nous rappelons la dépendance en température et en fréquence de n et K .

Comme nous le supposons dès le début, la seule connaissance de la porosité ne suffit pas à décrire les hétérogénéités d'un milieu donné. Le paramètre Γ reste donc un facteur plus délicat à fixer. Si une classification des textures était établie, allant du verre (matrice continue) vers les céramiques (milieu fortement discontinue), il serait simple, par comparaison, de pouvoir établir le comportement de tel ou tel composé face à l'émissivité. Dans beaucoup de cas, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption (propriétés intrinsèques) peuvent être facilement déterminés, dès que la température et la fréquence sont fixées, à partir du composé homogène de même composition chimique.

Ces résultats peuvent être représentés différemment suivant que l'on souhaite étudier le passage d'un milieu homogène à un milieu hétérogène de même composition chimique. Dans ce cas nous avons :

✦ Les constantes optiques pour le milieu homogène : (n, K)

Ces deux paramètres, donnés pour une température, une fréquence et une épaisseur du solide étudié, suffisent à décrire toutes ses propriétés optiques. Le milieu homogène est ainsi totalement caractérisé d'un point de vue thermo-radiatif.

✦ Les paramètres géométriques : (Γ, d)

Ces deux paramètres permettront de caractériser le milieu hétérogène issu du milieu homogène ne présentant pas de diffusion et décrit par n et K .

Nous avons ainsi pu comprendre les résultats expérimentaux présentés dans la première partie du chapitre 4, tels que l'effet de la texture sur l'émissivité d'une céramique par rapport à celle d'un monocristal, de la zone opaque à la zone de transparence. De même, l'origine du renforcement de l'émissivité avec l'augmentation de la porosité jusqu'au seuil critique et la diminution de l'émissivité après ce seuil est désormais élucidée.

Par conséquent, cette simulation, qui se voulait simple dès le départ, semble satisfaisante pour prendre en compte les grandes tendances consécutives à la texturation d'un matériau. Elle permet de comprendre qualitativement l'influence des inhomogénéités sur les propriétés optiques et donc sur l'émissivité spectrale. Toutefois, les hypothèses reposant sur l'optique géométrique ont pu mettre en évidence quelques domaines pour lesquels la faiblesse de l'approximation ne permet pas de visualiser correctement les effets. Pour étendre ces propos, il faudrait alors introduire un nouveau paramètre : la longueur d'onde λ . Cette dernière serait alors à comparer aux tailles des grains et/ou des pores. Suivant ceux-ci, il faudrait introduire d'autres hypothèses de simulation telles que la diffusion dans le régime de résonance de Mie ou de la diffusion Rayleigh.

Cependant, avant d'affiner la simulation présentée il est intéressant de compléter cette étude tant du point de vue simulation qu'expérimental.

La présence d'un seuil critique n'ayant pas pu être déterminée pour les silices à bulles, il faudrait pouvoir obtenir des matériaux sur une plus large gamme de porosité. La question est donc de savoir pour quelle porosité on peut détecter ce seuil pour de tels milieux et d'en connaître plus précisément sa dépendance. Les céramiques de spinelles ($MgAl_2O_4$), matériaux obtenus par pressage à chaud, présentent une *texture* intermédiaire dans l'échelle définie d'un coté par les silices et de l'autre par les céramiques élaborées par une méthode classique de cuisson. Il paraît alors intéressant de comparer les émissivités spectrales de ces matériaux très peu diffusants. Pour compléter ce travail, il serait souhaitable d'étudier des matériaux ayant des textures et des porosités radicalement différentes, c'est-à-dire des feutres ou des mousses.

Ces deux derniers cas imposeront de revoir les hypothèses de départ de la simulation (surtout la limitation aux lois de l'optique géométrique). Tout d'abord, il semble nécessaire de continuer l'analyse de la grande quantité de données de simulation obtenues sur les résultats présentés et non encore entièrement exploitées. Par exemple, une analyse directionnelle des réflectivité et transmissivité diffuses ou de l'histogramme des distances parcourues par les rayons sera très riche en renseignement concernant la diffusion au sein de ces milieux. Nous avons montré que la texture d'une silice à bulles pouvait parfaitement convenir aux hypothèses actuelles de notre simulation. Il faudra donc, dans un premier temps simuler l'émissivité de ce matériau comme nous l'avons fait pour la céramique d'alumine.

Comme objectif plus lointain et dans le but d'avoir une vision globale de l'influence des paramètres extrinsèques sur l'émissivité, nous pourrions nous demander de quelle façon inclure la rugosité comme traitement particulier et limité à une surface d'un milieu poreux.

ANNEXES

ANNEXE A

Un milieu poreux est un milieu biphasique, composé d'un réseau solide (la matrice) et d'un réseau poreux. Les phases solides et poreuses sont séparées par une interface, parfois de forme complexe, qui s'enroule dans l'espace. Un tel milieu est décrit par sa structure morphologique et sa structure spatiale. La **structure morphologique** caractérise les particules individuelles du matériau : taille et forme des pores et des constituants de la matrice. La **structure spatiale** caractérise le groupement spatial des composants individuels, c'est-à-dire : la distribution, la position dans l'espace et la porosité. Dans cette étude, nous désignerons par le terme de texture, la structure morphologique et la structure spatiale sans la porosité. Ainsi nous décrirons un milieu poreux par sa texture et sa porosité.

Nous allons présenter les connaissances et les outils nécessaires à l'investigation des milieux poreux utiles pour l'étude du transfert radiatif dans ces milieux.

Description géométrique d'un milieu poreux.

L'étude structurale et morphologique des milieux poreux se répartit en général suivant trois niveaux d'investigation qui permettent de quantifier un tel matériau. Le premier permet d'obtenir simplement des informations moyennes sur la nature morphologique du milieu poreux. On pourra citer la porosité ou l'aire de l'interface (surface spécifique) qui délimite le réseau poreux. Le deuxième niveau, permet de décrire de façon plus précise les aspects morphologiques du milieu, comme la forme des pores et leur distribution de taille, la courbure et la rugosité éventuelle de l'interface. Enfin, le troisième niveau de complexité plus grande, pose le problème de décrire l'enchevêtrement et le degré de connexion du réseau de pores (topologie).

Par la suite, nous allons décrire les grandeurs texturales qui sont, en première hypothèse, les plus intéressantes pour cette étude sur le transfert radiatif, ainsi que les moyens de les mesurer.

A.1 Les moyennes globales

L'étude d'un milieu poreux nécessite la connaissance de moyennes globales qui décrivent les objets dans un espace à trois dimensions. Elles sont au nombre de quatre et sont appelées fonctionnelles de Minkowski : (i) la porosité, (ii) la surface spécifique, (iii)

l'intégrale de courbure moyenne de l'interface et (iv) l'intégrale de courbure gaussienne de l'interface. Les trois premières grandeurs peuvent être mesurées expérimentalement ou calculées à partir d'une coupe 2D d'un échantillon. La quatrième grandeur représentant un caractère topologique, son étude doit se faire sur le volume 3D de l'échantillon.

A.1.1 Porosité

La porosité totale Φ_t est définie comme le volume total de pores (V_p) divisé par le volume total de l'échantillon ($V_p + V_s$, V_s volume de solide) :

$$\Phi_t = \frac{V_p}{V_p + V_s}. \quad \text{Eq. A-1}$$

La porosité totale a deux composantes : la porosité ouverte ou connectée et la porosité fermée. Il existe différents moyens de mesure de porosité : porosimétrie au mercure, mesure de densité (pycnométrie) ou analyse d'image (accès par cette méthode aux deux formes de porosité).

A.1.2 Surface spécifique

La surface spécifique représente l'aire par unité de volume de l'interface solide-pore. La surface spécifique est un indicateur de la finesse de division des matériaux. C'est un paramètre important de l'étude des milieux poreux car la lumière est diffusée à chaque interface lorsqu'il y a un changement d'indice optique. La surface spécifique peut être déterminée par différentes méthodes : adsorption de gaz inerte, RMN, analyse d'image.

Nous n'étudierons pas les deux dernières grandeurs globales, mais nous renvoyons le lecteur à Cousin (1996).

A.2 Méthodes de caractérisation morphologique du réseau de pores

La caractérisation d'un milieu poreux ne se réduit pas uniquement à la connaissance des grandeurs globales moyennes. Lorsque la porosité est polydispense, il est capital de déterminer la répartition des pores et leur contribution à la porosité totale. Afin de prendre en compte la répartition volumique des pores en fonction de leur rayon d'accès, il est nécessaire de définir la distribution de la porosité des matériaux.

A.2.1 Analyse d'image

A.2.1.1 Porosité et surface spécifique

Cousin (1996) a montré que les mesures de ces deux grandeurs sont valides à partir d'une coupe 2D d'un échantillon 3D. Les mesures par analyse d'image, ne sont intéressantes que dans le cas de milieux poreux statistiquement homogènes et isotropes. A partir d'images seuillées de sections polies (c'est-à-dire la sélection des points de l'image qui sont dans une certaine gamme d'intensité), la porosité est déterminée comme étant le rapport de la surface de pore sur la surface totale. Il est aussi possible d'utiliser les propriétés des distributions de cordes pour estimer la porosité et la surface spécifique. Une corde est un segment de droite qui appartient au pore (pour les distributions de cordes de pore) ou au solide (distribution de cordes de solide), et dont les deux extrémités se situent à l'interface (Pasquier, 1995). La distribution de cordes peut être calculée soit dans le réseau poreux (distribution de cordes de pore : $f_p(r)$), soit dans la matrice solide ($f_s(r)$).

Le premier moment de la distribution de cordes de pore sera noté l_p , et celui du solide l_s :

$$l_p = \int r.f_p(r).dr \quad \text{Eq. A-2}$$

et

$$l_s = \int r.f_s(r).dr \quad \text{Eq. A-3}$$

La porosité s'exprime alors comme :

$$\Phi = \frac{l_p}{l_p + l_s}, \quad \text{Eq. A-4}$$

et la surface spécifique est :

$$S_v = \frac{4 \cdot \Phi}{l_p} = \frac{4(1 - \Phi)}{l_s}. \quad \text{Eq. A-5}$$

L'analyse d'image permet donc de mesurer la porosité, la surface spécifique et la distribution en taille des pores.

A.2.1.2 Exemple de distribution

A partir de la distribution de cordes, il est possible de caractériser la distribution de la porosité du milieu analysé. Les milieux aléatoires de Debye se caractérisent par des fonctions de distribution de cordes proportionnelles à des fonctions exponentielles décroissantes de la forme :

$$f_p(r) = \frac{1}{l_p} \cdot \exp\left(-\frac{r}{l_p}\right) \quad f_s(r) = \frac{1}{l_s} \cdot \exp\left(-\frac{r}{l_s}\right).$$

Les céramiques sont un exemple de milieux aléatoires de Debye, pour lequel la probabilité de rencontrer une interface en ligne droite est constante, quel que soit le point d'observation.

A.2.2 Porosimétrie à mercure

A.2.2.1 Principe

Lorsqu'un liquide non mouillant pénètre dans un capillaire cylindrique de rayon R, la force qui s'oppose à sa pénétration est égale à $2\pi \cdot R \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)$, où σ est la tension superficielle du liquide et θ l'angle de contact du liquide avec le matériau dont est fait le capillaire (Faudot, 1980). Si l'on force la pénétration du liquide en exerçant une pression P, il pénétrera dans des capillaires dont le rayon R sera supérieur à :

$$R_{\text{lim}} = (2\pi R \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)) / P \quad (\text{Relation de Washburn}) \quad \text{Eq. A-6}$$

Le mercure est un liquide non mouillant dont la tension de surface vaut 485 dyne/cm et qui présente avec la plupart des matériaux un angle de contact compris entre 130 et 150°. Dans un échantillon réel, le réseau poreux présente toujours une géométrie complexe et la relation de Washburn établie pour des pores cylindriques ne correspond qu'à un modèle très simplifié. Ce modèle simple est cependant accepté, de façon quasi-universelle, pour résoudre en pratique le problème de la mesure de l'espace poreux. Les rayons mesurés correspondent alors aux rayons d'entrée des pores. Le porosimètre à mercure assure la mesure du volume de mercure qui pénètre dans les pores d'un échantillon en fonction de la pression. Selon les appareils, le volume de mercure ayant pénétré l'échantillon peut être mesuré par des techniques diverses. L'échantillon est placé dans un pénétromètre en verre comportant un capillaire calibré dont la partie externe est métallisée. Lorsque le vide est fait (0,5 psi=35.000 Pa), le pénétromètre est rempli de mercure. Dans ces conditions le mercure ne pénètre pas les pores dont les rayons d'entrée sont inférieurs à 350 μm environ. Lorsque la pression augmente, le mercure pénètre progressivement dans l'échantillon et la hauteur de la colonne de mercure contenue dans le capillaire diminue. Le volume de mercure ayant pénétré dans l'échantillon est déterminé d'après la variation de la capacité mesurée entre le mercure et l'enveloppe métallique du capillaire.

La porosimétrie à mercure permet donc de mesurer la porosité et la distribution en taille des pores.

A.2.2.2 Limitations

Comme il a déjà été précisé auparavant, il faut bien faire attention aux résultats obtenus par porosimétrie à mercure :

- Lorsque la pression augmente, le mercure pénètre dans le réseau poreux. Toutefois, la saturation est partielle car il reste toujours un volume de pores inaccessible (Pasquier, 1995). De plus, seule la porosité ouverte peut être mesurée.

- La loi permettant de relier la pression au rayon est basée sur un modèle de pores cylindriques. Il est donc nécessaire dans cette méthode, pour décrire une propriété géométrique d'un milieu poreux, de faire une hypothèse d'ordre morphologique (forme

ou taille). De plus, la courbe enregistrée correspond davantage à une courbe de répartition des rayons d'entrée des pores qu'à une distribution réelle de la taille des pores. La porosimétrie obtenue par cette technique est alors plus fine qu'en réalité.

Explication :

C'est l'effet « bouteille d'encre » : si pour pénétrer dans un gros pore de diamètre R , le mercure doit d'abord traverser un pore de diamètre r plus petit, l'intrusion n'aura lieu que lorsque la pression aura atteint la valeur $P(r)$ prévue par la loi de Laplace pour le pore le plus petit. Les deux pores sont alors envahis simultanément et non plus séquentiellement. Le volume pénétré dans les deux pores sera donc intégralement affecté à la seule classe de pore r . Cet effet est à l'origine d'un biais systématique en porosimétrie au mercure ; les classes des pores les plus gros voient leurs volumes sous-estimés, alors qu'au contraire, il y a surestimation des volumes des classes les plus petites. **La porosimétrie au mercure est donc une méthode de détermination de la distribution des rayons d'accès de pores.** Si la structure poreuse est régulière, cette limitation peut être considérée comme mineure.

De plus, la porosimétrie à mercure est une technique destructive, alors que les mesures par analyse d'image n'endommagent pas le matériau. D'autre part, sur des matériaux fragiles, l'application des fortes pressions nécessaires à la pénétration du mercure peut engendrer la rupture de certaines cloisons et majorer la porosité (Berton, 1990).

L'appareil utilisé dans ce travail est un Micromeritics Poresizer 9320.

A.2.3 Mesure de densité

Cette méthode est très intéressante, notamment pour mesurer la porosité fermée d'échantillon très denses. Elle est basée sur la définition de la densité : en connaissant la masse (par une simple pesée) et en connaissant le volume d'un échantillon on remonte à la porosité :

$$\Phi = \frac{\rho - \rho_{\text{poreux}}}{\rho} . \quad \text{Eq. A-7}$$

Le problème est de mesurer des volumes précisément. Dans le cas d'échantillons à géométrie simple, et suffisamment grands, une mesure des dimensions avec un pied à coulisse peut être suffisante.

Par contre, pour des échantillons de volume inférieur, il faut avoir recours à la pycnométrie (ici à l'hélium).

A.2.3.1 Pycnométrie à l'hélium

Le principe du pycnomètre à hélium repose sur la loi des gaz parfaits. Considérons une enceinte, dite « cellule échantillon », de volume V_{cell} contenant un échantillon de volume V_{ech} , et reliée par une vanne à une autre enceinte, dite « cellule expansion », de volume V_{exp} . Les deux enceintes (*Figure 1*) sont à pression atmosphérique et à température ambiante (P_a et T_a).

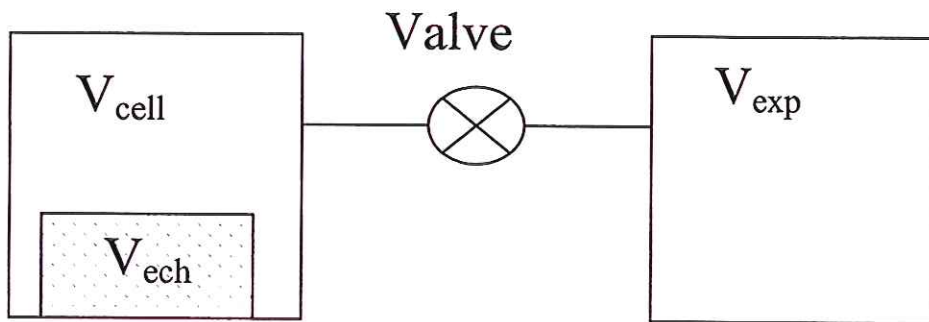


Figure 1 : Schéma du dispositif de mesure de volume par pycnométrie à l'hélium.

Après la fermeture de la vanne, la cellule échantillon est amenée à une pression $P_1 > P_a$. Les bilans dans les deux cellules sont donnés par les équations :

$$P_1(V_{cell} - V_{ech}) = n_c \cdot R \cdot T_a \quad (\text{cellule de l'échantillon}) \quad \text{Eq. A-8}$$

$$P_a \cdot V_{exp} = n_e \cdot R \cdot T_a \quad (\text{cellule d'expansion}) \quad \text{Eq. A-9}$$

où n_c et n_e sont respectivement le nombre de moles de gaz dans les cellules échantillon et expansion et R la constante des gaz parfaits.

A l'ouverture de la vanne entre les deux cellules, la pression se stabilise à une pression P_2 intermédiaire entre P_a et P_1 , et l'équation bilan devient :

$$P_2(V_{cell} - V_{ech} + V_{exp}) = n_c.R.T_a + n_e.R.T_a. \quad \text{Eq. A-10}$$

Les équations A-8, A-9 et A-10 permettent d'écrire que :

$$V_{cell} - V_{ech} = V_{exp}[(P_a - P_2)/(P_2 - P_1)]. \quad \text{Eq. A-11}$$

Cependant, P_a , P_1 et P_2 sont des pressions absolues qui ne peuvent être mesurées simplement. Il est donc préférable d'introduire des pressions relatives (pressions de jauges) P_{1j} et P_{2j} , définies comme suit :

$$P_{1j} = P_1 - P_a \quad \text{Eq. A-12}$$

$$P_{2j} = P_2 - P_a. \quad \text{Eq. A-13}$$

En introduisant les pressions relatives dans l'équation A-11 on obtient la relation de base de la pycnométrie :

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_{1j}}{P_{2j}} - 1}. \quad \text{Eq. A-14}$$

A.2.3.2 Calibration et mesures

L'utilisation de cette dernière relation nécessite une calibration préalable du volume des deux cellules. Celle-ci est réalisée à l'aide de billes métalliques étalon dont le volume est connu précisément (à 2.10^{-5} sur l'appareil utilisé). De plus, les échantillons ne doivent pas dégazer et la température du système doit rester constante pour que les relations de bilan puissent s'appliquer. La masse de l'échantillon est déterminée grâce à une balance de précision (précision un milligramme) et le nombre de mesures (purges) pour chaque échantillon est de dix.

L'appareil utilisé dans ce travail est un Micromeritics Accupyc 1330.

ANNEXE B

B.1 L'Equation du Transfert Radiatif

Pour prédire ou connaître le transfert radiatif au sein des matériaux, il est nécessaire d'utiliser un modèle théorique décrivant au mieux les phénomènes physiques. Le formalisme qui est communément utilisé pour calculer l'interaction entre un milieu absorbant/diffusant et un rayonnement par des processus d'émission, de diffusion et d'absorption, est l'Equation du Transfert Radiatif (ETR). Les hypothèses principales de ce formalisme sont que les inhomogénéités du milieu diffusent le rayonnement d'une manière indépendante et incohérente. L'ETR s'obtient en considérant un rayonnement se propageant dans une direction au sein d'un milieu semi-transparent en Equilibre Thermodynamique Local (ETL) et subissant des interactions avec le milieu. De part ces interactions, l'intensité et/ou la direction du rayonnement est modifiée lors d'un parcours ds dans la matière. Les mécanismes responsables de ces interactions sont (i) la perte par absorption et diffusion, (ii) le gain par émission et (iii) la perte ou le gain par diffusion du rayonnement (Siegel et Howell, 1992).

L'ETR s'obtient en discrétisant l'échantillon et en étudiant le bilan radiatif de chaque élément de volume dV. La variation de luminance spectrale induite dans dV, d'abscisse curviligne s, dans la direction Ω et dans un angle solide élémentaire $d\Omega$, est constituée de quatre contributions (*Figure 1*) :

- le flux spectral propre émis par dV à la température T(s) : $\alpha_{\sigma,T} L_{\sigma}^{\circ}(T(s))$,
- le flux spectral provenant de Ω et absorbé par dV : $-\alpha_{\sigma,T} L_{\sigma}(s, \Omega)$,
- le flux spectral provenant de Ω et diffusé par dV dans toutes les directions autres que Ω : $-\beta_{\sigma,T} L_{\sigma}(s, \Omega)$,
- le flux spectral provenant de toutes les directions Ω' autres que Ω et diffusé vers Ω : $\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \beta_{\sigma,T} P_{\sigma}(\Omega' \rightarrow \Omega) L_{\sigma}(s, \Omega') d\Omega'$.

$\alpha_{\sigma,T}$ et $\beta_{\sigma,T}$ sont respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion et $P_{\sigma}(\Omega' \rightarrow \Omega)$ la fonction de phase. Cette dernière est définie comme la probabilité qu'un rayon provenant d'une direction Ω' soit dispersé dans la direction Ω (Uny et Sacadura, 1985).

L'équation du transfert radiatif en un point s et dans un angle solide $d\Omega$ autour de la direction Ω est alors défini par :

$$\frac{dL_{\sigma}(s, \Omega)}{ds} = -(\alpha_{\sigma, T} + \beta_{\sigma, T})L_{\sigma}(s, \Omega) + \alpha_{\sigma, T}L_{\sigma}^0 [T(s)] + \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \beta_{\sigma, T} P_{\sigma}(\Omega' \rightarrow \Omega) L_{\sigma}(s, \Omega') d\Omega'$$

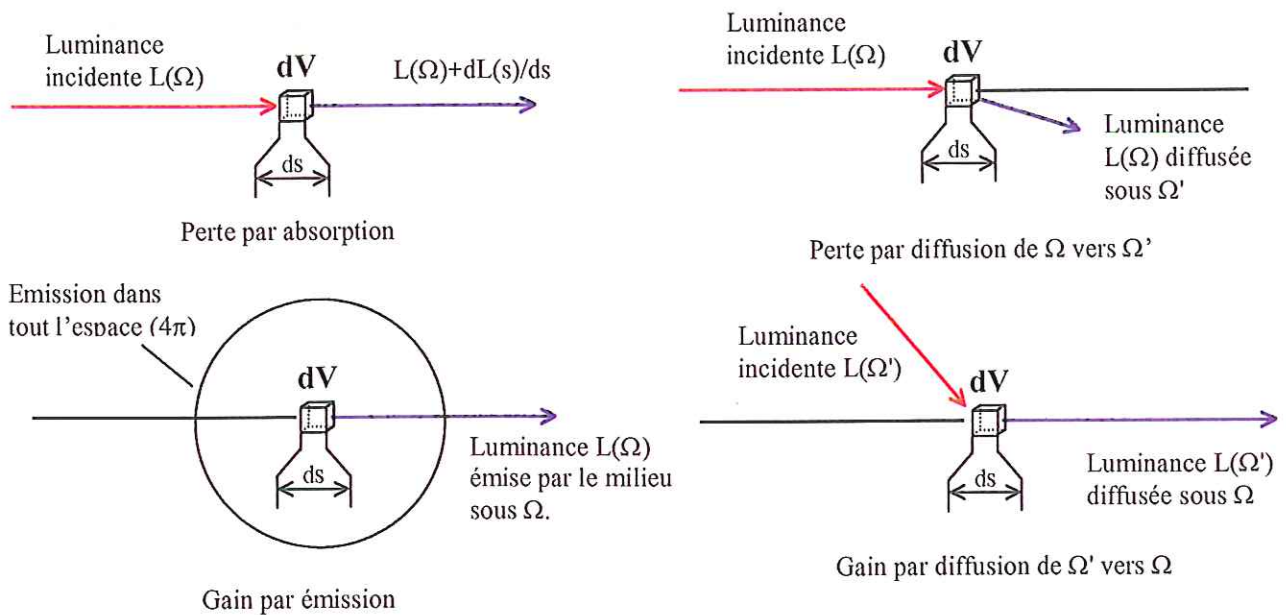


Figure 1 : Bilans d'énergie radiative dans un volume élémentaire dV de surface ds .

Cette équation est donc un bilan radiatif de l'élément de volume dV . Cette approche permet de décrire, d'une façon mathématique, les phénomènes subis par tout rayonnement traversant un milieu semi-transparent diffusant.

Il existe différentes méthodes pour résoudre cette équation intégral-différentielle (Siegel et Howell, 1992 ; Delmas et Saccadura, 1996 ; Lemonier, 1996). La difficulté est d'introduire dans les propriétés radiatives de l'ETR (coefficients d'absorption et de diffusion et la fonction de phase) les paramètres définissant un milieu inhomogène tels les indices optiques ou la texture (structures morphologique (forme et taille des diffuseurs) et spatiale (porosité, surface spécifique, distribution et arrangement spatial des diffuseurs)).

Cependant il existe des cas où ces calculs sont simplifiés. C'est le cas où un milieu est composé de sphères, d'indice optique $\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1$, diluées dans un milieu d'indice réel $\tilde{n}_2 = n_2$.

B.2 Exemple de calcul des propriétés radiatives

On peut résoudre ce problème grâce à la théorie de Mie (1908). Nous laissons le lecteur se référer aux ouvrages de Van de Hulst (1957) et Kerker (1969) pour le détail des calculs ; nous nous intéressons ici qu'aux résultats.

On considère une onde plane se propageant dans un milieu d'indice $\tilde{n}_2 = n_2$ et rencontrant une sphère d'indice optique $\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1$ isolée dans l'espace. La théorie de Mie calcule analytiquement et exactement l'interaction entre cette onde électromagnétique et la sphère. De la même façon que les équations de Fresnel sont résolues sur une interface plane, il est requis de satisfaire les équations de continuité du champs électromagnétique à l'interface de la sphère. L'application des équations de continuité à l'interface de la sphère permet de calculer les expressions des sections efficaces d'extinction C_{ext} , d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{sca} , ($C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}$) ainsi que la fonction de phase de la sphère. La section efficace est la surface optique perturbée par la particule et peut être supérieure ou inférieure à la surface géométrique de la particule. La fonction de phase est définie comme la probabilité qu'un rayon provenant d'une direction Ω soit dispersé dans la direction Ω' . Les expressions des sections efficaces (fonctions de Bessel et de Hankel) correspondent à des séries infinies lentement convergentes.

La théorie de MIE ne dépend que de deux termes :

- le paramètre de Mie $x = 2\pi r / \lambda$ où r est le rayon d'une particule,
- le rapport des indices optiques réels $m = \tilde{n}_2 / \tilde{n}_1$.

Si $x \ll 1$, la diffusion est de type Rayleigh, si $x \approx 1$ c'est le régime de résonance de Mie et si $x \gg 1$ on est dans un régime d'optique géométrique.

Pour une assemblée de sphères, avec les hypothèses que les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres (diffusion indépendante) et que les diffuseurs sont

de même diamètre, le coefficient d'absorption (resp. de diffusion) de l'ETR est calculé via la théorie de Mie suivant l'équation :

$$\alpha_{\sigma,T} = \rho \cdot C_{ABS} \quad (\text{resp. } \beta_{\sigma,T} = \rho \cdot C_{SCA})$$

où

$\alpha_{\sigma,T}$ est le coefficient d'absorption des diffuseurs,

C_{ABS} la section efficace d'absorption d'une sphère,

$\beta_{\sigma,T}$ le coefficient de diffusion des diffuseurs,

C_{SCA} la section efficace de diffusion d'une sphère et

ρ la densité des diffuseurs.

Ainsi, dans le cas où les diffuseurs sont des sphères diluées (d'un point de vue optique), les propriétés radiatives (coefficients d'absorption, de diffusion et fonction de phase) de l'ETR peuvent être obtenues directement par la théorie de Mie.

De plus, un tel calcul peut être étendu à des particules d'autres géométries. Différents auteurs comme Banner (1990), Guilbert (1985), Jeandel (1996) ou Kerker (1969) ont repris les calculs de Mie pour des fibres. A partir des propriétés radiatives obtenues pour une fibre, ils peuvent calculer le transfert radiatif dans des milieux fibreux très poreux.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

ALTIMI-TARLAN Isabelle

Contribution à l'étude du transfert radiatif en milieu diffusant. 175p.

Th : Physique : Paris IV : 1981.

ANDERSON S.K., RIBBING C.G.

Light extinction by bulk voids and surface irregularities in ceramics materials.

Phys Rev. B, 1994, **49**, 16, pp 11336-11343.

BALLICO M.J., JONES T.P.

Novel experimental technique for measuring high-temperature spectral emissivities.

Appl. Spectrosc., 1995, **49**, 3, pp 335-340.

BALTES H. P.

On the validity of Kirchhoff's law of heat radiation for a body in a non equilibrium environment.

Prog. Opt., 1976, **13**, 1-25.

BANNER Didier

Propriétés radiatives des verres et des fontes de silicates. Modélisation des transferts de chaleur.

Th : Energétique : Ecole Centrale de Paris : 1990.

BERGOUGNOUX L., MISGUICH-RIPAUX J., FIRPO J.L. et al.

Monte Carlo calculation of backscattered light intensity by suspension: comparison with experimental data.

Appl. Opt., 1996, **35**, 10, pp 1735-1741.

BERTHIER Serge

Optique des milieux composites

Polytechnica, 1993

BERTON Benoît

Etude du comportement de matériaux composites haute température en ambiance de rentrée atmosphérique.

Th : Energétique : Mulhouse : 1990 : 139.

BILLARD Didier

Etude des mécanismes d'absorption infrarouge dans les cristaux. Role de la température dans l'analyse. Application au corindon et à la magnésie. 236p.

Th : Physique : Orléans : 1982.

BLEUX S., SERONDE F., ECHEGUT P. et al.

Study of the solid-liquid transition of oxides by IR emission spectroscopy.

High Temp. Chem. Processes, 1994, **3**, pp 213-219.

BOBER M., KAROW H.U., MULLER K.

Study of the spectral reflectivity and emissivity of liquid ceramics.

High Temp. High Press., 1980, **12**, pp 161-168.

BORODULYA V.A., KOVENSKY V.I.

Radiative heat transfer between a fluidized bed and a surface.
Int. J. Heat Mass Transfer., 1983, **26**, 2, pp 277-287.

BRECHER C., WEI G.C., RHODES W.H.

Point defects in optical ceramics: high temperature absorption processes in lanthana-strengthened yttria.
J. Am. Ceram. Soc., 1990, **73**, 6, pp 1473-1488.

BUDWORTH D.W.

Transparency of polycrystalline ceramics.
Spec. Ceram., 1970, **5**, 185-192.

BURKHARD D.G., LOCHHEAD J.V.S., PENCHINA C.M.

On the validity of Kirchoff's law in a nonequilibrium environment.
American J. Phys., 1972, **40**, pp 1794-1798.

BURGER T, KUHN J, CAPS R, FRICKE J.

Quantitative determination of the scattering and absorption coefficients from diffuse reflectance and transmittance measurements.
Appl. Spectrosc., 1997, **51**, 3, pp 309-317.

CABANNES F.

Réflexion diffuse et facteur d'émission de quelques oxydes blancs frittés.
Rev. Hautes Temp. et Réfract., 1966, **3**, p 101-107.

CABANNES F.

Propriétés optiques à haute température. Facteurs d'émission.
Les hautes températures et leurs utilisations en physique chimie: Masson et Cie: **2**: 1973: pp 189-224.

CABANNES F.

Pyrométrie optique.
Techniques de l'ingénieur, 1990, R2

CHAN C.K. , TIEN C.L.

Radiative transfer in packed spheres.
J. of Heat Transfer, 1974, **96**, 52-58.

CHEN W.W, DUNN B.

Characterization of pore size distribution by IR scattering in highly dense ZnS.
J. Am. Ceram. Soc., 1993, **76**, 8, pp 2086-2092.

CHERMANNE Sylvain

Propriétés thermo-radiatives de matériaux d'application verrière : spectroscopie d'émission infrarouge à haute température.
Th : Physique : Orléans : 2000.

CONEL J.E.

Infrared emissivities of silicates: experimental results and a cloudy atmosphere model of spectral emission from condensed particulate mediums.

J. Geophys. Res., 1969, **74**, 6, pp 1614-1634.

COUSIN Isabelle

Reconstruction 3D par coupes sériées et transport de gaz dans un milieu poreux. Application à l'étude d'un sol argilo-limoneux. 254p.

Th : Sciences de la Terre : Orléans : 1996.

CROWN D.A., PIETERS C.M

Spectral properties of plagioclase and pyroxene mixtures and the interpretation of lunar soil spectra.

Icarus, 1987, **72**, pp 492-506.

DELMAS A., SACADURA J.F.

Méthodes de résolution de l'équation de transfert

Ecole de printemps du rayonnement thermique : Parent : vol. 4 : 1996.

DE VRIENDT, ANDRE B.

La Transmission de la chaleur : Généralités : 1

Chicoutimi (Québec) : G. Morin, 1982.

DE VRIENDT, ANDRE B.

La Transmission de la chaleur : Introduction au rayonnement thermique : 2

Chicoutimi (Québec) : G. Morin, 1984.

DOZHDIKOV V.S., PETROV V.A.

The development of a high-speed spectroscopy method for investigating the emissivity of electrically non conducting materials.

High Temp., 1995, **33**, 4, pp621-627.

DUNN W.L.

Inverse Monte Carlo solutions for radiative transfer in inhomogeneous media.

J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer, 1983, **29**, 1, pp 19-26.

ELICH J.P.P., WIERINGA J.A.

Temperature effects influencing the spectral and total emissivity of refractories.

Exp. Thermal Fluid Sci., 1995, **10**, pp 318-326.

EMSLIE A.G., ARONSON J.R.

Spectral reflectance and emittance of particulate materials. I: Theory.

Appl. Opt., 1973, **12**, 11, pp 2563-2572.

FARMER J.T., HOWELL J.R.

Monte Carlo prediction of radiative heat transfer in homogeneous, anisotropic, nongray media.

J. Thermophys. Heat Trans., 1994, **8**, 1, pp133-139.

FAUDOT D.

Etude structurale d'un corps poreux.
Pétrole et techniques, 1980, 273, pp 19-30.

FEDOSEEV V.N., KALISHEVSKII L.L., SHANIN O.I.

Radiative energy transfer in a slender packed bed of spherical elements.
High Temp., 1984, 22, pp 426-431.

FONSECA Vicente

Evolution de la liaison chimique dans la phase ferroélectrique de LiNbO₃ déterminée par spectroscopie d'émission infrarouge jusqu'à 1550 K.
Th : Physique : Orléans : 2000.

FREY J., PINDIVIC J.J., BOTET R. et al.

Light scattering by fractals aggregates: a numerical investigation.
J. Phys. France, 1988, 49, pp 1969-1976.

GARDON R.

The emissivity of transparent materials.
J. Am. Ceram. Soc., 1956, 39, 8, pp 278-287.

GARDON R.

Calculation of temperature distribution in glass plates undergoing heat-treatment.
J. Am. Ceram. Soc., 1958, 41, 6, pp 200-209.

GARDON R.

A Review of radiant heat transfer in glass.
J. Am. Ceram. Soc., 1961, 44, 7, pp 305-312.

GAROFF S., HANSON C.D.

Optical characterization of powders: the use of Mie theory and composite media models.
Appl. Opt., 1981, 20, 5, pp 758-764.

GEHIN Evelyne

Etude des propriétés d'émission de couches planes semitransparentes dans l'infrarouge.
150p.
Th : Optique et photonique : Paris IV : 1991.

GERVAIS F.

Infrared and Millimeter Waves. Electromagnetic waves in matter. p. 280.
K. J. Button, Academic Press, New York, NY, 1983, 8, Part 1.

GERVAIS F., GERVAIS M., ECHEGUT P.

A compilation of wavelengths where dielectric materials emit like black body.
J. of Heat Trans., 1999, Soumis.

GOEDECKE G.H.

Radiative transfer in closely packed media.
J. Opt. Soc. Am., 1977, 67, 10, pp 1339-1348.

GORELIK G.Y., LEYTSINAV.G.

Computation of radiative transport through a porous layer by the Monte Carlo method.
Heat transfer-Soviet research, 1989, **21**, 3, pp 308-315.

GREFFET J.J.

Diffusion du rayonnement par les surfaces.
Ecole de printemps du rayonnement thermique : Parent : vol. 3 : 1996.

GRIMM E., SCOTT G.E., SIBOLD J.D.

Infrared transmission properties of high density alumina.
Ceram. Bull., 1971, **50**, 12, pp 962-965.

GUILBERT Gérard

Etude des caractéristiques optiques de milieux poreux semitransparents. 138p.
Th : Nancy : 1985.

GUINIER A. ET FOURNET G.

Small angle Scattering of X-rays.
Willey, New-York, 1955.

GUPTA R.P., WALL T.F., TRUELOVE J.S.

Radiative scatter by fly ash in pulverized-coal-fired furnaces: application of the Monte Carlo method to anisotropic scatter.
Int. J. Heat Mass Transfer, 1983, **26**, 11, pp 1649-1660.

HAHN O., RAETHER F., ARDUINI-SCHUSTER M.C. et al.

Transient coupled conductive/refractive heat transfer in absorbing emitting and scattering media: application to laser-flash measurement.
Int. J. Heat Mass Transfer, 1997, **40**, 3, pp 689-698.

HANDBOOK

Handbook of optical constants of solids
E.D. Palik :Academic press :New york : **3** :1998.

HAPKE B.

Theory of reflectance and emittance spectroscopy.
Cambridge, University press, 1993.

HAPKE B.

Applications of an energy transfer model to three problems in planetary regoliths.
J. Geophys. Res., 1996, **100**, E7, pp 16833-16840.

HERVE Philippe

Influence de l'état de surface sur le rayonnement thermique de matériaux solides. 205p.
Th : Physique : Paris IV : 1977 : 159.

HOWELL J.R.

Thermal radiation in participating media : the past, the present, and some possible futures.
J. of Heat transfer, 1988, **110**, pp 1220-1229.

HOWELL J.R.

The Monte Carlo method in radiative heat transfer.
J. of Heat transfer, 1998, **120**, pp547-560.

HUNT G.R., VINCENT R.K.

The behavior of spectral features in the infrared emission from particulate surfaces of various grain sizes.
J. Geophys. Res., 1968, **73**, 18, pp 6039-6046.

JACKSON J.D., ROMERO E., NORRIS J.J.

Comparison of techniques for the measurement of the emittance of ceramic materials.
Conf. On Ceramics in Energy Applications, Sheffield, 1990, pp 133-148

JEANDEL G.

Rayonnement des particules.
Ecole de printemps du rayonnement thermique : Parent : vol. 3 : 1996.

JULLIEN R., BOTET R.

Light scattering by fractal aggregates: a Monte Carlo method in the geometrical optics limit.
J. Phys. France, 1989, **50**, pp 1983-1994.

KAVIANY Massoud

Principles of heat transfer in porous media
Springer : 1991.

KERKER Milton

The scattering of light.
Academic press : New York and London : 1969.

KUNH J., KORDER S., ARDUINI-SCHUSTER M.C.

Infrared optical transmission and reflection measurement on loose powders.
Rev. Sci. Instrum., 1993, **64**, 9, pp 2523-2530.

KUROSAWA T.

Polarization waves in solids.
J. Phys. Soc. Jap., 1961, **16**, 7, pp 1298-1308.

LAGENDIJK A., Van TIGGELEN B.A.

Resonant multiple scattering of light.
Physics report, 1996, **270**, 143-215.

LEE D.W., KINGERY W.D.

Radiation energy transfer and thermal conductivity of ceramics oxides.
J. Am. Ceram. Soc., 1960, **43**, 11, pp 594-607.

LEMONIER D.

Méthodes de Monte Carlo et ordonnées discrètes.
Ecole de printemps du rayonnement thermique : Parent : vol. 4 : 1996.

LEVITZ P., EHRET G., SINHA S.K. et al.

Porous vycor glass: the microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small angle scattering, and molecular absorption.

Journal of chemical physics, 1991, **95**, pp 6151-6161.

LEVITZ P.

Off-lattice reconstruction of porous media: critical evaluation, geometric confinement and molecular transport.

Adv. Colloid Interface Sci. 1998, **76-77**, pp 71-106.

LOPES R.

Mesure et prédiction du facteur d'émission de matériaux semitransparents à haute température.

Th : Thermique et énergétique : Lyon : 1998.

LOPES R., MOURA L.M., DELMAS A. et al.

Prediction of directional spectral emittance of packed ceramic spheres at high temperature.

High Temp. High Press., 1999, **31**, pp213-220.

LYON R.J.P.

Spectral infrared rock analysis.

Economic geology and the bulletin of the society of economic geologist, 1968, **60**, pp 717-736.

MACLET Philippe

Etude de l'émission de rayonnement thermiques des solides. Application à la détermination des paramètres thermo-optiques dans l'infrarouge. 281p.

Th :Phys. :Paris IV :1993.

MAKINO T., KUNITOMO T., SAKAI I., KINOSHITA H.

Thermal radiation properties of ceramic materials.

Heat trans. Jap. Res., 1985, **13**, 4, pp 33-50.

MARKHAM J.R., SOLOMON P.R., BEST P.E.

An FTIR based instrument for measuring spectral emittance of material at high temperature.

Rev. Sci. Instrum., 1990, **61**, 12, pp 3700-3708.

MARKHAM J.R., BEST P.E., SOLOMON P.R. et al.

Measurement of radiative properties of ash and slag by FTIR emission reflection spectroscopy.

J. Heat Trans., 1992, **114**, pp 458-464.

MARKHAM J.R., KINSELLA K., CARANGELO R.M. et al.

Bench top Fourier transform IR based instrument for simultaneously measuring surface spectral emittance and temperature.

Rev. Sci. Instrum., 1993, **64**, 9, pp 2515-2522.

McMAHON H.O.

Thermal radiation from partially transparent reflecting bodies.

J. Opt. Soc. Amer., 1950, **40**, pp 376-380.

MEIER R.R., LEE J.S., ANDERSON D.E.

Atmospheric radiation of middle UV radiation from an internal source.
Appl. Opt., 1978, **17**, 20, pp 3216-3225.

MIE G.

Optics in turbid media.
Ann. Phys., 1908, **25**, 3, pp 377-445.

MILLET F.

La mesure des températures, de l'ambiante à 2000 °C.
PYC : Paris : 1984.

MOERSCH J.E., CHRISTENSEN P.R.

Thermal emission from particulate surfaces: a comparison of scattering models with measured spectra.
J. Geophys. Res., 1995, **100**, E4, pp 7465-7477.

MOISEEV S.S., PETROV V.A., STEPANOV S.V.

Method of determining the effective absorption coefficient and diffusion coefficient of radiation in strongly scattering materials.
High Temp., 1991, **29**, pp359-365.

MUSTARD J.F., HAYS J.E.

Effects of hyperfine particles on reflectance spectra from 0.3 to 25 mm.
Icarus, 1997, **125**, pp 145-163.

NEFEDOF A.P., PETROV O.F., VAULINAO.S.

Analysis of part. size, concentration, and refractive index in measurement of light transmittance in the forward-scattering-angle range.
Appl. Opt., 1997, **36**, 6, pp1357-1366.

NICOLAU Vicente de Paulo

Identification des propriétés radiatives des matériaux semitransparents diffusants. 234p.
Th : Thermique et énergétique : Lyon : 1994.

PAPINI M.

Study of the relationship between particles sizes of powders and their radiative properties.
Infrared Phys., 1993, **34**, 6, pp 607-619.

PAPINI M.

Study of the radiative properties of powdered and fibrous polymers.
Vib. Spectrosc., 1996, **11**, pp 61-68.

PASQUIER Virginie

Dynamique et relaxation en milieu confiné. Application à la relaxation magnétique du ^{129}Xe dans le vycor. 134p
Th : Physique : Orléans : 1995.

PEELEN J.G.J.

Relation between microstructure and optical properties of polycrystalline alumina.
Sci. Ceram., 1973, 6, XVII, 1-13.

PEELEN J.G.J., METSELAAR R.

Light scattering by pores in polycrystalline materials: transmission properties of alumina.
J. Appl. Phys., 1974, 45, 1, pp 216-220.

PEREZ J.P.

Optique. Fondements et Applications.
Masson, 1996.

PEYCHES I.

Emissivité des matériaux semi-transparents.

Les hautes températures et leurs utilisations en physique chimie: Masson et Cie: 2: 1973: pp 225-240.

PINCEMIN François

Etude de la propagation du rayonnement électromagnétique dans les milieux hétérogènes.
257p.

Th : Energétique : Ecole centrale Paris : 1995 : 17

POSTLETHWAIT M.A., MODEST M.F., BOTCH M.A. et al.

Normal spectral emittance of alumina based materials.

Thermophysics Heat Transfer Conference, 1994, HTD 276, pp 73-77.

REDGROVE J.S.

A new method for accurate measurement of spectral emissivity.

High Temp. High Pressures, 1985, 17, pp 145-151.

REDGROVE J.S., BATTUELLO M.

An intercomparison of normal spectral emissivity measurements between NPL (UK) and IMGC (Italy)

High Temp. High Pressures, 1995/1996, 27/28, pp 135-146.

SAKAMI Mohamed

Application des méthodes inverses à la métrologie thermique par spectrométrie infrarouge.
221p.

Th : Thermique : Poitiers : 1994.

SALISBURY J.W., WALTER L.S.

Thermal infrared spectroscopic remote sensing of igneous rock types on particulate planetary surfaces.

J. Geophys. Res, 1989, 94, pp 9191-9202.

SALISBURY J.W., WALD A.

The role of volume scattering in reducing spectral contrast of reststrahlen bands in spectra of powdered minerals.

Icarus, 1992, 96, pp 121-128.

SALISBURY J.W., D'ARIA D.M. , WALD A.

Measurements of thermal infrared spectral reflectance of frost, snow and ice.
J. Geophys. Res., 1994, **99**, B12, pp 24235-24240.

SASSAROLI A., BLUMETTI C., MARTELLI F. et al.

Monte Carlo procedure for investigating light propagation and imaging of highly scattering media.

Appl. Opt., 1998, **37**, 31, pp 7392-7400.

SCHROEDER J., ROSOLOWSKI J.H.

Light scattering in polycrystalline materials.

Emerging optical material, 1981, **297**, pp 156-168.

SERONDE Florence

Mécanismes régissant le facteur d'émission des matériaux à haute température : application aux protections anti-oxydation des structures chaudes d'Hermès. 180p.

Th : Science des matériaux :Orléans : 1992.

SIEGEL R., HOWELL J.R.

Thermal radiation of heat transfer.

Taylor & Francis, Bristol P.A : 1992.

SINGH B.P., KAVIANY M.

Independent theory versus direct simulation of radiative heat transfer in packed bed

Int. J. Heat Mass Transfer, 1991, **34**, 11, pp 2869-2881.

SOVA R.M., LINEVSKY M.J., THOMAS M.E. et al.

High-temperature IR properties of sapphire, ALON, fused silica, yttria and spinel.

Infrared Phys. Technol., 1998, **39**, pp 251-261.

TAINÉ Jean, PETIT Jean-Pierre

Transferts thermiques. mécaniques des fluides anisothermes. cours et données de base.

Dunod, 1995

TIEN C.L., DROLEN B.L.

Thermal radiation in particulate media with dependent and independent scattering.

Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer, 1987, **1**, pp 1-32.

TOULOUKIAN Y.S., KIRBY R.K., TAYLOR RE., et al.

Thermophysical properties of matter.

IFI/Plenum, New York: **13**: 1972.

UNY G., SACADURA J.F.

Identification des propriétés radiatives de matériaux semitransparents à partir de mesures de transmittivité spectrale bidirectionnelle.

Journée d'études SFT, 1985.

VADER D.T., VISKANTA R., INCROPERA F.P.

Design and testing of a high temperature emissometer for porous and particulate dielectrics.

Rev. Sci. Instrum., 1986, **57**, 1, pp 87-93.

VAN DE HULST H.C.

Light scattering by small particules.

Dover publications, Inc : New York : 1957.

VENTURA C., PAPINI M.

Study of the spectral properties of inhomogeneous granular materials

Macromol. Symp., 1997, **119**, pp 137-148.

VINCENT R.K., HUNT G.R.

Infrared reflectance from mat surfaces.

Appl. Opt., 1968, **7**, pp 53-59.

VISKANTA R., MENGUC M.P.

Radiative transfer in dispersed media.

Appl. Mech. Rec., 1989, **42**, 9, pp 241-259.

VORTMEYER D.

Radiation in packed solids.

Heat transfer 1978, 1978, Hemisphere, Washington DC, **6**, pp 525-539.

WALD A.E., SALISBURY J.W.

Thermal IR directional emissivity of powdered quartz.

J. Geophys. Res., 1995, **100**, B12, pp 24665-24675.

WEINSTEIN M.A.

On the validity of Kirchhoff's law for a freely radiating body.

American J. Phys., 1960, **28**, pp 123-125.

WILSON H.R., ECK W.

Transmission variation using scattering/ transparent switching films.

Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993, **31**, pp 197-214.

XU Y.L.

Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres.

Appl. Opt., 1995, **34**, 21, pp 4573-4588.

YANG Y.S., HOWELL J.R., KLEIN D.E.

Radiative heat transfer through randomly packed bed of spheres by the Monte-Carlo method.

J. of Heat Transfer, 1983, **105**, pp 325-332.

YEH H.Y., ROUX J.A.

Spectral radiative properties of fiberglass insulation.

J. Thermophysics, 1988, **2**, 1, pp 75-81.

Résumé :

Les propriétés thermo-radiatives des matériaux revêtent un caractère primordial pour l'étude des dispositifs d'élaboration à haute température (fours verriers), pour la modélisation de protections thermiques (applications aérospatiales) ou pour la mesure de la température par pyrométrie ou thermographie infrarouge. Les matériaux texturés comportent dans leur volume des hétérogénéités (pores, grains) capables de diffuser le rayonnement, entraînant ainsi une modification des propriétés optiques. Ce travail est axé sur la mesure et la modélisation de l'émissivité spectrale de matériaux diélectriques semi-transparentes et poreux. Pour cela, nous avons développé, autour d'un spectromètre infrarouge, des moyens expérimentaux pour la mesure directe de l'émissivité sur une large gamme de température (700-2500 K) et de fréquence (10-12000 cm^{-1}). La température est mesurée au point de Christiansen, fréquence pour laquelle tout diélectrique polaire se comporte comme un corps noir. La comparaison des émissivités spectrales de matériaux poreux (céramiques d'alumine, silices à bulles) et des milieux homogènes associés ont permis de montrer l'influence de la texture et de la porosité. La modélisation met en jeu une reconstruction 3D hors réseau d'un milieu poreux et une simulation de Monte Carlo par tracer de rayon basée sur les lois de l'optique géométrique. Bien qu'il soit construit à partir d'hypothèses simples de diffusion du rayonnement, ce modèle rend compte du comportement émissif des céramiques d'alumine mesuré expérimentalement et notamment de l'existence d'une valeur critique de porosité, au delà de laquelle l'émissivité commence à décroître. Les résultats de simulation montrent que les propriétés radiatives des matériaux poreux sont influencées par deux types de paramètres. Les paramètres caractérisant les propriétés optiques du matériau homogène (n , K) et ceux définissant la géométrie du milieu poreux : la texture et l'épaisseur.

Mots clefs :

Emissivité spectrale, Semi-transparent, Spectroscopie infrarouge, Milieux poreux, Texture, Simulation, Tracer de rayon, Monte Carlo.

Abstract :

Thermal radiative properties of materials are important in many processes of elaboration at high temperature (industrial furnaces), for heat insulator calculation (spatial application) or for the temperature measurement by infrared pyrometry or thermography. Porous materials include heterogeneities (pore, grain) in their bulk. They are the origin of scattered radiation, involving changes of optical properties. The aim of this work lies on the measurement of the spectral emissivity and its simulation for dielectric semi-transparent porous media. We developed, on the base of an infrared spectrometer, an experimental device for the direct measurement of the emissivity in a large range of temperature (700-2500 K) and a wide domain of frequency (10-12000 cm^{-1}). The sample temperature is measured at the Christiansen point, a particular frequency for which the polar dielectric materials behave as a blackbody. The comparison between spectral emissivity of porous materials (alumina ceramics, silica with bubbles) and homogeneous one allows to show the influence of the texture and the porosity. The model is based on a 3D off-lattice reconstruction of porous media and a Monte Carlo simulation by ray tracing, based upon the classical laws of the geometrical optics. Though this model is built with simple scattering laws, it allows to describe the behavior of the measured spectral emissivity of alumina ceramics and, particularly, the existence of a critical value above which the emissivity decreases. The results of the simulation show that two kinds of parameters work on the radiative properties. The first ones (n , K) characterize the optical properties of the homogeneous media and the geometry of the porous media is described by the following parameters, texture and thickness.

Key Words :

Spectral emissivity, Semi-transparent, Infrared spectroscopy, Porous media, Texture, Simulation, Ray tracing, Monte Carlo.

