

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
جامعة فرحات عباس - سطيف 1
Université Ferhat Abbas - Sétif 1



THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision
pour l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT 3^e cycle LMD

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Optique et mécanique de Précision

Spécialité : Matériaux pour l'optique et l'optoélectronique

Par

GAHMOUSSE Abdelaziz

THÈME

*Verres de haute et basse émissivité pour des applications de
hautes températures*

Soutenue, le : 04 / 03 /2021

Devant le jury composé de :

Président du Jury	BELKHIR Nabil	Prof.	UFA Sétif1
Directeur de thèse	FERRIA Kouider	Prof.	UFA Sétif1
Co-Directeur de thèse	RUBIO ALONSO Juan	Prof.	ICV-CSIC-Madrid
Examineur	CHORFA Abdellah	Prof.	UFA Sétif1
Examineur	BENCHEIKH Abdelhalim	MCA	Université BBA

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*À ma mère, mon père, Khadidja et AbdErramhane pour
leur amour et leur soutien et sans qui cette thèse n'aurait
jamais existé.*

REMERCIEMENTS

ACKNOWLEDGEMENTS

Cette thèse est le fruit de la collaboration avec une équipe espagnole spécialiste dans la science des matériaux à l'Institut de Céramique et Verre (*ICV-CSIC, Madrid*). Une partie de cette thèse a été financée par le Programme National Exceptionnel 2019/2020 (*PNE*), du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (*MESRS*) en Algérie.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir examiné ce travail. En particulier Professeur Nabil Belkhir pour avoir présidé le jury, ainsi que Professeur Abdellah Chorfa et Docteur Abdelhalim Bencheikh qui m'ont fait le plaisir d'accepter d'être membres de mon jury d'examen. Je suis heureux de bénéficier directement de leur expertise, de leurs remarques et réflexions judicieuses.

Mes remerciements infinis s'adressent à mon Directeur de thèse, Professeur Kouider Ferria, qui a magnifiquement dirigé cette recherche et m'a guidé tout au long de mon travail. Merci pour les bilans intermédiaires et réguliers qui m'ont permis de me remettre en question et d'améliorer mes méthodes de travail. Merci pour votre bienveillance, mais aussi pour votre disponibilité, votre confiance et l'autonomie que vous m'avez accordées et qui m'ont permis de présenter mon travail à de nombreuses conférences.

Me gustaría dar las gracias a mi codirector y Jefe del Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos del ICV-CSIC, Dr. Juan Rubio Alonso. Me acogió amablemente cada vez que venía a hacerle preguntas y sus respuestas siempre aclaraban mis ideas. Siempre admiraré su conocimiento, así como su habilidad para exponerlo y compartirlo. También dedicó mucho tiempo a discutir conmigo sobre mi futuro y le estoy muy agradecido por ello.

Estoy muy agradecido al personal del Departamento de Química Física de Superficies y Procesos del ICV-CSIC, especialmente: Aitana Tamayo, Nilo Cornejo, por su apoyo, discusiones y reuniones regulares que tuvimos a lo largo de esta tesis. Y al personal técnico del ICV-CSIC que contribuyeron a cualquier caracterización de mis muestras: Pablo, Paloma, Monica y Wilfredo.

Gracias al Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC – y en especial al Director del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Dr. Fausto Rubio Alonso, por la calurosa acogida que me ha dado, siempre sonriente, y que me ha facilitado los trámites administrativos.

Je remercie tous mes Enseignants de l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision (*UFASI*), et les membres de l'administration de l'Institut qui ont contribué à ma formation et qui m'ont fait profiter de leur savoir pendant tout mon parcours universitaire.

Également, je tiens à remercier du fond du cœur mes parents qui m'ont toujours encouragé dans la poursuite de mes études, pour leur aide, leur compréhension et leur soutien, ainsi que mes frères : AbdEllatif, AbdErrahim, AbdEnnour, AbdElhafed pour m'avoir encouragé dans cette longue voie. On oublie trop souvent de remercier les mamies pour le calme, la quiétude et le soutien logistique qu'elles apportent dans les moments difficiles de la rédaction. Allah les bénit tous.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance envers mes amis : Ammar, Hossem, Amir et Madjid et mes cousins : Charaf Eddine, Merouane, Houdeifa et Zakaria qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Pour finir, je souhaite remercier infiniment Khawla, ma future épouse si Allah le veut bien, pour son soutien quotidien et indéfectible durant ma dernière année mouvementée, mon séjour à Madrid dans la période de confinement et surtout ma soutenance.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX	VI
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre I : Concepts radiométriques fondamentaux	5
I.1. Définitions fondamentales.....	6
I.2. Rayonnement d'un corps noir	7
I.3. Loi de Planck.....	8
I.4. Loi du déplacement de Wien.....	9
I.5. Loi du cosinus de Lambert	9
I.6. Application technique du rayonnement du corps noir.....	10
I.7. Propriétés de la surface.....	11
I.7.1 Émissivité	12
I.7.1.1 Émissivité directionnelle spectrale.....	13
I.7.1.2 Émissivité directionnelle totale	13
I.7.1.3 Émissivité spectrale hémisphérique	13
I.7.1.4 Émissivité hémisphérique totale.....	13
I.7.1.5 Émissivité de bande.....	14
I.7.1.6 Émissivité effective	14
I.7.2 Absorptivité	14
I.7.2.1 Absorptivité directionnelle spectrale.....	14
I.7.2.2 Absorptivité directionnelle totale	15
I.7.2.3 Absorptivité spectrale hémisphérique	15
I.7.2.4 Absorptivité hémisphérique totale.....	15
I.7.3 Réflectivité.....	15
I.7.3.1 Réflectivité spectrale bidirectionnelle	16
I.7.3.2 Réflectivité spectrale directionnelle hémisphérique.....	16
I.7.3.3 Réflectivité spectrale hémisphérique directionnelle.....	17
I.7.3.4 Réflectivité spectrale hémisphérique.....	17
I.7.3.5 Réflectivité totale	17
I.8. Loi de Kirchhoff.....	17

Chapitre II : État de l'art sur l'émissivité	19
II.1. Paramètres influençant l'émissivité	22
II.1.1 Dopage (composition chimique)	23
II.1.2 Rugosité du revêtement	25
II.1.3 L'épaisseur du revêtement	27
II.1.4 Revêtements nanocomposites	29
II.2. Méthodes de caractérisation de l'émissivité	32
II.2.1 Méthodes indirectes	33
II.2.2 Méthodes calorimétriques directes	35
II.2.3 Méthodes radiométriques directes	36
II.3. Application des revêtements à haute émissivité	38
Chapitre III : Contrôle de l'émissivité des revêtements vitreux	45
III.1. Première partie expérimentale : L'ajout de l'oxyde de fer (Fe₂O₃)	45
III.1.1. Méthodes expérimentales de préparation et d'élaboration des verres pour les revêtements sur un substrat en céramique	45
III.1.1.1 Les matières premières pour l'élaboration du verre	45
III.1.1.1.1 Dioxyde de silicium (Silice)	46
III.1.1.1.2 Carbonate de sodium	46
III.1.1.1.3 Carbonate de Potassium	46
III.1.1.1.4 Alumine	47
III.1.1.1.5 Oxyde de fer (Ferrique)	47
III.1.1.2 Pesage, mixage et pressage des poudres	47
III.1.1.3 Procédures thermiques de calcination et de fusion du mélange vitreux	48
III.1.1.4 Introduction de l'oxyde ferrique	50
III.1.2. Résultats des caractérisations et commentaires	52
III.1.2.1 Caractérisations des poudres vitreuses	52
III.1.2.1.1 Composition chimique	52
III.1.2.1.2 Microscopie à phase chaude ou à chauffage (<i>Hot-Stage Microscopy</i>)	53
III.1.2.1.3 Caractérisation structurale	56
III.1.2.2 Caractérisations des revêtements vitreux sur céramique	63
III.1.2.2.1 Mesure de la brillance	63
III.1.2.2.2 Colorimétrie (<i>CIELAB</i>)	66
III.1.2.2.3 Rugosité de surface	68
III.1.2.2.4 Evaluation microstructurale	70
III.1.2.2.5 Mesure de l'émissivité	80

III.2. Seconde partie expérimentale : L'ajout des oxydes de cobalt (Co₃O₄) et de manganèse (MnO₂) aux revêtements vitreux.....	92
III.2.1. Élaboration des verres et revêtements :	92
III.2.1.1 Oxyde de cobalt (Co ₃ O ₄).....	92
III.2.1.2 Oxyde de manganèse (MnO ₂)	92
III.2.1.3 Verre de cobalt (HECG)	93
III.2.1.4 Verre de manganèse (LEMG)	93
III.2.2. Résultats et commentaires	94
III.2.2.1 Caractérisation des poudres	94
III.2.2.1.1 Microscopie à phase chaude ou à chauffage (<i>Hot-Stage Microscopy</i>)... 94	
III.2.2.1.2 Diffraction des rayons X (<i>DRX</i>)	97
III.2.2.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	100
III.2.2.2 Caractérisation des revêtements	103
III.2.2.2.1 Colorimétrie (CIELAB)	103
III.2.2.2.2 Rugosité de surface	105
III.2.2.2.3 Émissivité spectrale à température ambiante.....	111
Conclusion générale et perspectives	116
Bibliographie.....	119

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 — Radiance spectrale d'un corps noir selon la loi de Planck tracée pour de différentes températures allant de 233 K à 5000 K.....	9
Figure I.2 — Relation entre l'émissivité et la réflectivité d'un corps noir.....	10
Figure I.3 — Représentation schématique d'une cavité du corps noir illustrant le concept de réflexions internes multiples et d'une petite ouverture réduisant la réflectance du rayonnement entrant dans l'ouverture [3].....	11
Figure I.4 — Réflexion, absorption et transmission du rayonnement incident par un matériau semi-transparent [8].....	12
Figure I.5 — Géométrie des quantités d'émissivité directionnelles et hémisphériques.....	12
Figure I.6 — Géométrie des quantités d'absorptivité directionnelles et hémisphériques.....	14
Figure I.7 — Géométrie des quantités de réflectivité directionnelles et hémisphériques.....	16
Figure I.8 — Principe de la loi de rayonnement de Kirchhoff.....	18
Figure II.1 — Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du SiC avec de différentes concentrations d'impuretés [65].....	24
Figure II.2 — Spectres d'émissivités spectrales normales à température ambiante pour des composés dopés par 0,1 %, 0,25 %, 0,5 % et 5 % de Cr ₂ O ₃ [66].....	24
Figure II.3 — Schéma du modèle informatique de réfraction utilisé dans cette étude pour de différentes rugosités de surface, développé par Jo <i>et al.</i> [83].....	26
Figure II.4 — Émissivité spectrale normale à $T = 1000$ K et de 400-5000 cm ⁻¹ du substrat de cordiérite-mullite (ligne discontinue), monocristal de Pr ₂ NiO _{4+δ} (ligne pointillée), et le revêtement Pr ₂ NiO _{4+δ} rugueux sur le substrat de cordiérite-mullite (trait plein) [73].....	27
Figure II.5 — Comparaison des données théoriques et expérimentales de l'émissivité en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde [84].....	28
Figure II.6 — Émissivité en fonction de l'épaisseur de l'oxyde pour $\lambda=1,53$ μm à 57 °C [98].....	29
Figure II.7 — Émissivité et la réflectivité de la couche mince composite SiC/SiO ₂ en fonction du nombre d'onde [26].....	31
Figure II.8 — Diagramme schématique du revêtement multicouche [94].....	31
Figure II.9 — Émittance en fonction de l'exposition à l'air à 1000 °C, pour l'Inconel 617 revêtu par un revêtement d'émittance intégré dans le revêtement d'oxydation [94].....	32
Figure II.10 — Schéma possible de classification pour les méthodes de mesures d'émissivité basées sur [110].....	33

Figure II.11 — Représentation schématique de la sphère d'intégration d'Ulbricht pour la mesure de la réflectivité directionnelle hémisphérique spectrale.....	35
Figure II.12 — Arrangement de l'échantillon, du corps noir et du détecteur à l'intérieur de la chambre à vide pour la mesure directe de l'émissivité directionnelle totale [8].....	37
Figure II.13 — Émittance normale totale de matériaux réfractaires à base d'oxydes d'aluminium et de silicium : (a) revêtement à haute émissivité à base de carborundum ; (b) matériaux céramiques perméables ; (c) fibres céramiques (normales, et parallèles) ; (d) briques de silice ; (e) ligne moyenne Al ₂ O ₃ ; (f) panneau de fibres céramiques ; (g) réfractaire léger [16].....	40
Figure II.14 — Profils de température de paroi de four long [129].....	41
Figure II.15 — Variation de l'émissivité hémisphérique totale en fonction de la température pour différentes épaisseurs de revêtement déposé sur un thermocouple. Diamètre supposé du thermocouple 12,7 mm : revêtements (1) 53,3 mm ; (2) 38,1 mm ; (3) 22,9 mm ; (4) 17,8 mm [142].....	42
Figure II.16 — Unité de verre isolant pour les fenêtres [145].....	43
Figure III.1 — Pesage des différentes poudres du mélange et mixage dans le mélangeur Turbula.....	48
Figure III.2 — Presse hydraulique verticale et outils utilisés pour la compression de la poudre du mélange.....	48
Figure III.3 — (a) : Mini four électrique en marche utilisé pour la calcination. (b) : Creuset d'alumine contenant les pastilles après calcination.....	49
Figure III.4 — (a) : Four à pot en marche à 1450 °C. (b) : Verre initial HLEG0 après coulage et refroidissement.....	49
Figure III.5 — (a) : Images de l'oxyde ferrique (hématite) utilisé. (b) : Pastille pressée avant la fusion.....	50
Figure III.6 — Four électrique de la deuxième fusion et broyeur à mortier utilisés.....	51
Figure III.7 — HLEG2, HLEG3 et HLEG5 après fusion.....	51
Figure III.8 — En haut, les revêtements avant le traitement thermique. En bas, après le traitement thermique à 1250 °C.....	52
Figure III.9 — Microscope à chauffage monté au laboratoire de l'ICV, utilisé pour l'expérience (<i>équipé d'une source lumineuse, d'un mini four électrique et d'une caméra vidéo noir & blanc à haute résolution</i>).....	54
Figure III.10 — En haut, Images du microscope à chauffage sans propriétés de dilatation thermique (<i>dont : la température [°C], la surface, la hauteur et la largeur en %, en fonction du temps de fusion</i>) pour HLEG0. Températures : (a) forme initiale (b) point de déformation (<i>ramollissement initial, plage de déformation</i>), (c) forme sphérique et (d) point hémisphère	

(<i>fusion</i>). En bas, la variation de la surface de l'échantillon (%) en fonction de la température (°C).....	54
Figure III.11 — En haut, Images du microscope à chauffage sans propriétés de dilatation thermique pour HLEG3. Températures : (a) forme initiale (b) point de déformation (c) forme sphérique (d) point hémisphère (<i>fusion</i>) et (e) le point d'écoulement. En bas, la variation de la surface de l'échantillon (%) en fonction de la température (°C).....	55
Figure III.12 — Images du DRX « Bruker D8 Advance » utilisé.....	56
Figure III.13 — Diffractogrammes des poudres des verres avec de différentes concentrations de Fe ₂ O ₃	57
Figure III.14 — Images du spectrophotomètre IRTF « Perkin-Elmer Spectrum BX » utilisé et son principe de fonctionnement [155].....	58
Figure III.15 — À gauche, presse hydraulique sous vide utilisée, à droite, disque pressé (<i>KBr</i> + <i>Verre</i>).....	60
Figure III.16 — Spectres d'absorption infrarouges de poudres des verres avec de différentes concentrations de Fe ₂ O ₃	61
Figure III.17 — À gauche, réflexion d'une surface brillante, à droite, d'une surface semi-mate ou mate [169].....	64
Figure III.18 — Brillancemètre (<i>Konica Minolta Multi-gloss 268 plus</i>) utilisé.....	65
Figure III.19 — L'espace colorimétrique CIELAB vu de côté et de dessus.....	67
Figure III.20 — Colorimètre (<i>Konica Minolta CM-2600d</i>) utilisé.....	67
Figure III.21 — Profilomètre à stylet (<i>Bruker DektakXT</i>) utilisé.....	69
Figure III.22 — Pulvérisateur cathodique et MEB-EC + EDS (<i>Hitachi S-4700</i>) utilisés.....	71
Figure III.23 — Images MEB superficielles de HLEG0 avec différents grossissements, (a) x1000+ analyse EDS, (b) x2000, (c) x18000, et (d) coupe transversale x600.....	73
Figure III.24 — Images MEB superficielles de HLEG1 avec différents grossissements, (a) x1000 + analyse EDS, (b) x2500, (c) x5000, et (d) coupe transversale x200.....	74
Figure III.25 — Images MEB superficielles de HLEG2 avec différents grossissements, (a) x1000 + analyse EDS, (b) x5000, (c) coupe transversale x60.....	75
Figure III.26 — Images MEB superficielles de HLEG3 avec différents grossissements, (a) x1003 + analyse EDS, (b) x10000, (c) x50100, et (d) coupe transversale x180.....	76
Figure III.27 — Images MEB superficielles de HLEG35 avec différents grossissements, (a) x1000 + analyse EDS, (b) x5000, (c) x10000, et (d) coupe transversale x70.....	77
Figure III.28 — Images MEB superficielles de HLEG5 avec différents grossissements, (a) x1000 + analyse EDS, (b) x4990, (c) x10000, et (d) coupe transversale x1300.....	78
Figure III.29 — Présence des différents cristaux avec différentes formes et tailles (<i>1 μm</i> , <i>2 μm</i>) dans HLEG5 après traitement HF.....	79

Figure III.30 — Vue de dessus de la chambre optique de la sphère d'intégration 150 mm du spectrophotomètre (<i>Perkin-Elmer Lambda 950</i>) utilisé.....	81
Figure III.31 — Réflectance directionnelle hémisphérique spectrale $\rho_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ des différents échantillons pour diverses concentrations de Fe_2O_3 à température ambiante.....	81
Figure III.32 — Émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ des différents échantillons pour diverses concentrations de Fe_2O_3 à température ambiante calculée depuis la figure 3.31.....	82
Figure III.33 — Dispositif expérimental pour la mesure du flux d'émission radiante à des températures moyennes : (1) échantillon chauffé (2) chauffage électrique (3) parois en alumine (4) thermocouple type-k (5) ouverture (6) flux d'émission radiante (7) capteur infrarouge (8) ordinateur, et (9) tube en cuivre, et le capteur IR PbS (<i>THORLABS PDA30G-EC</i>) utilisé.....	86
Figure III.34 — À gauche, pastilles préparées des échantillons proposé comme référence du carbure de silicium (SiC), à droite, carbone pure (C).....	87
Figure III.35 — Réflectance à température ambiante du carbone (C) et des carbures de silicium (SiC) traités différemment.....	88
Figure III.36 — ε_{mb} à différentes températures pour une bande spectrale allant de 1 à 2,9 μm	89
Figure III.37 — Radiances spectrales (RS) théoriquement calculées en fonction de la longueur d'onde à (a) 180 °C et (b) à 320 °C du corps noir (bleu), HLEG35 (jaune) et HLEG0 (rouge).....	90
Figure III.38 — Revêtements contenant du fer-cobalt traités à différentes températures (1150 °C, 1250 °C et 1300 °C).....	94
Figure III.39 — Revêtements (vitreux) contenant du fer-manganèse traités à 1250 °C.....	94
Figure III.40 — Diffractogrammes des échantillons contenant du fer et du cobalt pour différentes concentrations.....	98
Figure III.41 — Diffractogrammes des échantillons contenant du fer et du manganèse pour différentes concentrations.....	99
Figure III.42 — Spectres d'absorbance IRTF pour les échantillons de fer et cobalt avec différentes teneurs.....	100
Figure III.43 — Spectres d'absorbance IRTF pour les échantillons de fer et du manganèse avec différentes teneurs.....	102
Figure III.44 — À gauche, profilomètre optique <i>Zeta-20</i> et à droite, logiciel <i>Zeta3D</i> utilisés.....	105
Figure III.45 — Émissivité spectrale directionnelle $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ calculée à température ambiante depuis la réflectance $(1 - \rho_{\theta,\lambda})$ des différents échantillons pour diverses concentrations de Co_3O_4 traités à différentes températures.....	112

Figure III.46 — Émissivité spectrale directionnelle $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ des différents échantillons pour diverses concentrations de MnO_2 calculées à température ambiante depuis la réflectance $(1 - \rho_{\theta,\lambda})$113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 — Composition chimique du verre HLEG0	53
Tableau III.2 — Choix de l'angle en fonction de la gamme de brillance	64
Tableau III.3 — Résultats des mesures des brillances pour les revêtements avec différents pourcentages de Fe_2O_3 , sur support céramique	66
Tableau III.4 — Facteurs chromatiques (L^* , a^* et b^*) des échantillons étudiés.....	67
Tableau III.5 — Rugosité moyenne (Ra , Rq et Rz) des échantillons étudiés.....	69
Tableau III.6 — Valeurs moyennes de l'émissivité directionnelle spectrale dans l'infrarouge proche (800-2500 nm) calculées depuis la figure III.32, de différents échantillons étudiés.....	83
Tableau III.7 — Images du microscope à chauffage des différents échantillons.....	95
Tableau III.8 — Facteurs chromatiques (L^* , a^* et b^*) des échantillons étudiés.....	103
Tableau III.9 — Paramètres de rugosité moyenne (Ra , Rq et Rz) et images du profilomètre optique 2D et 3D des revêtements vitreux étudiés.....	106
Tableau III.10 — Valeurs moyennes de l'émissivité directionnelle spectrale dans l'infrarouge proche (800-2500 nm) calculées depuis les figures III.45 et III.46, de différents échantillons étudiés (<i>verre-fer-cobalt et verre-fer-manganèse</i>).....	114

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, face à la question du réchauffement climatique, il devient de plus en plus pressant, à l'échelle mondiale, de trouver et multiplier les mesures visant à réduire les émissions de CO₂ qui devaient déjà être mises en œuvre depuis plusieurs années. Un exemple classique et représentatif de cela est la généralisation systématique de l'utilisation des énergies alternatives naturelles telles que les énergies solaires, hydrauliques et éoliennes, en tant que substituts aux combustibles fossiles qui sont une cause majeure des émissions de CO₂. En parallèle, du point de vue de la consommation d'énergie, il est également important de revoir et optimiser même les modes de vie et éliminer sinon réduire au minimum les consommations inutiles d'énergie. Dans ce sens, par le développement des sciences des matériaux à rayonnement infrarouge, les chercheurs espèrent apporter une contribution à l'amélioration de la consommation propre de l'énergie par l'utilisation de plus en plus efficace de ces matériaux. En effet, les matériaux à rayonnement infrarouge sont utilisés comme matériaux radiateurs et réfractaires dans des produits industriels, dans les appareils électroménagers, dans les équipements de chauffage et d'isolation en particulier [1]. Dans les années 1970, le Japon a connu des crises énergétiques provoquées par une rupture des approvisionnements en pétrole dans le monde. Cette expérience a fortement encouragé le pays à développer des matériaux de rayonnement infrarouge lointain comme moyen d'économie de l'énergie. Aussi, il est important et impératif de mieux comprendre et maîtriser la mesure de l'émissivité, qui est une technique utilisée pour évaluer ces matériaux. Les recherches menées dans ce domaine permettent d'avoir beaucoup d'optimisme par l'utilisation efficace de ces matériaux qui contribuera à une utilisation plus rentable de l'énergie [1].

Les termes transfert de chaleur radiatif et rayonnement thermique sont couramment utilisés pour décrire la science du transfert de chaleur, causé par les ondes électromagnétiques. Tous les matériaux absorbent et émettent en permanence des ondes électromagnétiques, en abaissant ou en augmentant leur niveau d'énergie moléculaire. L'intensité et les longueurs d'onde des rayonnements émis, dépendent de la température du matériau émetteur. Pour des applications de transfert de chaleur, les longueurs d'onde du visible et de l'infrarouge sont les plus importants et sont donc les seuls considérés dans ce travail [2, 3].

Avant d'entamer l'analyse du rayonnement thermique, on souhaite citer une brève comparaison concernant la nature de ce mode de transfert de chaleur avec les deux autres

mécanismes possibles de transfert d'énergie, à savoir : la conduction et la convection. Ces deux derniers mécanismes nécessitent la présence d'un milieu pour leur transfert. Par contre, un rayonnement thermique est transmis par des ondes électromagnétiques, pouvant se déplacer sur de longue distance sans interagir avec le milieu de propagation, ce qui lui confère une grande importance dans les applications sous vide et dans l'espace. On l'appelle « action à distance », elle se manifeste également dans des applications thermodynamiques quotidiennes. Comme c'est le cas, pendant une journée froide, dans une pièce chauffée, le corps humain échange de la chaleur par convection avec l'air chaud qui l'entoure, mais aussi par rayonnement avec les murs [2].

Le transfert d'énergie par rayonnement est l'un des processus les plus fondamentaux et les plus répandus dans l'univers. Il joue un rôle important dans le fonctionnement de nombreux systèmes naturels et artificiels sur notre terre. Le transfert de chaleur radiatif dans l'atmosphère terrestre détermine la température à la surface de notre planète et y assure la possibilité de la vie. À cette époque scientifique, la connaissance du rayonnement thermique est également très essentielle dans les satellites et autres systèmes spatiaux en raison de l'absence de transfert de chaleur convectif dû au vide dans l'espace. Les systèmes spatiaux sont exposés à la fois au rayonnement solaire et au rayonnement du corps noir kelvin proche du zéro de l'espace profond, de sorte qu'ils doivent faire face à des conditions rayonnantes de chauffage et de refroidissement sévères. Le transfert d'énergie thermique radiatif est également d'une grande importance dans les systèmes d'énergie terrestre tels que les chaudières à combustible fossile et les systèmes d'énergie thermique et solaire photovoltaïque [4].

Une application importante nécessitant de très faibles incertitudes de mesures des émissivités serait la caractérisation des absorbeurs pour la production d'énergie solaire thermique à haute température [5]. L'énergie solaire ayant le potentiel de devenir l'une des principales sources d'énergie renouvelable, fait que tout nouveau développement de ses technologies présenterait de grands avantages pour la croissance économique et une meilleure protection environnementale. L'absorptivité solaire et l'émissivité thermique des revêtements absorbants sont des paramètres clés pour la détermination de l'efficacité des systèmes solaires.

La thermométrie de rayonnement est un domaine important de la physique qui couvre la mesure de la température d'un corps par son rayonnement de température électromagnétique émis [3]. En tant que technique rapide et à distance pour la détermination de la température, elle a un potentiel unique allant du contrôle de la température sans contact,

dans de nombreux processus de production industrielle à la recherche climatique par télédétection de la terre. Ainsi, la connaissance précise des propriétés de rayonnement d'un matériau, c'est-à-dire de son émissivité spectrale par exemple, est toujours essentielle pour effectuer une mesure quantitative de la température et déterminer un calcul précis de l'équilibre thermique. L'utilisation de l'énergie solaire, l'application de céramiques (*à haute température*) dans les moteurs, les technologies dans les fours modernes, l'amélioration de l'isolation thermique des bâtiments, les isolations cryogéniques et la télédétection de la terre nécessitent toute une bonne connaissance métrologique de l'émissivité des matériaux impliqués. La thermométrie par rayonnement est désormais systématiquement effectuée sur une plage de températures allant de -170 °C à 3000 °C , dans les sciences appliquées et l'industrie [3]. Lorsque des mesures quantitatives sont nécessaires, le contrôle de l'émissivité est un paramètre clé et limite souvent l'incertitude obtenue de l'expérience. La mesure précise de l'émissivité est complexe ; ceci est dû au fait que la propriété du matériau dépend de plusieurs facteurs en même temps, comme la température, la longueur d'onde, l'angle d'émission, l'état et la structure de la surface de l'échantillon ainsi que ses éléments chimiques constituants [6]. Il existe actuellement un grand nombre de méthodes de mesure de l'émissivité, mais jusqu'à présent aucune technique ne répond complètement au large éventail de défis posés par la science et l'industrie modernes.

Le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (après l'oxygène, le silicium et l'aluminium) ; 11 fois plus abondant que le titane (le deuxième métal de transition le plus abondant). Il est donc présent sous forme d'impureté dans les matières premières utilisées par l'industrie pour fabriquer des millions de tonnes métriques de verre chaque année. Au-delà de cette présence constante, les impuretés de fer jouent un rôle majeur dans de nombreuses applications avancées (par exemple : l'automobile, les panneaux solaires et la construction) et peuvent être utilisées pour contrôler la coloration du verre, l'isolation thermique et la transmission d'énergie [7].

L'objectif principal de cette recherche, est l'élaboration des verres aluminosilicate contenant un ou plusieurs métaux de transition, pour lesquels, on cherche à contrôler leurs émissivités. Ces verres seront appliqués comme revêtements protecteurs ou isolateurs thermiques, avec des coûts relativement faibles pour des applications dans le domaine des énergies renouvelables, dans l'économie et l'isolation de l'énergie thermique. L'émissivité de ces revêtements est caractérisée en utilisant différentes méthodes de mesure dans l'infrarouge proche à basses et à moyennes températures pour des applications de hautes températures.

De ce fait, notre thèse est organisée comme suit :

Dans le premier chapitre, on s'est intéressé à présenter quelques notions physiques nécessaires à l'étude avec des définitions fondamentales sur la radiométrie et l'interaction lumière-matière. Dans le second chapitre, on présente l'état de l'art sur l'émissivité et ses applications en mettant en relief ses paramètres, ses méthodes de mesures ainsi que ses matériaux émissifs utilisés. La partie expérimentale dans le troisième chapitre est subdivisée en deux parties : dans la première, on étudie l'effet de l'ajout de l'oxyde de fer Fe_2O_3 à différentes proportions sur les températures caractéristiques, la couleur, la brillance, la rugosité, la structure, la microstructure et principalement sur l'émissivité à température ambiante et moyenne d'un verre aluminosilicate. Alors que dans la deuxième partie, on explore de l'effet de l'addition de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cobalt, ou de l'oxyde de manganèse à différentes proportions particulièrement sur l'émissivité du verre aluminosilicate à température ambiante accompagné par des analyses thermiques, de colorimétrie, de rugosité, et de structure. Dans cette partie expérimentale, tous les résultats sont présentés avec les commentaires et conclusions appropriés. Enfin, une conclusion générale et des perspectives logiques achèveront notre travail de recherche.

CHAPITRE I:
CONCEPTS RADIOMÉTRIQUES
FONDAMENTAUX

CHAPITRE I : CONCEPTS RADIOMÉTRIQUE FONDAMENTAUX

Ce premier chapitre présente de façon succincte l'essentiel de quelques concepts fondamentaux permettant d'étudier, d'examiner et de bien manipuler la multitude de paramètres énergétiques intervenant dans l'interaction rayonnement-matière. En effet, les définitions sont souvent semblables, presque similaires et parfois même complexes et difficiles à cerner sauf pour les experts. Aussi, il est judicieux d'avoir sous la main dès le début de la thèse, l'ensemble optimum de ces concepts et définitions qui vont être utilisés et appliqués tout au long de cette étude.

L'étude de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière est d'une grande importance de sorte que deux objets émetteurs dans le « champ visuel » l'un de l'autre interagissent à travers l'échange d'énergie rayonnante. Le rayonnement incident sur un objet homogène est partiellement réfléchi et pénètre partiellement l'objet. Si l'épaisseur du matériau et sa capacité d'absorber (*coefficient d'absorption*) le rayonnement, sont suffisamment élevés alors l'absorption peut être complète faisant que tout le rayonnement pénétrant le matériau est absorbé et est converti en énergie interne. Inversement, si l'épaisseur et le coefficient d'absorption sont relativement bas, le rayonnement va être partiellement transmis à travers le matériau et n'est, par conséquent, que partiellement absorbé. Le produit de l'épaisseur et du coefficient d'absorption est une quantité sans dimension qu'on appelle absorbance ou historiquement, épaisseur optique.

Dans la nature, aucun matériau n'absorbe ou ne réfléchit complètement le rayonnement incident, vu que les matériaux présentent généralement une combinaison partielle des deux capacités. On sait que les matériaux typiques à haute réflectivité sont les métaux, en particulier ceux avec une surface polie. Cependant, même dans ce cas, une petite partie de l'énergie est absorbée par la surface du métal. D'un autre côté, les bons absorbeurs, comme les revêtements noirs spéciaux (*noir de carbone ou noir d'or*), sont conçus pour avoir une absorbance élevée leur permettant d'absorber la majorité des rayonnements incidents, avec une petite partie de celui-ci se reflétant quand même à la surface.

Dans ce sens, il est important de bien maîtriser les concepts précis pour les propriétés optiques de base des matériaux comme celui du corps noir caractérisé par une absorption interne complète. Ainsi, un corps noir est un objet théorique qui absorbe tout le rayonnement électromagnétique qui tombe sur sa surface. Par conséquent, il ne réfléchit aucun rayonnement et apparaît parfaitement noir. En d'autres termes, un corps noir est défini comme

un corps idéal qui laisse passer tout le rayonnement incident à travers sa surface en l'absorbant intérieurement sans lui permettre ni réflexion ni transmission. Ce comportement du rayonnement du corps noir est vrai pour toutes les longueurs d'onde et pour tous les angles d'incidence. Un corps noir est donc un absorbeur parfait et par conséquent un émetteur parfait de rayonnement. Le rayonnement émis par un corps noir est uniquement fonction de la température de surface. Ce comportement idéal du corps noir peut être utilisé comme une référence pour la connaissance précise des propriétés de rayonnement des corps réels [3, 8].

En ce qui concerne la dépendance directionnelle et la distribution spectrale de l'énergie rayonnée, les propriétés du rayonnement des corps réels sont entièrement différentes des propriétés d'un corps noir. Le comportement radiatif d'un corps réel (*c'est-à-dire la longueur d'onde et l'angle auquel le rayonnement est émis par la surface*) dépend de nombreux facteurs tels que la composition, la finition de la surface, la température et la distribution spectrale du rayonnement incident sur la surface. Ainsi, diverses quantités sans dimension telles que l'émissivité, l'absorptivité, la réflectivité et la transmissivité sont nécessaires pour quantifier les propriétés radiatives des corps réels par rapport à celles d'un corps noir, celles-ci sont décrites dans ce chapitre.

On doit se rappeler que l'amplitude, la distribution angulaire et la dépendance en longueur d'onde des propriétés de rayonnement sont toutes très sensibles à la condition de la surface. Celle-ci comprend des facteurs tels que la rugosité aléatoire, la macro- et microstructure de surface périodique, les couches d'oxyde et la contamination physique et chimique. Dans le cas des matériaux diélectriques, la structure des grains du matériau peut également affecter les propriétés de rayonnement. La description qualitative d'une surface par des termes tels que lisse, polie, rugueuse et oxydée est généralement insuffisante pour permettre une spécification précise des propriétés de rayonnement [8].

I.1. Définitions fondamentales

Il est nécessaire de fournir les définitions radiométriques sur lesquelles repose le transfert d'énergie électromagnétique. Tous les concepts de base discutés ci-dessous sont détaillés dans la référence [9]. Pour décrire les définitions fondamentales telles que la puissance rayonnée, l'intensité, l'existance ou la radiance, la dépendance de l'énergie du rayonnement aux caractéristiques géométriques (*surface, angle solide*) et temporelles est utilisée.

La puissance rayonnée ou le flux énergétique Φ est l'énergie W par unité de temps t transportée par le rayonnement électromagnétique :

$$\Phi = \frac{dW}{dt} \quad (\text{I.1})$$

L'exittance M ou bien l'émission est la puissance de rayonnement émergeant, par unité de surface :

$$M = \frac{d\Phi}{\cos(\theta)dA} \quad (\text{I.2})$$

où θ est l'angle entre la normale de la zone dA et la direction du rayonnement (voir figure I.5).

L'intensité énergétique I est la puissance rayonnée quittant une source (*zone indéfinie*) par un élément d'angle solide $d\Omega$:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (\text{I.3})$$

Enfin, la radiance L est décrite comme étant le flux énergétique émis par une surface par unité d'élément projetée sur la direction du rayonnement et suivant une unité d'angle solide autour de cette direction :

$$L = \frac{d^2\Phi}{\cos(\theta)dAd\Omega} \quad (\text{I.4})$$

I.2. Rayonnement d'un corps noir

Un objet qui absorbe tout le rayonnement incident sans le réfléchir ni le transmettre est appelé corps noir [10]. Cet objet physique idéalisé, qui sert comme référence dans la thermométrie des rayonnements a les propriétés importantes suivantes :

- Un corps noir est un émetteur parfait du rayonnement dans la région visible et infrarouge.

- Un corps noir est un absorbeur parfait quelle que soit la longueur d'onde et est indépendant de l'angle d'incidence.

- Un corps noir est un émetteur Lambertien parfait, ce qui signifie que le flux spectral directionnel ou la puissance observée du corps noir est directement lié au cosinus de l'angle entre la ligne de visée observée et la surface normale à la surface émettrice du corps noir. En utilisant la définition de la radiance, on relève que le rayonnement émis par le corps noir ne montre aucune dépendance angulaire.

- La longueur d'onde de crête du rayonnement du corps noir peut être calculée selon la loi du déplacement de Wien.

- La puissance rayonnante totale spectralement intégrée émise par un corps noir peut être calculée selon la loi Stefan-Boltzmann.

Cela permet d'utiliser un corps noir comme étalon radiométrique primaire en métrologie comme le rayonnement électromagnétique d'un corps noir est décrit par la loi de Planck en fonction de la température et la longueur d'onde absolues.

I.3. Loi de Planck

La distribution spectrale du rayonnement du corps noir est une propriété fondamentale très importante pour la plupart des applications en thermométrie de rayonnement. La description mathématique de cette distribution spectrale a été dérivée par Planck [11], où $L_{\lambda b}(\lambda, T)$ dénote le rayonnement spectral en fonction de la longueur d'onde λ et à la température du corps noir T en degré Kelvin :

$$L_{\lambda b}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\pi \lambda^5} \frac{1}{[e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1]} = \frac{c_1}{\pi \lambda^5} \frac{1}{[e^{c_2/(\lambda T)} - 1]} \quad (I.5)$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, c indique la vitesse du rayonnement électromagnétique dans le vide et les valeurs de c_1 et c_2 sont connues comme la première et deuxième constante de rayonnement [12] :

$$c_1 = 2\pi hc^2 = 3.741771 \times 10^{-16} \text{ W m}^2 \quad (I.6)$$

$$c_2 = hc/k_B = 1.438777 \times 10^{-2} \text{ m K} \quad (I.7)$$

La dépendance fonctionnelle du rayonnement spectral d'un corps noir de la température et de la longueur d'onde est représentée par la Figure I.1. Ici, le rayonnement spectral est représenté sur l'axe vertical ; l'axe horizontal indique, quant à lui, les longueurs d'onde. Le tout est représenté sur des échelles logarithmiques.

La radiance totale du corps noir peut être trouvée en intégrant la loi de Planck sur toutes les longueurs d'onde, connue sous le nom de loi de Stephan-Boltzmann :

$$L_b = \int_0^\infty L_{\lambda b}(\lambda) d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \quad (I.8)$$

où σ désigne la constante de Stephan-Boltzmann [4] :

$$\sigma = \frac{2c_1\pi^5}{15c_2} = 5.670373 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-4} \quad (I.9)$$

La relation entre l'exittance radiante totale émise par le corps noir dans toutes les directions et la radiance totale donne :

$$M_b(T) = \pi L_b(T) = \sigma T^4 \quad (I.10)$$

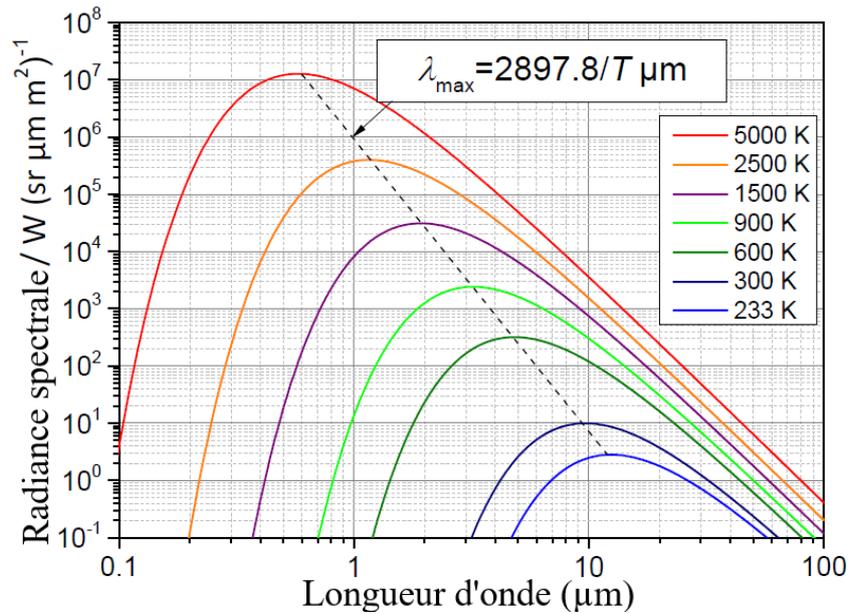


Figure I.1 — Radiance spectrale d’un corps noir selon la loi de Planck tracée pour de différentes températures allant de 233 K à 5000 K.

On y voit que plus la température est élevée plus le maximum de la courbe se situe à une longueur d’onde faible : la loi de déplacement de Wien permet de rendre compte de cette observation (*la plage de 297 K à 600 K est pertinente pour ce travail*).

I.4. Loi du déplacement de Wien

Toutes les courbes de la figure I.1 ont un maximum qui se déplace vers des longueurs d’onde plus courtes lorsque la température augmente. La position de la longueur d’onde du maximum peut être calculée en différenciant l’équation de Planck et la recherche de racine subséquente.

$$\lambda_{max} T = \frac{c_2}{5} \frac{1}{1 - e^{-c_2/(\lambda_{max} T)}} \quad (I.11)$$

La résolution de λ_{max} donne la loi de déplacement de Wien [13] :

$$\lambda_{max} = \frac{2897.8}{T} \mu\text{m} \quad (I.12)$$

I.5. Loi du cosinus de Lambert

La loi du cosinus de Lambert stipule que l’intensité radiante est directement proportionnelle au cosinus de l’angle entre la normale de la surface et la direction d’observation θ :

$$I(\theta) = I_0 \cos(\theta) \quad (I.13)$$

Ainsi, selon leurs définitions (équations I.2 et I.4), l'exitance rayonnante et la radiance des surfaces obéissant à cette condition ne dépendent pas de l'angle θ . Ces surfaces sont dites diffuses ou lambertiennes.

I.6. Application technique du rayonnement du corps noir

Comme indiqué précédemment, un corps noir possède un certain nombre de propriétés clés qui en font un étalon de rayonnement. Idéalement, on peut dire que pour l'utilisation d'un corps noir comme étalon primaire de rayonnement ou de température de rayonnement, il doit être isotherme et avoir une émissivité de 1 (*réflectivité de 0*) (Figure I.2). En réalité, un corps noir idéal n'existe pas et n'est pas réalisable ; mais d'un point de vue optique un corps noir pratique devrait suivre le concept théorique idéal aussi étroitement que possible afin d'être un radiateur absolu dont le rayonnement ne dépendrait que de sa température, mais non des propriétés optiques de la surface ou du matériau.

Ainsi, la surface noire idéale n'existe pas, mais une conception spécifique permet de créer les conditions indiquées sur la figure I.2 avec une très bonne approximation du corps noir idéal. Un corps noir pratique de haute qualité est souvent construit comme une cavité isotherme avec une petite ouverture. Les premiers corps noirs construits comme radiateur à cavité ont été utilisés à la fin du XIXe siècle au Physikalisch-Technische Reichsanstalt (l'agence nationale de métrologie allemande « PTR ») [3].

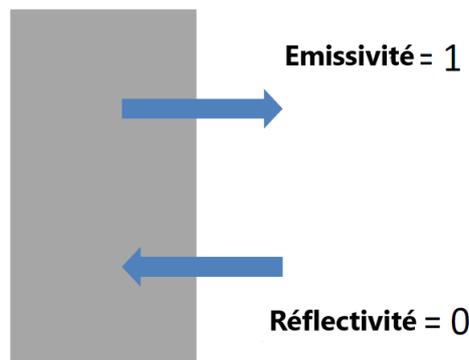


Figure I.2 — Relation entre l'émissivité et la réflectivité d'un corps noir.

En raison d'une très petite ouverture et de multiples réflexions à l'intérieur de la cavité (Figure I.3), tout le rayonnement qui tombe dans le corps noir est pratiquement absorbé. La nature d'un corps noir est basée sur l'équilibre thermique, où l'absorptivité d'une surface noire est égale à son émissivité (loi de Kirchhoff). Par conséquent, la cavité est réalisée avec une isolation spéciale, avec des écrans de rayonnement et renforcée souvent par un système de contrôle de température sophistiqué, parfois composé de plusieurs zones, permettant d'obtenir

des conditions isothermes. Si la température de la cavité du corps noir est plus élevée que l'environnement, le rayonnement émerge en continu de la cavité. La qualité de la construction détermine à quel niveau les conditions isothermes et une émissivité élevée peuvent être atteintes et par conséquent, à quel point le rayonnement s'échappant d'un petit trou dans la cavité serait égal au rayonnement du corps noir.

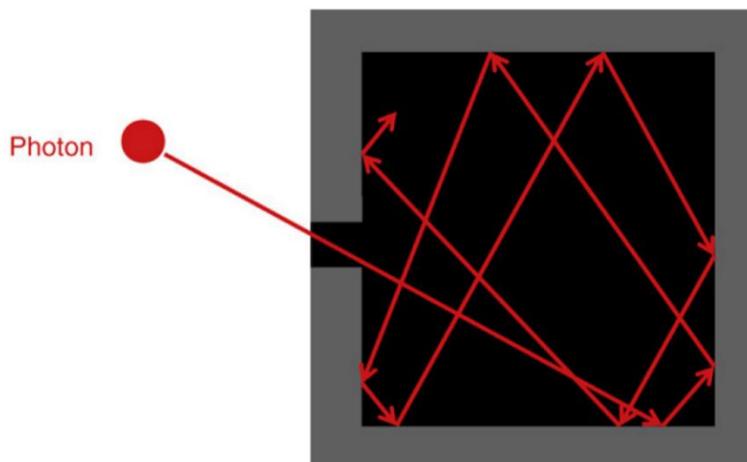


Figure I.3 — Représentation schématique d'une cavité du corps noir illustrant le concept de réflexions internes multiples et d'une petite ouverture réduisant la réflectance du rayonnement entrant dans l'ouverture [3].

I.7. Propriétés de la surface

Comme décrit précédemment, la radiance d'un corps noir idéal, indépendant du matériau de ses parois, ne dépend que de la température, a un comportement lambertien. Les propriétés optiques des objets réels dépendent de l'angle et sont déterminées par leurs compositions et la finition de leurs surfaces. Les quantités décrivant les propriétés optiques des matériaux sont : l'émissivité, la réflectivité et l'absorptivité.

La réflectivité, l'absorptivité et la transmissivité d'un matériau semi-transparent dépendent non seulement des conditions de surface et de la longueur d'onde du rayonnement, mais également de la composition du matériau, de l'épaisseur du corps et de l'angle d'incidence de rayonnement sur le corps, puisque le rayonnement incident sur la surface pénètre dans les profondeurs du matériau. La détermination de la réflectivité et de la transmissivité d'un matériau semi-transparent est plus compliquée, car l'atténuation du rayonnement dans le corps doit être traitée comme un processus global où se produisent de multiples réflexions.

Dans ce travail, la terminologie suivante sera utilisée selon la référence [9] : ainsi, la terminaison « ivité » comme dans émissivité, réflectivité ou absorptivité, est utilisée comme

quantité physique ou pour décrire des propriétés d'un matériau. La terminaison « ance » dans émittance, réflectance ou absorbance est quant à elle associée à la détermination expérimentale des propriétés d'un échantillon spécifique.

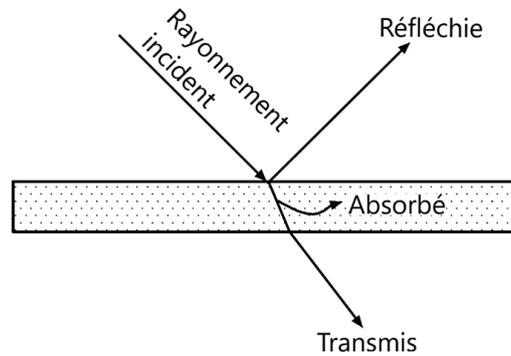


Figure I.4 — Réflexion, absorption et transmission du rayonnement incident par un matériau semi-transparent [8].

Les prochaines définitions fondamentales des quantités radiatives mentionnées ci-dessus peuvent être trouvées en détail dans la référence [14].

I.7.1 Émissivité

L'émissivité ε (ou facteur d'émission) décrit la capacité relative de la surface d'un matériau à émettre des rayonnements. Il s'agit d'une grandeur sans dimension définie comme le rapport entre la radiance émise par le matériau et la radiance d'un corps noir à la même température T . Par conséquent, l'émissivité est une quantité physique dont la valeur varie de 0,0 (0 %) à 1,0 (100 %). Elle est la caractéristique la plus importante d'un matériau dans le calcul du bilan thermique et pour les procédures d'étalonnage et de mesure basées sur des sources de référence, par conséquent des définitions plus spécifiques d'émissivité sont donc nécessaires.

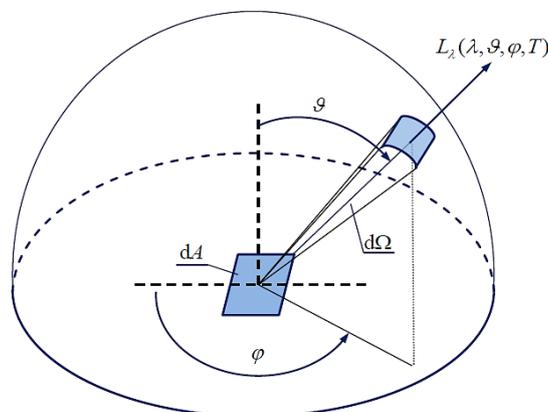


Figure I.5 — Géométrie des quantités d'émissivité directionnelles et hémisphériques.

I.7.1.1 Émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\lambda,\theta,\varphi}(\lambda, \theta, \varphi, T)$

L'émissivité directionnelle spectrale comprend toutes les informations concernant la dépendance de la longueur d'onde λ , de la direction (θ, φ) et de la température T . Cette émissivité, définie de manière exhaustive est calculée comme le rapport de la radiance spectrale, rayonnée par une surface réelle dA à la longueur d'onde λ et dans l'angle solide $d\Omega$ à celle d'un corps noir à la même température avec une surface émettrice égale dA à la même longueur d'onde λ et dans le même angle solide $d\Omega$ (voir Figure 1.5) :

$$\varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) = \frac{L_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)}{L_{\lambda b}(\lambda, T)} \quad (\text{I.14})$$

I.7.1.2 Émissivité directionnelle totale $\varepsilon_{\theta,\varphi}(\theta, \varphi, T)$

L'émissivité directionnelle totale est le rapport entre la radiance directionnelle spectrale de la surface réelle intégrée sur toutes les longueurs d'onde et la radiance intégrée en longueur d'onde émise par un corps noir (Éq. I.8) à la même température. En utilisant l'équation I.14, l'émissivité directionnelle totale peut être représentée en termes d'émissivité directionnelle spectrale comme :

$$\varepsilon(\theta, \varphi, T) = \frac{\pi \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) L_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (\text{I.15})$$

7.1.3 Émissivité spectrale hémisphérique $\varepsilon_{\lambda}(\lambda, T)$

L'intégration sur toutes les directions de l'hémisphère donne l'émissivité spectrale hémisphérique :

$$\varepsilon_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{1}{\pi} \int_{\Omega} \varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) \cos\theta d\Omega \quad (\text{I.16})$$

I.7.1.4 Émissivité hémisphérique totale $\varepsilon(T)$

L'émissivité hémisphérique totale est obtenue en intégrant les quantités spectrales directionnelles d'une surface réelle et d'un corps noir sur toutes les longueurs d'onde et tous les angles solides tels que :

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) L_{\lambda b}(\lambda, T) d\lambda \cos\theta d\Omega}{\sigma T^4} \quad (\text{I.17})$$

Cette quantité est souvent utilisée dans les applications où les pertes totales de chaleur radiatives sont évaluées.

I.7.1.5 Émissivité de bande $\varepsilon_b(\lambda_1, \lambda_2, T)$

Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de rayonnement de la surface rayonnante et celle du corps noir idéal à la même température et dans la même bande spectrale, c'est-à-dire dans des longueurs d'onde allant de λ_1 à λ_2 . L'émissivité de bande exprime une capacité de la surface à rayonner dans le domaine spectral donné. Elle peut être calculée en intégrant l'émissivité directionnelle spectrale sur tout l'hémisphère et la plage spectrale de λ_1 à λ_2 [15].

I.7.1.6 Émissivité effective $\varepsilon_{eff}(\lambda_1, \lambda_2, T, S_\lambda)$

C'est l'émissivité du détecteur infrarouge, et elle est définie comme la moyenne pondérée de l'émissivité spectrale hémisphérique sur la bande de réponses spectrale du dispositif de mesure, et incluant l'optique du dispositif de mesure dont la transmission spectrale S_λ . L'émissivité effective est égale à l'émissivité spectrale hémisphérique $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_\lambda$ si la radiance de surface est indépendante de la longueur d'onde (*corps gris*) dans la bande de réponses spectrale de l'appareil [15].

I.7.2 Absorptivité

Le rapport du rayonnement absorbé par un matériau au rayonnement incident est appelé absorptivité α (ou *facteur d'absorption*). L'absorption dépend du rayonnement incident et de ses caractéristiques telles que la longueur d'onde ou l'angle d'incidence. On distingue généralement quatre quantités d'absorptivité.

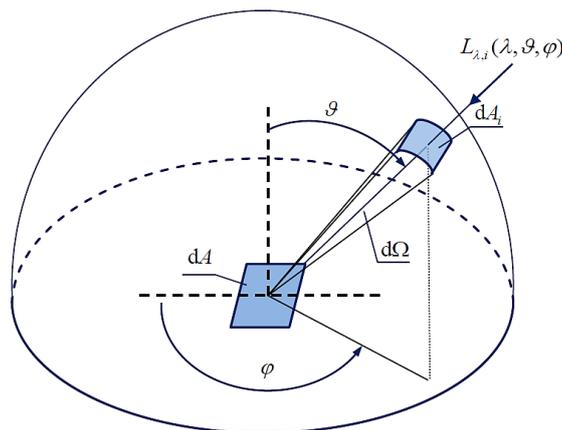


Figure I.6 — Géométrie des quantités d'absorptivité directionnelles et hémisphériques.

I.7.2.1 Absorptivité directionnelle spectrale

Le flux énergétique incident sur un matériau peut être écrit en termes de la radiance spectrale comme :

$$d^3\Phi_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi) = L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)d\Omega dA \cos(\theta)d\lambda \quad (I.18)$$

Cette équation décrit le flux énergétique incident de la source dA_i sur l'aire dA du matériau par unité de temps, longueur d'onde et angle solide (voir figure I.6). Ensuite, la fraction $d^3\Phi_{\lambda,a}(\lambda, \theta, \varphi, T)$ absorbée par le matériau définit l'absorptivité directionnelle spectrale :

$$\alpha_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) = \frac{d^3\Phi_{\lambda,a}(\lambda, \theta, \varphi, T)}{d^3\Phi_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)} = \frac{d^3\Phi_{\lambda,a}(\lambda, \theta, \varphi, T)}{L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)dA \cos(\theta)d\Omega d\lambda} \quad (I.19)$$

I.7.2.2 Absorptivité directionnelle totale

Le rapport entre le flux énergétique absorbé et le flux énergétique incident, où ces deux quantités sont intégrées sur toute la gamme de longueurs d'onde, est l'absorptivité directionnelle totale :

$$\alpha(\theta, \varphi, T) = \frac{d^2\Phi_a(\theta, \varphi, T)}{d^2\Phi_i(\theta, \varphi)} = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)d\lambda}{\int_0^{\infty} L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)d\lambda} \quad (I.20)$$

I.7.2.3 Absorptivité spectrale hémisphérique

L'absorptivité spectrale hémisphérique peut s'écrire sous la forme suivante, en intégrant le rayonnement incident et absorbé sur le matériau dans toutes les directions de l'hémisphère (Figure I.6) :

$$\alpha(\lambda, T) = \frac{d^2\Phi_{\lambda,a}(\lambda, T)}{d^2\Phi_{\lambda,i}(\lambda)} = \frac{\int_{\Omega} \alpha_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)\cos(\theta)d\lambda}{\int_{\Omega} L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)\cos(\theta)d\lambda} \quad (I.21)$$

I.7.2.4 Absorptivité hémisphérique totale

Enfin, une combinaison des deux intégrations est déterminée. Le rayonnement absorbé intégré sur toutes les longueurs d'onde λ et tous les angles (θ, φ) divisés par le rayonnement incident provenant de toutes les directions et sur toutes les longueurs d'onde donne l'absorptivité totale hémisphérique :

$$\alpha(T) = \frac{d\Phi_a(T)}{d\Phi_i} = \frac{\int_{\Omega} \int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)\cos(\theta)d\Omega d\lambda}{\int_{\Omega} \int_0^{\infty} L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)\cos(\theta)d\Omega d\lambda} \quad (I.22)$$

I.7.3 Réflectivité

Pour décrire la réflectivité ρ (ou *facteur de réflexion*), il est important de considérer non seulement les propriétés géométriques du rayonnement incident, mais également les

propriétés géométriques du rayonnement réfléchi (voir Figure I.7). Cette considération permet de distinguer deux fois plus de types de réflectivité par rapport à l'émissivité et à l'absorptivité. Dans cette section, seuls les types les plus pertinents utilisés seront pris en compte.

Semblablement à l'émissivité ou à l'absorptivité, la réflectivité dépend de la température de la surface, cependant le « paramètre T » sera omis ici pour permettre plus de clarté. D'un autre côté, il existe deux types importants de surfaces réfléchissantes : les surfaces à réflexion spéculaire respectant la loi de la réflexion (*égalité des angles du rayonnement incident et du rayonnement réfléchi*) et les surfaces à réflexion diffuse, où un rayon incident est réfléchi et diffusé sous plusieurs angles (*réflectance lambertienne*). La réflectivité des surfaces réelles se situe quelque part entre ces deux extrêmes.

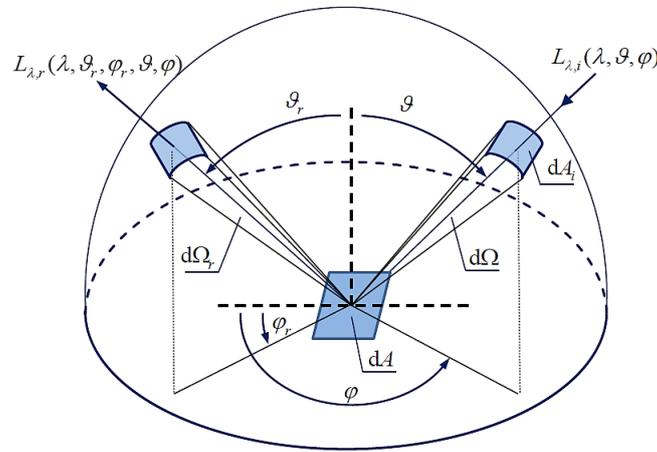


Figure I.7 — Géométrie des quantités de réflectivité directionnelles et hémisphériques.

I.7.3.1 Réflectivité spectrale bidirectionnelle

La réflectivité spectrale bidirectionnelle est le rapport décrivant la quantité de rayonnement provenant de la direction (θ, φ) par unité de surface et de longueur d'onde réfléchié dans la direction (θ_r, φ_r) :

$$\rho_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \varphi_r, \theta, \varphi) = \frac{L_{\lambda,r}(\lambda, \theta_r, \varphi_r, \theta, \varphi)}{L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi) \cos(\theta) d\Omega} \quad (\text{I.23})$$

I.7.3.2 Réflectivité spectrale directionnelle hémisphérique

Les quantités spectrales intégrées sont basées sur le principe de la réflexion dans l'hémisphère entier ou du rayonnement incident de l'hémisphère, ou les deux. Ainsi, le rapport (I.24) donne la réflectivité directionnelle hémisphérique et indique la quantité de rayonnement d'une direction qui est réfléchié dans l'hémisphère complet :

$$\rho_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi) = \frac{d^3\Phi_{\lambda,r}(\lambda, \theta, \varphi)}{d^3\Phi_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi)} = \int_{\Omega} \rho_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \varphi_r, \theta, \varphi) \cos\theta_r d\Omega_r \quad (I.24)$$

I.7.3.3 Réflectivité spectrale hémisphérique directionnelle

De même, il est possible de calculer la quantité de rayonnement réfléchi dans une direction à partir de l'énergie provenant de l'hémisphère. En intégrant toutes les directions d'incidence, la réflectivité spectrale hémisphérique directionnelle peut être trouvée comme :

$$\rho_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \varphi_r) = \frac{\int_{\Omega} \rho_{\lambda}(\lambda, \theta_r, \varphi_r, \theta, \varphi) L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi) \cos\theta d\Omega}{1/\pi \int_{\Omega} L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi) \cos\theta d\Omega} \quad (I.25)$$

I.7.3.4 Réflectivité spectrale hémisphérique

Si la réflectivité est indépendante de la direction et intégrée sur tout l'hémisphère dans les deux cas, la réflectivité spectrale hémisphérique est définie comme le rapport :

$$\rho_{\lambda}(\lambda) = \frac{d^2\Phi_{\lambda,r}(\lambda)}{d^2\Phi_{\lambda,i}(\lambda)} = \frac{\int_{\Omega} \rho_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi) L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi) \cos\theta d\Omega}{\int_{\Omega} L_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \varphi) \cos\theta d\Omega} \quad (I.26)$$

I.7.3.5 Réflectivité totale

Les réflectivités totales sont obtenues par intégration sur toutes les longueurs d'onde. Elles ont une structure similaire aux types de quantités selon les propriétés directionnelles du rayonnement incident et réfléchi. Une description complète de la réflectivité et ses autres types est présentée en détail dans [14].

I.8. Loi de Kirchhoff

Cette loi du rayonnement décrit la relation entre l'émission et l'absorption d'un corps en équilibre thermodynamique. Si un corps se trouve dans une enceinte noire isotherme de la même température, le rayonnement thermique émis et absorbé par ce corps à chaque longueur d'onde et dans chaque direction doit être le même (Figure I.8), sinon l'équilibre thermodynamique est violé. Par conséquent :

$$\varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) = \alpha_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) \quad (I.27)$$

Il s'agit de la forme la plus spécifique de la loi de Kirchhoff qui inclut la longueur d'onde, la dépendance de la direction et de la température de surface. Il peut être généralisé aux formes intégrées spectrales et/ou directionnelles similaires aux quantités spectrales

directionnelles des deux côtés : émissivité et absorptivité [10]. Une limitation importante de la loi de Kirchhoff sera envisagée en ce qui concerne les films minces.

L'expression célèbre de la loi de Kirchhoff : « Soit un corps soumis au rayonnement d'une cavité rayonnante en équilibre thermique à une température T . Selon son coefficient d'absorptivité, le corps absorbera une partie du rayonnement incident. Afin de conserver l'équilibre, il doit cependant restituer dans la même direction et à la même fréquence l'énergie reçue, afin de remplacer l'énergie empruntée à la cavité ».

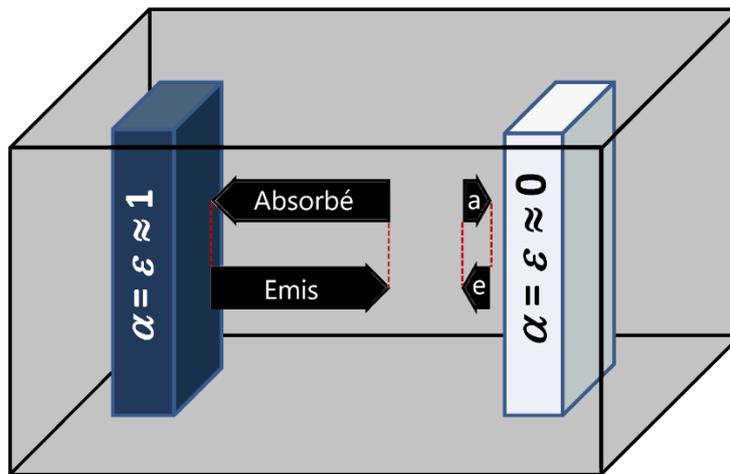


Figure I.8 — Principe de la loi de rayonnement de Kirchhoff.

Maintenant qu'on s'est doté d'une petite bibliothèque spécifique à notre sujet de recherche, on peut entamer avec aisance la suite de l'étude.

CHAPITRE II :
ÉTAT DE L'ART SUR L'ÉMISSIVITÉ

CHAPITRE II : ÉTAT DE L'ART SUR L'ÉMISSIVITÉ

Ce chapitre contient une revue bibliographique sur les efforts théoriques et expérimentaux approfondis qui ont été faits pour synthétiser et enquêter sur les revêtements de haute émissivité. Dans cette partie, nous passerons en revue les découvertes et les progrès récents, en la matière, en mettant l'accent sur les divers paramètres contrôlant l'émissivité, la technologie de ces revêtements à haute émissivité [6], et en fin un bref récapitulatif des différentes méthodes sera aussi présenté, afin de mieux évaluer et comprendre les raisons et la motivation de la méthodologie choisie et suivie dans ce travail de recherche appliquée.

À ce jour, des séries de revêtements et un grand nombre de matériaux à haute émissivité ont été conçus, développés, préparés, caractérisés, et appliqués sur des alliages et des matrices céramiques composites pour les systèmes de protection thermique par de nombreux auteurs :

– Un travail récent de Jones *et al.* [16] présente une compilation de données expérimentales sur l'effet de la température sur l'émissivité de divers matériaux utilisés dans des applications à haute température. Dans cette étude, les données ont été présentées sous forme d'équations de corrélation dépendantes de la température qui peuvent être utilisées à des fins de modélisation. Les données sur les matériaux réfractaires montrent l'importance des propriétés de surface, l'effet des revêtements de surface et la manière dont ceux-ci peuvent être pris en compte pour des prédictions plus précises de l'émissivité. Les données montrent que les émissivités normales totales des matériaux les plus couramment utilisés dans la construction de fours sont généralement comprises entre 0,4-0,8. Ils ont aussi montré que les verres aluminosilicate et borosilicaté présentent les valeurs d'émissivité les plus élevées par rapport aux autres verres, et en même temps, l'oxyde de Fe_2O_3 présente une émissivité élevée par rapport aux autres oxydes et carbures.

– Plusieurs travaux ont mis l'accent sur l'utilisation et l'introduction du disiliciure de molybdène ($MoSi_2$) sélectionné comme un excellent agent d'émissivité, en raison de son point de fusion élevé (2019,85 °C), sa faible densité (6,24 g/cm³), son excellente résistance à l'oxydation à haute température, en tant que revêtement principal ou bien comme un composant additif pour une application de protection thermique. Dernièrement, J. Mao *et al.*

[17] ont fait une préparation et une étude d'un revêtement de MoSi_2/SiC à haute émissivité sur l'acier inoxydable 316 L dans l'infrarouge à haute température, qui présentait une émissivité supérieure de 0,908 à 1400 °C. L. Guo *et al.* [18] de leur côté ont préparé un revêtement de $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sur une isolation fibreuse en mullite, avec un sol de silice comme liant par un procédé sans cuisson, l'émissivité du revêtement non cuit dans la gamme de longueurs d'onde 3-5 μm et 8-12 μm atteignait 0,9.

– Pendant les dernières années, Shao *et al.* ont rapporté les résultats d'une série d'investigations et de développements de divers revêtements de verre à haute émissivité en utilisant diverses méthodes sur des substrats en céramique fibreuse de zircone (ZrO_2) à ultra-haute porosité (en nid d'oiseau). Ces derniers ont été considérées comme un matériau candidat pour l'isolation thermique dans des conditions de températures ultra-hautes et d'environnements invariablement difficiles en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles, notamment leur faible densité, leur extrême stabilité à haute température, et leur faible conductivité thermique [19]. On peut citer le revêtement hybride du verre MoSi_2 —aluminoborosilicate sur un composite aérogel renforcé par des fibres [20], le verre MoSi-TaSi_2 -borosilicate par une méthode de frittage rapide [21], le verre $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$ -borosilicate comme un revêtement multiphase modifié par l'addition de SiB_6 [22], et le verre MoSi_2 /borosilicate [23]. Ces produits doivent se faire en étudiant à la fois le comportement aux chocs thermiques et la propriété du rayonnement infrarouge. Les auteurs ont réussi à augmenter l'émissivité du revêtement de 0,80 à 0,88 dans la gamme de l'infrarouge proche.

– Holcombe Jr. *et al.* [24] ont reporté que le revêtement à haute émissivité comprend un agent à haute émissivité et un agent liant. Dans leur cas, l'agent à haute émissivité préféré est l'oxyde de cérium (CeO_2), qui présente un facteur d'émissivité élevé sur une plage allant de 1000 °C à plus de 2000 °C. Ils ont aussi mentionné que les revêtements à haute émissivité comportent un agent (émissif) à haute émissivité qui est généralement un oxyde de métal de transition tel que l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), l'oxyde de cobalt (CoO_x), l'oxyde de fer (Fe_2O_3), et l'oxyde de nickel (NiO).

– D'autres systèmes de revêtements à haute émissivité ont été développés, tels que les systèmes de carbure et de carbone : SiC [25–30], en utilisant différentes techniques de déposition sur divers substrats et en modifiant les paramètres de surface (*dont la morphologie*), $\text{AlPO}_4\text{-C}$ où Roy *et al.* [31, 32] ont déposé un revêtement par la technique sol-gel sur le substrat en superalliage à base de Ni (*Nimonic-75*), examiné pour des applications à

haute température, l'émissivité du revêtement varie de 0,6 à 0,9 dans la gamme de longueurs d'onde 2–25 μm , en fonction de l'épaisseur du revêtement multicouche.

– L'incorporation des systèmes de structure spinelle (Fe-Mn [33], Ni-Cr [34, 35], et Al-Si [36]) où une méthode simple de revêtement par pulvérisation a été adoptée pour produire des revêtements à doubles couches à haute émissivité sur un substrat en acier inoxydable [SS] par un procédé sol-gel à température ambiante. Les auteurs ont réussi à atteindre une valeur d'émission élevée avec une faible absorbance.

– Des systèmes de verres de structure de la cordiérite (Mg-Al-Si) dopés au NiO développés par Wang et Lian [37] (le Ni^{2+} est incorporé dans la structure cristalline), ont fait le rayonnement infrarouge de ce matériau peut être amélioré et l'émissivité dans la direction normale de toute la bande peut atteindre 0,90.

– D'autres revêtements ont vu le jour comme les systèmes d'oxyde de terre rare (l'oxyde de cérium (IV) CeO_2 [24, 38–41] et l'oxyde de samarium Sm_2O_3 [42–44]) que Tan *et al.* [43] ont fabriqué à l'aide d'une pulvérisation de plasma d'air enveloppé. Les résultats de l'émissivité hémisphérique totale montrent que le revêtement ZrB_2/SiC infiltré de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ avait une émissivité plus élevée que les revêtements ZrB_2/SiC de base jusqu'à 1200 °C destinés aux applications hypersoniques.

– En outre, on peut aussi citer les systèmes de type pérovskite (CaTiO_3 ou l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3) [45, 46]. Han *et al.* [45] ont démontré que la chromite de lanthane (LaCrO_3) dopé au Ca^{2+} à 20 mol% c'est-à-dire $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$, présentait une émissivité IR aussi élevée que 0,95 dans la région spectrale de 3–5 μm , soit 33,8% plus élevé que celle du LaCrO_3 .

– L'utilisation des oxydes métalliques tels que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [47], TiO_2 [48, 49], SiO_2 [50]. Zhao *et al.* ont recouvert un substrat d'alliage de Ni avec une double couche de $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-PbO}$ modifiée par des nanotubes de carbone (CNTs) ; ils ont constaté un fort caractère de corps noir, où l'émissivité a atteint 0,94 à une température de 820 K. Aussi, l'oxyde de zirconium ZrO_2 a été utilisé par Yao *et al.* [51] où deux différents types de revêtements céramiques ont été préparés sur des alliages Ti6Al4V par oxydation électrolytique au plasma (PEO).

– Liu *et al.* ont modifié le système $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ par différents métaux de transition (où $M = \text{Nd}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{ou Fe}$) [52, 53] ; alors $\text{LaFeAl}_{11}\text{O}_{19}$ est considéré comme un matériau de revêtement protecteur prometteur pour les systèmes de protection thermique métalliques en raison de sa forte émissivité supérieure à 0,7 sur toute la gamme de longueurs d'onde de 2,5 à 14 μm à des températures allant jusqu'à 900 °C.

En outre, les autres propriétés telles que la résistance aux chocs thermiques et la résistance à l'oxydation sont également prises en compte lorsque des revêtements à haute émissivité sont utilisés à des températures élevées [54]. Toutefois, ces systèmes étaient axés sur la plage de 600° à 1000 °C. C'est pour cela qu'une attention particulière a été accordée au disiliciure de molybdène MoSi_2 comme déjà mentionné.

Les métaux ont la propriété d'être faiblement émissifs à température ambiante et beaucoup plus émissifs lorsqu'ils sont oxydés [6, 16, 55]. La mesure de l'émissivité spectrale infrarouge avant et après le chauffage des métaux a suscité beaucoup d'intérêt [56–58].

Les revêtements à haute émissivité sont largement utilisés dans de nombreuses applications à températures élevées pour transférer efficacement la chaleur par rayonnement [59]. Un exemple typique et très répandu serait l'utilisation des alliages à base de Ni-, de Fe-, et de Co- appliqués dans les systèmes de protection thermique en métal (MTPS) [60], de la troisième génération des véhicules spatiaux réutilisés, qui sont confrontés à une chaleur de friction élevée produite par le frottement aigu entre la surface du véhicule spatial et l'atmosphère, provoquant une augmentation évidente de la température de surface dépassant les 1000 °C pendant le vol hypersonique [26, 61, 62]. En conséquence, la durée de vie et les performances des MTPS seront sérieusement dégradées. Pour cette raison, les revêtements à haute émissivité sont intentionnellement déposés sur les MTPS pour diminuer leur température de surface par rayonnement. L'émissivité est techniquement caractérisée afin de répondre aux exigences de la propriété radiative de surface impliquant le transfert de chaleur par rayonnement électromagnétique résultant de la température du corps.

On sait qu'un objet réel ne rayonne pas autant qu'un corps noir parfait. Il émet moins de chaleur qu'un corps noir et est appelé corps gris ($\epsilon < 1$). La radiance thermiquement émise de toute surface dépend principalement de deux facteurs. La température (1) et l'émissivité de surface (2). La température de surface indique l'état d'équilibre thermodynamique résultant du bilan énergétique des flux entre la surface du corps gris et son environnement, alors que l'émissivité de surface représente l'efficacité de la surface pour transmettre l'énergie rayonnante générée dans la surface à ses alentours. Cette dernière dépend de la température (*mais la relation entre l'émissivité et la température n'est pas définie*) [6], elle dépend également de la nature du matériau, de la longueur d'onde et sa polarisation, de la composition chimique, de l'état de surface (*rugosité, morphologie, etc.*), de l'épaisseur de revêtement (*si appliqué*) et même de l'angle de mesure.

La partie suivante, mentionne en détail les paramètres affectant l'émissivité et qui ont été étudiés et appliqués par une série de chercheurs sur des revêtements dans un but de développer et contrôler leurs émissivités.

II.1. Paramètres influençant l'émissivité

Plusieurs facteurs influencent l'émissivité d'un matériau ; nous devons alors être conscients de leurs effets directes ou indirectes sur les valeurs de celle-ci. On cite dans cette section seulement les plus influençant comme étudiés par un ensemble de chercheurs.

II.1.1 Dopage (composition chimique)

Selon la loi de déplacement de Wien et la loi de Planck [63], la plupart de l'énergie du corps noir à haute température est rayonnée dans la gamme de longueurs d'onde de 1 à 5 μm (Figure I.1), cependant, il arrive que de nombreux matériaux aient de faibles absorptions intrinsèques dans cette plage. Par conséquent, l'émissivité dans cette région est très faible tant que les spectres d'absorption et d'émissivité de l'objet sont identiques à l'état d'équilibre thermique. Des travaux extensifs prouvent que l'émissivité totale ou l'émissivité spectrale pourraient être efficacement améliorées par le dopage (*processus d'introduction volontaire d'impuretés dans un matériau extrêmement pur*). Plusieurs mécanismes de dopage améliore l'émissivité dans la gamme de longueurs d'onde de 1-5 μm [64], le mécanisme d'absorption des porteurs libres domine généralement l'amélioration de l'émissivité dans la région de longueur d'onde de 1-5 μm . La figure II.1 représente le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour trois différents spécimens du SiC avec différentes concentrations d'impuretés (*dopant*) [65].

On constate clairement que l'augmentation de concentration en impuretés renforce l'absorption en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 1-5 μm . Ainsi, la concentration en impuretés est élevée, elle cause plus d'électrons libres, qui absorbent le rayonnement en se transférant à partir d'un faible niveau d'énergie à un niveau vide de haute énergie, conduisant à plus d'absorption dans la bande considérée. Par conséquent, l'émissivité augmente dans cette plage de longueur d'onde car la concentration en impuretés augmente, puisque les spectres d'absorptivité et d'émissivité de l'objet sont identiques à l'état d'équilibre thermique.

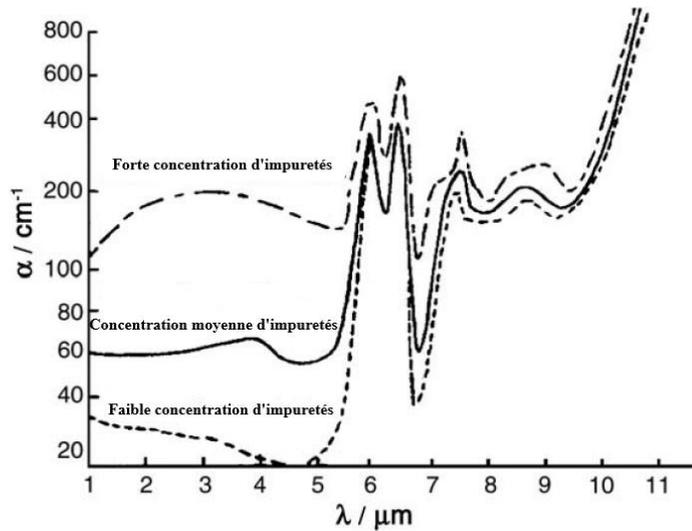


Figure II.1 — Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du SiC avec différentes concentrations d'impuretés [65].

Dans les revêtements d'oxyde vitreux, différentes excitations sont responsables de l'absorption du rayonnement électromagnétique comme il est montré par Seronde *et al.* [66]. Il est suggéré que des dopants appropriés avec des oxydes métalliques de transition dilués dans du verre de silicate peuvent donner une émissivité aussi élevée que 0,9 dans la gamme de température entière. Ceci est illustré sur la figure II.2 indiquant que la concentration de Cr_2O_3 améliore considérablement l'émissivité spectrale normale entre 1 et 5 μm .

Une autre conséquence provoquée par le dopant est la distorsion de la structure cristalline, due à différents rayons ioniques de Ni^{2+} et Mg^{2+} , contribuant également au rayonnement. Dans ce sens, Pratt [67] a pu incorporer en dopant l'oxyde de nickel (NiO) dans des verres du système $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ chauffés à 1020 °C pendant 2 h, où l'émissivité dans la direction normale de la bande entière passe de 0,82 à 0,90.

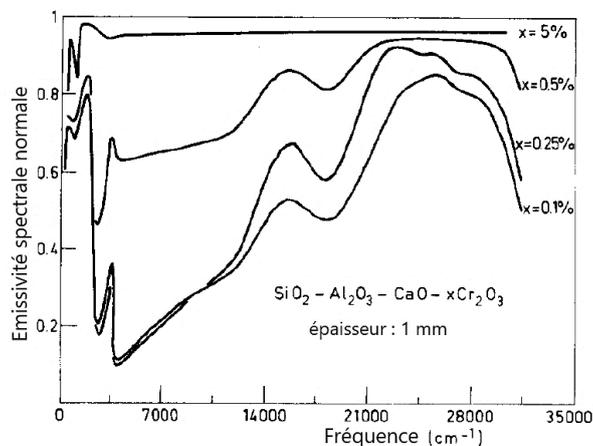


Figure II.2 — Spectres d'émissivités spectrales normales à température ambiante pour des composés dopés par 0,1 %, 0,25 %, 0,5 % et 5 % de Cr_2O_3 [66].

Par ailleurs, le dopant (*oxydes de terres rares et métaux de transition*) pourrait régler l'émissivité spectrale et ainsi changer le pouvoir émissif [68, 69]. L'incorporation de 2-4 % en poids de Co_3O_4 ou de NiO dans l'hôte MgO (*cas d'une faible émissivité infrarouge*) a produit des « émetteurs adaptés », ce qui signifie que son spectre du pouvoir émissif est adapté de manière très efficace à la réponse des cellules photovoltaïques de l'antimoniure de gallium (GaSb) qui convertissent le rayonnement infrarouge en électricité.

II.1.2 Rugosité du revêtement

La corrélation entre émissivité et rugosité de surface a été explorée à la fois théoriquement [70, 71] et expérimentalement [72, 73]. Wen et Mudawar [70] ont modélisé l'effet de la rugosité de la surface sur l'émissivité des alliages d'aluminium. Normalement, la surface comporte deux grandes catégories : les surfaces optiquement lisses (*idéales*) et les surfaces rugueuses (*réelles*). Pour les surfaces optiquement lisses, l'émissivité spectrale est déterminée en combinant l'équation de Fresnel et la loi de Kirchhoff pour aboutir à :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{4n^2}{(n+1)^2 k^2} \quad (\text{II.1})$$

où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Ils ont déduit que les résultats, expérimentaux et calculés, ont la même tendance.

Pour les surfaces réelles, elles peuvent être divisées en trois régions basées sur la rugosité optique (σ/λ , le rapport entre la rugosité de la surface et la longueur d'onde) : la région spéculaire ($0 < \sigma/\lambda < 0.2$), la région intermédiaire ($0.2 < \sigma/\lambda < 1$) et la région géométrique ($\sigma/\lambda > 1$).

Dans la région spéculaire, on suppose que la réflexion du rayonnement incident est spéculaire, et par conséquent, la théorie de la diffraction est utilisée pour prédire les effets de la rugosité de surface sur l'émissivité [14, 74]. Pour une distribution gaussienne des hauteurs de surface, la relation entre la réflectance et la rugosité optique suit une fonction de décroissance exponentielle de σ/λ , qui est identifiée à la fois théoriquement [75] et expérimentalement [76, 77],

$$\rho_r = \rho_p \exp \left[- \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (\text{II.2})$$

où ρ_r et ρ_p sont respectivement les réflectances d'une surface rugueuse et d'une surface polie. L'éq. (II.2) révèle qu'un plus grand σ pourrait entraîner une réflectance plus faible, c'est-à-dire une émittance plus élevée, ce qui est vérifié pour un verre dépoli revêtu d'aluminium

[74]. Dans la région intermédiaire, la réflectance directionnelle $\rho'_\lambda(\theta_i)$ peut être déterminé en intégrant la fonction de réflectance bidirectionnelle, $\rho''_\lambda(\theta_i, \theta_s)$ sur l'hémisphère respectif pour un angle d'incidence donné [6].

Comme il est indiqué sur la figure II.3. Selon la loi de Kirchhoff et loi de la conservation d'énergie, l'émissivité directionnelle peut être calculée par l'équation (II.3) :

$$\varepsilon'_\lambda(\theta_i) = 1 - \rho'_\lambda(\theta_i) \quad (\text{II.3})$$

Buckius *et al.* [78–80] ont théoriquement confirmé que l'augmentation de la rugosité augmente l'émissivité directionnelle dans la région intermédiaire. Dans la région géométrique, l'optique géométrique est utilisée pour prédire l'émissivité, en ignorant les effets de diffraction. Les surfaces à finition rainurée répétée, comme les rainures en forme de V, les rainures circulaires [81] et rainures pyramidales [82], sont couramment utilisées pour modéliser l'augmentation de l'émissivité. La pente de la surface rainurée joue un rôle important dans l'amélioration de l'émissivité. Par exemple, l'interréflexion multiple provoquée par une rainure en forme V de 60° augmente l'absorptivité (*émissivité*) comme illustrée sur la figure II.3 ; en plus, un petit angle de rainure (*également en pente*) pourrait améliorer considérablement l'émissivité normale. Dans l'ensemble, les résultats de la modélisation permettent de conclure que l'émissivité dépend de la rugosité de la surface pour $\sigma/\lambda < 1$ (*régions spéculaire et intermédiaire*) et de la pente de surface pour $\sigma/\lambda > 1$ (*région géométrique*).

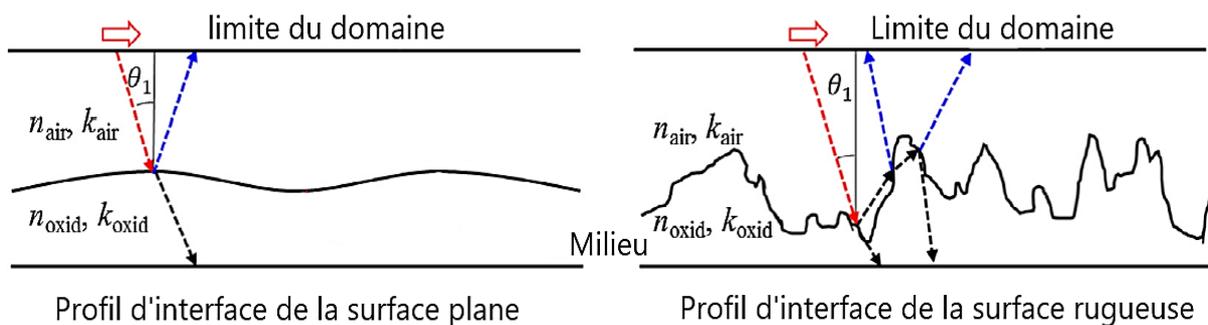


Figure II.3 — Schéma du modèle informatique de réfraction utilisé dans cette étude pour différentes rugosités de surface, développé par Jo *et al.* [83].

Expérimentalement, l'amélioration de l'émissivité due à la rugosité était vérifiée pour des matériaux opaques, tels que l'acier par Sacadura [72] et les revêtements d'oxyde de nickel praséodyme dopé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par Rousseau *et al.* [73]. Sur la figure II.4, on compare l'émissivité spectrale normale de revêtement Pr_2NiO_4 rugueux et du monocristal Pr_2NiO_4 (*considéré comme une surface lisse*) à 1000 K, sur la plage de température de fonctionnement

du radiateur infrarouge, de loin au mi-infrarouge. La réponse spectrale du revêtement est de 30 à 40 % supérieure à celle du monocristal, ce qui est largement dominé par les absorptions infrarouges produites par les polarons localisés. De toute évidence, l'amélioration de l'absorption intrinsèque est obtenue en augmentant le trajet optique de la lumière entre chaque petite cavité de la surface. En outre, l'effet produit par le revêtement $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ rugueux est aussi clairement démontré dans la figure II.4 et qui a montré le fort caractère de corps noir du film. La faible émissivité spectrale normale de la céramique semi-transparente originale dans le domaine de l'infrarouge moyen (2500 à 5000 cm^{-1}) est complètement occultée après le dépôt.

Bien que les réalisations précédentes fournissent des informations précieuses sur les principes d'émissivité concernant la relation entre l'émissivité et la rugosité de surface, les influences de la rugosité de surface sur l'émissivité restent illusoire, et parfois les modèles actuels de l'émissivité sont conformes avec les valeurs d'émissivité expérimentales. Un modèle d'émissivité universel concernant l'effet de la rugosité doit être proposé afin d'être complètement en accord avec la mesure de l'émissivité en pratique.

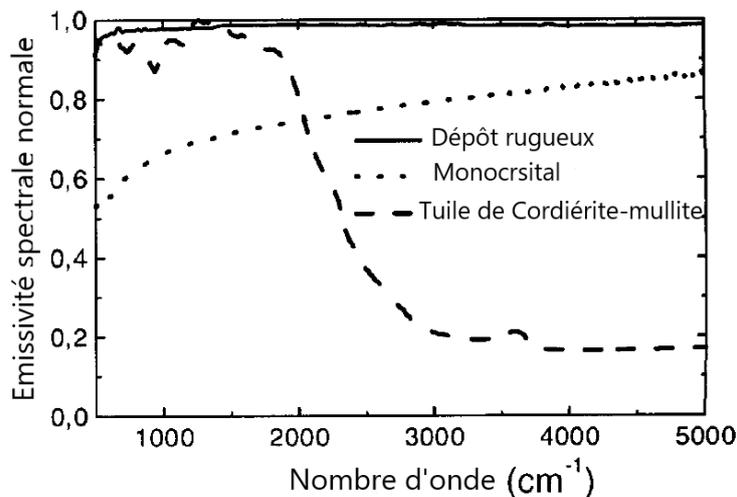


Figure II.4 — Émissivité spectrale normale à $T = 1000 \text{ K}$ et de $400\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ du substrat de cordiérite-mullite (ligne discontinue), monocristal de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (ligne pointillée), et le revêtement $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ rugueux sur le substrat de cordiérite-mullite (trait plein) [73].

II.1.3 L'épaisseur du revêtement

Comme il a été mentionné avant, quand un rayonnement tombe sur un corps, il peut être partiellement réfléchi, transmis ou absorbé. En tant que telle, la profondeur de pénétration de la lumière (définie comme étant l'inverse du coefficient d'absorption $[\alpha]$) est étroitement

liée à l'émissivité des revêtements. Pour une lumière de longueur d'onde λ , sa profondeur de pénétration, d_p , est associée au coefficient d'extinction (k), donné par :

$$d_p = 1/\alpha = \lambda/4\pi k \quad (\text{II.4})$$

L'équation (II.4) indique que d_p est inversement proportionnelle à k . ainsi, k devrait être aussi faible que possible pour permettre d'obtenir une émissivité élevée des revêtements. Par conséquent, le revêtement devrait être aussi épais que possible, au moins plus épais que d_p (sinon, la transmission se produira). Mais dans la pratique, il est impossible de fabriquer des revêtements d'une épaisseur illimitée en raison du coût de production ou de la limitation de la fabrication. Les modèles et les expérimentations concernant la relation entre l'émissivité et l'épaisseur du revêtement ont été explorés en détail par Zhou *et al.* [84]. Une relation typique liant entre eux d'une particule incorporée dans un revêtement d' Al_2O_3 est montrée sur la figure II.5. Elle révèle d'abord que, l'émissivité augmente rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur et devient constante pour une épaisseur supérieure à 40 μm .

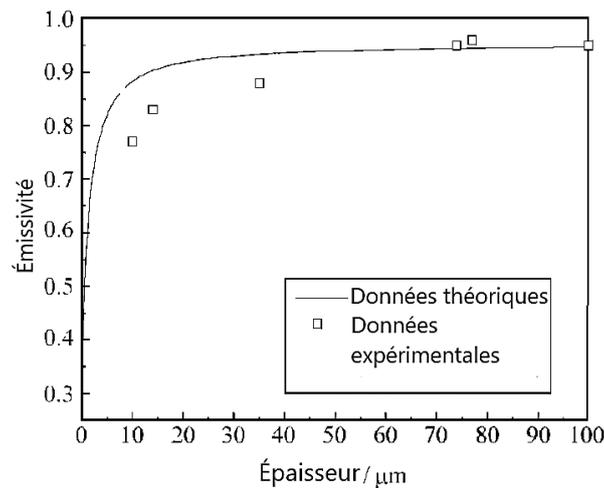


Figure II.5 — Comparaison des données théoriques et expérimentales de l'émissivité en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde [84].

Des relations similaires ont été également trouvées dans d'autres revêtements céramiques, tels que SiC , Si_3N_4 et Al_2O_3 [60], film anodique sur l'aluminium [85], ainsi que Si_3N_4 et SiO_2 sur des substrats de silicium [86]. Par conséquent, on peut conclure que le revêtement atteint une épaisseur critique asymptotique au-delà et au-dessus de laquelle l'émissivité ne change pratiquement plus.

L'interférence optique va se produire lorsque le revêtement comporte plus de deux couches (multicouches). Si l'épaisseur de revêtements multicouches atteint le même ordre de grandeur que le rayonnement incident, alors une quantité considérable d'interférences optique

au sein de la structure multicouche tend à se produire [87]. La réflectivité et l'absorption nettes de la surface changent souvent de manière significative, même s'il y a un changement d'épaisseur dans une couche quelconque. Les profils de température résultants et la qualité du film sont donc affectés par ces changements dans les propriétés optiques. Cela était évident dans le système SiO₂/Si, comme le montre la figure II.6, trouvée par Ravindra *et al.* [88].

La relation entre l'émissivité et l'épaisseur montre une forme en « V » convertie. Le pic d'émissivité de SiO₂ apparaît pour une l'épaisseur d'environ 240 nm pour une longueur d'onde donnée. Lorsque le revêtement est ultra mince, proche de zéro, inférieure à la longueur d'onde du rayonnement, l'augmentation de l'émissivité est attribuée à l'épaisseur du revêtement. Les réflexions à partir de la seconde interface sont en phase avec celles de la première interface, ce qui entraîne une réflexion élevée et une faible émissivité.

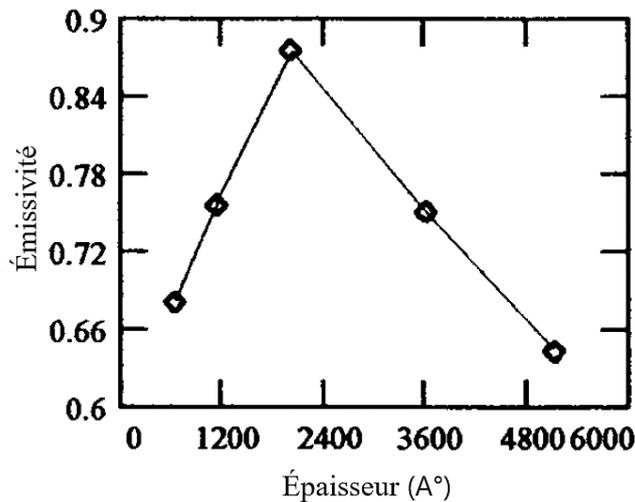


Figure II.6 — Émissivité en fonction de l'épaisseur de l'oxyde pour $\lambda=1,53 \mu\text{m}$ à $57 \text{ }^\circ\text{C}$ [88].

Quand l'épaisseur du revêtement augmente et lorsque la différence de phase des lumières réfléchies (de la surface et de l'interface), est égale à la longueur d'onde du rayonnement, alors l'extinction se produit là où l'émissivité atteint la valeur maximum. Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, cette différence de phase s'écarte de la longueur d'onde et entraîne une diminution de l'émissivité. Toutefois, l'épaisseur critique (*de plusieurs dizaines à $100 \mu\text{m}$*) là où l'interférence du rayonnement se produit dépend de la composition du revêtement [89].

II.1.4 Revêtements nanocomposites

Outre la recherche de la haute émissivité, d'autres propriétés telles que les propriétés mécaniques, la résistance aux chocs thermiques et à l'oxydation, doivent être également prises

en compte lors de l'utilisation des revêtements à forte émissivité employés à haute température ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) comme le sont les MTPS. Cependant, les revêtements monocomposants pourraient rarement posséder ces propriétés globales. Dans ce sens, la conception des revêtements nanocomposites peut beaucoup aider. En effet, un revêtement nanocomposite comprend au moins deux phases : l'une cristalline et l'autre amorphe, ou deux phases cristallines différentes, dont au moins une serait capable d'absorber et de réémettre de l'énergie thermique (agents d'émissivité), tels que le Nitrure de Bore (*BN*), le carbure de silicium (*SiC*), le borure de silicium (*SiB₆*), les oxydes métalliques traditionnels, et les carbures de métaux réfractaires [24, 90]. L'autre phase joue un rôle de liant tel que le dioxyde de silicium colloïdal, qui peut fournir une résistance élevée, présente des caractéristiques de dilatation thermique semblables à celles des substrats prévus, et offre une force de liaison suffisante avec ces derniers [91]. Ces revêtements composites représentent une nouvelle classe de matériaux, dont les propriétés mécaniques ou d'émission ne sont pas soumises à des règles de mélange en volume, mais dépendent d'interactions synergiques des constituants composites.

Dans ce sens, un groupe de chercheurs [27, 92] a déposé un revêtement composite SiC/SiO₂ sur le substrat en acier inoxydable 316 SS réoxydé via la technologie EB-PVD (*Dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons*). Il était intéressant de constater que du SiC nanocristallin déposé à haute température s'est formé, donnant lieu à une nanodureté aussi élevée que 50 GPa. En même temps, il est bien connu que SiC présente une très bonne émittance, faisant que la combinaison de cette dernière avec ses propriétés mécaniques rend SiC très prometteur pour son application dans l'environnement (*à haute température*) ou pour l'espace, comme MTPS [93].

Dans le système SiC/SiO₂, le SiO₂ peut agir comme additif isolant à l'oxydation en raison de sa faible conductivité thermique et sa résistance élevée à celle-ci. L'émissivité directionnelle spectrale du revêtement composite mince SiC/SiO₂ reste presque constante autour de 0,65 sur une large gamme de nombres d'onde de 400 à 4000 cm⁻¹, comme représentés sur la figure II.7. Cependant, d'autres de ses propriétés comme sa résistance à l'oxydation et aux chocs, n'ont pas été étudiées. Mais on peut prédire que les revêtements nanocomposites forment une branche prometteuse de matériaux qui pourraient posséder à la fois une émissivité élevée et des propriétés uniques de résistance aux chocs mécaniques ou thermiques.

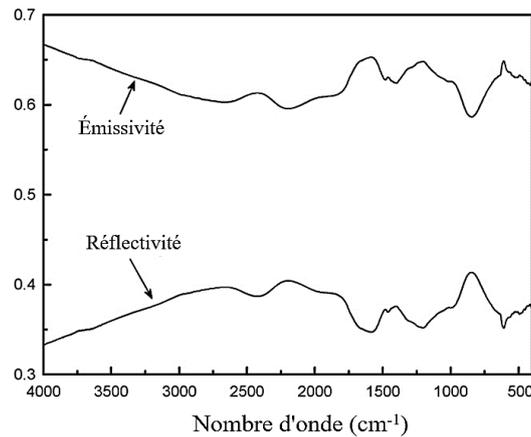


Figure II.7 — Émissivité et la réflectivité de la couche mince composite SiC/SiO₂ en fonction du nombre d'onde [26].

D'un autre côté, une structure de revêtement composite, c'est-à-dire multicouche a été proposée afin de répondre aux exigences globales, telles que l'oxydation, l'émittance, et les faibles caractéristiques de catalyse dans les structures hypersoniques. Dans le système multicouche, cinq couches différentes sont couramment réalisées (*schématiquement représenté sur figure II.8*) [94].

Bird *et al.* ont réalisé cette conception multicouche par la méthode sol-gel [94]. La couche d'émittance du revêtement a conféré une émittance au-delà de 0,8 lors de l'exposition à 980 °C jusqu'à 100 h, ce qui était d'au moins 15 % supérieure à celle de l'alliage revêtu sans couche d'émittance représentée sur la figure II.9

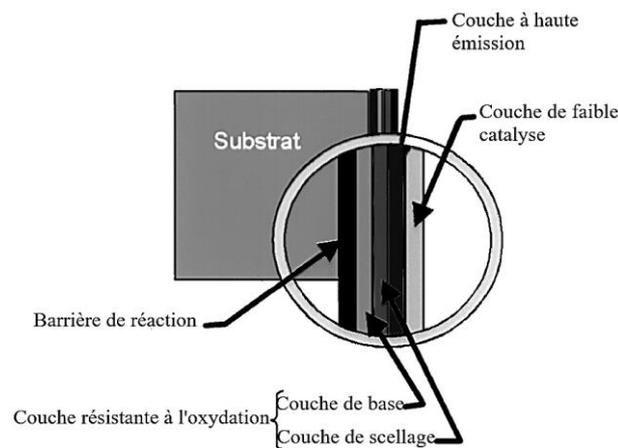


Figure II.8 — Diagramme schématisé du revêtement multicouche [94].

De même, la couche externe à faible catalyse du revêtement réduit l'efficacité catalytique pour la recombinaison de l'oxygène atomique et de l'azote dans l'air en écoulement hypersonique. L'efficacité catalytique de l'Inconel 617 (Alliage de nickel

contenant du chrome et du fer) revêtu a été réduite par un facteur de quatre par rapport à l'état non revêtu, pour une exposition de 1 h à 980 °C.

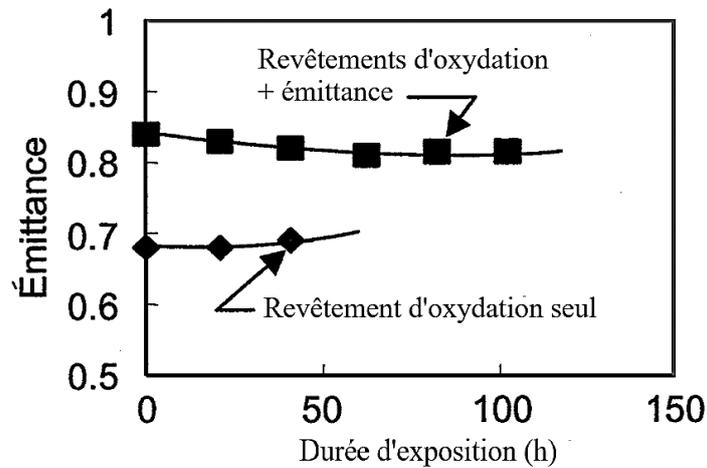


Figure II.9 — Émissivité en fonction de l'exposition à l'air à 1000 °C, pour l'Inconel 617 revêtu par un revêtement d'émissivité intégré dans le revêtement d'oxydation [94].

Pour résumer, les revêtements nanocomposites à composants multiples ou à structures multicouches s'avèrent peut-être plus attractifs pour permettre d'atteindre une valeur d'émissivité élevée pour l'ensemble de la gamme de fréquences, et ce avec d'excellentes propriétés mécaniques ou thermiques. La recherche de la conception multicouche prend de plus en plus d'ampleur, en attirant de plus en plus l'attention des chercheurs spécialistes, dans le futur proche.

L'effet des autres paramètres comme la texture de la surface est étudié et exploré en détail par Konz *et al.* [95], Aronson *et al.* [96], Xu et Shen [97], et par Rozenbaum *et al.* [98]. Également, l'effet de la périodicité de surface en utilisant une bande photonique interdite complète en trois dimensions (3D) comme expérimenté dans les 3 études [99–101], où une étude extensive a été menée par Lin *et al.* [102–104] sur le même axe de recherche.

II.2. Méthodes de caractérisation de l'émissivité

Un large éventail de méthodes pour déterminer l'émissivité sont publiées dans la littérature. Ces méthodes couvrent diverses plages de températures et de longueurs d'onde ainsi que diverses conditions physiques et propriétés du matériau étudié. Quelques exemples de propriétés comprennent la phase de l'échantillon, son polissage, sa rugosité, sa transparence, la présence de films ou de revêtements d'oxyde et différentes dimensions de la macrostructure. De plus, les méthodes diffèrent par le type d'émissivité mesurée : émissivité directionnelle, hémisphérique, spectrale ou totale. Cependant, très peu de méthodes et d'instruments publiés dans la littérature font état d'une incertitude traçable pour la mesure.

Dans une définition classique, l'émissivité mesure la capacité d'un matériau pour rayonner la chaleur par le biais de la longueur d'onde électromagnétique. Les mesures d'émissivité sont difficiles ou fastidieuses en pratique, car elle est fonction de plusieurs variables et d'un paramètre extrinsèque du matériau. Bien que de nombreuses méthodes aient été proposées et développées jusqu'à présent, une procédure standard ou une méthodologie universellement acceptée n'existe pas encore. Qualitativement, l'émissivité peut être estimée par quatre méthodes de base développées : méthode calorimétrique [105] ; méthode optique de réflectivité (méthode radiométrique indirecte) [106], thermométrie multispectrale de rayonnement [107], et la méthode de l'énergie de rayonnement (méthode radiométrique directe) [108, 109].

Le schéma montré sur la figure II.10 présente une classification logique pour les méthodes de mesures d'émissivité. Initialement, les méthodes sont divisées en deux groupes : directes et indirectes. Les méthodes directes permettent que l'émissivité soit la quantité directement mesurée, tandis que pour les méthodes indirectes, la valeur d'émissivité souhaitée est déduite au moyen d'autres quantités mesurées en utilisant des relations entre les propriétés de surface décrites auparavant.

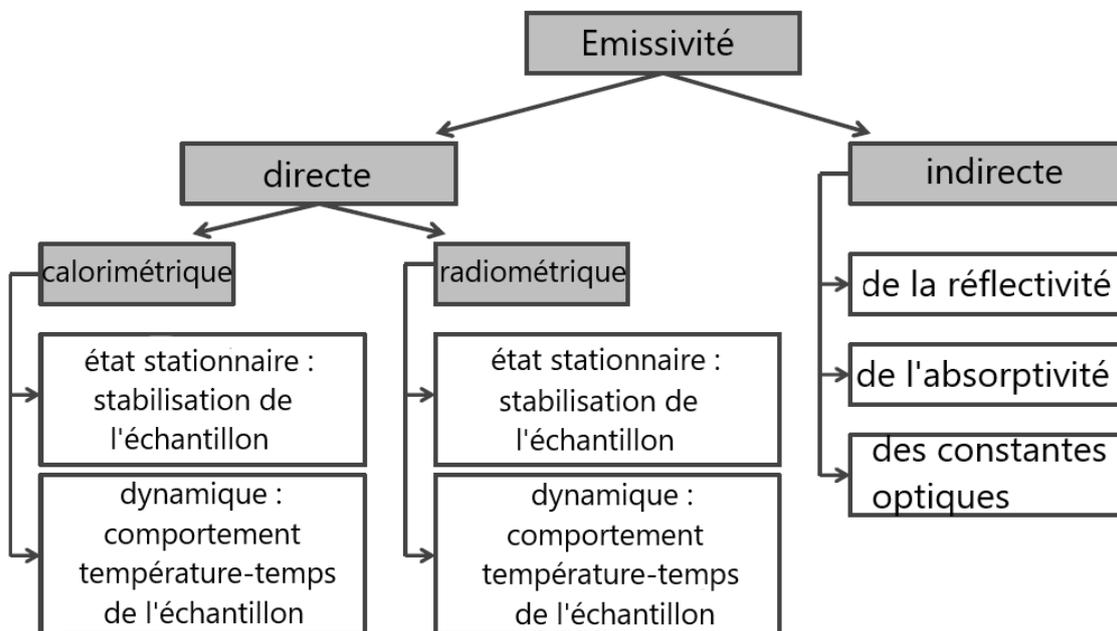


Figure II.10 — Schéma possible de classification pour les méthodes de mesures d'émissivité d'après [110].

II.2.1 Méthodes indirectes

La méthode indirecte la plus couramment utilisée pour déterminer l'émissivité consiste à calculer cette dernière à partir de la réflectivité directionnelle hémisphérique mesurée d'échantillons opaques à l'aide de la loi du rayonnement de Kirchhoff en combinaison avec le bilan d'énergie radiative sur la surface de l'échantillon. Cette loi stipule que la somme de l'émissivité directionnelle spectrale, de la réflectivité et de la transmissivité d'un échantillon est l'unité, équation (II.5). Cela peut également s'exprimer formellement comme suit :

$$\varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) = 1 - [\rho_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) - \tau_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)] \quad (\text{II.5})$$

L'équation (2.5) implique que l'émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)$ est composée de la réflectivité spectrale directionnelle hémisphérique $\rho_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)$ et de la transmissivité directionnelle spectrale $\tau_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T)$. Pour le rayonnement thermique dans le cas d'un échantillon opaque, la transmissivité spectrale directionnelle peut être considérée comme nulle ($\tau_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) = 0$). Ensuite, l'équation (2.6) peut être réécrite comme suit :

$$\varepsilon_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) = 1 - \rho_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi, T) \quad (\text{II.6})$$

L'équation (II.6) montre que l'émissivité directionnelle spectrale d'un échantillon peut être déterminée si la réflectivité spectrale directionnelle hémisphérique de l'échantillon est connue. La composante diffuse et spéculaire de la réflectivité directionnelle hémisphérique est détectée en utilisant une sphère d'intégration (figure II.11) [111]. La sphère intégrante ou bien sphère d'Ulbricht est soit utilisée pour éclairer hémisphériquement un échantillon pendant que le rayonnement réfléchi directionnel est détecté, soit pour détecter le rayonnement réfléchi hémisphériquement pendant que l'échantillon est éclairé directionnellement. Une autre façon possible d'obtenir l'émissivité sans utiliser de sphère intégrante consiste à appliquer un goniomètre et de mesurer le rayonnement réfléchi de manière directionnelle et diffuse sous tous les angles.

La méthode indirecte présente un avantage important, car elle permet de déterminer la réflectivité (*et par conséquent l'émissivité*) dans la gamme spectrale de l'infrarouge proche et du visible à des températures d'échantillon modérées, tandis qu'une mesure d'émissivité directe nécessite que l'échantillon soit à des températures très élevées pour obtenir un rapport signal/bruit suffisant à de courtes longueurs d'onde. La méthode indirecte présente des

inconvenients, vu que les mesures dans une sphère d'intégration sont techniquement difficiles si celles-ci doivent être effectuées à des températures d'échantillon élevées. En plus, pour des longueurs d'onde plus longues, la réflectivité des parois des sphères d'intégration devient de plus en plus spéculaire et la sphère d'intégration devient moins adaptée à cette application.

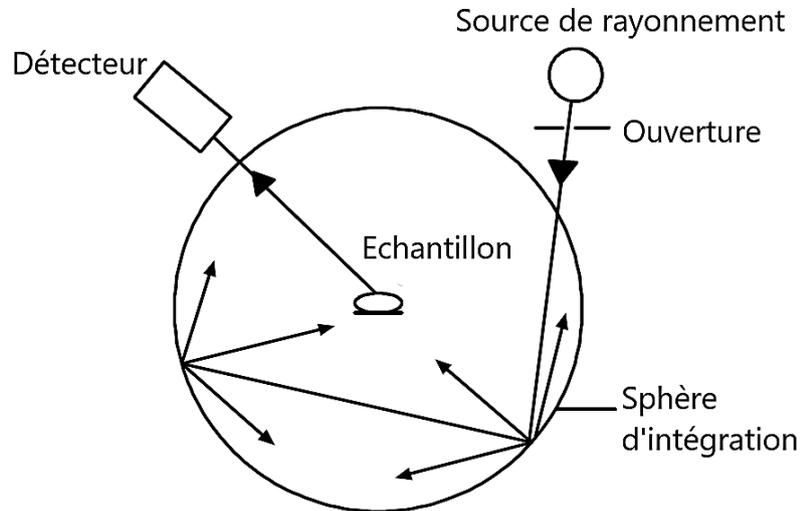


Figure II.11 — Représentation schématique de la sphère d'intégration d'Ulbricht pour la mesure de la réflectivité directionnelle hémisphérique spectrale.

Hanssen *et al.* ont conçu un réflectomètre hémisphérique complet à base de laser infrarouge pour déterminer la réflectivité totale. En utilisant une sphère d'intégration recouverte d'or avec la capacité de mesurer la dépendance angulaire et des sources laser à longueur d'onde multiple, les composantes spéculaires et diffuses de la réflectivité peuvent être ainsi mesurées. La cavité d'un corps noir peut être étudiée sur ses propriétés de réflectance en utilisant cette installation [112]. Un réflectomètre à sphère d'intégration à haute température avec un mécanisme de chauffage de l'échantillon à des températures allant de 150 °C à 1000 °C a également été conçu par l'Institut National des Normes et de la Technologie (NIST) [113]. Un réflectomètre infrarouge pour cinq angles compris entre 12 ° et 60 ° a été proposé par le Bureau National de Métrologie-Laboratoire National d'Essais (*BNM-LNE*) [114].

L'égalité de l'absorptivité spectrale directionnelle et de l'émissivité spectrale directionnelle, connue sous le nom de loi de Kirchhoff, est également utilisée pour déterminer l'émissivité. Sur la base des principes de la calorimétrie, l'absorptivité est déterminée par la mesure du temps de chauffage d'un échantillon lorsqu'il est éclairé par un faisceau laser [115].

II.2.2 Méthodes calorimétriques directes

Les méthodes calorimétriques directes pour la détermination de l'émissivité sont basées sur le transfert de chaleur entre l'échantillon et l'environnement et sont classées en deux groupes : les techniques en régime permanent et les techniques dynamiques (*transitoires*). La première méthode est caractérisée par un équilibre thermique de l'échantillon avec son environnement. Connaissant la température de ce dernier ainsi que la puissance électrique nécessaire au maintien d'une température constante de l'échantillon, l'émissivité totale hémisphérique peut être calculée. L'application de la méthode dynamique implique la solution de l'équation du bilan thermique qui décrit le comportement température-temps d'un échantillon pendant son chauffage et son refroidissement. Ces méthodes utilisent différents types de mécanismes de transfert de chaleur, différentes conditions environnementales (*vide ou air*) et différentes hypothèses, qui sont examinés en détail dans le travail de Xia *et al.* [116]. Les méthodes calorimétriques permettent uniquement d'obtenir l'émissivité hémisphérique totale. C'est un inconvénient important en termes d'exigences de pointe pour la caractérisation optique complète d'un matériau.

Un exemple de détermination de l'émissivité totale hémisphérique par calorimétrie en régime permanent en utilisant l'équilibre thermique entre un échantillon et une surface réceptrice noire refroidie à l'azote liquide est décrit dans [117].

Une installation utilisant deux échantillons et un gadget pour réduire les corrections de perte de chaleur a été proposée par B. Hameury *et al.* [105]. Le flux de chaleur entre deux échantillons, qui sont entourés d'anneaux de protection thermique à la même température, peut être alors calculé. En utilisant cette méthode, l'émissivité des matériaux opaques solides est obtenue sur une plage de température variant de -20 °C à 200 °C.

Une autre technique permettant d'analyser les courbes de chauffage et de refroidissement d'un échantillon chauffé par une lampe halogène-tungstène et situé dans une chambre à vide avec une petite ouverture a été présentée par Kola *et al.* [118].

D'un autre côté, une méthode appliquant une modulation thermique à onde sinusoïdale multifréquence par chauffage électrique de l'échantillon est présentée par Siroux *et al.* [119].

II.2.3 Méthodes radiométriques directes

La méthode la plus courante pour déterminer l'émissivité est la méthode radiométrique directe, elle se base sur la comparaison directe du rayonnement d'un échantillon à une température homogène et stable avec le rayonnement d'un corps noir à la même température,

selon la définition de l'émissivité au chapitre 1, comme montré sur la figure II.12. Les méthodes radiométriques directes peuvent être accomplies par une grande variété de techniques dépendant du type d'échantillon, de la gamme spectrale et de la température d'intérêt. Les méthodes diffèrent dans la réalisation pratique des corps noirs de référence et le chauffage de l'échantillon, son environnement et par l'instrumentation permettant d'obtenir une résolution spectrale et, dans le cas échéant, angulaire et latérale. En règle générale, le corps noir est stabilisé à la même température que l'échantillon. Cependant, ils peuvent également être comparés à différentes températures afin d'atteindre, par exemple, des niveaux de rayonnement total approximativement égaux.

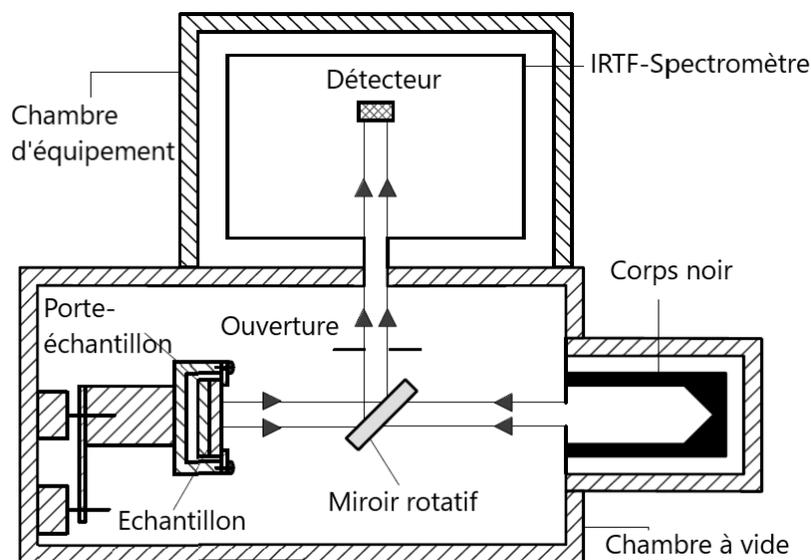


Figure II.12 — Arrangement de l'échantillon, du corps noir et du détecteur à l'intérieur de la chambre à vide pour la mesure directe de l'émissivité directionnelle totale [8].

Il est utile d'indiquer que l'établissement fédéral de technique physique, Le PTB en Allemagne, possède une vaste expérience dans les mesures d'émissivité utilisant la méthode radiométrique directe. J. Lohrengel [120] a créé une installation pour la mesure de l'émissivité totale dans une chambre à vide composée d'un réchauffeur d'échantillon, d'un corps noir de référence et d'un détecteur thermique à large bande avec une courbe de sensibilité spectrale plate (détecteur « gris »). Le PTB mesure régulièrement l'émissivité spectrale et totale pour des températures allant de 20 °C à 500 °C, dans une plage spectrale de 2,5 μm à 25 μm à l'air, tout en comparant le rayonnement de l'échantillon avec un corps noir de référence via un spectromètre IRTF [121]. L'expérience acquise avec cette instrumentation a été le point de départ de la réalisation de la mesure de l'émissivité dans des conditions sous vide.

Rydzek *et al.* [122] ont quant à eux présenté un appareil mesurant l'émissivité spectrale dépendante de l'angle et à des températures allant jusqu'à 1400 °C. Pour cela, Il a utilisé une cuve qui peut être évacuée ou remplie de différents gaz et servant d'environnement stable à la température, pour un échantillon monté sur un four tubulaire cylindrique. Deux thermocouples, fixés à l'avant et à l'arrière de l'échantillon à l'aide d'un déclencheur de scellage, permettent la détermination de la température de surface de celui-ci. Ils peuvent également être placés dans deux trous percés dans l'échantillon.

D'autres techniques pour les mesures radiométriques directes de l'émissivité ont été présentées dans [8, 123, 124]. L'émissivité peut également être mesurée en l'absence de référence, comme proposer par Cardone et Ianiro [125], où l'émissivité directionnelle peut être calculée en résolvant le système d'équations obtenu en utilisant deux caméras IR pour différentes bandes de longueurs d'onde.

Une autre méthode pour déterminer l'émissivité hémisphérique totale des revêtements est proposée par Moghaddam *et al.* [126] ; dans laquelle, l'émissivité hémisphérique totale est mesurée en utilisant un ou plusieurs capteurs de flux thermique directement peints avec le revêtement étudié. Positionnés dans une chambre à vide refroidie, les capteurs installés sur le substrat à haute conductivité mesurent directement le flux de chaleur. L'émissivité du revêtement peut être ainsi déterminée en fonction de la température, mais à condition que la conductivité thermique du substrat et l'émissivité de la chambre soient connues.

En outre, la technique du flash laser est appliquée dans une nouvelle installation pour les mesures d'émissivité dynamique (*transitoire*) et ce sur une plage de température allant de 750 °C à 2000 °C au PTB développé par Kenek *et al.* [127, 128]. Ainsi, l'échantillon est porté à la température d'intérêt dans un four à vide et est irradié par une impulsion laser à énergie connue, et une mesure absolue résolue dans le temps, d'une augmentation de température supplémentaire, permet de calculer l'émissivité de l'échantillon à des températures élevées. Cependant, la capacité thermique de l'échantillon doit être déjà connue et des techniques élaborées sont nécessaires pour corriger à la fois l'élévation de température non adiabatique et le fond de rayonnement.

Très récemment, une équipe espagnole à l'université du Pays Basque (*UPV/EHU*) a amélioré une installation de mesure de l'émissivité directe. Les améliorations instrumentales consistent, entre autres, en un système de vide poussé et une plage de température plus large (26,85 – 999,85 °C). Ces améliorations ont été démontrées et validées par des mesures sur des matériaux métalliques et céramiques détaillés dans [109].

D'autres exemples de techniques de mesure radiométrique sont décrits en détail dans [8].

En conclusion, dans ce travail, parmi les méthodes déjà mentionnées, les méthodes radiométriques directe et indirecte ont été sélectionnées pour la réalisation de mesures et prédictions des émissivités à températures ambiantes et moyennes.

II.3. Application des revêtements à haute émissivité

La théorie des revêtements de surfaces optiques est bien développée pour les composants optiques et pour les applications de rayonnement solaire où les surfaces sont de forme régulière [16]. Dans le cas de surfaces non uniformes tel que les matériaux d'isolation des fours où les surfaces sont moins bien définies. Il existe un certain nombre d'applications dans lesquelles les surfaces sont délibérément revêtues pour en augmenter l'émissivité (améliorant l'efficacité) ou pour la protection de cette dernière [16, 24, 129]. Une classe importante d'applications de revêtements de surface est celle des revêtements utilisés pour améliorer l'émissivité de surface dans les fours industriels, présentés sur les figures II.13–15. En général, ces revêtements contiennent du fer ou du carbure de silicium pour améliorer l'émissivité. Il n'est pas surprenant que ces revêtements aient également tendance à avoir une couleur plus foncée. Toutefois, ils ne sont avantageux que dans certaines applications de four où le matériau n'est chauffé que de manière intermittente. Cependant, dans certains procédés de chauffage continu, on remarque que dans le cas d'un chauffage en régime permanent, l'émissivité de la paroi du four serait sans importance puisque le four se comporterait alors comme une enceinte à corps noir [16].

Les domaines scientifiques et techniques nécessitant la connaissance de l'émissivité de surface sont nombreux. Le domaine le plus important est celui des hautes températures, où les techniques de contrôle par thermographie et pyrométrie optique sont fréquemment utilisées. De plus, ces méthodes sont sans contact et ne sont pas perturbées par le flux lumineux environnemental. Les revêtements en verre et en céramique offrent des couches de protection très performantes pour résoudre de nombreux différents problèmes liés à la corrosion, à l'usure, à la haute température, au transfert de chaleur par rayonnement, à l'isolation thermique, etc. [130–132], en particulier lorsqu'ils sont déposés sous forme de revêtements sur des métaux, des alliages et des céramiques pour des applications industrielles à haute température, y compris les systèmes de protection et d'isolation thermique [6, 73], les applications aéronautiques et spatiales [6, 26, 47, 50, 113, 133–137], l'automobile [47], l'électronique [47, 138–141], les cellules solaires (photovoltaïques) et sur les réfractaires des

parois des fours [24, 129]. En même temps, les matériaux céramiques sont couramment utilisés comme substrats en raison de leur grande dureté (résistants à l'usure, rigides et plus durs que l'acier) et de leur résistance à la corrosion, tandis que leur principale propriété est d'avoir une résistance aux températures élevées et une excellente isolation thermique. Lorsqu'un revêtement de verre recouvre un substrat en céramique, une propriété importante se produit, c'est le transfert de chaleur omniprésent entre les deux matériaux [21–23, 137].

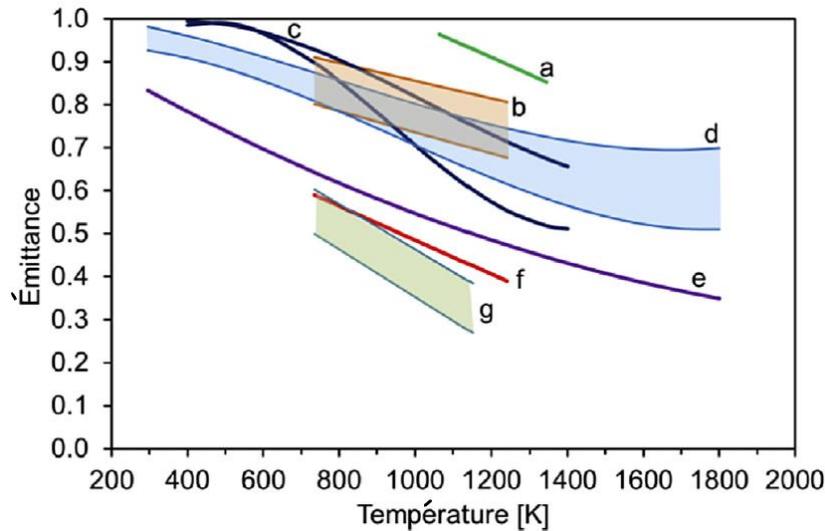


Figure II.13 — Émittance normale totale de matériaux réfractaires à base d'oxydes d'aluminium et de silicium : (a) revêtement à haute émissivité à base de carborundum ; (b) matériaux céramiques perméables ; (c) fibres céramiques (normales, et parallèles) ; (d) briques de silice ; (e) ligne moyenne Al₂O₃ ; (f) panneau de fibres céramiques ; (g) réfractaire léger [16].

Généralement, les revêtements à haute émissivité sont constitués d'un pigment réfractaire où un additif à émissivité élevée et un liant/agent de suspension sont aussi utilisés. Parmi les pigments réfractaires typiques, on rencontre souvent la zircone, le silicate de zirconium, l'oxyde d'aluminium, le silicate d'aluminium, l'oxyde de silicium. etc. Quant à l'additif à haute émissivité, c'est typiquement un oxyde de métal de transition. Dans certains revêtements, le pigment réfractaire et l'additif à haute émissivité peuvent être du même matériau. Le liant/agent de suspension permet au revêtement d'être appliqué comme de la peinture ordinaire tout en résistant à la température d'utilisation prévue. Il agit comme une colle à haute température et est généralement une solution aqueuse ou une suspension de silicates ou phosphates [24].

Plusieurs caractéristiques d'un revêtement céramique permettent de déterminer s'il peut être appliqué avec succès à un substrat particulier. Ainsi, typiquement l'adaptation à la dilatation thermique, le collage mécanique, la liaison chimique et les caractéristiques des

contraintes de surface doivent être pris en compte, en plus de certains facteurs tels que les propriétés particulières à haute température, la résistance à la corrosion et à l'usure. Traditionnellement, la principale préoccupation pour les revêtements à appliquer dans des conditions de température variable était la correspondance des coefficients de dilatation thermique pour le revêtement avec le substrat. L'importance accordée à la dilatation thermique rend moins nécessaire d'utiliser des matériaux à coefficient de dilatation thermique élevé. Le coût de production des revêtements est aussi un facteur influant pour son utilisation ; le revêtement est automatiquement abandonné s'il s'avère plus coûteux que les économies d'énergie prévues par son emploi [24].

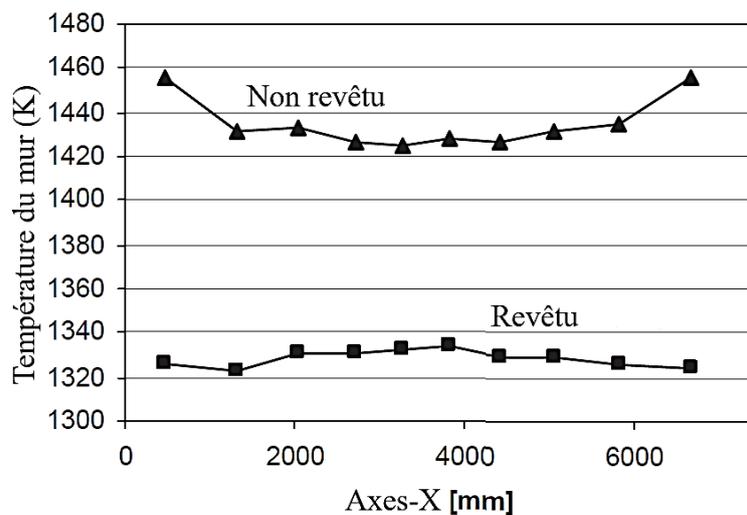


Figure II.14 — Profils de température de paroi de four long [129].

Lorsqu'un revêtement à haute émissivité est appliqué à l'intérieur de la surface d'un four, les propriétés du rayonnement thermique de la paroi réfractaire sont améliorées, réduisant ainsi la consommation de carburant et permettant l'augmentation du débit à l'intérieur sans augmenter la température moyenne du four. Un revêtement à haute émissivité dans un four, permet une meilleure utilisation de l'énergie thermique en la dirigeant et en la redirigeant continuellement sur les pièces se trouvant dans la zone de travail. Le revêtement réduit aussi la température extérieure du four, en maintenant l'énergie thermique dans la zone chaude ce qui évite à cette dernière d'être perdue dans l'isolation et à travers les parois (figure II.14). Les revêtements de haute émissivité ont ainsi prouvé leur utilité dans l'industrie du verre dans les grands fours verriers et grands fours de fusion d'acier [24].

Un autre exemple important de protection est l'utilisation de films de silice pour empêcher les réactions catalytiques des thermocouples à base de platine dans les flammes. Les résultats des travaux pour des températures de fils revêtus allant de 578 °C jusqu'à 1450 °C

sont disponible et présentés dans la publication de Bradley et Entwistle [142] (Figure II.15), qui montre la variation de l'émissance en fonction de la température pour différentes épaisseurs de revêtement, et où les données relatives à l'émissance hémisphérique totale sont données par rapport au diamètre total du fil revêtu [142].

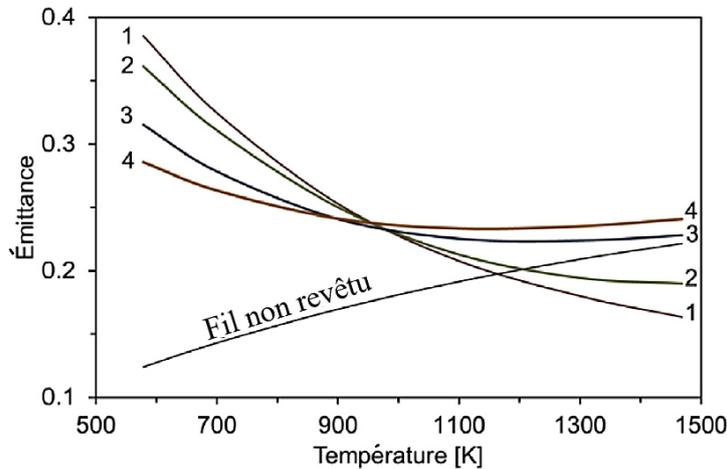


Figure II.15 — Variation de l'émissivité hémisphérique totale en fonction de la température pour différentes épaisseurs de revêtement déposé sur un thermocouple. Diamètre supposé du thermocouple 12,7 mm : revêtements (1) 53,3 mm ; (2) 38,1 mm ; (3) 22,9 mm ; (4) 17,8 mm [142].

À la plus basse température, l'émissivité augmente continuellement avec l'épaisseur du revêtement, car une proportion appréciable de l'énergie rayonnée provient du revêtement de silice. À des températures allant de 977 à 1450 °C, on observe l'effet inverse [142] ; en effet, dans ces conditions de températures, un revêtement très mince entraîne une augmentation de l'émissivité en raison de l'émission de la silice. Une nouvelle augmentation de l'épaisseur entraîne finalement une diminution de l'émissivité qui a pris naissance au cœur, en raison de la diminution de la quantité de rayonnement provenant de l'unité de surface extérieure. Cette diminution n'est pas compensée par une augmentation de l'émission de la silice, car, à des températures plus élevées, l'émission du corps noir se situe de plus en plus dans la région des basses longueurs d'onde où celle-ci est presque transparente. Ainsi, aux plus basses températures, le revêtement produit une nette augmentation de l'émissivité, mais diminue à mesure que la température augmente [16, 142].

Le verre est utilisé pour un large éventail d'applications [143]. Les plus courantes sont les vitrages, les récipients et les fibres de verre, qui correspondent à la plus grande production industrielle mondiale. Il existe de nombreuses autres applications, dont certaines sont apparues récemment : les récipients en verre pour la conservation à long terme des déchets industriels, disque dur [144], les écrans et les couvercles, la vitrocéramique pour les plaques

de cuisson, les semi-conducteurs amorphes pour les photocopieurs, les verres métalliques pour les clubs de golf et les outils de coupe. Les applications sont motivées par un ou plusieurs propriétés qui rendent l'utilisation du verre attrayante.

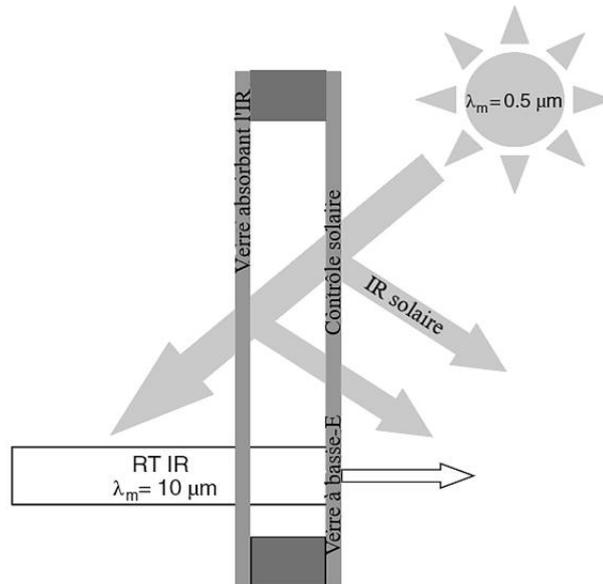


Figure II.16 – Unité de verre isolant pour les fenêtres [145].

Dans l'application de vitrage, les verres isolants (basse émissivité ou basse-E) permettent de réduire le transfert de chaleur qui se produit par rayonnement, conduction et convection. Grâce à l'utilisation de vitrages isolants avec un remplissage de gaz à faible conductivité entre deux ou trois vitres, les pertes de chaleur par conduction et par convection peuvent être considérablement réduites, comme présenter sur la publication de Arbab *et al.* [145].

La perte de chaleur radiative nécessite un vitrage teinté ou revêtu. En fait, si la transparence visuelle est requise dans la plupart des cas, des propriétés sur mesure ont été développées dans les domaines de l'infrarouge (IR) et de l'ultraviolet (UV) pour réduire le transfert de chaleur [145, 146]. La transparence est importante dans le spectre visible avec une transmission minimale pour la lumière visible à travers les parebrises de 70 et 75 % aux États-Unis et en Europe respectivement. En revanche, la transparence des IR pourrait poser problème. Dans un climat chaud, la transparence des IR signifie que la chaleur circule de l'extérieur vers le bâtiment ou la voiture. Dans un climat froid, c'est le contraire qui se produit. Il est donc important de prendre en compte les spectres IR correspondants. Le rayonnement solaire IR présente une intensité maximale à $\lambda_m = 0,5 \mu\text{m}$ dans le domaine visible (la loi de Wien suppose une approximation du corps noir, $\lambda_m T = 3000 \mu\text{m K}$ [147]). En raison de la nécessité de laisser passer autant de lumière naturelle que possible, la transparence dans

l'IR proche peut entraîner des températures excessives dans les bâtiments et les véhicules modernes en raison de la grande surface vitrée. En fait, la région IR de la lumière solaire contient 53 % de l'énergie totale, tandis que les régions visible et UV contribuent respectivement à 44 et 3 %. Le spectre de rayonnement IR d'un bâtiment à 20 °C présente au contraire une intensité maximale à des longueurs d'onde beaucoup plus élevées, $\lambda_m \sim 10 \mu\text{m}$, c'est-à-dire qu'il est davantage décalé vers l'IR. La transparence dans cette gamme de longueurs d'onde entraînerait une perte de chaleur par les fenêtres des bâtiments en hiver.

En fin, la modification de la composition du verre est une procédure complexe ; en plus, le verre produit pendant la transition de composition est rejeté. C'est l'une des raisons pour lesquelles les verriers ont investi dans la recherche et le développement (*RD*) dans le domaine des revêtements. De nos jours, les revêtements multicouches permettent une grande efficacité dans la sélection des rayonnements. Des technologies ont été développées pour produire de tels revêtements multicouches à la surface des panneaux de verre en utilisant des méthodes *CVD* (*dépôt chimique en phase vapeur*) et *PVD* (*dépôt physique en phase vapeur*). Les techniques *PVD* permettent de produire avec une grande fiabilité des revêtements avec 20 sous-couches différentes. Grâce à la flexibilité de ces techniques, à l'efficacité du processus industriel et à l'amélioration des performances, ces vitrages fonctionnels se sont répandus. Ces technologies sont également utilisées pour des applications automobiles et aéronautiques [148].

CHAPITRE III :
CONTRÔLE DE L'ÉMISSIVITÉ DES
REVÊTEMENTS VITREUX

CHAPITRE III : CONTRÔLE DE L'ÉMISSIVITÉ DES REVÊTEMENTS VITREUX

III.1. Première partie expérimentale : L'ajout de l'oxyde de fer (Fe_2O_3)

Cette 1^{ère} section, présente une partie importante de notre travail de recherche qui vise à développer expérimentalement des revêtements vitreux à haute émissivité, en essayant de répondre à la question de savoir si l'addition du trioxyde de fer (Fe_2O_3) avec différentes quantités, est une stratégie efficace pour augmenter l'émissivité des revêtements de verre aluminosilicate dans le domaine de l'infrarouge proche, et ce pour des applications d'isolation thermique, d'économie d'énergie et d'amélioration du transfert de chaleur radiatif. Ceci se fera en ajustant la composition des revêtements vitreux en réunissant différents matériaux à hautes émissivités naturelles dans la gamme de longueurs d'onde de l'infrarouge proche. Nous rapportons dans ce travail plusieurs techniques expérimentales indispensables pour mener à bout cette recherche dont : • la méthode de préparation et d'élaboration des divers verres (aluminosilicate, et verres avec des additions de Fe_2O_3), les techniques efficaces de dépôts, en tant que revêtements (RV) sur des substrats en céramique d'alumine. • Ensuite, l'étape de caractérisation de ces RV/céramique et de leurs poudres avec de différentes techniques, en déterminant la composition chimique, les températures caractéristiques, la structure, la microstructure, la brillance, la couleur, et les propriétés radiatives (réflectance, émissivité estimée à basses et à hautes température) dans le domaine de IR proche.

Il est utile d'indiquer dès le début de ce chapitre que la description des machines et matériels utilisés se réfère directement à chacun des guides des fabricants (sites web). Cependant, tous les protocoles expérimentaux détaillés ci-dessous relèvent totalement de notre recherche.

III.1.1. Méthodes expérimentales de préparation et d'élaboration des verres pour les revêtements sur un substrat en céramique

III.1.1.1 Les matières premières pour l'élaboration du verre

De nombreux matériaux inorganiques ont été utilisés en vrac ou comme revêtements pour l'isolation thermique, pour les absorbeurs d'énergie solaire, pour les structures d'économie d'énergie, et pour l'amélioration du transfert de chaleur. Les travaux ont permis de conclure que, pour les applications à hautes températures entre 800 et 1400 °C, les matériaux dont l'oxyde de fer (Fe_2O_3), le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) présentent une émissivité totale élevée [16], tandis que pour les applications à moyenne température, c'est-à-dire entre 300 et 700 °C, les verres aluminosilicate et borosilicate possèdent les valeurs d'émissivité totale normale les plus élevées [16].

III.1.1.1.1 Dioxyde de silicium (Silice)

Le sable est la matière première la plus essentielle pour le verre. Près de la moitié de la surface solide de la terre est constituée de dioxyde de silicium (SiO_2), un composant principal de divers sables et roches. Cependant, la plupart des sables n'ont pas la pureté nécessaire à la production de verre, car ils contiennent de grandes quantités d'oxydes colorants, en particulier de l'oxyde de fer (Fe_2O_3). La température de transition vitreuse du SiO_2 pur est de 1201,85 °C [149]. Quand la silice fondue est rapidement refroidie, elle ne se cristallise pas, cependant, elle se solidifie sous forme de verre. C'est pourquoi la plupart des glaçures en céramiques utilisent la silice comme principal ingrédient.

III.1.1.1.2 Carbonate de sodium

En introduisant le carbonate de sodium (Na_2CO_3) dans la composition du verre sous forme de soude (poudre blanche anhydre). Alors suite à la fusion, l'oxyde de sodium devient une partie intégrante du verre, tandis que, le dioxyde de carbone est libéré. On doit remarquer qu'à afin d'abaisser la température de fusion du mélange (dépassant 1700 °C) et de pouvoir utiliser des récipients de fusion appropriés, un agent fondant (fluxant), généralement de l'oxyde de sodium, est nécessaire. Celui-ci est normalement ajouté sous forme de carbonate de soude. Le point de fusion de Na_2CO_3 atteint 851 °C [150].

III.1.1.1.3 Carbonate de Potassium

Le carbonate de potassium (K_2CO_3) est une poudre blanche granuleuse classiquement obtenue par lessivage des cendres de bois (surtout le hêtre et le chêne) dans de grands récipients. Aujourd'hui, il est produit commercialement à partir de sulfate de potassium. Il se décompose en oxyde de potassium, allant dans le verre, et en dioxyde de carbone s'échappant dans l'atmosphère. En l'absence des métaux colorants, K_2CO_3 donne un verre pur et incolore. Le point de fusion de K_2CO_3 est d'environ 891 °C [150].

III.1.1.1.4 Alumine

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est généralement ajouté à la composition de verre sous forme de feldspaths contenant de l'alcali abondant dans de nombreux endroits (par exemple, $NaAlSi_3O_8$). L'aluminium trivalent forme des groupes d' AlO_4 dans le verre qui, par l'inclusion d'un ion alcalin, se placent dans le réseau des tétraèdres SiO_4 , comblant ainsi les lacunes. L' Al_2O_3 peut être ajouté à la composition du verre afin de renforcer le réseau structural entraînant une amélioration de la résistance chimique, les propriétés mécaniques et une augmentation de la viscosité dans les basses gammes de températures. Le point de fusion de Al_2O_3 est d'environ 2072 °C [150].

III.1.1.1.5 Oxyde de fer (Ferrique)

L'oxyde de fer (III), l'oxyde ferrique ou l'hématite est le composé inorganique de formule Fe_2O_3 . C'est l'un des trois principaux oxydes de fer, les deux autres étant l'oxyde de fer (II) (FeO), qui est rare ; et l'oxyde de fer (II, III) (Fe_3O_4), qui se présente également à l'état naturel sous forme de magnétite minérale. Comme le minéral connu sous le nom d'hématite, le Fe_2O_3 est la principale source de fer pour l'industrie métallurgique. L'oxyde de fer (III) est souvent appelé rouille, et dans une certaine mesure, cette étiquette est utile, car la rouille partage plusieurs propriétés et a une composition similaire ; cependant, en chimie, la rouille est considérée comme un matériau mal défini, décrit comme l'oxyde ferrique hydraté. Le point de fusion de Fe_2O_3 est d'environ 1565 °C.

III.1.1.2 Pesage, mixage et pressage des poudres

En vue de préparer le verre primaire, on mélange des quantités de poudres de matières premières pour un total de 100,28 g : 56,68 g de la farine de silice contenant 90 % de silice pure et 10 % de feldspath de potassium [*Orthoclase, ou feldspath orthoclase (formule d'extrémité $KAlSi_3O_8$)*], avec 28,9 g du carbonate de sodium Na_2CO_3 (pureté >99,5 %), avec 11,7 g du carbonate de potassium K_2CO_3 (pureté >99,5 %) et enfin avec 3 g d'alumine Al_2O_3

(pureté >99,9 %). Tous ces composants sont méthodiquement pesés, et mélangés pendant 30 min à 4 reprises, dans un mélangeur à poudre. Le mélangeur tridimensionnel a pour but d'homogénéiser du mélange des poudres, comme montré sur la figure III.1 (*la technique du mélangeur est basée sur la composition de plusieurs mouvements : la rotation, la translation et l'inversion, se basant sur la théorie du retournement géométrique de Schatz*).



Figure III.1 — Pesage des différentes poudres du mélange et mixage dans le mélangeur Turbula.

Après le mixage et l'homogénéisation des poudres, ces dernières sont ensuite, pressées sous forme de pastilles d'environ 1-2 cm de hauteur, dans un but d'éliminer les particules d'air qui peuvent se trouver à l'intérieur, en utilisant une presse hydraulique verticale montrée sur la figure III.2 (*le mélange total des poudres est divisé en plusieurs quantités d'environ 20 g facilitant le pressage*), chacune d'elle est maintenue sous une pression de 1000 kg/cm² (kilogramme-force/cm²) pendant 5 minutes.



Figure III.2 — Presse hydraulique verticale et outils utilisés pour la compression de la poudre du mélange.

III.1.1.3 Procédures thermiques de calcination et de fusion du mélange vitreux

L'étape suivante, est l'étape de calcination où les pastilles déjà préparées sont placées dans un creuset en alumine et chauffées jusqu'à 900 °C pendant 4 h en commençant à 25 °C,

avec un rythme de chauffage de 10 °C/min, dans un mini four électrique de calcination (*Carbolite*). Ce dernier nous permet de décarbonation des poudres des matières premières, ce qui permet à éliminer le CO₂ de la composition chimique du mélange.

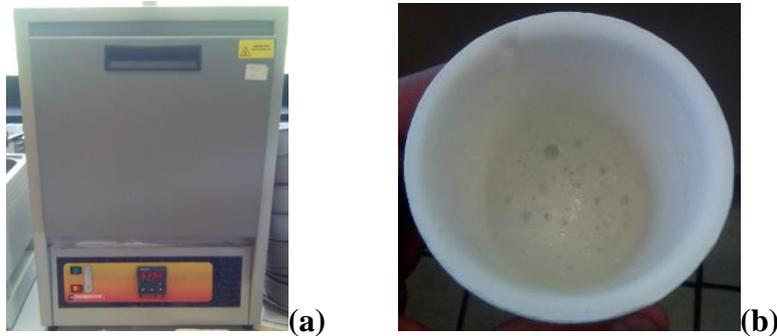


Figure III.3 — (a) : Mini four électrique en marche utilisé pour la calcination. (b) : Creuset d'alumine contenant les pastilles après calcination.

L'étape de fusion consiste à mettre le creuset en alumine avec les pastilles déjà calcinées dans un four à gaz (à pot). Elle commence à environ 400 °C pour atteindre 1450 °C en contrôlant par l'augmentation lente de la température par le réglage adéquat et convenable du débit « propane-oxygène ». La température maximale est maintenue pendant 2 h, jusqu'à ce que les pastilles fondent complètement. La composition fondue est rapidement versée sur une plaque métallique préchauffée à 350 °C (± 2 °C), pour éviter les chocs thermiques, puis refroidie à température ambiante à sa propre vitesse, afin d'obtenir l'échantillon de verre préliminaire présenté sur la figure III.4.

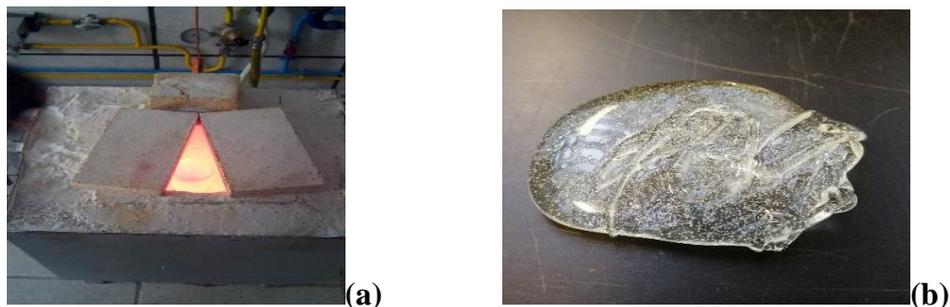


Figure III.4 — (a) : Four à pot en marche à 1450 °C. (b) : Verre initial HLEG0 après coulage et refroidissement.

N.B : L'étape de calcination peut être incluse dans le même four où la fusion s'est déroulée, en maintenant la température de fusion à 900 °C pendant 4 h et ensuite, on augmente la température jusqu'à 1450 °C pour entamer l'étape de fusion susmentionnée.

III.1.1.4 Introduction de l'oxyde ferrique

Le verre préliminaire qu'on a ainsi élaboré est nommé « HLEG0 », contient quelques imperfections, dont des bulles d'air et poudres non fusionnées. D'autres lots de verre « HLEG0 » sont aussi élaborés de la même façon pour obtenir une quantité suffisante de verre à déposer et à caractériser. Les défauts déjà mentionnés du verre initial ne posent pas des difficultés, vu que ces verres doivent être triturés et broyés en poudre à nouveau, afin de les ajouter et mélanger avec des pourcentages déterminés du Fe_2O_3 (pureté ~ 99.95%) figure III.5, pour entamer une seconde fusion du mélange.

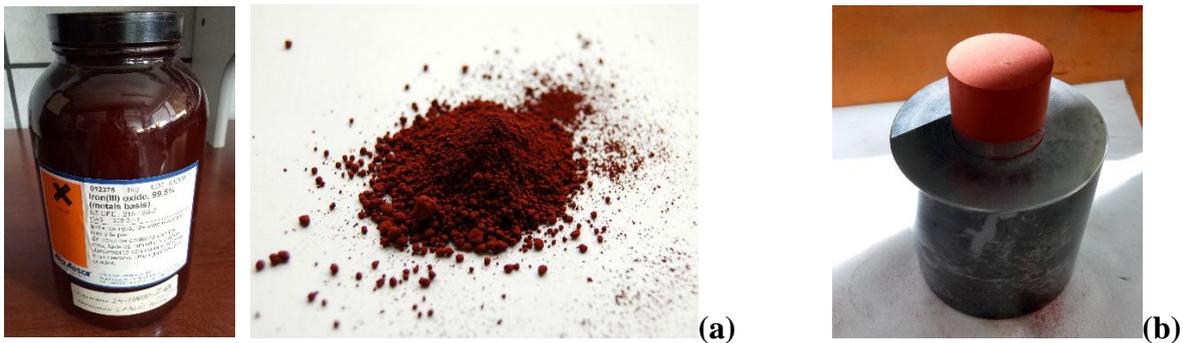


Figure III.5 — (a) : Images de l'oxyde ferrique (hématite) utilisé. (b) : Pastille pressée avant la fusion.

La procédure de poudrage a été faite en utilisant un broyeur à mortier automatique et un tamis avec une ouverture d'environ $100\ \mu\text{m}$, comme montré sur la figure III.6, ceci a permis d'avoir une poudre de verre aluminosilicate (SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 , K_2O) ; cette dernière va être mélangée avec des pourcentages (%) en poids de l'oxyde de fer Fe_2O_3 .

Ces mélanges ont été ensuite mixés dans le mélangeur Turbula pendant 30 minutes et pressés (figure III.5). Les pastilles pressées étaient refondues dans des creusets en alumine dans un four électrique à $1450\ ^\circ\text{C}$ pendant 2 h (figure III.6) commençant de $25\ ^\circ\text{C}$, pour couvrir une durée totale de fusion de 4 h 20 min à un taux de chauffage de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. Enfin, elles sont coulées sur des plaques métalliques préchauffées. Les matériaux obtenus ont été nommés **HLEG1**, **HLEG2**, **HLEG3**, **HLEG35**, et **HLEG5**, correspondant à l'ajout de Fe_2O_3 de : **10 %**, **20 %**, **30 %**, **35 %**, et **50 %** en poids, respectivement, tels que :

- **HLEG1** = 90 % HLEG0 + 10 % Fe_2O_3
- **HLEG2** = 80 % HLEG0 + 20 % Fe_2O_3
- **HLEG3** = 70 % HLEG0 + 30 % Fe_2O_3
- **HLEG35** = 65 % HLEG0 + 35 % Fe_2O_3
- **HLEG5** = 50 % HLEG0 + 50 % Fe_2O_3 .



Figure III.6 — Four électrique de la deuxième fusion et broyeur à mortier utilisés.

N.B : Les trois verres (HLEG1, HLEG2, HLEG3) ont été mis en fusion à 1450 °C, alors que les verres HLEG35 et HLEG5 ont inter réagi avec le creuset d'alumine à cause du pourcentage élevé de l'oxyde ferrique (50 %). Comme illustré dans la figure III.7.



Figure III.7 — HLEG2, HLEG3 et HLEG5 après fusion.

Par la suite, un autre procédé de broyage et tamisage doit être fait. Cette fois, plusieurs tamis avec de différents diamètres : 200, 100, et 50 μm ont été utilisés dans cette étape pour parvenir à plusieurs poudres avec différentes granulométries. Elles sont ainsi préparées pour se conformer à différents types de caractérisation et particulièrement pour l'étape de dépôt sur les supports céramiques.

Les revêtements sur céramique ont été préparés en utilisant les verres HLEG"i" ayant une granulométrie $< 100 \mu\text{m}$. Ensuite, 1 g de chaque poudre de verre a été mélangé avec du kaolin (8 %), de la carboxyméthylcellulose (CMC 0,3 %), du tripolyphosphate de sodium (TPS 0,2 %) et de l'eau distillée (32 %), pour obtenir une barbotine à viscosité adéquate qui va être étalée sur des tuiles de céramique ($30 \times 30 \times 6 \text{ mm}^3$). Ces supports revêtus ont été traités thermiquement sous un cycle de cuisson rapide dans un four électrique à 1250 °C pendant 5 minutes, pour obtenir des revêtements vitreux finaux sur les tuiles en céramique comme support, montré sur la figure III.8.

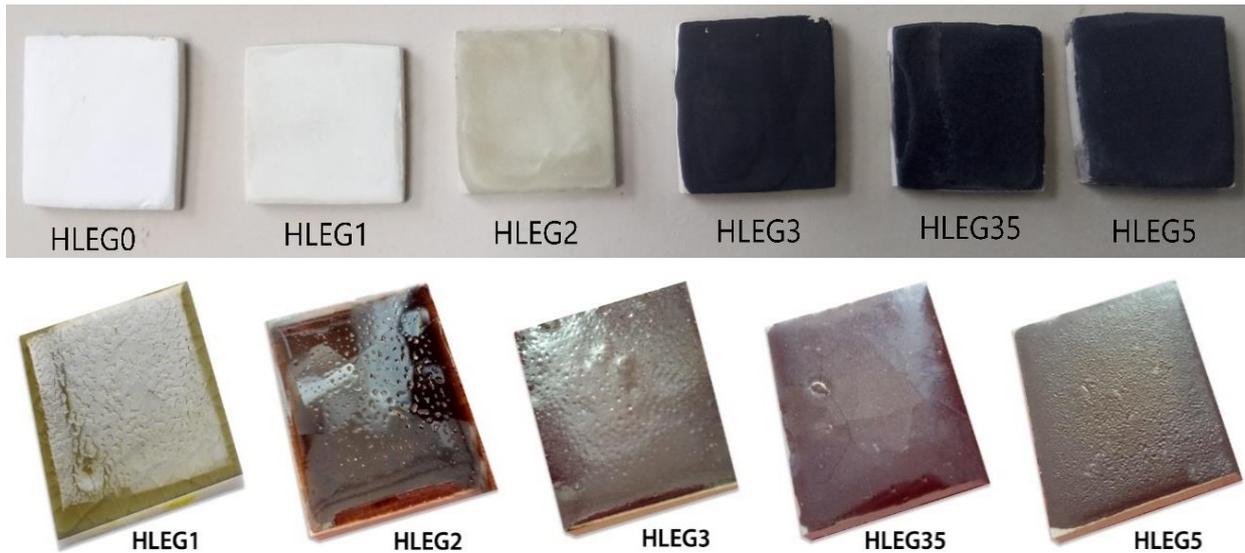


Figure III.8 — En haut, les revêtements avant le traitement thermique. En bas, après le traitement thermique à 1250 °C.

La figure III.8 montre une photographie optique des substrats céramiques revêtus avec les verres HLEG0 à HLEG5. Dans tous les cas, leurs dimensions ont été maintenues à (30 × 30 mm²) ; à première vue, la topographie et la couleur de la surface varient d'un échantillon à l'autre en fonction des différents pourcentages de Fe₂O₃ ajoutés. Toutes les différentes analyses effectuées sur ces surfaces ont été réalisées sans aucun procédé de polissage. (*L'utilisation de surfaces polies donne voie à une autre phase des nouvelles perspectives pour cette recherche*).

III.1.2. Résultats des caractérisations et commentaires

III.1.2.1 Caractérisations des poudres vitreuses

III.1.2.1.1 Composition chimique

La spectroscopie de fluorescence X (SFX) est une technique analytique bien établie pour la détermination de la composition élémentaire des matériaux solides en vrac ou en couche mince. Sa vitesse, sa fiabilité et sa précision la rendent extrêmement utile pour le développement, le contrôle, et l'optimisation des procédés. Dans la technique SFX, un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X, ce qui entraîne l'éjection des électrons de la coque interne des atomes de l'échantillon. Les électrons de l'enveloppe extérieure prennent leurs places et la différence du niveau d'énergie entraîne l'émission de rayons X (rayonnement secondaire). La longueur d'onde de ces rayons X est caractéristique pour chaque élément présent et l'intensité de l'émission est liée aux concentrations des éléments [151].

L'analyse de la composition chimique du verre préliminaire « HLEG0 » a été effectuée par un spectromètre de fluorescence rayons X (Philips, MagiX), en utilisant la courbe d'analyse quantitative de la silice-alumine et le programme semi quantitatif QI+, en analysant les échantillons sous forme d'une perle. La préparation de l'échantillon se fait par la fusion de 0,3000 g de HLEG0 et de 5,5 g de tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Les résultats sont exprimés en % en poids et % en moles sous forme d'oxydes dans le tableau III.1.

Tableau III.1 — Composition chimique du verre HLEG0.

Oxydes	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
HELGO (% en poids)	62,4	18,6	10,5	8,10	0,29	---	---	---
(% en moles)	67,67	19,55	7,26	5,18	0,34	---	---	---

On observe une présence d'un pourcentage très faible de l'oxyde de calcium CaO, qui est probablement dû à la contamination des outils.

III.1.2.1.2 Microscopie à phase chaude ou à chauffage (*Hot-Stage Microscopy*)

Un microscope à phase chaude (dilatometre optique) a été construit par Welch dans les années 1950. Ce dispositif permet d'observer et d'enregistrer (par photographie ou par enregistrement numérique) les changements de contours des échantillons en fonction de la température et du temps, ce qui permet de déterminer la fusibilité (à partir de la forme et de la géométrie de l'échantillon), ainsi que la viscosité, la mouillabilité et la tension superficielle de diverses matières premières et produits à des températures proches de leur point de fusion. Les microscopes à chauffage modernes permettent un enregistrement continu de ces mesures et un traitement assisté par ordinateur des données de laboratoire. La méthode est simple et ses résultats ont une importance pratique considérable. Elle a trouvé son application dans l'étude de diverses matières premières et produits ainsi que dans la résolution de certains problèmes technologiques dans les industries de la céramique, du verre et de l'énergie, ainsi que dans la métallurgie et l'ingénierie des fonderies. Dans la fabrication de la céramique et du verre, la microscopie en phase chaude est utilisée avant tout pour étudier la fusibilité des matières premières et des produits, c'est-à-dire pour déterminer les températures caractéristiques de ramollissement, de fusion, d'écoulement et de frittage [152].

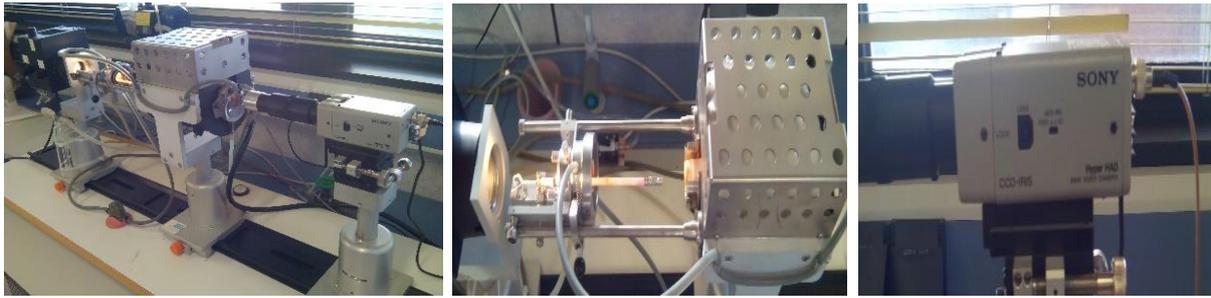


Figure III.9 — Microscope à chauffage monté au laboratoire de l'ICV, utilisé pour l'expérience (équipé d'une source lumineuse, d'un mini four électrique et d'une caméra vidéo noir & blanc à haute résolution).

Les résultats obtenus à partir des poudres (taille moins de $50\ \mu\text{m}$) des échantillons HLEG0 et HLEG3 analysés par le microscope à phase chaude sont montrés sur les figures III.10 et III.11, respectivement, pour observer l'effet de Fe_2O_3 sur les températures caractéristiques déjà mentionnées. Les mesures ont été faites dans le domaine $0\text{-}1200\ \text{°C}$ avec des taux de chauffage de $2\ \text{°-}10\ \text{°-}20\ \text{°C/min}$ pour différents intervalles de temps.

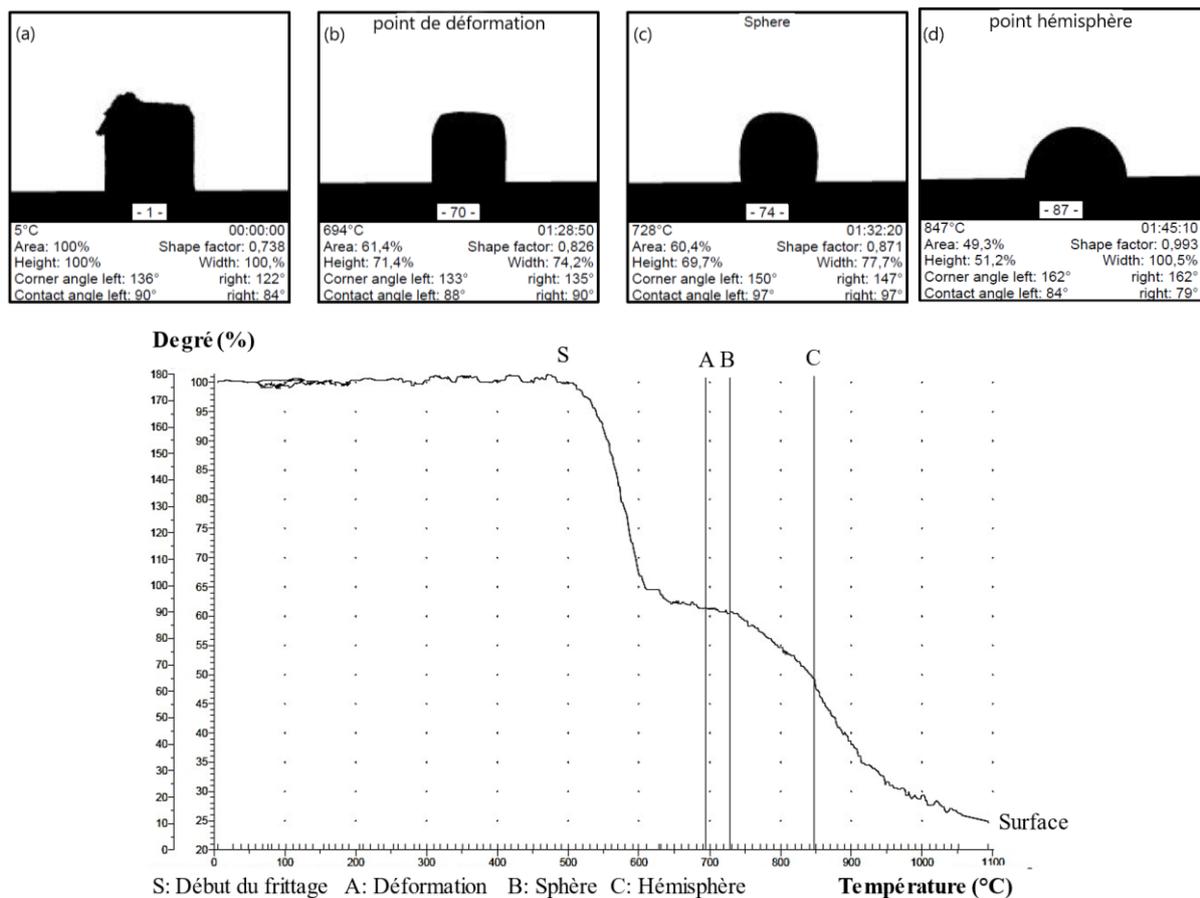


Figure III.10 — En haut, Images du microscope à chauffage sans propriétés de dilatation thermique (dont : la température [°C], la surface, la hauteur et la largeur en %, en fonction du temps de fusion) pour HLEG0. Températures : (a) forme initiale (b) point de déformation (ramollissement initial, plage de déformation), (c) forme sphérique et (d) point hémisphère (fusion). En bas, la variation de la surface de l'échantillon (%) en fonction de la température (°C).

L'ajout de Fe_2O_3 à 30 % en poids (Figure III.11) au verre HLEG0 (Figure III.10) au début du frittage (s), lors de la déformation, ou sur le point de fusion (*hémisphère*), a un effet très remarquable et observable pour HLEG3. Cet effet de début de frittage d'environ 500 °C pour HLEG0 est augmenté et passe à 600 °C pour HLEG3. La plage de déformation pour HLEG0 de [694 °C — 847 °C] atteint [964 °C — 1089 °C] pour HLEG3 ; ceci représente presque un écart de 200 °C entre HLEG3 et HLEG0. La même chose est observée pour le point hémisphère de fusion. Il en résulte que, l'addition de Fe_2O_3 (*cas de HLEG3*) joue un rôle considérable dans le rehaussement des températures caractéristiques du HLEG0, atteignant approximativement 20 %.

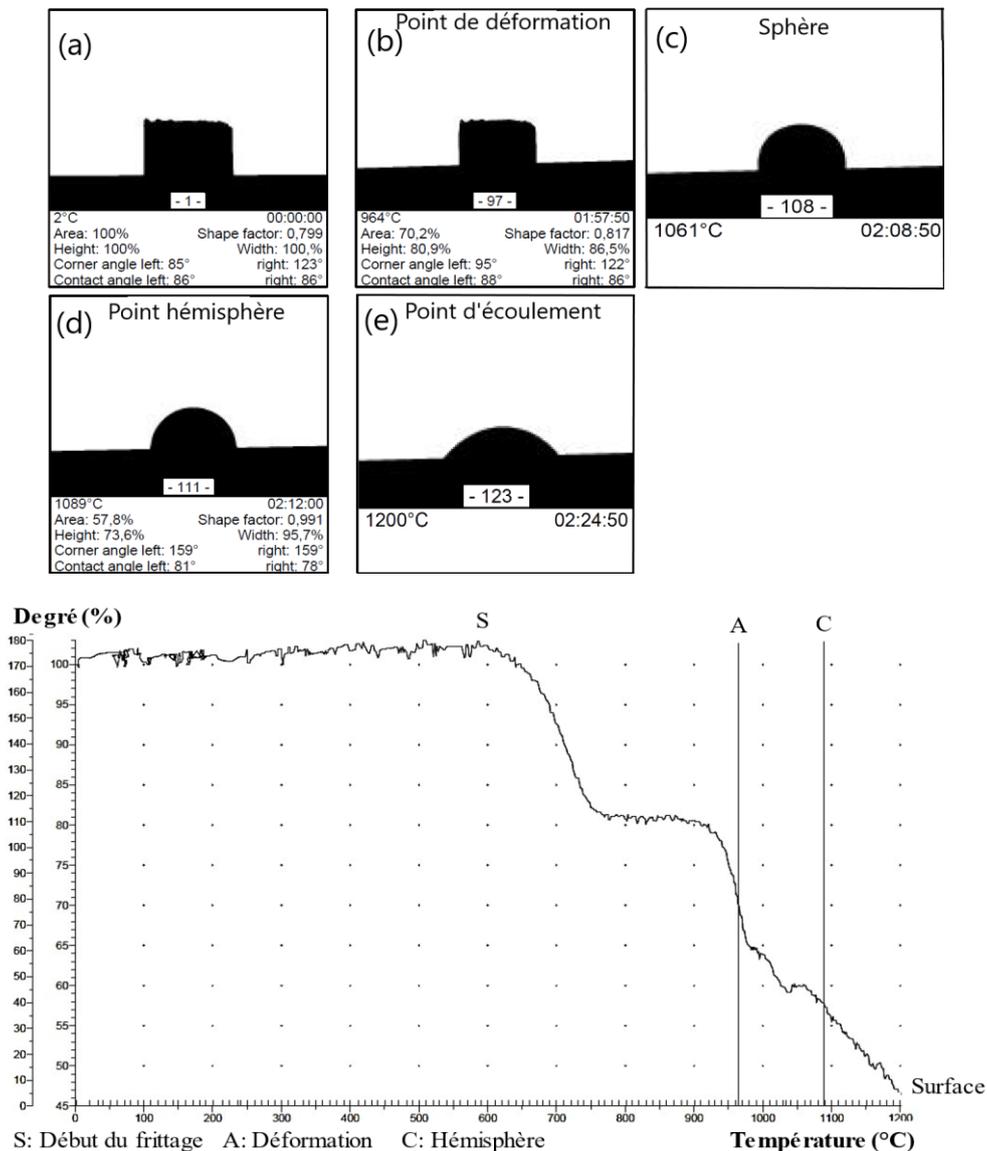


Figure III.11 — En haut, Images du microscope à chauffage sans propriétés de dilatation thermique pour HLEG3. Températures : (a) forme initiale (b) point de déformation (*ramollissement initial, plage de déformation*) (c) forme sphérique (d) point hémisphère (*fusion*) et (e) le point d'écoulement. En bas, la variation de la surface de l'échantillon (%) en fonction de la température (°C).

III.1.2.1.3 Caractérisation structurale

III.1.2.1.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin : les rayons X sont générés par un tube cathodique, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique et collimatés pour se focaliser sur l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg ($n\lambda=2d.\sin \theta$). Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin [153–155].

Le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique généré dans une analyse DRX typique fournit une « empreinte » unique des cristaux présents dans l'échantillon. Lorsqu'elle est correctement interprétée, par comparaison avec des modèles de référence et des mesures standard, cette empreinte digitale permet d'identifier la forme cristalline [154, 155].

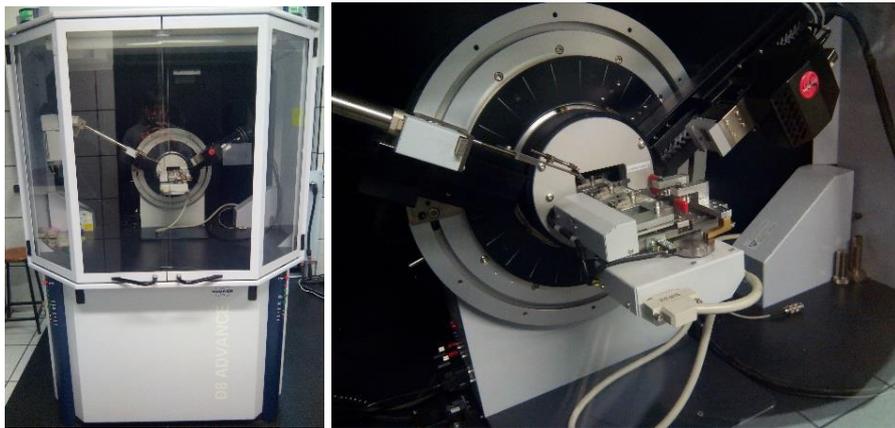


Figure III.12 — Images du DRX « Bruker D8 Advance » utilisé.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été exécutées sur les poudres des différents verres avec une taille des grains $< 50 \mu\text{m}$, par un équipement à rayons X (Bruker D8 Advance) pour 2θ variant de 10 à 70° . Les diffractogrammes du DRX des différents échantillons sont présentés sur la figure III.13.

À partir de la figure III.13, l'échantillon HLEG0 qui ne contient pas de Fe_2O_3 et ceux contenant 10 % (HLEG1) et 20 % en poids (HLEG2) de Fe_2O_3 ne présentent aucun pic révélant ainsi la nature vitreuse des échantillons. Cependant, pour l'échantillon contenant

30 % en poids de Fe_2O_3 , l'apparition de plusieurs pics de cristallisation peuvent être attribués à la présence de magnétite (Fe_3O_4 — JCP2 N° 00-011-0614).

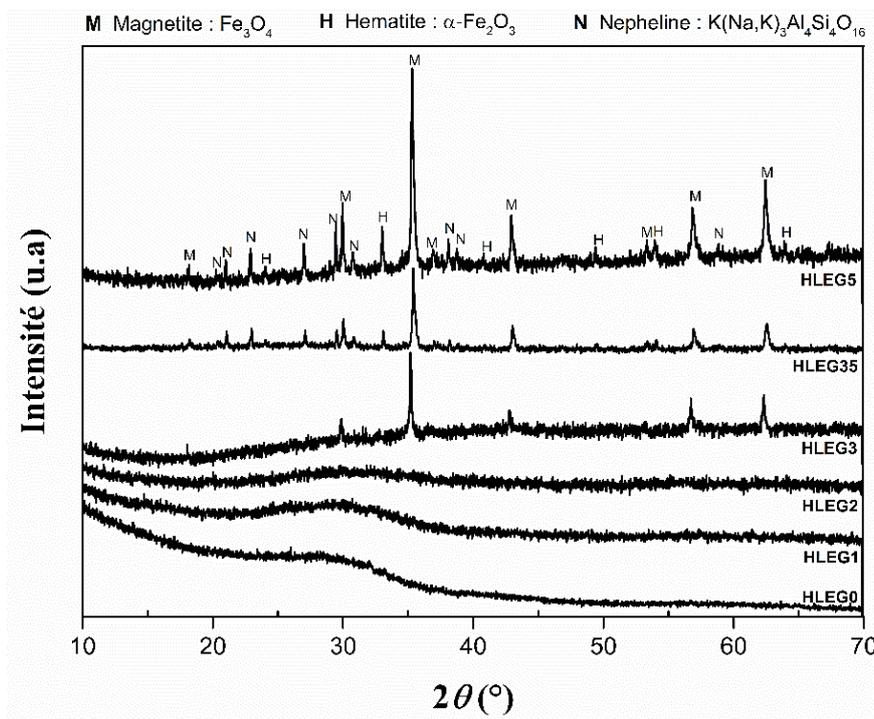


Figure III.13 — Diffractogrammes des poudres des verres avec de différentes concentrations de Fe_2O_3 .

Dans le cas des échantillons contenant la plus grande quantité de Fe_2O_3 (HLEG3, HLEG35 et HLEG5), en plus de la présence de magnétite comme phase cristalline principale, de nouveaux pics indexés comme hématite ($\alpha-Fe_2O_3$ — JCP2 N° 00-003-0800) et néphéline ($K[Na,K] 3Al_4Si_4O_{16}$ — JCP2 N° 00-009-0338) apparaissent également. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Dantas et al. [156] qui ont signalé la présence de la phase cristalline de magnétite dans un système de verre borosilicaté contenant 29 % en moles ou supérieur de Fe_2O_3 .

III.1.2.1.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF est une technique complémentaire de la spectroscopie vibratoire, elle mesure la région infrarouge du spectre des radiations électromagnétiques, qui a une longueur d'onde plus longue et une fréquence plus basse que la lumière visible, et est mesurable dans un échantillon lorsqu'il est soumis à des radiations infrarouges (IR). La théorie de base est que les liaisons entre les différents éléments absorbent la lumière à différentes fréquences. La lumière est mesurée à l'aide d'un spectromètre infrarouge qui produit la sortie d'un spectre infrarouge. Le spectre IR est un graphique représentant l'absorption de la lumière infrarouge

par la substance sur l'axe vertical, et la fréquence (longueur d'onde) sur l'axe horizontal [155].

Un dispositif simple appelé interféromètre (*Interféromètre de Michelson*) est utilisé pour identifier les échantillons en produisant un signal optique dans lequel sont codées toutes les fréquences IR. Le signal peut être mesuré rapidement. Ensuite, le signal est décodé en appliquant la technique mathématique de transformation de Fourier (*TF*). Ce processus généré par ordinateur produit ensuite une cartographie de l'information spectrale. Le graphique qui en résulte est le spectre qui est ensuite recherché dans des bibliothèques de référence pour identification comme présenté sur la figure III.14 [155, 157].

La spectroscopie IR s'est avérée très utile pour étudier la nature des verres et en particulier celle des verres modifiés par des oxydes métalliques. En effet, l'IR peut fournir des informations sur l'ordre de structure à courte portée, en utilisant des bandes de l'infrarouge moyen, qui sont caractéristiques des oxydes formant le verre, et sur les interactions entre les sites des ions métalliques en analysant les bandes intenses dans l'infrarouge lointain qui résultent des vibrations localisées des ions métalliques dans le verre [158, 159].

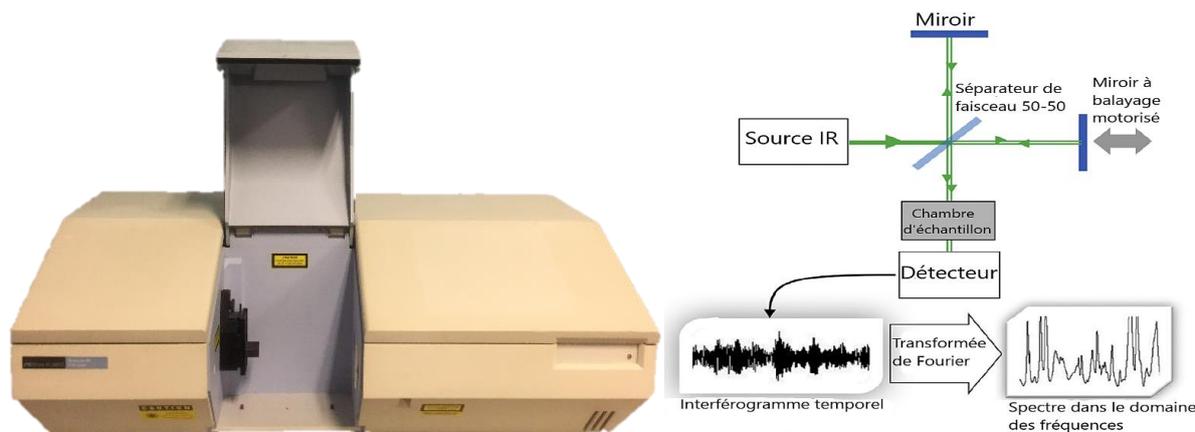


Figure III.14 — Images du spectrophotomètre IRTF « Perkin-Elmer Spectrum BX » utilisé et son principe de fonctionnement [155].

Parce que les verres sont de puissants absorbeurs de rayonnement infrarouge, la plupart des spectres infrarouges moyens ont été mesurés par transmission sur des pastilles de verre en poudre dispersé et broyé dans un matériau matriciel approprié appelé Bromure de Potassium (*KBr*). Ce dernier ne présente pas de bandes dans la région mi-IR du spectre. Le verre répandu dans la poudre de KBr doit l'être de manière homogène, avec une taille de particule suffisamment petite pour ne pas provoquer de dispersion. L'intensité d'un spectre d'absorption IR dépend du nombre de molécules dans le faisceau. Avec une matrice de KBr, la puissance dépendra de la quantité et de l'homogénéité de l'échantillon dispersé dans la

poudre de KBr. Les quantités indiquées ci-dessous ne sont données qu'à titre indicatif, la densité apparente de l'échantillon ou d'autres diluants peuvent varier. Elles devront également être modifiées en fonction du diamètre du disque requis [160].

III.1.2.1.3.2.1 Étape de préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon passe par les étapes suivantes [160] :

– Transférer les quantités pesées d'échantillons (*verre* < 50 μm), environ 3 mg, et de poudre de KBr, environ 300 mg, dans un mortier d'agate. La poudre de KBr doit être pure et sèche.

– Broyer les poudres ensemble, avec un pilon d'agate, jusqu'à ce que l'échantillon soit bien dispersé et que le mélange ait la consistance d'une farine fine. Assemblez la filière, avec la pastille inférieure polie vers le haut.

– Transférer le mélange broyé dans l'alésage du cylindre afin qu'il soit réparti uniformément sur la face polie de la pastille inférieure. En insérant doucement le piston et en le faisant légèrement pivoter, on obtient souvent une surface plane et régulière.

– Insérer la deuxième pastille, face polie vers le mélange, dans l'alésage suivi du piston.

– Placer l'ensemble dans une presse hydraulique sous vide, entre le piston et le coulisseau.

– Raccorder un tube à vide en mettant en marche une pompe à vide extrême.

– Laisser l'ensemble de la matrice sous vide pendant environ 5 minutes sans pression.

(Certains spectroscopistes prétendent que l'eau libre est éliminée du KBr et/ou du solvant de l'échantillon. D'autres contestent cette affirmation. De toute façon, un bon vide mène à de bons disques).

– Augmenter la pression dans la presse à 1 tonne, et laisser pendant 5 minutes, ensuite, la remonter à 5 tonnes, et la laisser pendant 2 minutes, l'augmenter encore à 7 tonnes pendant 2 minutes, enfin, à 8 tonnes pendant 1 minute (Figure III.15).

– Relâcher lentement la pression.

– Relâchez soigneusement le vide et retirez la matrice de la presse.

– Démonter la matrice et transférer le disque de KBr sur un support de disque de spectromètre. En évitant de toucher les faces du disque.

– Vérifiez visuellement que le disque est translucide et que l'échantillon est réparti de manière homogène sur le disque (Figure III.15).

– Montez le porte-disque dans le spectromètre.

N.B : Les poids indiqués sont pour un disque de 16 mm de diamètre. Environ la moitié doit être utilisée pour les disques de 13 mm de diamètre [160].



Figure III.15 — À gauche, presse hydraulique sous vide utilisée, à droite, disque pressé ($KBr + Verre$).

Les spectres d'absorbance « IRTF » (calculés par la relation : $-\log [transmittance/100]$, pour chaque valeur de τ en fonction du nombre d'onde) ont été recueillis avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*Perkin-Elmer Spectrum BX*, figure III.14). La gamme spectrale IRTF était de $1500-400\text{ cm}^{-1}$; dix balayages ont été effectués pour chaque échantillon en éliminant le signal instrumental (atmosphérique) de fond dans tous les cas.

Les spectres IRTF des échantillons de verre avec différentes concentrations de Fe_2O_3 sont présentés sur la figure III.16. Les fortes bandes d'absorbance dans les régions spectrales $400-550\text{ cm}^{-1}$ et $750-1300\text{ cm}^{-1}$ sont principalement dues aux vibrations de flexion et d'étirement des liaisons Si-O et O-Si-O de la tétraédrale de SiO_4 , respectivement [156, 161, 162]. Le verre HLEG0 présente un spectre IR typique des verres d'aluminosilicate contenant du K_2O et du Na_2O [163–165]. La bande centrée à 1055 cm^{-1} correspond aux liaisons Si-O-Si, c'est-à-dire aux oxygènes pontant (OP), tandis que celle à 980 cm^{-1} doit être due aux liaisons Si-O-Al et aux liaisons Si-O-(Na^+ , K^+), c'est-à-dire aux oxygènes non pontant (ONP). En même temps, la bande centrée à environ 758 cm^{-1} et 470 cm^{-1} correspond au tétraèdre de SiO_4 où au moins un atome de Si a été substitué par Al. Les larges bandes situées entre 700 cm^{-1} et 640 cm^{-1} ainsi que la petite bande à 600 cm^{-1} sont également attribuées à la présence d'ions Al^{3+} , K^+ et Na^+ dans la structure du verre [166].

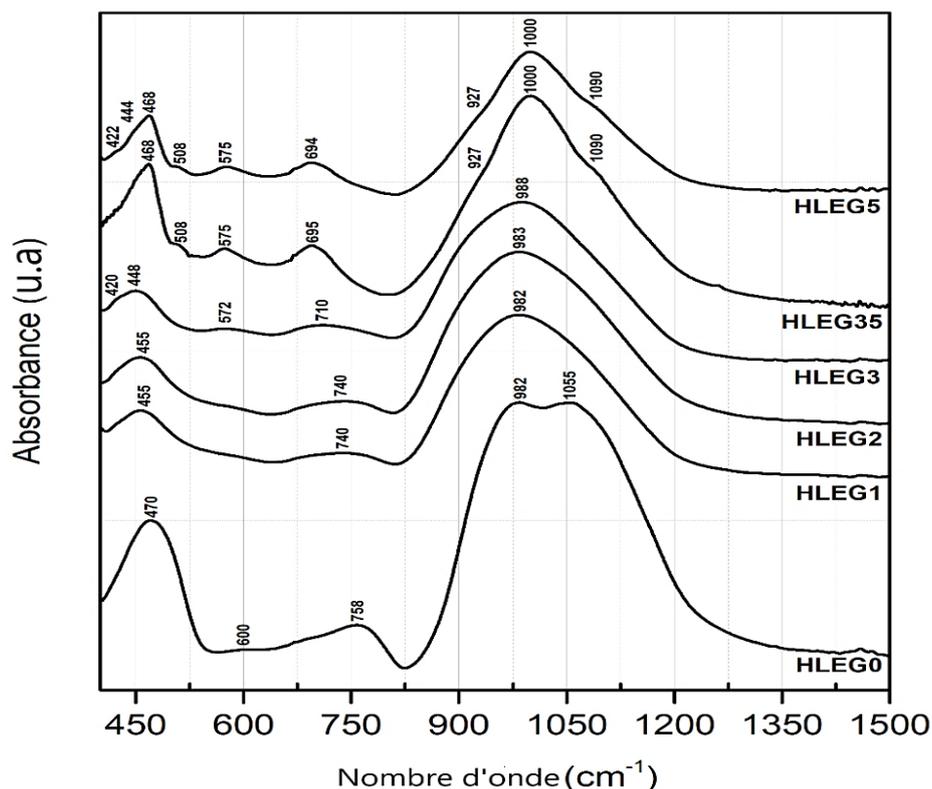


Figure III.16 — Spectres d'absorption infrarouges de poudres des verres avec de différentes concentrations de Fe_2O_3 .

Les spectres IR des échantillons de verre HLEG1 et HLEG2 contenant respectivement 10 % et 20 % en poids de Fe_2O_3 sont très similaires et présentent des changements significatifs par rapport aux spectres de HLEG0. Dans les deux verres, les bandes qui étaient centrées à 1055 cm^{-1} et 980 cm^{-1} sont maintenant superposées et apparaissent comme une unique bande large située à 982 cm^{-1} en raison de la diminution de l'intensité de la bande de 1055 cm^{-1} et de l'augmentation de l'intensité de la région spectrale de $810\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$. Ce comportement est attribué à l'augmentation des ONP en raison de l'ajout de Fe_2O_3 , comme prédit par Dantas et al. En outre, la bande d'intensité moyenne à 758 cm^{-1} diminue en intensité et passe à 740 cm^{-1} en raison de la présence de Fe_2O_3 dans la structure du verre [156]. La bande qui était centrée à environ 470 cm^{-1} dans le HLEG0 diminue également en intensité, se déplace vers des nombres d'ondes plus faibles (455 cm^{-1}), et se superpose à une bande de faible intensité qui apparaît entre 520 et 630 cm^{-1} . Akatov *et al.* [162] ont montré que la présence de liaisons $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{--O}$ dans le réseau de verre produit une petite bande d'intensité dans la région de $550\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, confirmant ainsi la présence de ce type de liaisons dans les verres HLEG1 et HLEG2.

Bien que le spectre de l'échantillon de verre HLEG3 présente certaines caractéristiques communes avec le HLEG1 et le HLEG2, les bandes apparaissant auparavant à 740 cm^{-1} et 455 cm^{-1} se déplacent vers des nombres d'ondes plus faibles, apparaissant maintenant à 710 cm^{-1} et 448 cm^{-1} , respectivement. Au même temps, les bandes larges et de faibles intensités autour de $520\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ sont maintenant converties en un pic bien défini à 572 cm^{-1} en raison de l'augmentation de la concentration de Fe_2O_3 dans la structure du verre et de la formation d'un plus grand nombre de liaisons $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O}$. De plus, le petit épaulement apparaissant autour de 420 cm^{-1} et qui a également été observé pour les plus faibles concentrations de Fe_2O_3 peut être attribué aux liaisons Fe-O dans les groupes FeO^{VI} [167], pour un début de formation de magnétite comme observée par DRX (Figure III.13).

Les échantillons de verre HLEG35 et HLEG5 présentent des spectres IR similaires, étant les principales différences par rapport à la faible teneur en Fe_2O_3 , le décalage de la large bande centrée à 982 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . Cette bande connaît une augmentation de son intensité et présente également deux épaulements à environ 1090 cm^{-1} et 927 cm^{-1} . La bande large et de faible intensité située entre 650 et 800 cm^{-1} est maintenant mieux définie et apparaît centrée à 695 cm^{-1} avec une intensité moyenne. Ce pic est dû aux vibrations des liaisons $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$, et il est plus perceptible lorsqu'on ajoute plus de Fe_2O_3 , indiquant ainsi la formation de multiples liaisons de type $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$. Par conséquent, on peut prédire que l'introduction de quantités plus importantes de Fe_2O_3 dans les compositions de verre entraîne l'occupation des sites de Si par des ions de fer [156]. Cette même situation se produit pour la bande à 572 cm^{-1} qui augmente en intensité et est mieux définie, bien que sa position change à 575 cm^{-1} . Un petit pic d'intensité apparaît également à 508 cm^{-1} et peut être attribué selon les résultats du DRX à l'hématite et à la néphéline [168]. La bande à 448 cm^{-1} se déplace maintenant à 468 cm^{-1} et présente deux épaulements à 444 cm^{-1} et 422 cm^{-1} attribués à la présence de groupes FeO^{VI} dans les cristaux de magnétite [167]. Ces résultats indiquent que ces verres enrichis en Fe_2O_3 sont séparés en deux phases vitreuses. La phase riche en SiO_2 est responsable de l'apparition des bandes à 1090 cm^{-1} et 468 cm^{-1} , typiques des verres de silice, tandis que l'autre contenant principalement du Fe_2O_3 serait formée d'un mélange d'une matrice de verre, d'hématite et de cristaux de néphéline. Il faut également noter que la séparation des phases en Fe_2O_3 et SiO_2 n'est pas complète puisque la magnétite est censée se trouver dans les deux phases vitreuses. Un examen attentif de la figure III.16 révèle le déplacement des pics d'absorbance vers des nombres d'ondes plus élevés avec une réduction notable de leur intensité de bande, et avec une augmentation de la longueur de bande à mesure que la teneur en Fe_2O_3 augmente.

L'addition de Fe_2O_3 à la composition du verre modifie non seulement les propriétés optiques et les phases cristallines de ces verres, mais aussi leur structure vitreuse comme l'ont montré les résultats de l'IRTF. Ainsi, pour de faibles concentrations de Fe_2O_3 , les ions Fe sont incorporés dans la structure du verre, éventuellement au niveau des sites substitutionnels du silicium, ce qui entraîne une diminution des vibrations de fréquence infrarouge des liaisons Si-O-Si [156, 163, 164]. Lorsque la teneur en Fe_2O_3 dépasse une certaine concentration, comme c'est le cas pour les revêtements HLEG3, HLEG35, et HLEG5, la cristallisation de la magnétite, de l'hématite et de la néphéline entraîne la formation d'une phase riche en silice contenant également des ions Fe, et d'une phase riche en silice ferreuse où se forment les cristaux mentionnés ci-dessus. Dans ce cas, la formation de multiples liaisons de type $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ conduit à une observation claire des pics infrarouges dans la région spectrale $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ [156], comme on peut le voir sur la figure III.16. La formation de phases cristallines dans ces verres a également été corroborée en utilisant l'analyse par MEB-EC pour les deux cas : de surface ou de section transversale de ces matériaux (figures III.23–28). Pour des concentrations élevées de Fe_2O_3 , la présence de phases cristallines entraîne une augmentation de la rugosité, comme va être indiqué dans le tableau III.5.

III.1.2.2 Caractérisations des revêtements vitreux sur céramique

III.1.2.2.1 Mesure de la brillance

La brillance est un aspect important de notre perception visuelle des objets. La perception de la brillance peut être liée à la finition d'un produit, à sa texture et à la façon dont un échantillon est éclairé et vu. Les surfaces à forte réflexion sont perçues comme brillantes ou lustrées, tandis que les surfaces moins réfléchissantes sont perçues comme semi-brillantes ou mates. La brillance peut être mesurée par plusieurs techniques différentes. L'une d'entre elles consiste à utiliser un instrument optique appelé brillancemètre. Ce dernier fournit des mesures quantifiables de la brillance, exprimées en unités de brillance (GU) [169].

La brillance est mesurée en dirigeant un faisceau lumineux d'intensité constante, à un angle fixe, sur la surface à tester et en contrôlant ensuite la quantité de lumière réfléchie sous le même angle. Cette réflexion spéculaire est mesurée à l'aide d'un brillancemètre. Différentes surfaces nécessitent de différents angles de réflexion.

III.1.2.2.1.1 Haute brillance

Les surfaces brillantes ou très polies reflètent clairement les images. Cette réflexion distincte est causée par la lumière incidente qui se reflète sur la surface dans une direction spéculaire.

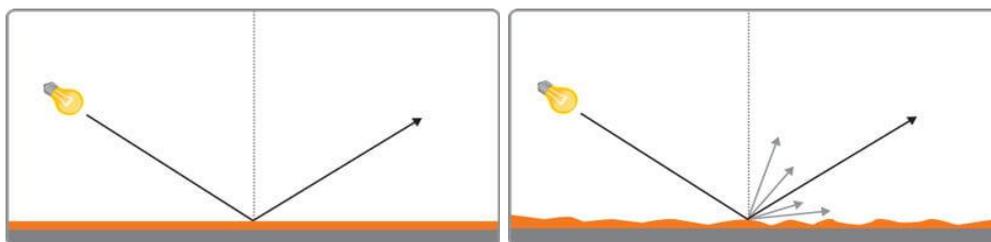


Figure III.17 — À gauche, réflexion d'une surface brillante, à droite, d'une surface semi-mate ou mate [169].

III.1.2.2.1.2 Brillance semi-mate et mate

Les surfaces semi-mates et mates réfléchissent les images moins distinctement et avec une intensité réduite. Sur ces surfaces, la lumière est non seulement réfléchiée dans une direction spéculaire, mais aussi diffusée, ce qui donne à l'image réfléchiée une apparence diffuse.

III.1.2.2.1.3 Angle pour mesure de la brillance

La mesure de la brillance est basée sur la quantité de lumière réfléchiée sur la surface par rapport à un étalon de référence en verre poli, mesurée en unités de brillance (GU). La quantité de lumière qui est réfléchiée sur la surface dépend de l'angle d'incidence et des propriétés de la surface. La brillance est alors classée mate, semi-mate ou très brillante. Afin de déterminer l'angle de mesure le plus approprié, il faut commencer par un brillancemètre réglé à un angle d'incidence de 60°. Si le résultat se situe entre 10 et 70GU, le revêtement est dit « semi-brillant » et doit être mesuré en utilisant l'angle de 60° sur le brillancemètre. Si le résultat est inférieur à 10GU, le produit est dit « faiblement brillant » et doit être mesuré en utilisant l'angle de 85° sur l'appareil. S'il est supérieur à 70GU, le produit est dit « très brillant » et doit être mesuré en utilisant l'angle de 20° [169].

L'angle est choisi en fonction de la gamme de brillance prévue, comme indiqué dans le tableau III.2 suivant.

Tableau III.2 — Choix de l'angle en fonction de la gamme de brillance.

Gamme de brillance	Valeur de 60°	Notes
Haute brillance	>70 GU	Si la mesure dépasse 70 GU, changer la configuration du test à 20°.
Semi-brillance	10 - 70 GU	
Faible brillance/mate	<10 GU	Si la mesure est inférieure à 10 GU, changer la configuration du test à 85°.

Les matériaux ayant un indice de réfraction élevé, tel que les plastiques ou les vernis transparents, peuvent avoir des valeurs de mesure supérieures à 100GU. Les métaux très réfléchissants peuvent avoir des valeurs de brillance allant jusqu'à 2000GU. En outre, la valeur de mesure peut être augmentée pour les matériaux transparents en raison des réflexions multiples dans la masse du matériau [169].



Figure 3.18 — Brillancemètre (*Konica Minolta Multi-gloss 268 plus*) utilisé.

Les mesures des brillances pour les différents échantillons (*HLEG0–HLEG5*) ont été effectuées en utilisant un brillancemètre multi-angles présenté sur la figure 3.18 (*Konica Minolta Multi Gloss 268 Plus*) : c'est un brillancemètre compact pour la mesure de brillance sous 3 angles 20°, 60° et 85°, directement sur l'échantillon, pour des mesures précises sur toute la gamme de brillance. Les mesures sont présentées sur le tableau III.3, et exprimées en unité de brillance de surface (*GU*) et débute de 0 à 100. La valeur zéro (0 *GU*) est attribuée à une surface totalement non réfléchissante, tandis que 100 *GU* est la valeur obtenue par un indice de réfraction du verre opale poli avec un indice de réfraction de 1,567 [170]. Cinq lectures ont été effectuées pour chaque échantillon. Les résultats finaux ont été obtenus par la moyenne des mesures.

En examinant les valeurs de brillance pour les différents angles de mesure et pour les différents échantillons, soit sans ou avec couverture de l'appareil à partir du tableau III.3, on observe une décroissance claire de brillance (*GU*) en fonction de l'ajout de Fe_2O_3 . Les échantillons avec 0 %, 10 % et 20 % de Fe_2O_3 , ont présenté des valeurs de brillance assez élevées, par contre, les échantillons contenant 30 %, 35 % et 50 % d'oxyde ferrique, présentent des valeurs faibles pour tous les angles. On observe un saut et une baisse brusque de brillance entre les trois premiers échantillons (*HLEG0*, *HLEG1*, et *HLEG2*) et les trois autres (*HLEG3*, *HLEG35*, et *HLEG5*). Cela peut être expliqué par la nature cristalline de ces derniers, qui les rend non transparents (dévitifiés) et moins réfléchissants comme montré sur les figures 3.8 et 3.13. Par conséquent, les échantillons (*HLEG0*, *HLEG1*, et *HLEG2*) appartiennent à la

catégorie des surfaces semi-brillantes ou semi-mates, tandis que (*HLEG3*, *HLEG35*, et *HLEG5*) appartiennent à la catégorie semi-mate.

Tableau III.3 — Résultats des mesures des brillances pour les revêtements avec différents pourcentages de Fe₂O₃, sur support céramique.

Échantillon	Mesures sans couverture			Mesures avec couverture			Aspect
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	
HLEG0	20	65	55,9	15,3	59	41,9	Semi-brillantes
HLEG1	29,5	60,7	46,7	19	59,9	41,1	
HLEG2	26,2	68,2	46	14,6	63,6	38,8	
HLEG3	1,4	11,2	6,5	2,1	15,7	10,4	Semi-mates
HLEG35	1,1	10,3	8,9	1,2	11,3	10,1	
HLEG5	0,9	10	13,3	0,8	8,5	11,2	

III.1.2.2.2 Colorimétrie (CIELAB)

La colorimétrie est la science et la technologie utilisées pour quantifier et décrire physiquement la perception des couleurs chez l'être humain. L'espace colorimétrique CIELAB est dérivé du précédent espace colorimétrique "maître" CIE 1931 XYZ, qui prédit quelles distributions spectrales de puissance seront perçues comme la même couleur, mais n'est pas particulièrement uniforme sur le plan perceptif [171]. L'espace CIELAB s'inscrit dans une sphère légèrement aplatie (figure 3.19). Elle exprime la couleur sous la forme de trois valeurs (*axes*). L'axe vertical L^* , correspond à la clarté ou la luminosité, suivant une échelle psychométrique allant de 0 à 100. La valeur 100, localisée en haut de l'axe, représente le blanc ou la réflexion totale ; la valeur 0, en bas, le noir ou l'absorption totale. L'axe L^* correspond donc à l'échelle des neutres (absence de couleurs). Dans chaque plan horizontal de la sphère, qui représente une valeur donnée de clarté L^* , deux axes orthonormés servent à positionner les coordonnées de chromaticité : l'axe $-a^*/+a^*$ représente une gamme de 600 niveaux sur un axe **vert** (-300) → **rouge** (+299), et l'axe $-b^*/+b^*$ représente une gamme de 600 niveaux sur un axe **bleu** (-300) → **jaune** (+299). La teinte et la saturation d'une couleur donnée seront déterminées par les coordonnées cartésiennes a^* , b^* [172].

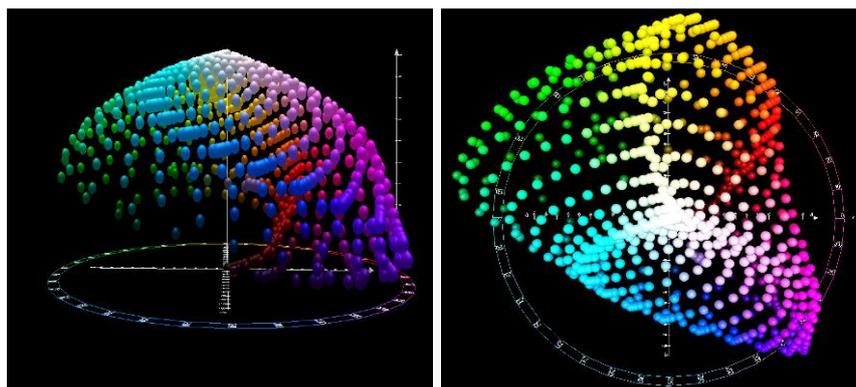


Figure 3.19 – L'espace colorimétrique CIELAB vu de côté et de dessus.

Les indices de couleur L^* , a^* , et b^* pour les différents échantillons ont été déterminés en adoptant un spectrophotomètre portable visible à sphère d'intégration (*Konica Minolta CM-2600d*) entre 360-740 nm (Figure III.20). Pour mesurer les couleurs des échantillons dans l'espace chromatique CIELAB, cinq mesures ont été faites sur différents points de la surface pour chaque échantillon avec un angle de mesure normal à la surface (90°), l'étalonnage avec deux surfaces références (*blanc, $L=100$ et noir, $L=0$*) a été fait avant la réalisation des mesures, les résultats présentés ont été obtenus par le calcul de la moyenne des cinq mesures sur le tableau III.4.



Figure III.20 — Colorimètre (*Konica Minolta CM-2600d*) utilisé.

Tableau III.4 — Facteurs chromatiques (L^* , a^* et b^*) des échantillons étudiés.

Échantillons	Support céramique	HLEG0	HLEG1	HLEG2	HLEG3	HLEG35	HLEG5
L^*	62,73	60,99	46,24	25,61	27,96	32,14	32,60
a^*	1,84	0,84	3,24	3,59	3,15	10,68	6,53
b^*	10,78	12,22	37,38	3,55	3,15	5,91	1,97
Couleur	Beige		Vert olive	Brun (rouge) foncé			

L'échantillon HLEG0 possède une couleur beige correspondant au support céramique, car la haute transparence du revêtement du verre qui ne contient pas de Fe. Le revêtement de verre HLEG1 acquiert une couleur verte olive qui est due à la faible quantité de Fe_2O_3 dans la composition du verre. Pour les HLEG2, HLEG3, HLEG35 et HLEG5, la couleur passe au brun foncé en raison de l'augmentation de la concentration de Fe_2O_3 dans le verre (Figure III.8). Ici, on remarque également que l'échantillon HLEG35 présente les valeurs les plus élevées de a^* et b^* , quoique sa valeur L^* reste similaire à celle du HLEG5 qui contient 50 % de Fe_2O_3 .

Comme prévu, l'ajout de Fe_2O_3 au verre aluminosilicate produit une diminution de la clarté (L^*) et une augmentation du décalage de la couleur vers le rouge sombre, c'est-à-dire que a^* augmente et b^* diminue, tout en ayant les deux valeurs positives, et ceci dépend des états d'oxydation [173]. Pour des concentrations élevées de Fe_2O_3 dans le verre, l'excès de fer conduit à une couleur noir-rougeâtre ou même noire comme dans les verres de basalte [162]-[164]. Les résultats obtenus pour les revêtements vitreux, contenant les faibles et fortes concentrations de Fe_2O_3 et présentés sur la figure III.8 et le tableau III.4, sont en grande partie conformes aux déclarations mentionnées précédemment. Ainsi, les revêtements de verre HLEG0 et HLEG1, qui ne contient pas de Fe_2O_3 et avec 10 % en poids de Fe_2O_3 , respectivement, sont transparents et avec une couleur verte olive ($L^* > 40$, $a^* < 10$ et $b^* > 10$); le verre HLEG2 est également transparent, mais la couleur tend à être vert-brunâtre foncé ($L^* = 25,61$, $a^* = 3,59$, $b^* = 3,55$), tandis que les verres à forte concentration en Fe_2O_3 (HLEG3, HLEG35 et HLEG5) ne sont pas transparents et leur couleur est rouge sombre. L'absence de transparence et d'opacité dans ces verres est attribuée à la formation des phases cristallines de magnétite, d'hématite et de néphéline, comme le montrent les diffractogrammes du DRX (Figure III.13).

III.1.2.2.3 Rugosité de surface

La mesure de la rugosité de surface est la mesure des petites variations de la hauteur d'une surface physique. Cela contraste avec les variations à plus grande échelle telles que la forme et l'ondulation qui font généralement partie de la géométrie de la surface [177].

Comme les irrégularités individuelles de rugosité sont trop petites pour être vues à l'œil nu, un instrument de mesure de la rugosité est nécessaire. Un petit stylet est tiré sur la surface à une vitesse constante pour une distance déterminée. Un signal électrique est obtenu et amplifié pour produire un grossissement vertical beaucoup plus important. Ce signal peut

être affiché à la fois sur les sorties graphiques et sur l'écran, ainsi que les valeurs numériques qui caractérisent la texture de la surface.

Il est communément connu que la rugosité de la surface est un facteur important qui affecte les caractéristiques du revêtement. Le tableau III.5 donne les valeurs moyennes de rugosité de surface mesurées : Ra (*rugosité moyenne arithmétique du profil*), Rz (*rugosité maximale du profil*), et Rq (*moyenne quadratique de rugosité*) en micromètres, pour les échantillons étudiés. La caractérisation a été faite en employant un profilomètre de contact à stylet (Bruker DektakXT) (Figure III.21), en traçant 30 lignes sur la surface de chaque pièce du matériau de 30 × 30 mm².



Figure III.21 — Profilomètre à stylet (*Bruker DektakXT*) utilisé.

Il est connu que la rugosité de la surface à l'échelle micrométrique affecte positivement l'émissivité [6, 16, 73, 83]. He *et al.* [6] ont montré que l'émissivité de la surface de tout matériau dépend de la nature du matériau, de l'état de surface (texture et rugosité), de la température de surface, de la longueur d'onde, de la direction du rayonnement, et des propriétés optiques de surface. Ils ont indiqué que l'émissivité varie proportionnellement à la rugosité de la surface et inversement à une surface polie.

Tableau III.5 — Rugosité moyenne (Ra, Rq et Rz) des échantillons étudiés.

Échantillons	Support céramique	HLEG0	HLEG1	HLEG2	HLEG3	HLEG35	HLEG5
Ra (μm)	2,8	0,3	0,9	2,7	2,9	0,8	20,0
Rq (μm)	4,5	14,25	2,5	10,75	3,75	1,05	25,95
Rz (μm)	56,5	112	64	223,5	43	24	167

La rugosité de surface du substrat céramique est déjà assez élevée (valeurs Ra d'environ 2,8 μm) et, après la déposition du revêtement en verre, la valeur Ra diminue sensiblement, mais, avec l'augmentation de la teneur en Fe_2O_3 , elle expérimente de nouveau une élévation progressive. Il y a peu de corrélation entre la rugosité de la surface et la brillance [170, 178]. Cependant, si l'on compare les mesures du tableau III.5, il est clair que les matériaux possédant une rugosité moyenne faible ont produit les valeurs de brillance GU les plus élevées.

Tous les revêtements possèdent des valeurs élevées de rugosité de surface (*micrométriques*). Pour une surface réelle, la rugosité est caractérisée par le rapport entre la rugosité de surface moyenne quadratique (σ ou Rq) et la longueur d'onde (λ) (c'est-à-dire σ/λ) comme détaillé dans le chapitre II (II.1.2). Ce rapport est généralement divisé en trois régions, à savoir (i) la région spéculaire ($0 < \sigma/\lambda < 0,2$), (ii) la région intermédiaire ($0,2 < \sigma/\lambda < 1$) et (iii) la région géométrique ($\sigma/\lambda > 1$). La valeur de σ est Rq dans le tableau III.5. Pour les revêtements HLEG0, HLEG1, HLEG2, HLEG3, HLEG35, et HLEG5 le rapport σ/λ se situe entre 5,7 à 17,81 ; 1 à 3,12 ; 4,3 à 13,43 ; 1,5 à 4,68 ; 0,42 à 1,31 et entre 10,38 à 32,43, respectivement, pour la région de l'infrarouge proche 800-2500 nm. Par conséquent, le rapport σ/λ de tous les revêtements se situent dans la région géométrique, sauf pour HLEG35 qui se situe soit dans la région géométrique pour $\lambda < 1050$ nm, et dans la région intermédiaire pour $\lambda > 1050$ nm. Dans la région géométrique, les surfaces avec une finition rainurée répétée, comme les rainures en V, les rainures circulaires et les rainures pyramidales, sont couramment utilisées pour modéliser l'amélioration de l'émissivité [6, 70]. Comme il est connu, la majeure partie de l'onde électromagnétique est réfléchiée, et seulement peu est absorbée par les revêtements à surface lisse. Cependant, une augmentation significative de l'absorptivité et une diminution de la réflectivité par les petites pentes des rainures circulaires peuvent être observées à partir du revêtement rugueux ; la réflexion multiple est causée par la pente de la surface rainurée. Par conséquent, par rapport à la surface lisse, les revêtements rugueux présentent une réflectivité inférieure et une absorptivité supérieure, ce qui conduit à une émissivité élevée selon la loi de Kirchhoff de rayonnement thermique.

III.1.2.2.4 Evaluation microstructurale

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie de surface extrêmement utile, elle peut être utilisée pour étudier les phénomènes microstructuraux à une résolution beaucoup plus élevée que la microscopie optique, jusqu'au niveau du micromètre et même du nanomètre. La résolution spatiale plus élevée,

généralement autour de 5 nm, est obtenue en utilisant un faisceau d'électrons, qui a une longueur d'onde beaucoup plus petite que celle de la lumière visible. Un MEB crée une image agrandie en balayant un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon et en détectant les électrons secondaires ou rétrodiffusés (SE ou BSE). Le faisceau d'électrons est focalisé et balayé sur l'échantillon par une série d'électro-aimants, qui agissent comme des lentilles en verre dans un microscope optique traditionnel. Un détecteur d'électrons secondaires ou rétrodiffusés mesure les électrons entrants à chaque point de la trame et l'image agrandie est affichée sur un ordinateur. L'évaluation microstructurale va de la simple détermination de certains paramètres tels que la taille des grains ou l'épaisseur du revêtement par la porosité et la structure des pores à la caractérisation complète de systèmes multicomposants ou à l'évaluation des mécanismes de dégradation ou de défaillance [155].

L'analyse microstructurale a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage froid à émission de champ (*MEB-EC, Hitachi S-4700*) fonctionnant à 20 kV équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie) et où toutes les surfaces des échantillons furent d'abord recouvertes d'une couche d'or de quelques nanomètres (*environ 5 nm*) à l'aide d'un mini pulvérisateur cathodique (*Emscope SC 500*) comme montré sur la Figure III.21, ce pulvérisateur cathodique d'Au-Pd est utilisé pour produire un revêtement uniforme sur la surface de l'échantillon. Le revêtement permet d'inhiber la charge, de réduire les dommages thermiques et d'améliorer l'émission d'électrons secondaires, ce qui est bénéfique pour la microscopie électronique à balayage [179]. Certains échantillons ont été soumis à un traitement à l'acide fluorhydrique « HF » (2,5 % vol) pendant 10 s pour éliminer la phase amorphe et faciliter l'observation de la présence des phases cristallines pour les revêtements cristallisés. Les images microscopiques des surfaces des différents revêtements ainsi les analyses compositionnelles avec EDS sont présentées sur les figures III.23–28.



Figure III.22 — Pulvérisateur cathodique et MEB-EC + EDS (*Hitachi S-4700*) utilisés.

L'analyse compositionnelle MEB-EDS des revêtements vitreux contenant différents pourcentages de Fe_2O_3 est montrée sur les figures III.23–28 (a) et est effectuée pour déterminer de manière indépendante la composition élémentaire. Où tous les revêtements vitreux analysés sont détectés comme contenant du Si, Na, K, Fe et du Au (sauf pour HLEG0 qui ne contient pas de Fe), lors de la mesure, l'élément d'or (Au) provient du revêtement de surface appliqué sur tous les échantillons. Ainsi, pour quelques revêtements, on observe une présence d'impureté faible de Ca, qui provient de la contamination de la surface de l'échantillon lors de la mesure.

Les images MEB insérées dans les figures des EDS montrent la morphologie des surfaces des revêtements. Dans lequel, les particules de Fe_2O_3 se répartissent uniformément sur ces surfaces.

Les figures III.23–28 (b, c et d) montrent la microstructure superficielle et les micrographies en coupe transversale selon différents grossissements des revêtements de verre avec de différentes concentrations de Fe_2O_3 . Les micrographies illustrent l'augmentation de la taille des grains, de la rugosité et la réduction de la finesse de surface, en augmentant la quantité de Fe_2O_3 de 0 à 50 % en poids dans la composition du revêtement de verre. Le fort grossissement du revêtement HLEG5, après un décapage par acide fluorhydrique (HF) et un très fort grossissement (environ x25k et x60k) exposé sur la figure III.29 (e–h), montre la présence des cristaux due à la forte concentration de Fe_2O_3 . Ces cristaux correspondent à la magnétite, à l'hématite et à la néphéline, comme cela a été expliqué et dévoilé précédemment avec la caractérisation par DRX.

*N.B : Pour le reste du travail et à l'aide des résultats précédents du DRX, IRTF et MEB, Les échantillon qui sont présentés amorphes : **HLEG0**, **HLEG1** et **HLEG2** vont être considéré comme des échantillons « vitreux » ainsi leurs revêtements sur le substrat céramique, contrairement aux échantillons cristallisés : **HLEG3**, **HLEG35** et **HLEG5** lesquels vont être considéré comme des échantillons « alliages où mélange (verre + oxyde métallique)» aussi leurs revêtements appliqués sur céramique, à cause de la grande proportion de l'oxyde métallique $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 30\%$ mélangée avec le verre HLEG0.*

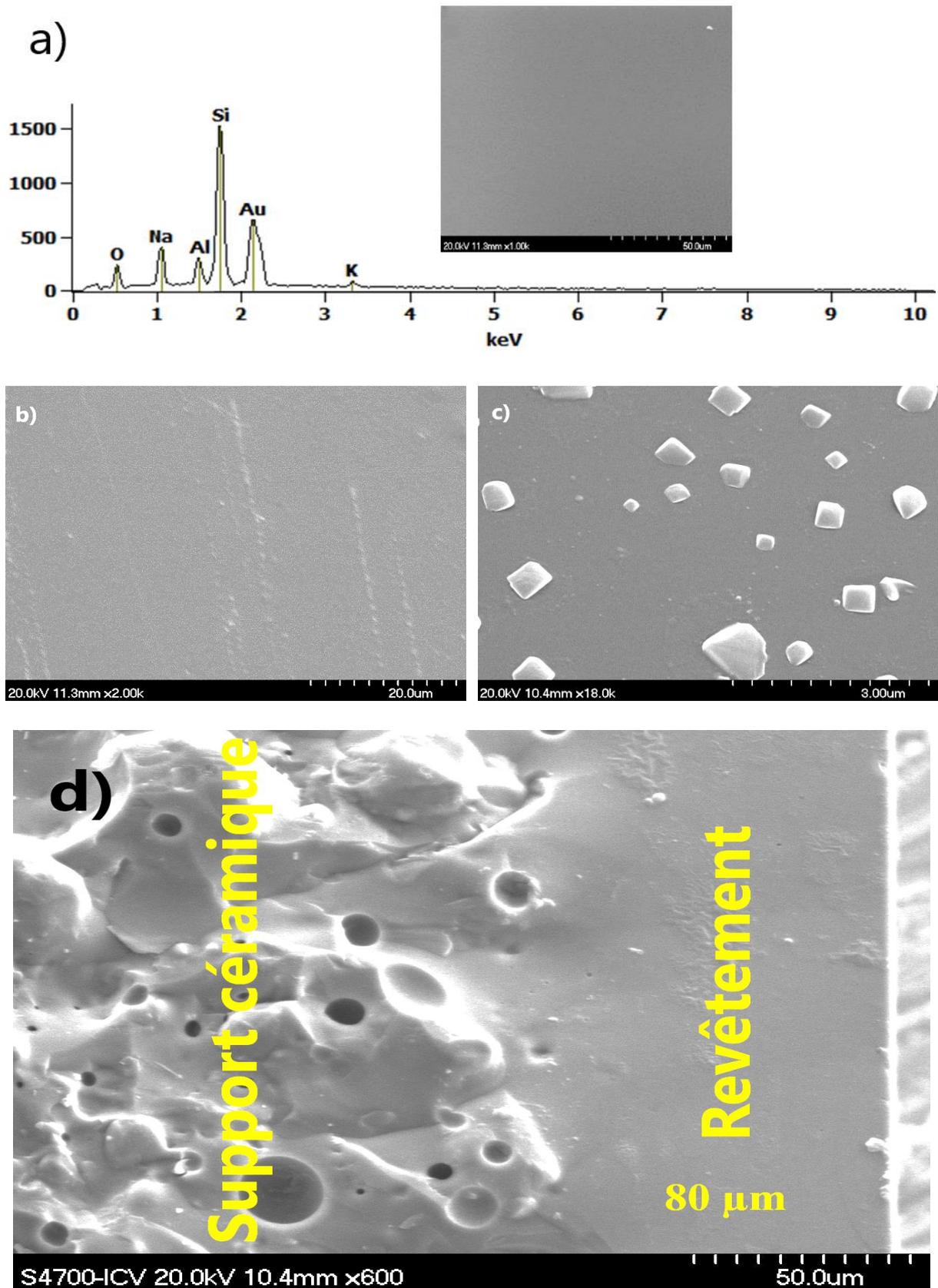
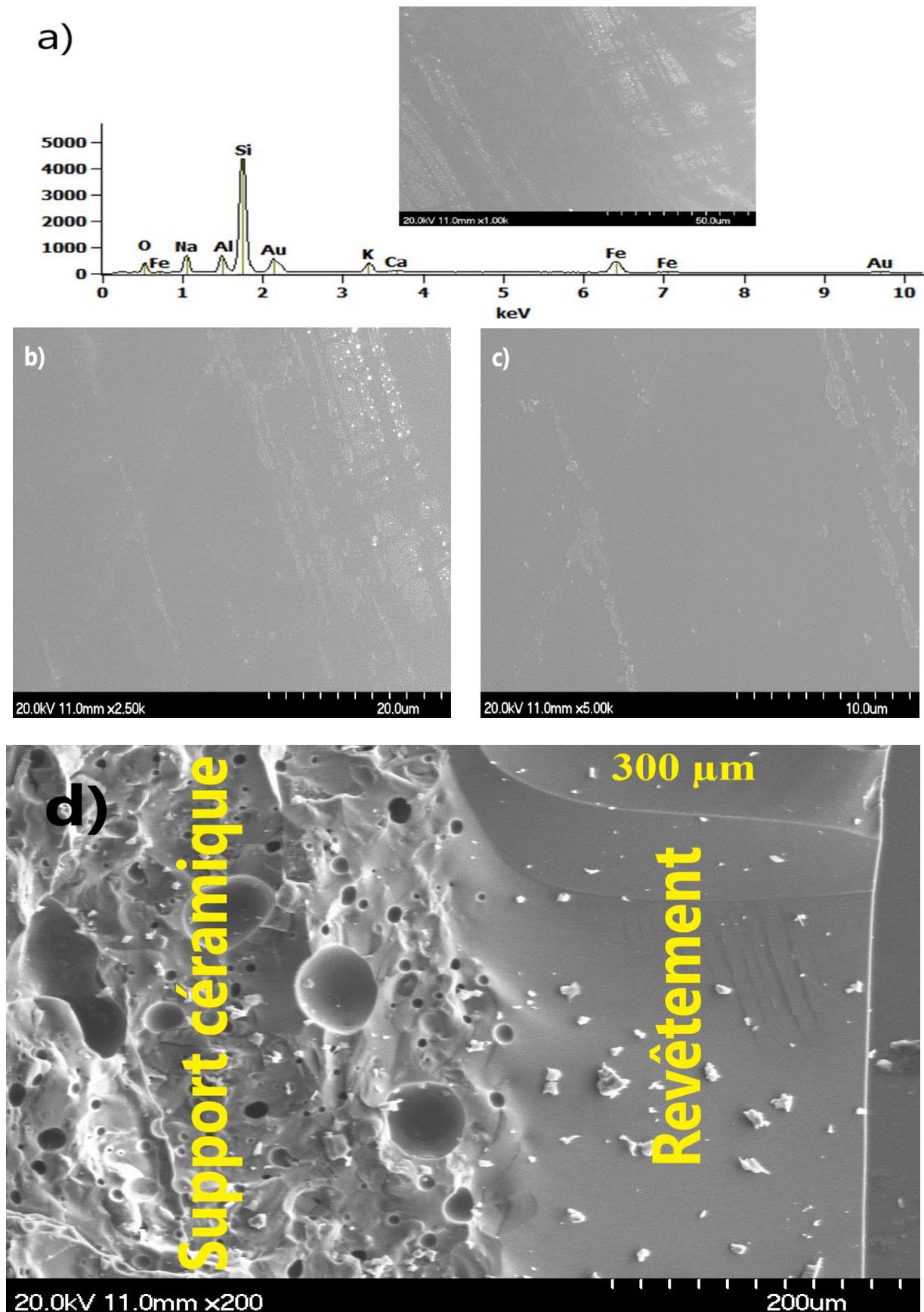


Figure III.23 — Images MEB superficielles de HLEG0 avec différents grossissements, a) x1000+ analyse EDS, b) x2000, c) x18000, et d) coupe transversale x600.



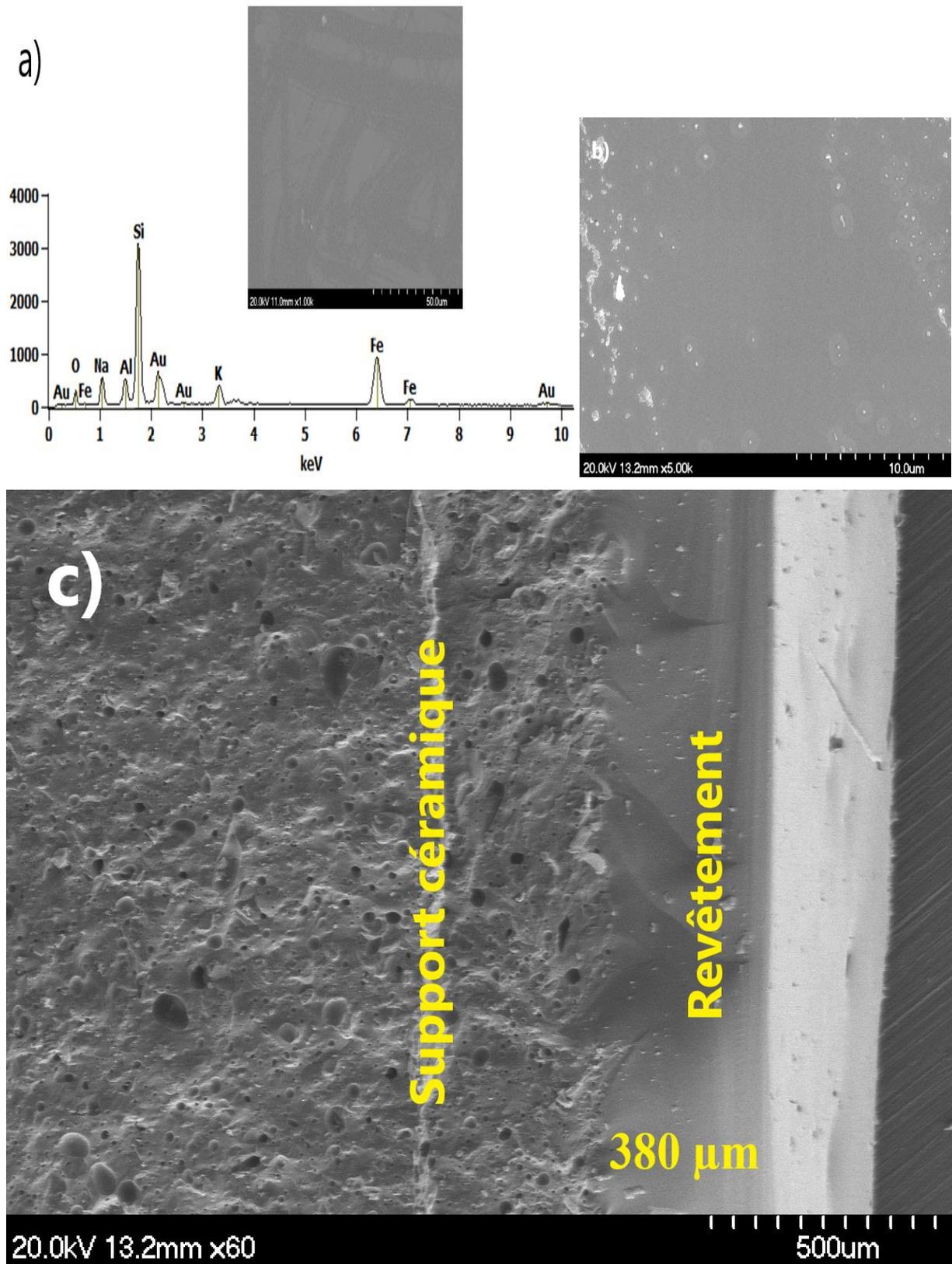


Figure III.25 — Images MEB superficielles de HLEG2 avec différents grossissements, a) x1000 + analyse EDS, b) x5000, c) coupe transversale x60.

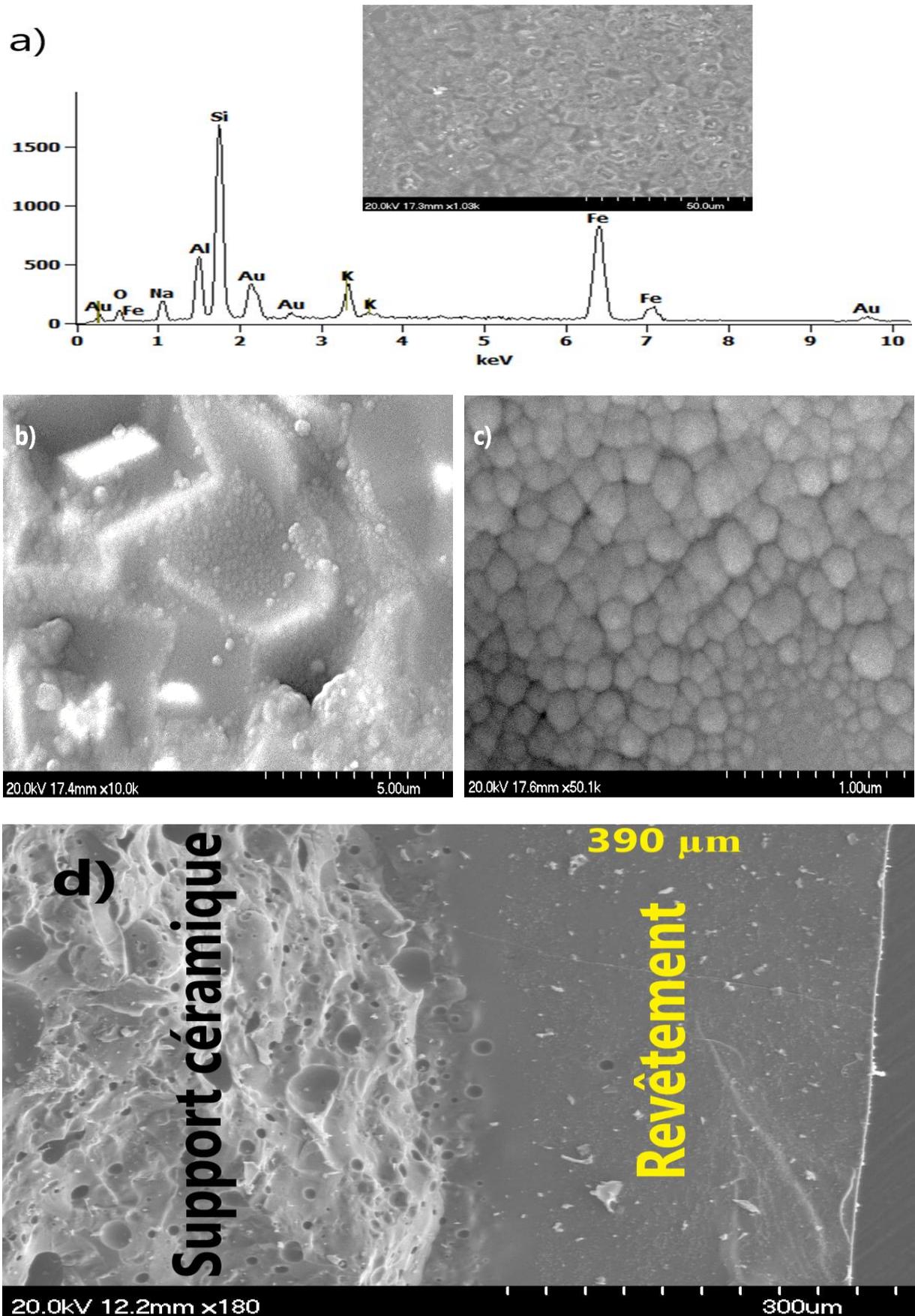
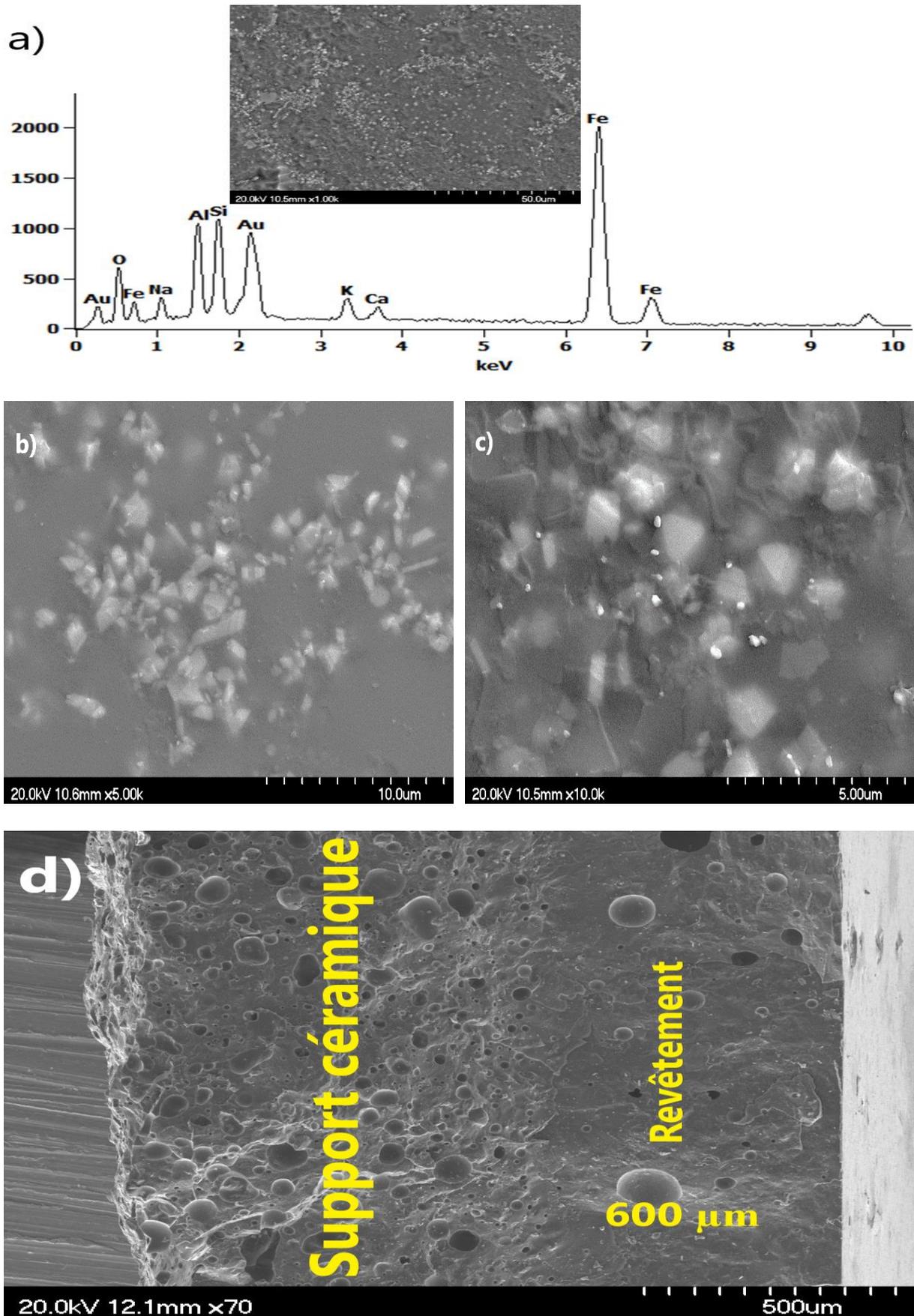


Figure III.26 — Images MEB superficielles de HLEG3 avec différents grossissements, a) x1003 + analyse EDS, b) x10000, c) x50100, et d) coupe transversale x180.



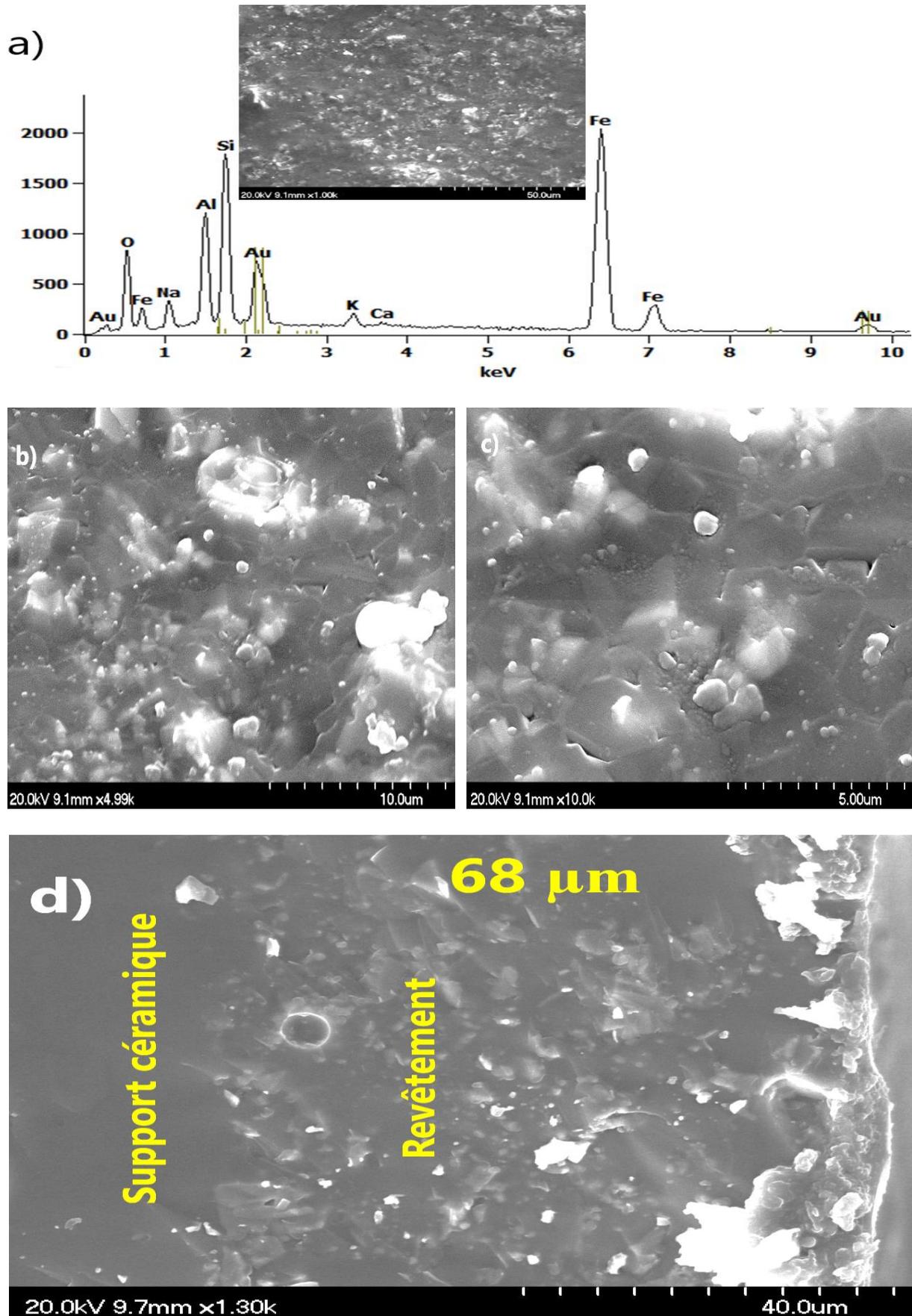


Figure III.28 — Images MEB superficielles de HLEG5 avec différents grossissements, a) x1000 + analyse EDS, b) x4990, c) x10000, et d) coupe transversale x1300.

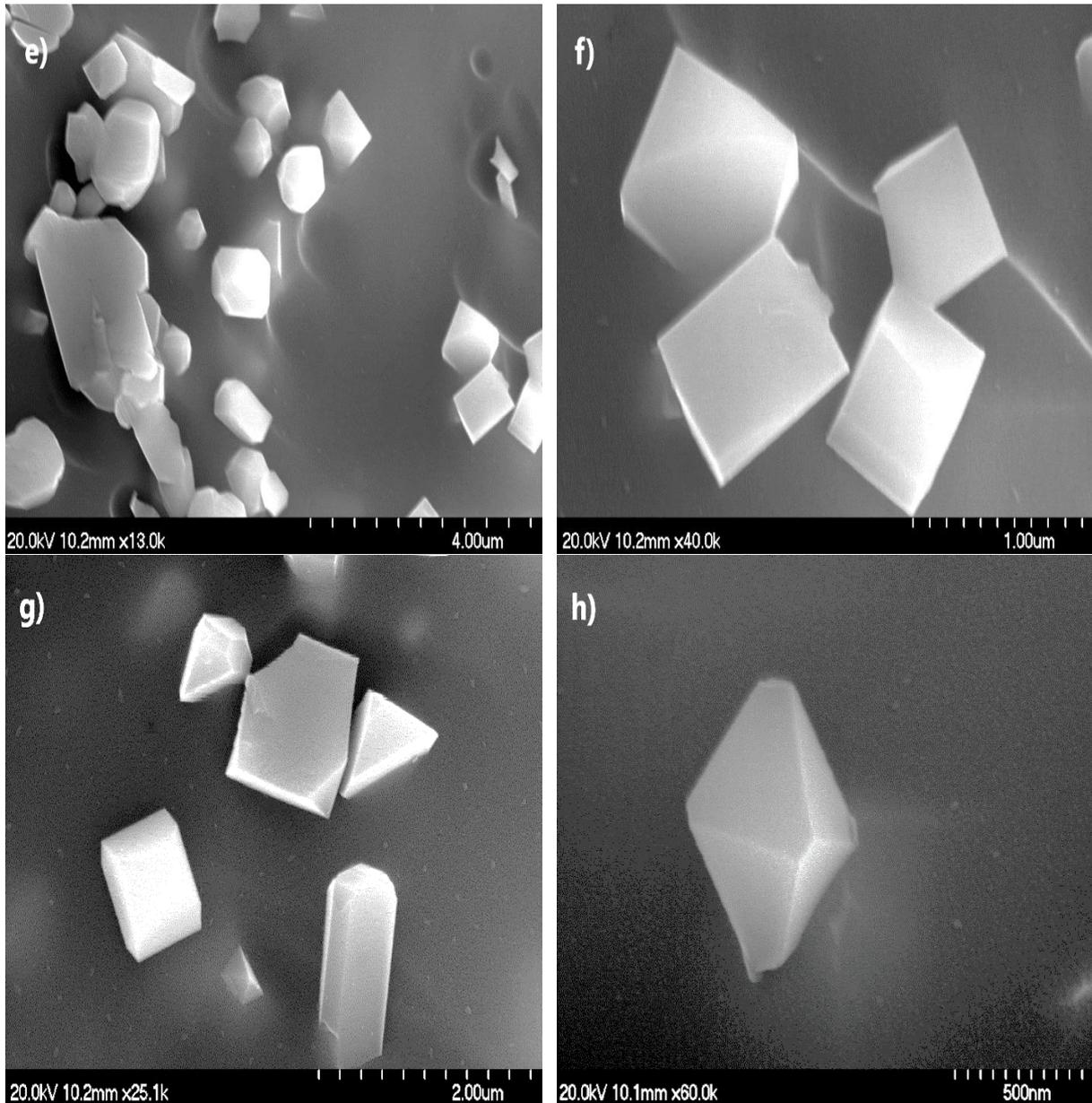


Figure III.29 — Présence des différents cristaux avec différentes formes et tailles ($1\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$) dans HLEG5 après traitement HF.

Les surfaces sans et avec un faible pourcentage de Fe_2O_3 (c'est-à-dire HLEG0, HLEG1, et HLEG2) sont, presque, parfaitement lisses, et sans y voir aucune particule non dissoute sur une échelle de grossissement de x1000, contrairement aux échantillons avec des quantités élevées de Fe_2O_3 (c'est-à-dire HLEG3, HLEG35, et HLEG5). Les interfaces entre les revêtements des verres et le support céramique pour tous les échantillons sont sans fissures, ce qui indique une assez bonne adhérence et compatibilité. Les épaisseurs des revêtements de verre varient entre 60 et 600 μm ; ce résultat dépend de la rugosité du support

céramique obtenue par pressage d'agglomérats de particules céramiques et de la méthode de dépôt des revêtements.

Les échantillons étudiés ont des épaisseurs moyennes de revêtement variant entre 60-600 μm . En mettant en relation l'émissivité avec l'épaisseur du revêtement, plusieurs auteurs ont montré que ce paramètre a une influence positive [6, 60, 84, 86] comme déjà expliquée dans le chapitre II (II.1.3), et lorsque l'épaisseur d'oxyde atteint un maximum de 40 μm , l'émissivité devient stable [6]. Par conséquent et vu que les épaisseurs de nos échantillons dépassent tous 40 μm , nous avons considéré que ce paramètre d'épaisseur moyenne de revêtement ne va pas affecter la variation des résultats de l'émissivité des différents échantillons étudiés.

III.1.2.2.5 Mesure de l'émissivité

III.1.2.2.5.1 Émissivité à température ambiante

Parmi les différentes méthodes de mesure de l'émissivité, la méthode radiative indirecte consistant à mesurer l'émissivité par la mesure de la réflectance (*diffuse*) du matériau [14] a été utilisée. La réflectance étant indiquée est rarement spéculaire dans les matériaux réels, même polis, et principalement pour ceux de cette étude, il est nécessaire de mesurer la réflectance directionnelle hémisphérique dans le demi-espace au-dessus de l'échantillon. Une sphère intégrante entourant l'échantillon collectant tous les rayonnements réfléchis a été employée. L'imprécision de la mesure est principalement due à la qualité du revêtement de la sphère d'intégration [15] inférieure à 2%.

L'émissivité directionnelle spectrale, $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$, qui est l'émissivité la plus particulière, a été mesurée à température ambiante ($T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$). Elle est obtenue indirectement en la déduisant de la réflectance directionnelle hémisphérique spectrale de l'échantillon qu'utilise la loi de Kirchhoff donnée par l'équation (II.6) et la loi de la conservation de l'énergie, à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS/NIR (*Perkin-Elmer Lambda 950*) équipé d'une sphère d'intégration de 150 mm (*avec un angle d'incidence du faisceau lumineux de 8°*) dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 2500 nm (Figure III.30), avec un pas de mesure de 1 nm. L'accessoire de la sphère intégrante de 150 mm fonctionne en mode double faisceau pour des géométries soit spéculaires incluses ($8^{\circ}/h$) soit spéculaires exclues ($8^{\circ}/d$).

N.B : Une sphère d'intégration ne mesure pas l'émissivité hémisphérique spectrale, mais la réflectance directionnelle-hémisphérique, qui peut être liée par $\rho=1-\varepsilon$ à l'émissivité directionnelle spectrale (non hémisphérique). Ce malentendu courant découle de la nature

bidirectionnelle de la réflexion. Ainsi, la réflectance doit être intégrée dans l'un de ces hémisphères pour être liée à l'émissivité unidirectionnelle. Dans le cas des sphères d'intégration typiques, cela correspond à une direction du faisceau lumineux incident de 8-13° en général et à une récollection hémisphérique du rayonnement réfléchi. Par conséquent, $1-\rho$ correspond à l'émittance spectrale directionnelle dans la direction du faisceau incident.

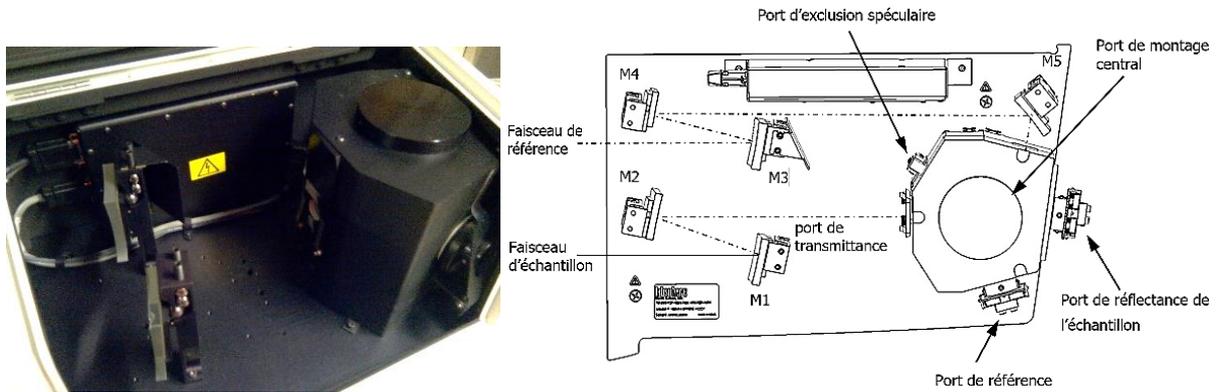


Figure III.30 — Vue de dessus de la chambre optique de la sphère d'intégration 150 mm du spectrophotomètre (Perkin-Elmer Lambda 950) utilisé.

Au moins cinq mesures ont été effectuées sur la surface de chaque échantillon en changeant et en déplaçant l'échantillon dans l'instrument. Dans tous les cas, les courbes des réflectances obtenues étaient similaires pour chaque échantillon. Les résultats finaux des réflectances directionnelles-hémisphériques spectrales et d'émissivités directionnelles spectrales sont tracés sur les figures III.31 et III.32, respectivement.

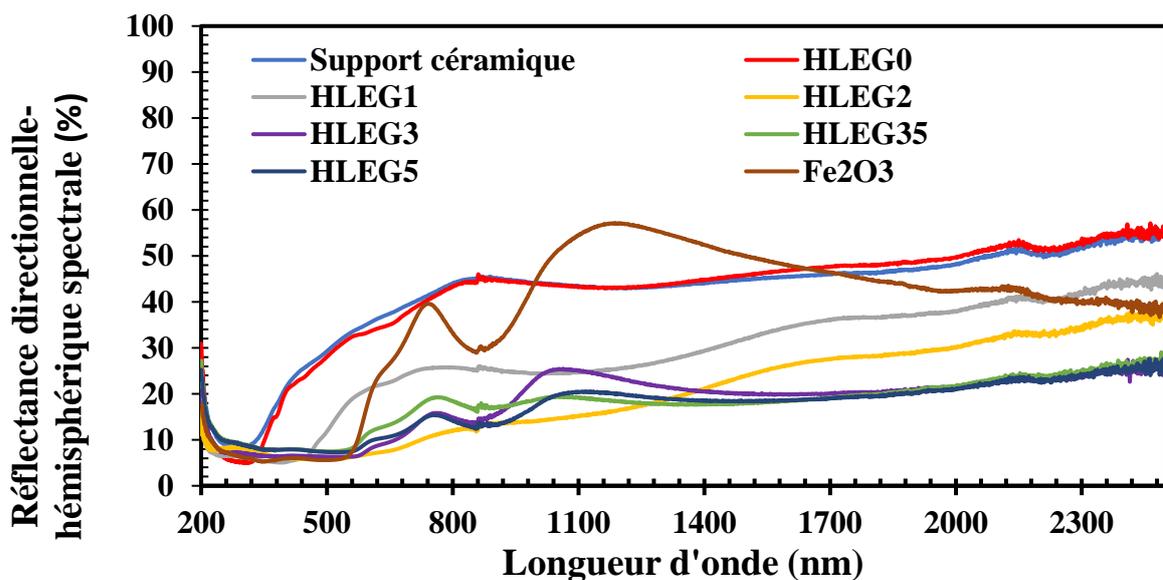


Figure III.31 — Réflectance directionnelle hémisphérique spectrale $\rho_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ de différents échantillons pour diverses concentrations de Fe_2O_3 à température ambiante.

L'émissivité directionnelle spectrale, $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$, mesurée à température ambiante pour les échantillons HLEG0 à HLEG5, un substrat céramique, et d'un revêtement de Fe_2O_3 pur dans la plage spectrale 200-2500 nm est présentée sur la figure III.32. Il est clair, d'après la forme des courbes, que le substrat céramique et HLEG0 ont une émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ identique; les deux échantillons montrent une diminution des valeurs d'émissivité enregistrées avec la longueur d'onde de mesure.

L'émissivité enregistrée commence autour de 95 % à $\lambda = 300$ nm et diminue ensuite continuellement jusqu'à 45 % à $\lambda = 2500$ nm. Pour les échantillons HLEG1 à HLEG5, l'augmentation de Fe_2O_3 en % en poids entraîne une augmentation notable de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ des revêtements. Pour les échantillons contenant la plus forte teneur en Fe_2O_3 (c'est-à-dire HLEG3, HLEG35, et HLEG5), les valeurs obtenues de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ sont proches de 79 % dans l'ensemble du domaine spectral; en parallèle pour tous les échantillons, les valeurs de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ diminuent avec la longueur d'onde et sont plus appréciables pour les échantillons HLEG1 et HLEG2. À $\lambda = 300$ nm, la valeur $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ enregistrée pour les échantillons HLEG1–HLEG5 est d'environ 93 % et est généralement la même pour tous les échantillons. À $\lambda = 2500$ nm, ces valeurs diminuaient légèrement pour atteindre respectivement 55 %, 63 % et 75 % pour les échantillons HLEG1, HLEG2 et HLEG3-HLEG5. Le tableau III.6 présente les valeurs moyennes calculées depuis la figure III.32 pour seulement la partie de l'infrarouge proche de 800 nm à 2500 nm.

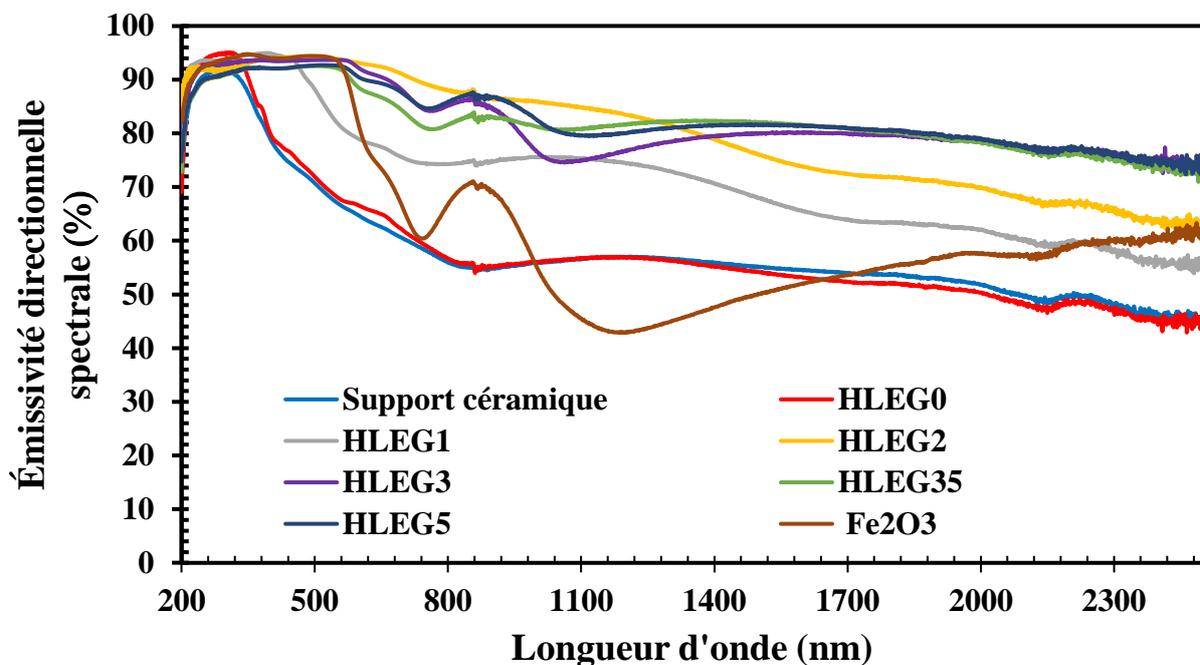


Figure III.32 — Émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ des différents échantillons pour diverses concentrations de Fe_2O_3 à température ambiante calculée depuis la figure 3.31.

Puisque l'émissivité peut être affectée par de multiples paramètres alors les changements observés dans les paramètres de couleur, la structure du verre, les phases cristallines (*composition*) et la rugosité provoquée par l'ajout de Fe₂O₃ au verre d'aluminosilicate, produisent des changements sur les caractéristiques radiatives de réflectance, d'absorbance et à son tour d'émissivité des revêtements vitreux préparés à température ambiante, comme cela a été montré dans les figures III.31 et III.32.

Pour l'émissivité directionnelle spectrale, $\varepsilon_{\theta,\lambda}$, mesurée à température ambiante (Figure III.32), tous les échantillons présentaient une absorbance directionnelle spectrale élevée dans la région ultraviolette (250-400 nm) par rapport au reste de la région spectrale, où un comportement comparable a été trouvé par Shao et al. qui ont expliqué que la cause de cette émissivité ultraviolette élevée était due à l'absorption interbande dans cette région, qui stimule l'élévation des électrons dans la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) [23]. On peut voir que les revêtements simples de HLEG0 et de Fe₂O₃ montrent une $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ moyenne de 58,2 % et 62,6 %, respectivement, dans la région des longueurs d'onde 200-2500 nm. Ces informations indiquent que les revêtements individuels ne peuvent pas produire un revêtement à haute $\varepsilon_{\theta,\lambda}$. Par conséquent, l'ajout de Fe₂O₃ en quantités faibles à quantités très élevées provoque la diminution de la réflectance directionnelle hémisphérique spectrale dans la région de longueur d'onde visible-infrarouge proche (450-2500 nm), impliquant une absorbance (*émissivité*) élevée selon la loi de Kirchhoff du rayonnement thermique.

Tableau III.6 — Valeurs moyennes de l'émissivité directionnelle spectrale dans l'infrarouge proche (800-2500 nm) calculées depuis la figure III.32, de différents échantillons étudiés.

Échantillon	Support céramique	HLEG0	HLEG1	HLEG2	HLEG3	HLEG35	HLEG5
$\varepsilon_{\theta,\lambda}$ (moyenne %)	53,08	52,26	66,33	75,01	78,39	79,59	79,98

Deux comportements distincts dans la région spectrale 450-2500 nm sont ainsi valorisés, l'un pour les faibles concentrations de Fe₂O₃, c'est-à-dire HLEG0, HLEG1 et HLEG2, et l'autre pour les fortes concentrations de Fe₂O₃ égales et supérieures à 30 %, c'est-à-dire HLEG3, HLEG35 et HLEG5. Pour les échantillons HLEG0, HLEG1 et HLEG2, les courbes de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ ont un comportement spectral similaire avec une caractéristique décroissante dans le domaine spectral de l'infrarouge proche ; cependant, les différentes valeurs observées

de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ sont attribuées à la présence de Fe_2O_3 en différentes quantités avec une valeur de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ dépendant de la concentration de Fe_2O_3 dans la composition du verre. D'autre part, on note également que les courbes de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ de ces revêtements ne ressemblent pas à celle du Fe_2O_3 pur, en raison de l'incorporation de Fe_2O_3 dans la structure du verre formant une nouvelle phase vitreuse comme cela a été démontré par la spectroscopie IRTF (Figure III.16). Pour les concentrations plus élevées de Fe_2O_3 dans le verre, il existe un excès de Fe_2O_3 qui ne peut pas être incorporé dans la structure du verre, ce qui entraîne la formation de plusieurs phases cristallines (magnétite, hématite et néphéline) produisant un changement des formes des courbes de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$. Dans ces cas, le comportement spectral de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ peut également être divisé en deux parties. La première région, couvrant de 450 à 1500 nm ; les courbes de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ de ces revêtements de verre et celui de Fe_2O_3 pur présentent un maximum à 850 nm, cette valeur étant la plus intense correspondant au Fe_2O_3 pur. L'intensité de ce maximum tend à diminuer avec la concentration de Fe_2O_3 dans le revêtement de verre. Après le maximum à 850 nm, il existe un minimum de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ entre 1000 et 1200 nm dont l'intensité diminue et se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles lorsque la concentration de Fe_2O_3 dans le revêtement de verre augmente. On observe que ce minimum apparaît à 1200 nm pour le Fe_2O_3 pur, et à 1062, 1073 et 1118 nm pour les revêtements de verre HLEG3, HLEG35 et HLEG5, respectivement. HLEG3 et HLEG35 contiennent principalement de la magnétite, tandis que le HELG5 présente de la magnétite, de l'hématite et de la néphéline, et ce résultat peut produire le décalage du minimum vers des longueurs d'onde plus élevées. Dans la région des longueurs d'onde élevées des spectres, c'est-à-dire de 1500 à 2500 nm, les comportements de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ sont similaires et très proches pour les trois revêtements de verre présentant une diminution continue avec la longueur d'onde, semblable à celle des revêtements de verre à faible teneur en Fe_2O_3 . Ce résultat indique que dans cette région spectrale de l'infrarouge proche, le $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ augmente avec la concentration de Fe_2O_3 jusqu'à ce que celle-ci atteigne un seuil à 30 % ; cependant des concentrations plus élevées, ne causent plus d'augmentation de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$. En même temps, l'émissivité directionnelle spectrale diminue avec la longueur d'onde dans la région de l'infrarouge proche étudiée pour tous les échantillons de concentrations faibles ou élevées de Fe_2O_3 .

En considérant les valeurs de rugosité recueillies dans le tableau III.5, on peut déduire que dans les matériaux vitreux étudiés (*avec une émissivité naturelle élevée*), ces valeurs n'ont qu'une influence limitée sur les valeurs enregistrées de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ [180]; ceci implique que les changements de composition sont les plus significatifs dans les valeurs d'émissivité du

revêtement à température ambiante. Ainsi, le support en céramique à rugosité moyenne présente la plus faible valeur de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ par rapport aux autres échantillons revêtus de verre. Quand le support est recouvert par le revêtement de verre initial (HLEG0), la rugosité diminue et l'émissivité ne change pas. Pour les autres revêtements de verre à faible concentration en Fe_2O_3 , l'augmentation du Fe_2O_3 fait augmenter à la fois la rugosité et $\varepsilon_{\theta,\lambda}$. Cependant, pour les revêtements à haute concentration de Fe_2O_3 , la rugosité augmente également tandis que l' $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ atteint un maximum pour 30 % de Fe_2O_3 . Dans ce cas, l'échantillon HLEG35 à faible rugosité a une $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ élevée, comme ceux de HLEG3 et HLEG5. Un comportement similaire a été trouvé par Shao *et al.* qui ont observé une diminution de l'émissivité avec la longueur d'onde et une augmentation de celle-ci avec l'augmentation de la concentration des particules de MoSi_2 et TaSi_2 dans un revêtement de verre borosilicaté sur un support céramique fibreux [21, 137].

Les résultats obtenus par ces mesures et pour tous les échantillons étaient sous les mêmes conditions (*de température, d'épaisseur, de rugosité*) ; l'épaisseur et la rugosité de tous les échantillons ont alors atteint des niveaux critiques au-delà desquels l'émissivité ne changeait pratiquement plus. Le meilleur résultat obtenu dans l'infrarouge proche a été obtenu pour les échantillons à forte teneur en Fe_2O_3 % en poids. Par conséquent, la composition chimique a été considérée comme le facteur clé des performances infrarouges différentes des revêtements à la même température ambiante.

Dans ce sens, nous supposons que l'étude de l'émissivité, pour ces cas de revêtements de verre à faible et forte teneur en Fe_2O_3 , est affectée par divers paramètres dont le plus important est l'addition de Fe_2O_3 qui a joué un rôle évident et clair dans la modification de la structure et de la microstructure du revêtement du verre [156]. Ainsi, comme il a été observé par spectroscopie IRTF pour le HLEG5, la séparation de la structure du verre en deux phases, l'une du verre ferreux et l'autre de cristaux de fer est l'un des changements remarquables qui ont été trouvés dans cette étude. En ce qui concerne l'application de ces revêtements de verre à haute température, il faut tenir compte du fait que, pour toutes sortes de matériaux, l'émissivité varie avec la température et que, sur le plan spectral, le rayonnement émis se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles (*spectre visible*) pour atteindre des valeurs élevées lorsque la température de fonctionnement augmente. Selon Jones et ses collaborateurs [16], le verre aluminosilicate et le Fe_2O_3 présentent une émissivité élevée presque constante avec une légère diminution dans la gamme des hautes températures. On peut s'attendre à ce que la combinaison de ces deux matériaux puisse donner une émissivité élevée sur toute la gamme des températures ; néanmoins, ce résultat restera ambigu jusqu'à ce qu'il soit prouvé

expérimentalement. C'est pourquoi le comportement des matériaux à haute température reste un problème mystérieux. De plus, certains oxydes métalliques se transforment en semi-conducteurs à haute température, ce qui fait que l'émissivité présente une courbe en U [16]. Par conséquent, pour le reste de la gamme infrarouge et à diverses températures élevées, une étude devrait être menée par d'autres travaux, afin de décider si les échantillons contenant des quantités faibles et élevées de Fe_2O_3 possèdent également une émissivité élevée.

III.1.2.2.5.2 Émissivité à température moyenne

À des températures moyennes, l'émissivité relative normale de bande ϵ_{mb} a été évaluée à l'aide du dispositif expérimental monté au laboratoire schématisé sur la figure III.33. Il se compose d'un four électrique, avec parois en alumine. L'un des côtés du four possède une ouverture d'environ 2 cm de diamètre. L'échantillon à chauffer est placé juste derrière l'ouverture pour recueillir le flux d'émission radiante qui en provient uniquement. À l'extérieur du four, à environ 12 cm et dans la direction normale, un capteur photoconducteur infrarouge amplifié PbS (*THORLABS PDA30G-EC*, *Figure III.33*), avec une gamme de travail de longueur d'onde de 1 à 2,9 μm , est positionné. Cependant, toutes les longueurs d'onde ne contribuent pas de manière égale au signal mesuré par ce photodétecteur, qui atteint sa sensibilité maximale de 100 % à la longueur d'onde de pointe $\lambda_p = 2,2 \mu m$ et une sensibilité de 54 % à $\lambda = 1 \mu m$, pour une charge de 50 Ω .

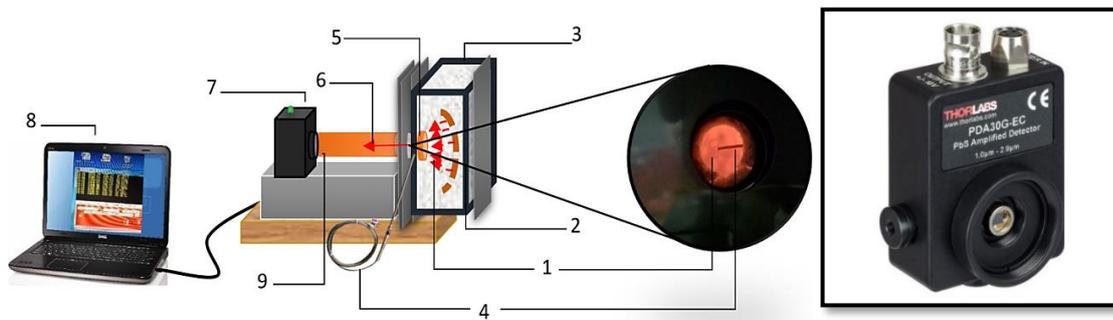


Figure III.33 — Dispositif expérimental pour la mesure du flux d'émission radiante à des températures moyennes : (1) échantillon chauffé (2) chauffage électrique (3) parois en alumine (4) thermocouple type-k (5) ouverture (6) flux d'émission radiante (7) capteur infrarouge (8) ordinateur, et (9) tube en cuivre, et le capteur IR PbS (*THORLABS PDA30G-EC*) utilisé.

Pour éviter ce problème de mesure, nous avons opté pour la mesure de l'émission radiante moyenne exprimée en V/W sur toute la bande de longueurs d'onde (1-2,9 μm) pour chaque température. Un tube en cuivre sans contact avec le four est placé entre l'ouverture et

le capteur pour éliminer les radiations parasites provenant de la pièce. La température de surface de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K dont le contact thermique avec la surface est garanti (un thermocouple de type K standard a une bande d'erreurs de $\pm 2,2$ °C pour les mesures inférieures à 293 °C, au-delà, elle est de $\pm 0,75$ % de la valeur lue). Un thermocouple d'assistance vérifie simultanément la température ambiante. Les thermocouples et le photodétecteur sont tous deux connectés à un ordinateur pour la collection et le traitement des données à l'aide d'un logiciel approprié (*Realterm 2.0.0.70*).

Pour l'évaluation de l'émissivité à des températures moyennes, l'émission radiante, E_s , de chaque échantillon est liée à celle d'un corps noir, E_b , dans les mêmes conditions de mesure. En l'absence d'un corps noir parfait, un échantillon de carbure de silicium (SiC) de haute pureté (99 %) remplace le corps noir. Ce choix est justifié par les travaux présentés par J.M. Jones *et al.* [16] où le SiC est classé comme un matériau qui a une valeur d'émissivité totale moyenne de 0,85 dans la gamme de température de 180 à 320 °C et possède une émissivité élevée d'environ 0,95 à haute température. L'utilisation du SiC permet alors d'obtenir l'émissivité normale de bande, ϵ_{mb} , relative au SiC de nos échantillons. L'échantillon de référence du SiC a été préparé en utilisant des poudres de SiC pressées, en forme de pastilles (6 mm d'épaisseur) et traitées thermiquement pendant 3 h à 1500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min (figure III.34).



Figure III.34 — À gauche, pastilles préparées des échantillons proposé comme référence du carbure de silicium (SiC), à droite, carbone pure (C).

Le choix du SiC comme référence pour ces mesures parmi d'autres matériaux est encore justifié par la mesure de réflectance à température ambiante du carbone pure et de poudre de SiC pressée et traitée thermiquement à des temps et sous des taux de chauffage différents, comme présenté sur la figure III.35. Celle-ci montre les spectres de réflectance à valeurs très faibles et l'aspect quasiment stable de la réflectance du SiC au long du spectre et particulièrement dans l'infrarouge proche d'une valeur moyenne de 6,4 %.

Les résultats de l'émissivité relative normale de bande ϵ_{rnb} des échantillons à températures moyennes mesurés par le dispositif sont présentés sur la figure III.36.

Pour les mesures d'émissivité à températures moyennes (Figure III.36), on observe une augmentation de l'émissivité relative normale de bande, ϵ_{rnb} , avec à la fois la température et la concentration de Fe_2O_3 dans le revêtement de verre jusqu'à atteindre une concentration de Fe_2O_3 de 35 %. Un comportement similaire a été décrit par Jones et al. qui ont montré une augmentation de l'émissivité totale du Fe_2O_3 jusqu'à atteindre des températures proches de 825 °C [16].

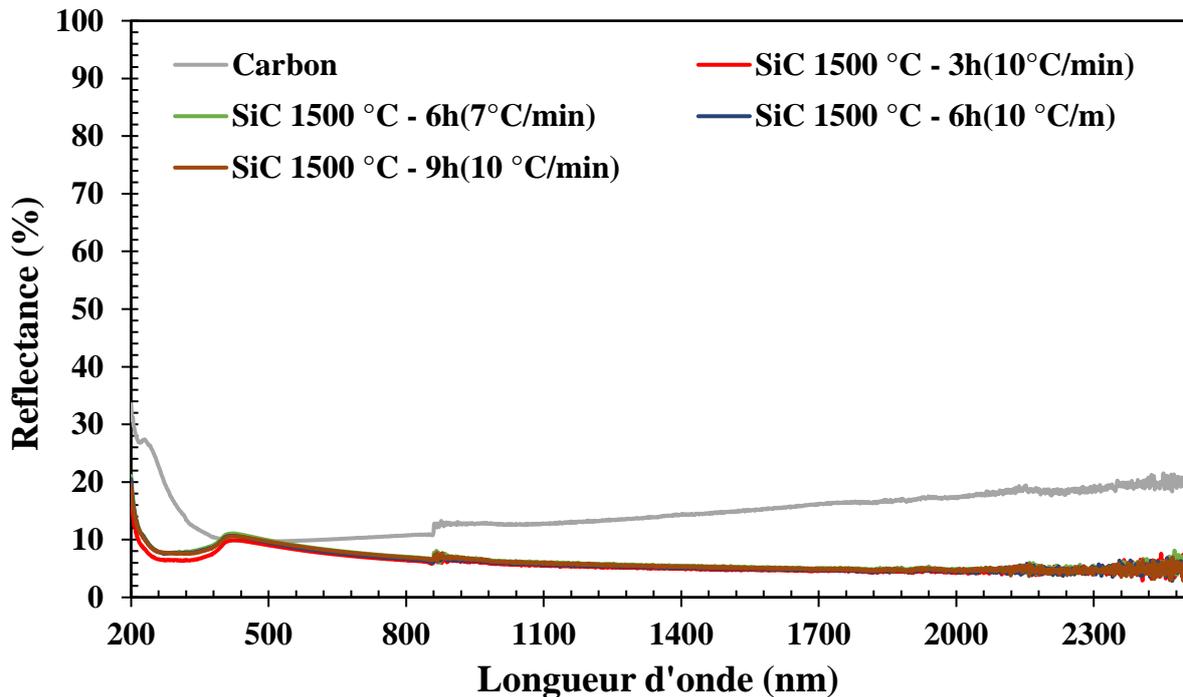


Figure III.35 — Réflectance à température ambiante du carbone (C) et des carbures de silicium (SiC) traités différemment.

Pour HLEG5, l' ϵ_{rnb} diminue par rapport à HELG35. Le revêtement de verre HLEG35 présente la valeur de rugosité la plus faible (Tableau III.5), faisant que la valeur élevée de ϵ_{rnb} n'est pas entièrement due à la rugosité, mais elle doit être principalement due à l'effet du pourcentage de Fe_2O_3 dans la composition du verre. Ainsi, pour le HLEG5 qui présente plusieurs types de cristaux de Fe (hématite, magnétite) et de néphéline dans la matrice de verre, la présence de ces phases cristallines affecterait l'émissivité relative normale de bande à des températures moyennes. Compte tenu du fait que l'émissivité dépend globalement de plusieurs facteurs et notamment de la microstructure [6, 15], on peut conclure que la présence de plusieurs phases cristallines dans une matrice de verre peut diminuer ϵ_{rnb} de ce type de revêtement de matériau.

Selon Jones et al. [16], l'émissivité totale normale du verre de silicate d'aluminium atteint son maximum à 226 °C et commence à diminuer progressivement après cette température, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons étudiés où l'émissivité relative normale de bande continue à augmenter progressivement avec la température après 226 °C, et cela doit être principalement dû à l'effet des ajouts de Fe₂O₃. En ce sens, nous supposons que l'étude de l'émissivité dans ce cas des revêtements de verre à faible et à forte teneur en Fe₂O₃ est affectée par divers paramètres dont le plus important est l'ajout de Fe₂O₃ qui a joué un rôle évident et clair dans la modification de la structure et de la microstructure du revêtement de verre [156].

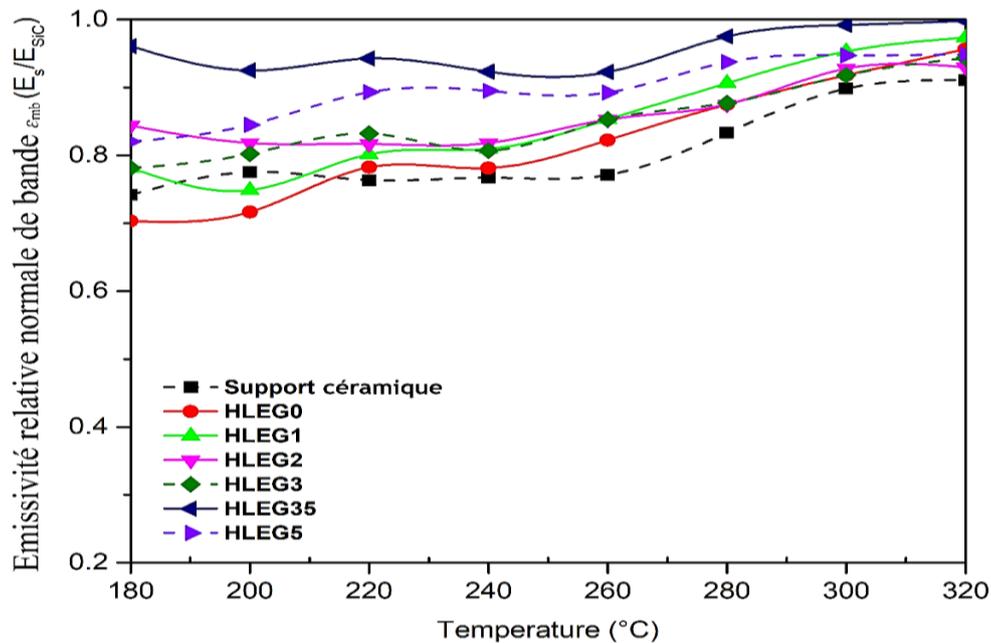


Figure III.36 — ϵ_{mb} à différentes températures pour une bande spectrale allant de 1 à 2,9 μm .

Ainsi, comme il a été observé par spectroscopie IRTF pour le HLEG5, la quasi-séparation de la structure du verre en deux phases, l'une de verre de fer et l'autre de cristaux de fer, est l'un des changements remarquables qui ont été trouvés.

Comme on s'y attendait, il existe un lien entre l'émissivité à température ambiante et à température moyenne, comme on l'observe sur les deux figures de l'émissivité à haute et ambiante températures, les échantillons à émissivité moyenne à température ambiante possèdent une émissivité moyenne à température moyenne et ceux qui ont une émissivité élevée à température ambiante présentent également une émissivité élevée à température moyenne [16], néanmoins comme He *et al.* l'ont établi, le lien entre émissivité et température n'est pas définitif [6].

Selon la loi de Planck sur le rayonnement électromagnétique, il existe un lien entre la variation de l'émissivité en fonction de la température et de la longueur d'onde, puisque l'augmentation de la température dans les échantillons s'accompagne d'une diminution de la longueur d'onde du rayonnement émis [14, 16]. La figure III.37 montre les radiances spectrales selon la loi de Planck théorique pour les échantillons HLEG0 et HLEG35 à 180 °C et 320 °C par rapport à celle du corps noir calculées en introduisant les valeurs de l'émissivité trouvées précédemment. De plus, l'énergie du rayonnement émis aux basses longueurs d'onde augmente plus rapidement avec la température qu'avec l'énergie du rayonnement aux hautes longueurs d'onde. Selon la loi de déplacement de Wien, la longueur d'onde du rayonnement maximal est de 6,40 μm et 4,89 μm à 180 °C et 320 °C, respectivement, pour un corps noir idéal comme pour tous les échantillons étudiés. Pour les mesures effectuées dans le cadre de notre travail à des températures comprises entre 180 °C et 320 °C, le détecteur utilisé a fonctionné dans la région de longueur d'onde de l'infrarouge proche entre 1 et 2,9 μm , par conséquent, il a détecté qu'un faible pourcentage de l'énergie totale émise par les échantillons, variant d'un échantillon à l'autre en fonction de leurs émissivités.

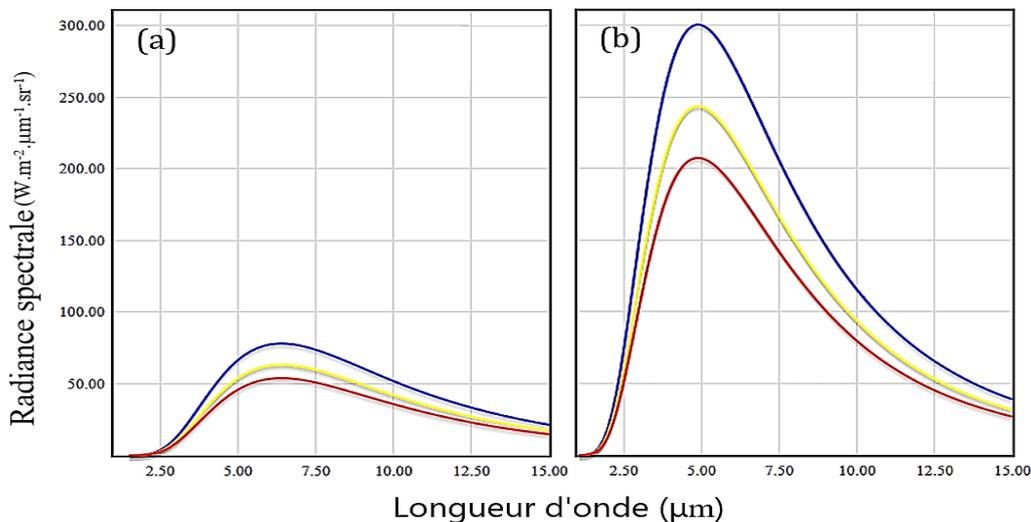


Figure III.37 — Radiances spectrales (RS) théoriquement calculées en fonction de la longueur d'onde à (a) 180 °C et (b) à 320 °C du corps noir (bleu), HLEG35 (jaune) et HLEG0 (rouge).

Pour un corps noir idéal avec une émissivité de 1, pour des températures de 180 °C et 320 °C, environ 50 % de l'énergie émise en équilibre thermique est inférieure à 6,4 et 4,89 μm , respectivement, c'est-à-dire en dessous des maxima des courbes de la figure III.37. En tenant compte de la région de longueur d'onde de travail du détecteur (1–2,9 μm), un calcul simple utilisant la loi de Planck (sur un site web connu *Wolfram Alpha*) révèle que cette plage

spectrale couvre au maximum, 3 % du rayonnement émis à ces températures. Ce pourcentage est très proche pour tous les échantillons étudiés et en particulier ceux contenant des quantités élevées de Fe_2O_3 comme le montre la figure III.34. Cependant, pour tout le reste du domaine infrarouge (*moyen et lointain*) et le reste de la plage de température (*élevé*), une extrapolation devrait être effectuée dans d'autres travaux afin de décider de la grandeur de l'émissivité des échantillons contenant des quantités faibles et élevées de Fe_2O_3 comme on l'a expérimenté pour la gamme spectrale 1-2,9 μm et pour la plage de température moyenne.

III.2. Seconde partie expérimentale : L'ajout des oxydes de cobalt (Co_3O_4) et de manganèse (MnO_2) aux revêtements vitreux

Dans la deuxième partie expérimentale de ce chapitre, on s'intéresse essentiellement aux effets de l'ajout de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et de manganèse MnO_2 avec différentes quantités sur l'émissivité spectrale des revêtements HLEG, en les mélangeant à la composition chimique des verres déjà élaborés dans la partie expérimentale précédente, dans un but de découvrir leurs effets (positif ou négatif) sur l'émissivité spectrale dans le domaine de l'infrarouge proche. Ainsi, nous allons rapporter ce que nous avons obtenu dans cette partie comme résultats de caractérisation des poudres et des revêtements vitreux avec différentes techniques de caractérisation, en déterminant les températures caractéristiques, la structure, la colorimétrie, la rugosité et les mesures radiatives (réflectance, émissivité estimée à température ambiante) dans le domaine de l'infrarouge proche.

III.2.1. Élaboration des verres et revêtements

Les mêmes étapes expérimentales déjà décrites, sont suivies pour la préparation des mélanges des poudres (*mixage et pressage*), la calcination, la fusion (*à deux fois*), le broyage des poudres, et enfin la déposition sur des tuiles en céramiques, pour l'élaboration de ces nouveaux verres contenant le tétr oxyde de cobalt (Co_3O_4) et l'oxyde de manganèse (MnO_2).

III.2.1.1 Oxyde de cobalt (Co_3O_4)

L'oxyde de cobalt se présente sous forme d'un solide noir, cristallisé du groupe de spinelle cubique inverse. C'est un matériau disponible dans le commerce et un composant principal de la peinture thermique Pyromark [181]. Cette peinture (*haute température*) à base de silicone, disponible en noir mat ou noir semi-brillant, a été utilisée sur les récepteurs centraux et résiste à des températures allant jusqu'à 1093 °C (d'après les fabricants). Elle peut être appliquée sur l'acier, l'aluminium, les alliages et la céramique. Elle est conçue pour fournir une protection durable contre l'oxydation et la corrosion, sans claquage ni écaillage ni fissuration ou décollement aux températures nominales [182]. Dans ce sens, le tétr oxyde de cobalt est idéal pour le secteur de l'énergie solaire ou toute autre application nécessitant un transfert de chaleur efficace et est utilisé sur des récepteurs centraux pour augmenter l'absorption solaire [182]. Il possède un taux d'absorption solaire de 0,95, faisant de la peinture un absorbeur presque parfait. Le point de fusion de Co_3O_4 est environ 895 °C.

III.2.1.2 Oxyde de manganèse (MnO_2)

Plus de 90 % de tous les minerais de manganèse produits sont utilisés dans la fabrication de l'acier, principalement sous forme de ferromanganèse [183]. Celui-ci contient environ 80 % de Mn et est obtenu en réduisant des quantités appropriées de MnO et de Fe_2O_3 avec du charbon dans un haut fourneau ou dans un four à arc électrique. Le point de fusion de MnO_2 est environ 535 °C.

III.2.1.3 Verre de cobalt (HECG)

Pour étudier l'effet de l'oxyde de cobalt sur l'émissivité spectrale des revêtements HLEG déjà conçus, nous avons élaboré 9 nouveaux échantillons (*revêtements sur céramique*) où les quantités d'oxyde de cobalt de 6 %, 12 % et 24 % (*en poids*), ont été ajoutées à la composition du verre HLEG3 (30 % de Fe_2O_3). Le traitement thermique appliqué après le dépôt des revêtements sur céramique est appliqué sous trois différentes températures (1150, 1250, et 1300 °C) pour chaque revêtement, ces échantillons sont nommés comme suit :

- **HECG36** = 64 % HLEG0 + 30% Fe_2O_3 + 6 % Co_3O_4 .
- **HECG312** = 58 % HLEG0 + 30% Fe_2O_3 + 12 % Co_3O_4 .
- **HECG324** = 46 % HLEG0 + 30% Fe_2O_3 + 24 % Co_3O_4 .

Et pour y indiquer la température on utilise par exemple : **HECG36** (1150), **HECG36** (1250), et **HECG36** (1300) pour les verres **HECG36** traités à 1150, 1250, et 1300 °C, respectivement. La même technique de dénomination est suivie pour **HECG312** et **HECG324**. Ces revêtements sont présentés sur la figure III.38.

III.2.1.4 Verre de manganèse (LEMG)

Similairement à ce qui a été fait pour l'oxyde de cobalt, nous avons suivi la même méthodologie pour connaître l'effet de l'oxyde de manganèse (MnO_2) sur l'émissivité spectrale des mêmes revêtements HLEG. Ainsi, 6 échantillons (*revêtements sur céramique*) avec différentes concentrations en manganèse ont été élaborés, traités à 1250 °C (Figure III.39) et nommés comme suit :

- **LEMG16** = 84 % HLEG0 + 10% Fe_2O_3 + 6 % MnO_2 . (% en poids)
- **LEMG112** = 78 % HLEG0 + 10% Fe_2O_3 + 12 % MnO_2 .
- **LEMG124** = 66 % HLEG0 + 10% Fe_2O_3 + 24 % MnO_2 .
- **LEMG36** = 64 % HLEG0 + 30% Fe_2O_3 + 6 % MnO_2 .
- **LEMG312** = 58 % HLEG0 + 30% Fe_2O_3 + 12 % MnO_2 .
- **LEMG324** = 46 % HLEG0 + 30% Fe_2O_3 + 24 % MnO_2 .

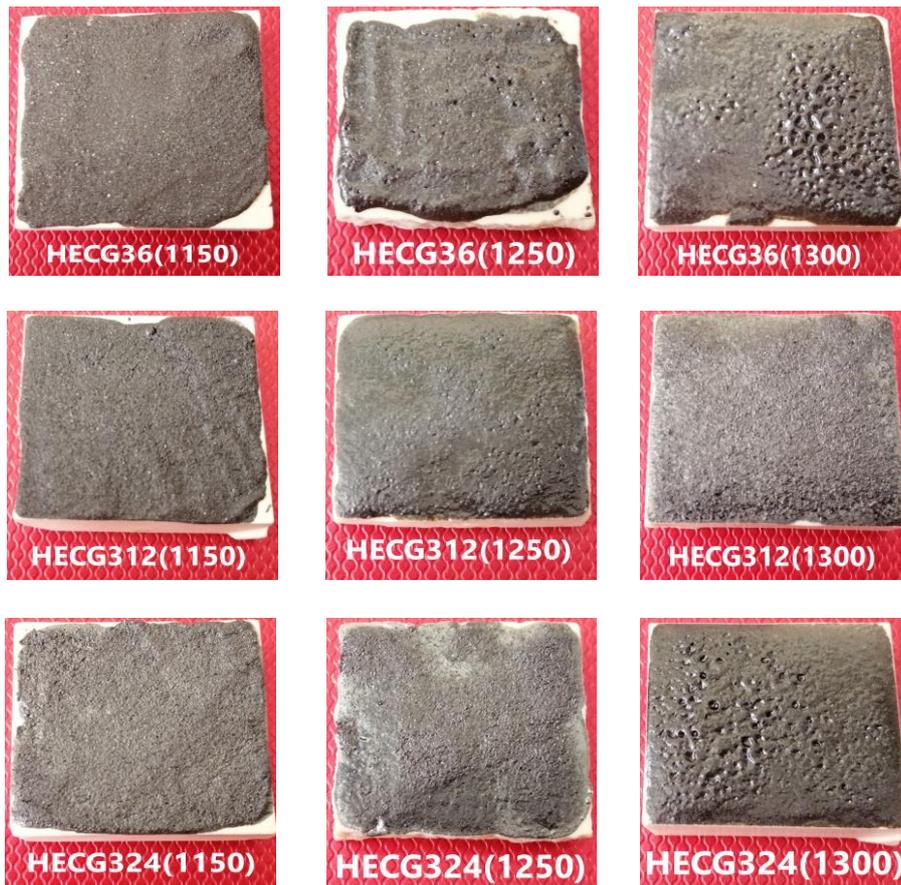


Figure III.38 — Revêtements contenant du fer-cobalt traités à différentes températures (1150 °C, 1250 °C et 1300 °C).



Figure III.39 — Revêtements (vitreux) contenant du fer traités à 1250 °C avec manganèse.

III.2.2. Résultats et commentaires

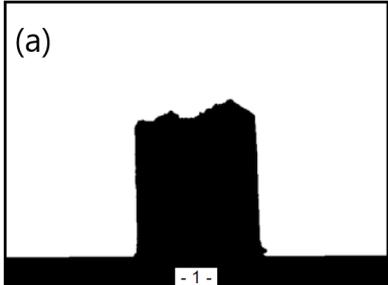
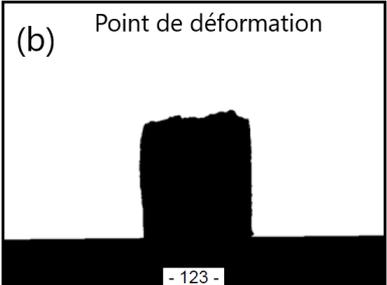
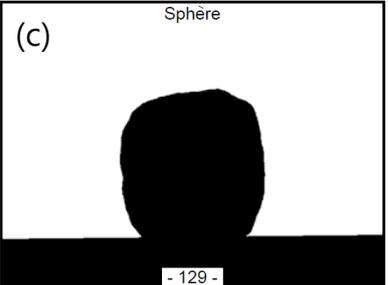
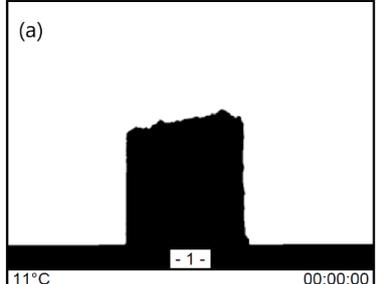
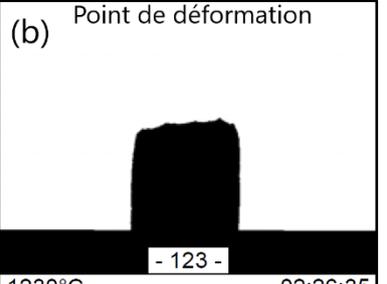
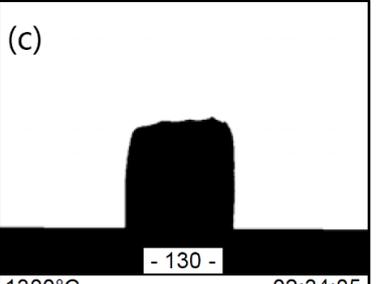
Tous les résultats des caractérisations de cette étude ont été obtenus avec les mêmes instruments déjà utilisés précédemment dans la première partie expérimentale de ce chapitre.

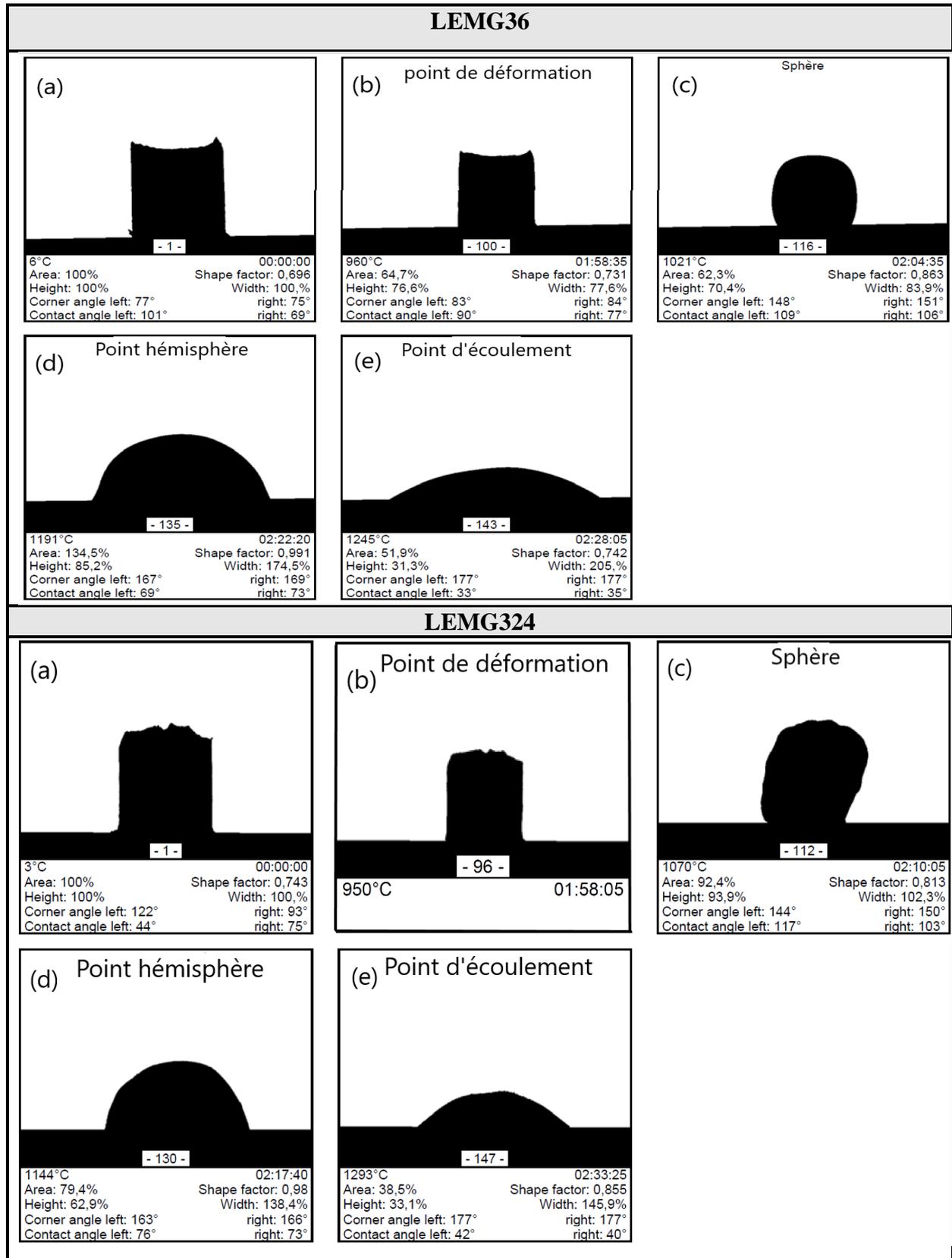
III.2.2.1 Caractérisation des poudres

III.2.2.1.1 Microscopie à phase chaude ou à chauffage (*Hot-Stage Microscopy*)

Le tableau III.7 illustre les images en noir et blanc capturées par le dilatomètre optique, des différents échantillons HECG36, HECG324, LEMG36, et LEMG324 (*basse et haute concentration de cobalt et manganèse*) en fonction de la température et du temps. Les échantillons analysés en poudre ont une taille de grains inférieure à 50 µm.

Tableau III.7 — Images du microscope à chauffage des différents échantillons.

HECG36		
<p>(a)</p>  <p>- 1 -</p> <p>7°C 00:00:00 Area: 100% Shape factor: 0,73 Height: 100% Width: 100, % Corner angle left: 107° right: 128° Contact angle left: 76° right: 76°</p>	<p>(b) Point de déformation</p>  <p>- 123 -</p> <p>1224°C 02:20:05 Area: 74,7% Shape factor: 0,754 Height: 81,4% Width: 85,6% Corner angle left: 118° right: 120° Contact angle left: 90° right: 90°</p>	<p>(c) Sphère</p>  <p>- 129 -</p> <p>1245°C 02:22:20 Area: 105% Shape factor: 0,812 Height: 94,3% Width: 108,2% Corner angle left: 152° right: 140° Contact angle left: 123° right: 120°</p>
HECG324		
<p>(a)</p>  <p>- 1 -</p> <p>11°C 00:00:00 Area: 100% Shape factor: 0,755 Height: 100% Width: 100, % Corner angle left: 115° right: 117° Contact angle left: 86° right: 73°</p>	<p>(b) Point de déformation</p>  <p>- 123 -</p> <p>1230°C 02:26:35</p>	<p>(c)</p>  <p>- 130 -</p> <p>1300°C 02:34:05</p>



À partir du tableau III.7 et la figure III.11 (de la première partie expérimentale), on peut constater l'effet de l'addition du Co_3O_4 et MnO_2 sur les températures caractéristiques du

verre HLEG3. L'augmentation de ces températures caractéristiques dans les cas de 6 % et 24 % du Co_3O_4 est notable. La température de la déformation (b) augmente de 964 °C (*pour HLEG3*) à 1224 °C et 1230 °C, pour 6 % et 24 % du Co_3O_4 , respectivement. Ainsi, la température du point sphère (c) s'accroît de 1089 °C (*pour HLEG3*) à 1245 °C et à 1300 °C pour 6 % et 24 % du Co_3O_4 , respectivement. On doit relever que la température 1300 °C est la température limite de l'instrument utilisé et elle n'est pas obligatoirement la température du point sphère ; en conséquence, on peut supposer en général que sa température du point sphère dépasse les 1300 °C. En pratique, ce dispositif de mesure utilisé nécessite une plus grande plage de températures de fonctionnement pour atteindre les points hémisphère et d'écoulement (>1300 °C) des verres contenant du fer et du cobalt. La température du début de frittage augmente jusqu'à 700 °C pour les verres de cobalt, celle-ci est alors supérieure à celle de HLEG3 d'une centaine de degrés. De ce fait, l'ajout de faible et moyenne quantité de Co_3O_4 au verre HLEG3 affecte positivement les températures caractéristiques. Il en résulte que ce verre contenant du fer et du cobalt a acquis une plage fonctionnelle de température plus large et résiste mieux à haute température.

En comparant également les résultats des verres contenant du fer et du MnO_2 à 6 % et 24 %, avec ceux du HLEG3, une légère diminution est remarquable dans les températures caractéristiques, dont le point de déformation (b) pour les deux concentrations, et le point sphère (c) concernant 6 % de manganèse. L'augmentation d'environ 80 °C dans la température des points hémisphère (d) et d'écoulement (e) seulement pour les deux concentrations de manganèse est appréciable. Dans ce cas, l'augmentation du pourcentage de l'oxyde de manganèse dans la composition du HLEG3 a une influence inférieure sur les températures caractéristiques comparées aux verres avec ajout du Co_3O_4 .

III.2.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été exécutées sur les poudres des différents échantillons avec une taille des grains < 50 μm , utilisant le même équipement à rayons X (*Bruker D8 Advance*) pour 2θ variant de 10 à 80° pour les échantillons de cobalt et de 10 à 70° pour ceux au manganèse. Les diffractogrammes des différents échantillons contenant le cobalt et le manganèse sont présentés sur les figures III.40 et III.41, respectivement.

Sur la figure III.40 illustrant les diffractogrammes de rayons X des poudres vitreuses contenant du Fe_2O_3 et du Co_3O_4 , on note que les pics de diffraction très nets indiquent que les

échantillons possèdent une bonne cristallinité ; les intensités élevées des pics, suggèrent aussi un ordre élevé de cristallinité des échantillons.

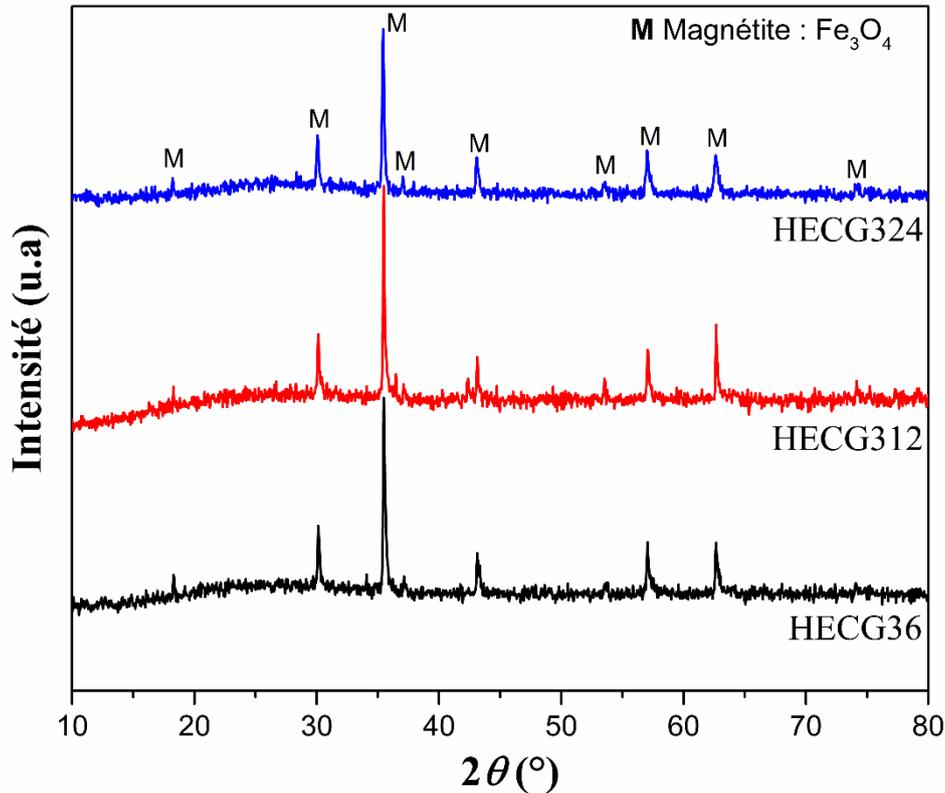


Figure III.40 — Diffractogrammes des échantillons contenant du fer et du cobalt pour différentes concentrations.

En outre, tous les pics de diffraction de HECG36, HECG312, et HECG324 sont indexables comme des phases cubiques à faces centrées des magnétites Fe_3O_4 telles que (*JCP2 N° 00-001-1111*), (*JCP2 N° 00-003-0862*), et (*JCP2 N° 00-002-1035*), respectivement. Les diffractogrammes DRX permettent de montrer les plans 111 à $\sim 18,3^\circ$, 220 à $\sim 30,1^\circ$, 311 à $\sim 35,5^\circ$, 222 à $\sim 37,12^\circ$, 400 à $\sim 43,1^\circ$, 422 à $\sim 53,4^\circ$, 511 à $\sim 57^\circ$, 440 à $\sim 62,6^\circ$ et 533 à $\sim 74,1^\circ$. Ces pics sont similaires à ceux trouvés pour l'échantillon HLEG3 à 30 % de Fe_2O_3 (première partie expérimentale). Dantas *et al.* [156] ont montré qu'au-dessus de 29 % en moles de Fe_2O_3 , les pics de cristallisation sont observés et correspondent à la phase cristalline du spinelle Fe_3O_4 dans la matrice de verre, ce qui indique que les ions de fer ont été bien incorporés dans cette matrice.

La figure III.41, présente les diffractogrammes de rayons X des poudres vitreuses contenant du Fe_2O_3 et MnO_2 . Les échantillons étudiés sont séparés en deux groupes. Le premier groupe est celui des échantillons à 10 % de Fe_2O_3 : LEMG16, LEMG112, et LEMG124 contenant 6 %, 12 %, et 24 % de manganèse, respectivement. On rappelle que

HLEG1 qui ne contient pas de manganèse et est de nature amorphe. Les pics de diffraction présentés par ces trois échantillons correspondent à l'oxyde de manganèse (MnO_2) orthorhombique (JCP2 N° 00-050-0866) 110 à $\sim 28,9^\circ$, au silicate de fer-manganèse ($Fe_2Mn_3Si_3O_{12}$) cubique centré (JCP2 N° 00-031-0632) 420 à $\sim 33,8^\circ$, à l'oxyde de fer (Fe_3O_4) cubique à face centrée (JCP2 N° 00-026-1136) 311 à $\sim 36,8^\circ$, et oxyde de manganèse gamma ($\gamma-MnO_2$) orthorhombique (JCP2 N° 00-014-0644) 300 à $\sim 42,61^\circ$ avec un large pic du plan 160 (entre 55° et 58°).

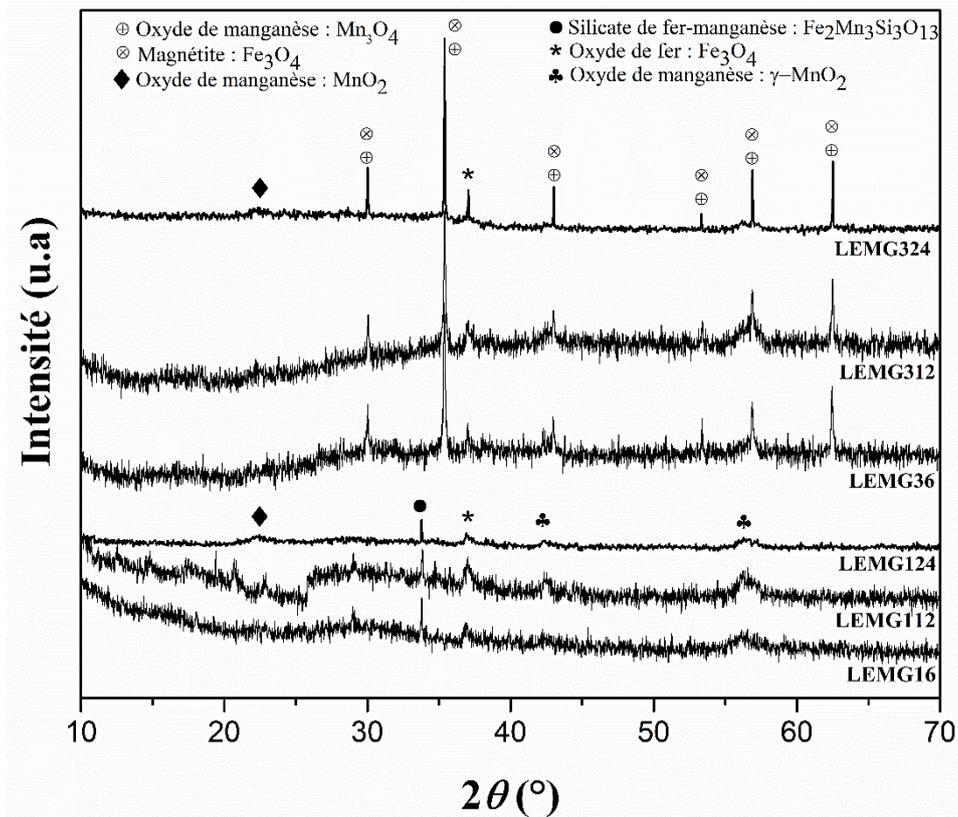


Figure III.41 — Diffractogrammes des échantillons contenant du fer et du manganèse pour différentes concentrations.

Le second groupe est celui des échantillons à 30 % de Fe_2O_3 : LEMG36, LEMG312, et LEMG324 contenant 6 %, 12 %, et 24 % de manganèse, respectivement. Les trois échantillons présentent des pics similaires, le pic à forte intensité du plan 311 à $\sim 35,45^\circ$ correspond aux cristaux de magnétite (Fe_3O_4) et de l'oxyde de manganèse (Mn_3O_4) cubique à faces centrées (JCP2 N° 00-011-0614) et (JCP2 N° 00-013-0162), respectivement. Les diffractogrammes ont montré également les plans 220 à $\sim 30,1^\circ$, 222 à $\sim 37,1^\circ$, 400 à $\sim 43,1^\circ$, 422 à $\sim 53,4^\circ$, 511 à $\sim 57^\circ$, et 440 à $\sim 62,6^\circ$, correspondant aussi à la magnétite (Fe_3O_4) et à l'oxyde de manganèse (Mn_3O_4). Il en résulte que, tous les échantillons étudiés contenant du cobalt ou du manganèse présentent une cristallinité.

III.2.2.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*IRTF*) est connue pour sa grande sensibilité, en particulier pour détecter les espèces inorganiques et organiques à faible teneur. Avant d'entamer les mesures, la préparation des échantillons a été faite en suivant la même procédure de KBr détaillée dans la première partie de ce chapitre III (*III.1.2.1.3.2.1*). Les spectres d'absorbance « IRTF » des échantillons contenant du cobalt et du manganèse présentés sur les figures III.42 et III.43, respectivement, calculés par la relation : $-\text{Log} [\text{transmittance}/100]$, pour chaque valeur de τ en fonction du nombre d'onde, ont été collectés avec le même spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*Perkin-Elmer Spectrum BX*). La gamme spectrale IRTF a été mesurée de $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; dix balayages ont été exécutés pour chaque échantillon en éliminant le signal instrumental de fond dans tous les cas.

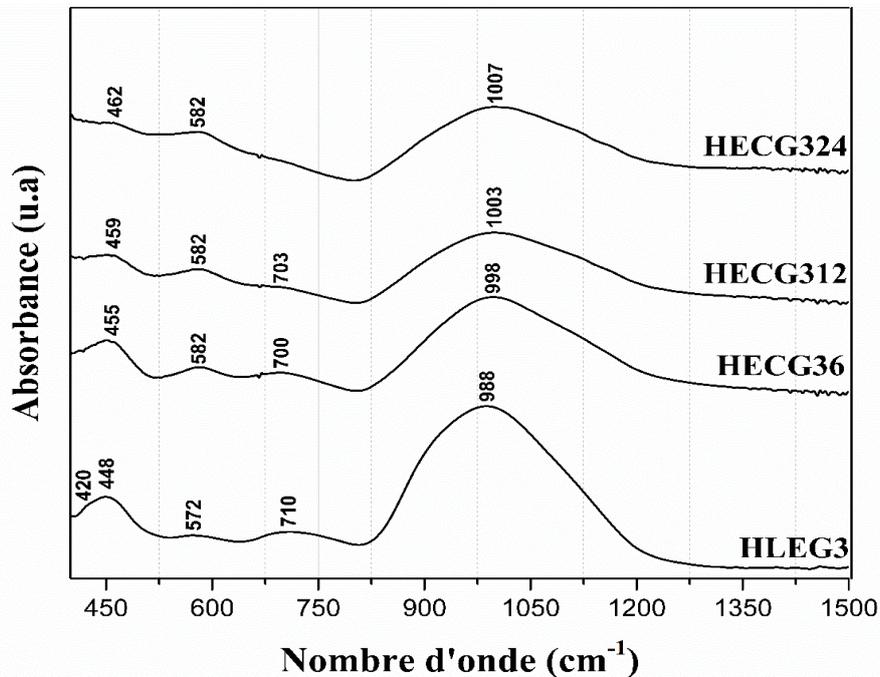


Figure III.42 — Spectres d'absorbance IRTF pour les échantillons de fer et cobalt avec différents teneurs.

La figure III.42 présente les spectres d'absorbance IR des échantillons vitreux contenant du fer et du cobalt. Sur la base de cette figure et pour tous les échantillons, les remarques suivantes peuvent être relevées :

- En raison de l'augmentation de la concentration de Fe_2O_3 dans la structure du verre et de la formation d'un plus grand nombre de liaisons $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{--O}$, le petit épaulement apparaissant autour de 420 cm^{-1} et qui a également été observé pour les plus faibles

concentrations de Fe_2O_3 peut être lié aux liaisons Fe–O dans les groupes FeO^{VI} [167], à cause d'une formation de magnétite comme observée par DRX (Figure III.40).

– La bande centrée à $\sim 448 \text{ cm}^{-1}$ de HLEG3 est généralement imputée aux cations métalliques Na^+ [184], et aussi aux unités octaédriques Al–O [AlO_6] [184]. Elle correspond aussi au tétraèdre de SiO_4 où au moins un atome de Si a été substitué par Al. Cette bande diminue d'intensité et se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés en augmentant la teneur en cobalt, jusqu'à 462 cm^{-1} pour HECG324.

– La bande large centrée à $\sim 572 \text{ cm}^{-1}$ est imputée à des vibrations spécifiques des liaisons $\text{Co}^{\text{III}}\text{--O}$ [184, 185]. Elle se déplace aussi vers des nombres d'ondes plus élevés, jusqu'à 582 cm^{-1} pour HECG324, devient plus pointue, et elle s'accroît en intensité avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de cobalt dans la matrice vitreuse. Cette bande vibratoire soutient la prédiction selon laquelle une petite fraction des ions cobalt existe bel et bien à l'état de Co^{3+} [185]. Cette bande est plus visible en premier lieu, en raison de l'augmentation de la concentration de Fe_2O_3 (HLEG3 à 30 %) dans la structure du verre et de la formation d'un plus grand nombre de liaisons $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{--O}$.

– La bande large à $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ de HLEG3 liées aux vibrations symétriques des unités de Si–O–Si et aux vibrations d'étirement des liaisons AlO avec les ions aluminium en quadruple coordination (AlO_4) [186, 187], se déplace vers des nombres d'onde faibles (703 cm^{-1} pour HECG312) et diminue d'intensité pour HECG36 et HECG312 en augmentant le pourcentage de cobalt (*il en résulte une diminution de la proportion d' Al_2O_3 dans la structure*) jusqu'à sa disparition pour le verre HECG24.

– Les larges bandes dans la région de 800 à 1200 cm^{-1} sont principalement attribuées aux vibrations de flexion et d'étirement des liaisons Si–O et O–Si–O de la tétraédrale de SiO_4 avec un nombre différent d'atomes d'oxygène pontant [156, 161, 162, 186]. L'intensité de cette bande se réduit et se déplace vers des nombres d'onde plus élevés (1007 cm^{-1} pour HECG324) au fur et à mesure que l'on ajoute du cobalt à la structure (*il en résulte une diminution de la proportion de SiO_2 dans la structure*).

À partir de la figure III.43 montrant les spectres d'absorbance IR des échantillons vitreux contenant du fer et du manganèse, les points suivants peuvent être observés pour tous les échantillons :

– En augmentant le taux de MnO_2 , l'intensité des bandes est réduite, alors que leur étendue augmente. Cela peut être associé à la présence d'un nombre plus élevé d'oxygènes

non pontant (ONP) à plus forte teneur en MnO₂. Ainsi, un plus grand nombre ONP entraîne une diminution de la force d'adhérence des unités structurales [188].

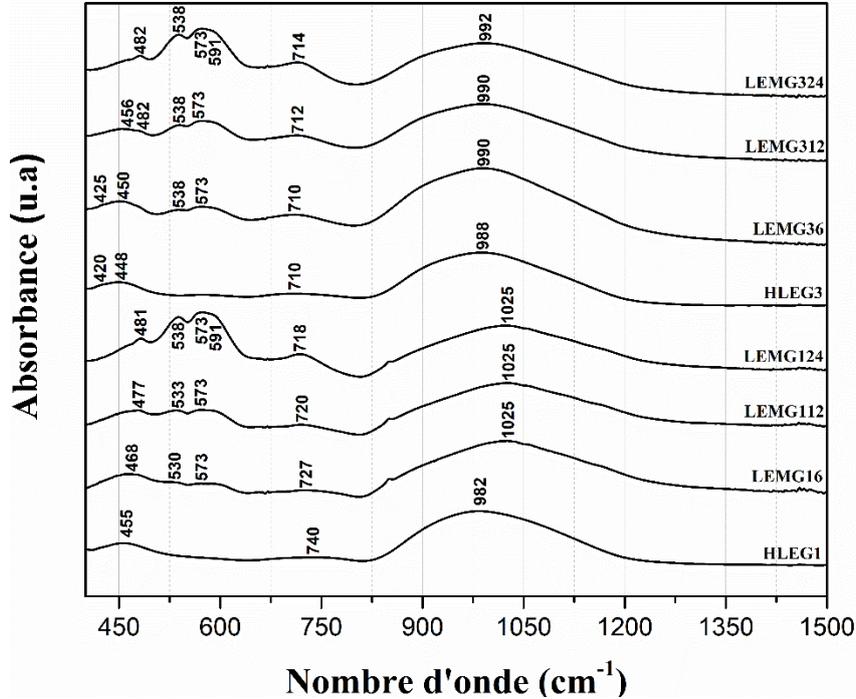


Figure III.43 — Spectres d'absorbance IRTF pour les échantillons de fer et du manganèse avec différentes teneurs.

– La bande d'absorption dans la région 400-500 cm⁻¹ est généralement attribuée aux vibrations de flexion et de balancement des liaisons Si-O-Si [187], aux cations métalliques Na⁺, et aussi aux unités structurales octaédriques Al-O [AlO₆] [184]. Ceci correspond aussi au tétraèdre de SiO₄ où au moins un atome de silicium (Si) a été substitué par celui d'aluminium (Al). Cette bande diminue d'intensité et se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés en augmentant le taux de manganèse (*qui résulte de la diminution de Na₂O et d'Al₂O₃ dans la composition*).

– De petits épaulements autour de 477 et 591 cm⁻¹ pour LEMG112 et LEMG312 apparaissant mieux pour LEMG124 et LEMG324 (présentent des *concentrations plus élevées de manganèse*). Ces épaulements sont imputés à la collision d'étirement caractéristique de O-Mn-O, ceci démontre la présence croissante du MnO₂ dans les échantillons [189].

– Les pics centrés à 530 cm⁻¹, 573 cm⁻¹ et à 727 cm⁻¹ deviennent de plus en plus pointus et apparents en augmentant la teneur en MnO₂.

– Les bandes les plus intenses, correspondant à la région 800-1200 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations d'étirement provoquées dans différentes unités structurales de silicate [188]. Ces larges bandes des échantillons LEMG16, LEMG112, et LEMG124 se déplacent vers des nombres d'onde plus élevées, lorsqu'on augmente la concentration de MnO_2 de 6 % à 24 %. Et elles se déplacent vers des nombres d'onde plus bas, lorsqu'on augmente la concentration de Fe_2O_3 de 10 % à 30 %.

III.2.2.2 Caractérisation des revêtements

III.2.2.2.1 Colorimétrie (CIELAB)

Le tableau III.8 présente les facteurs chromatiques L^* , a^* et b^* pour les différents revêtements (figure III.38 et III.39) de cobalt et de manganèse, mesurés dans le domaine du visible (*entre 360 – 740 nm*), dans un but de définir la couleur des échantillons dans l'espace chromatique CIELAB ; cinq mesures ont été faites sur différents points de la surface pour chaque échantillon avec un angle de mesure normal à la surface (90°). L'étalonnage avec deux surfaces de références (*blanc, $L=100$ et noir, $L = 0$*) a été fait avant l'exécution des mesures, les résultats présentés ont été obtenus par la moyenne des cinq mesures.

Le tableau III.8 rassemble tous les résultats de la colorimétrie CIELAB pour tous les échantillons vitreux de fer-cobalt et de fer-manganèse pour différentes concentrations.

Les échantillons vitreux de fer à différentes teneurs en cobalt et sous différents traitement thermique comme HECG36(1150)–HECG324(1300), possèdent des indices de couleur très proches à ceux de HLEG3 et sont presque tous identiques, où : $30,74 < L^* < 38,02$, $-0,92 < a^* < 2,25$, et $-0,64 < b^* < 1,63$. En augmentant le pourcentage de cobalt dans ces verres, a^* et b^* passent des valeurs positives aux valeurs négatives qui leur donnent une couleur « gris brunâtre foncé » ; la figure III.38 confirme clairement ces résultats.

Tableau III.8 — Facteurs chromatiques (L^* , a^* et b^*) des échantillons étudiés.

Échantillons	L^*	a^*	b^*	Couleur
HLEG3	27,96	3,15	3,15	Brun (rouge) foncé
HECG36(1150)	35,10	2,25	1,63	Gris brunâtre foncé
HECG36(1250)	33,83	2,15	1,06	
HECG36(1300)	33,48	0,83	0,25	

HECG312(1150)	31,77	0,47	- 0,33	Gris brunâtre foncé
HECG312(1250)	31,77	0,50	0,45	
HECG312(1300)	30,47	0,40	0,30	
HECG324(1150)	37,76	- 0,67	- 0,40	
HECG324(1250)	34,62	- 0,57	- 0,64	
HECG324(1300)	38,02	- 0,92	- 0,28	
LEMG36	41,87	2,77	0,96	
LEMG312	35,84	- 0,04	- 1,46	
LEMG324	42,25	1,06	- 0,72	
HLEG1	46,24	3,24	37,38	
LEMG16	16,92	7,83	8,39	Marron foncé
LEMG112	23,67	2,01	2,41	Gris foncé
LEMG124	21,85	6,50	27,50	

En examinant également les échantillons vitreux de fer à différentes quantités de manganèse, on relève que les échantillons LEMG36, LEMG312, et LEMG324 disposent des mêmes nuances de couleur, où $35,84 < L^* < 45,25$, $-0,04 < a^* < 2,77$, et $-1,46 < b^* < 0,96$; leurs couleurs sont presque similaires aux échantillons de fer-cobalt, à cause de la forte teneur (30 %) en Fe_2O_3 , qui leur offre une couleur « gris brunâtre foncé ».

Les échantillons à 10 % de Fe_2O_3 (HLEG1) avec ajout de divers pourcentages d'oxyde de manganèse (MnO_2) donnent les produits nommés LEMG16, LEMG112, et LEMG124. Leur analyse suivant les protocoles précédents permet d'observer :

– La clarté (L^*) diminue de 46,24 pour HLEG1 à environ 16,92, 23,67, et 21,85 pour LEMG16, LEMG112, et LEMG124, respectivement ; ceci rend la couleur de ces échantillons très foncée.

– Le paramètre b^* décroît de 37,38 pour HLEG1 à environ 8,39 et 2,41 pour LEMG16 et LEMG112, respectivement, mais augmente à 27,50 pour LEMG124.

– Le coefficient a^* accroît un peu de 3,24 pour HLEG1 à 7,83 pour LEMG16, décroît jusqu'à 2,01 pour et LEMG112, et s'élève à 6,50 pour LEMG124.

Comme l'on peut voir sur la figure III.39, LEMG16 possède une couleur « marron foncé », alors que LEMG112 et LEMG124 ont pris couleur « gris foncé », confirmant les résultats trouvés par la colorimétrie.

III.2.2.2 Rugosité de surface

La métrologie sur la rugosité a été faite cette fois en utilisant un profilomètre optique (*Zeta-20*), qui est un système de mesure de la topographie et la texture de surface 3D sans contact, quantifiant la rugosité et l'ondulation de l'échantillon (Figure III.44). Il permet de mesurer des rugosités allant de quelques dizaines de nanomètres à des surfaces très rugueuses. Aussi, son interférométrie permet de mesurer des surfaces lisses, du micron à l'angström. Des filtres logiciels séparent les mesures en composantes de rugosité et d'ondulation et calculent des paramètres, tels que la rugosité moyenne quadratique (R_q ou *RMS*). La microscopie à contraste d'interférence de Nomarski permet de visualiser les détails très fins de la surface en révélant les petites variations de la pente. Une large gamme d'objectifs est disponible, notamment des objectifs normaux 1,25x – 150x, des objectifs à longue distance de travail, des objectifs à ultra longue distance de travail, des objectifs à indice de réfraction corrigé, des objectifs à transmission, des objectifs à immersion liquide et des objectifs d'interférométrie à balayage vertical [190].

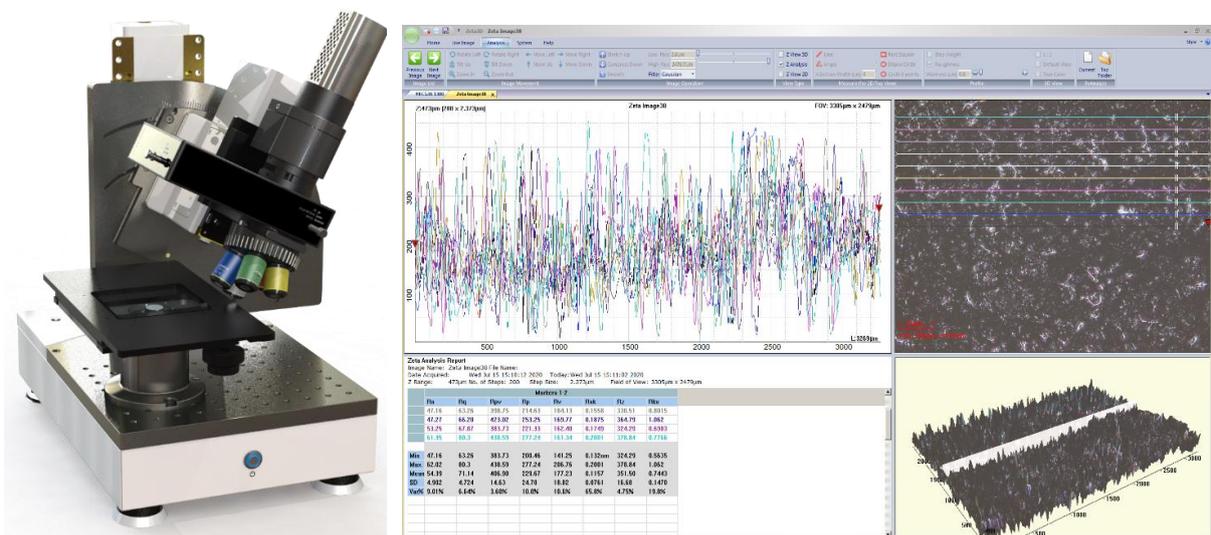
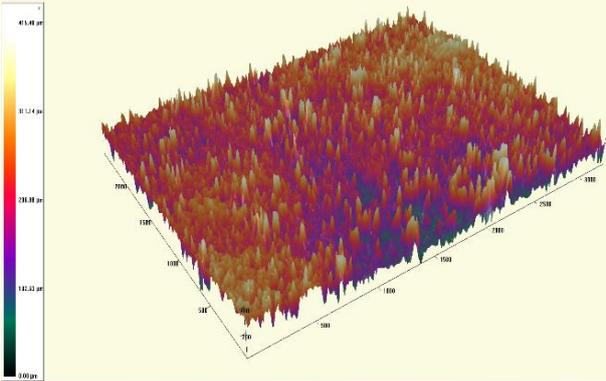
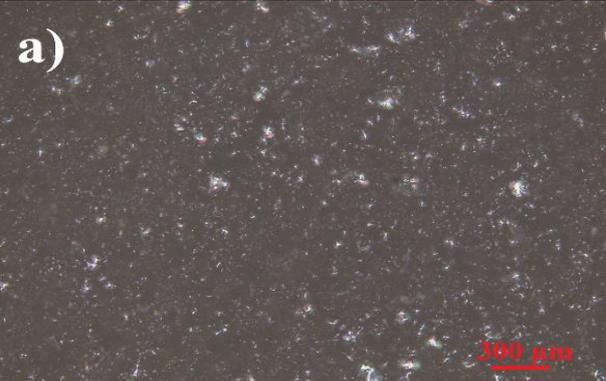
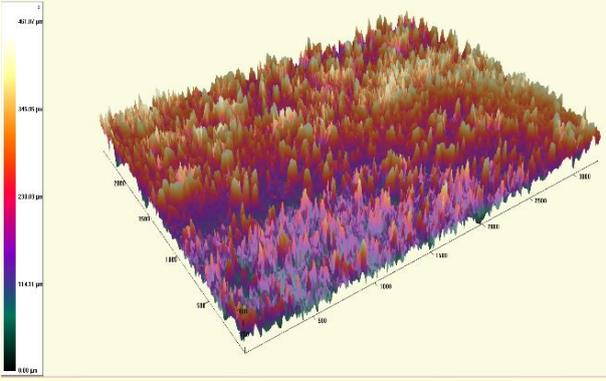
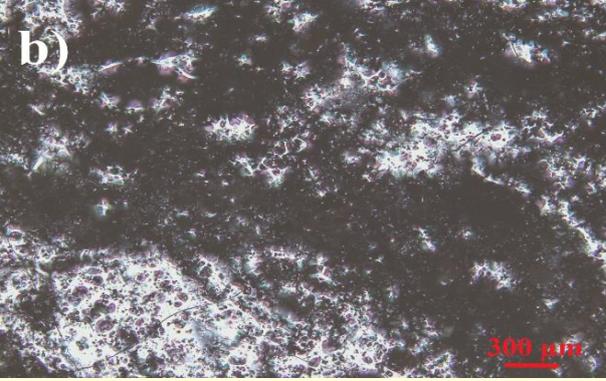
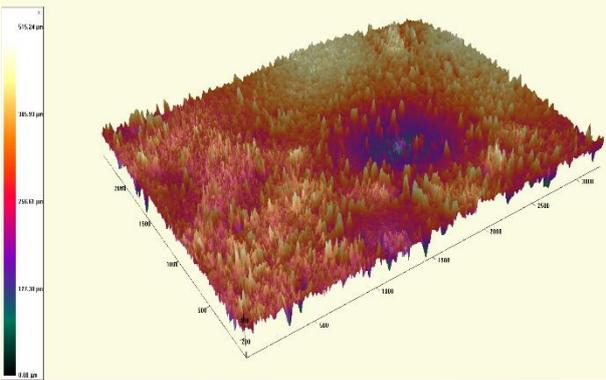
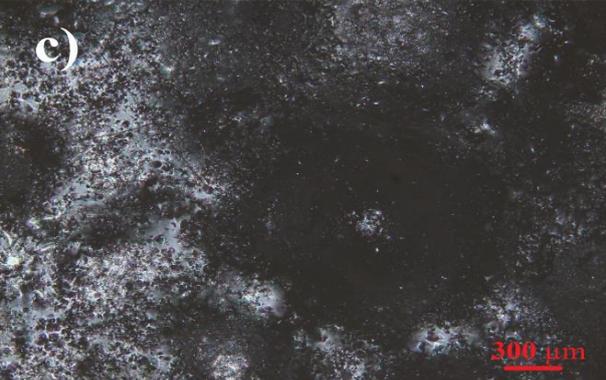


Figure III.44 — À gauche, profilomètre optique *Zeta-20* et à droite, logiciel *Zeta3D* utilisés.

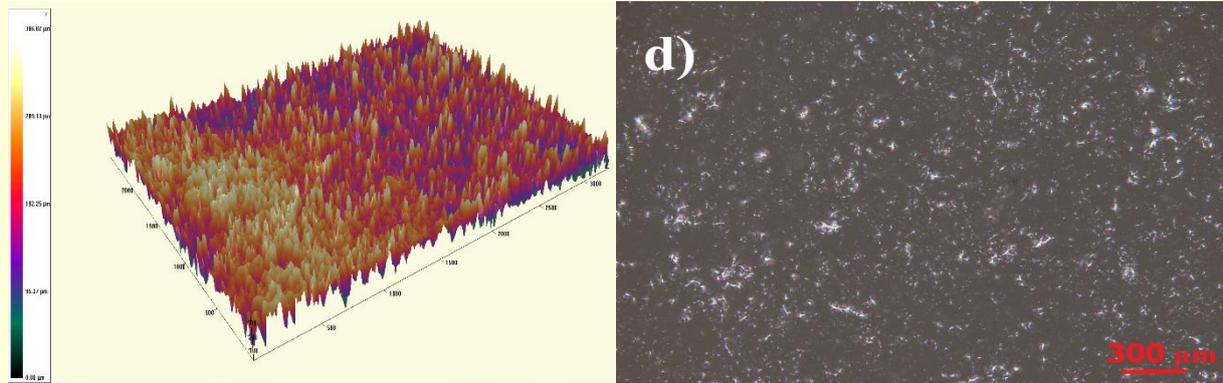
Les résultats obtenus des images superficielles 2D, 3D, et des paramètres de rugosité moyenne (R_a , R_z et R_q) en microns, avec un objectif 5x, ont été obtenus en utilisant un logiciel approprié (*Zeta3D*). Chaque revêtement a été scanné 20 fois sur 5 différentes zones

(3305 μm x 2479 μm), comme illustrés sur le tableau III.9, faisant que 100 scannes (*lignes*) ont été exécutés sur chaque revêtement.

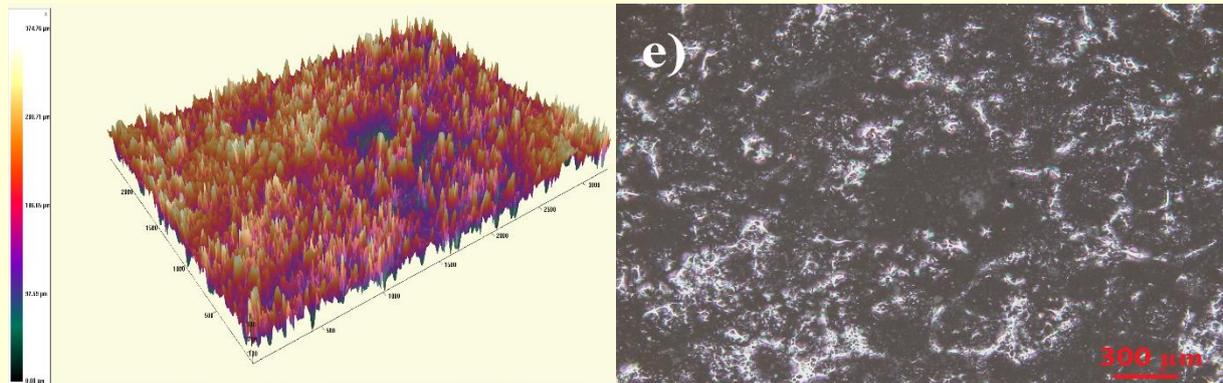
Tableau III.9 — Moyenne des paramètres de la rugosité (R_a , R_q et R_z) et images du profilomètre optique 2D et 3D des revêtements vitreux étudiés.

HECG36(1150) $R_a = 42,83 \mu\text{m}$, $R_q = 56,84 \mu\text{m}$, $R_z = 292,18 \mu\text{m}$.	
	
HECG36(1250) $R_a = 56,23 \mu\text{m}$, $R_q = 71,25 \mu\text{m}$, $R_z = 329,11 \mu\text{m}$.	
	
HECG36(1300) $R_a = 47,20 \mu\text{m}$, $R_q = 61,82 \mu\text{m}$, $R_z = 292,10 \mu\text{m}$.	
	

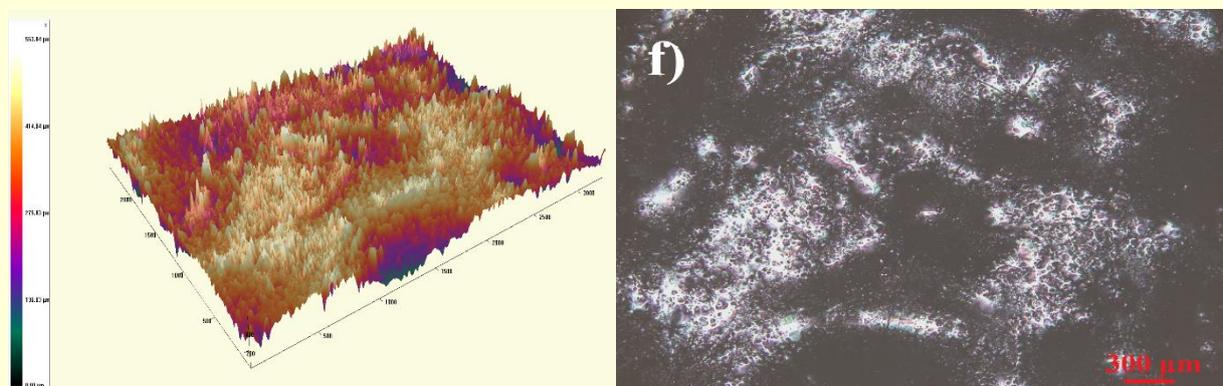
HECG312(1150) $R_a = 50,48 \mu\text{m}$, $R_q = 64,2 \mu\text{m}$, $R_z = 309,41 \mu\text{m}$.



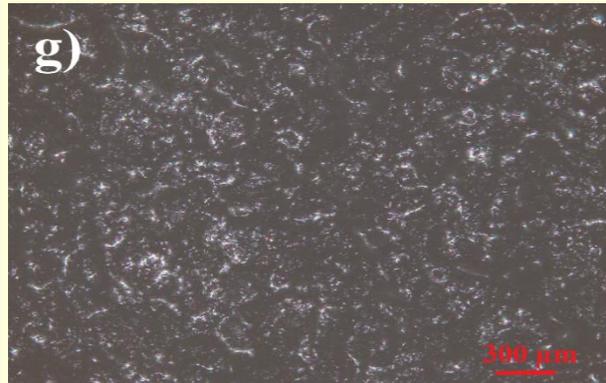
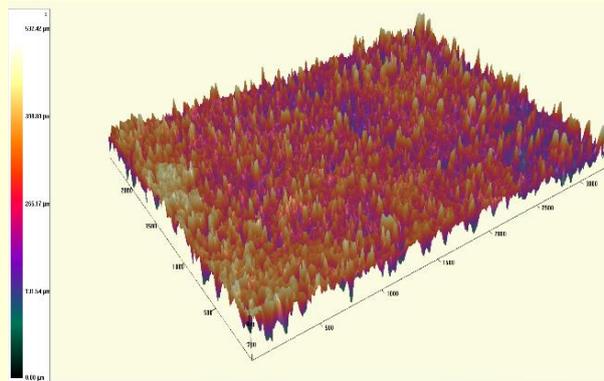
HECG312(1250) $R_a = 45,08 \mu\text{m}$, $R_q = 58,24 \mu\text{m}$, $R_z = 282,73 \mu\text{m}$.



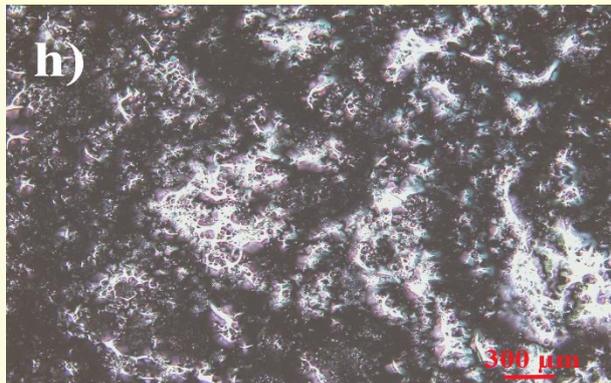
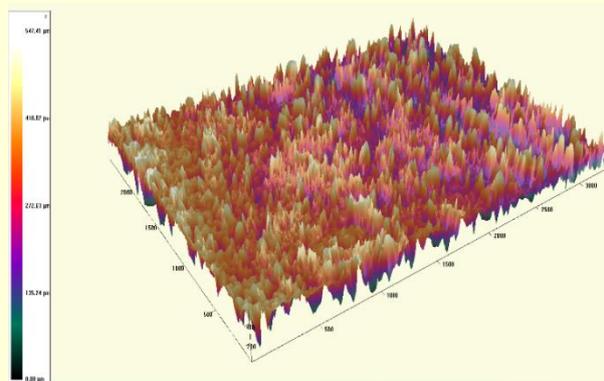
HECG312(1300) $R_a = 61,73 \mu\text{m}$, $R_q = 78,65 \mu\text{m}$, $R_z = 354,25 \mu\text{m}$.



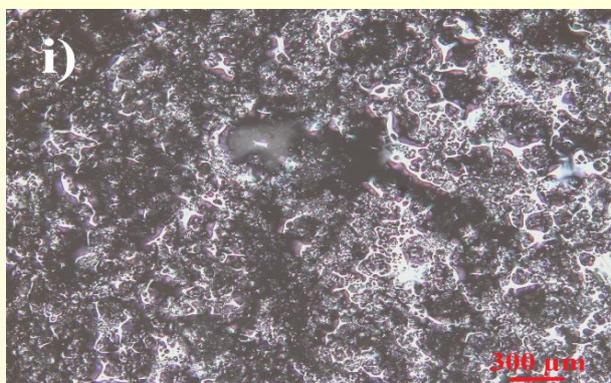
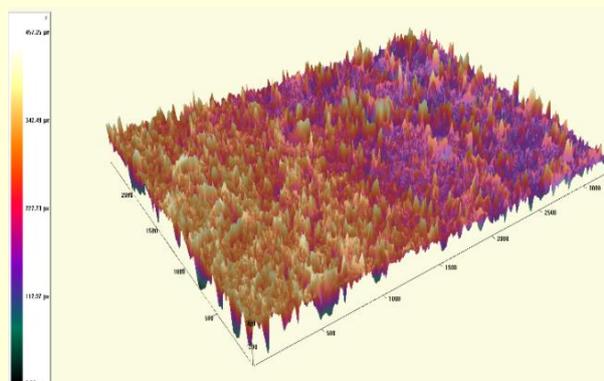
HECG324(1150) $R_a = 54,24 \mu\text{m}$, $R_q = 69,52 \mu\text{m}$, $R_z = 335,93 \mu\text{m}$.



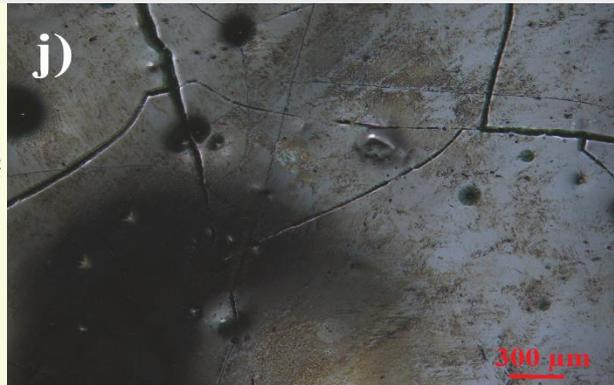
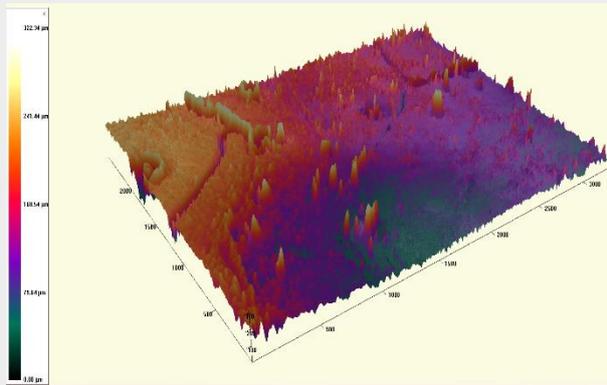
HECG324(1250) $R_a = 57,45 \mu\text{m}$, $R_q = 74,86 \mu\text{m}$, $R_z = 380,06 \mu\text{m}$.



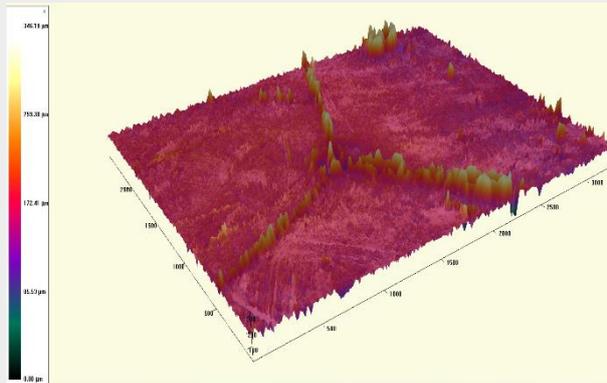
HECG324(1300) $R_a = 42,89 \mu\text{m}$, $R_q = 57,11 \mu\text{m}$, $R_z = 295,52 \mu\text{m}$.



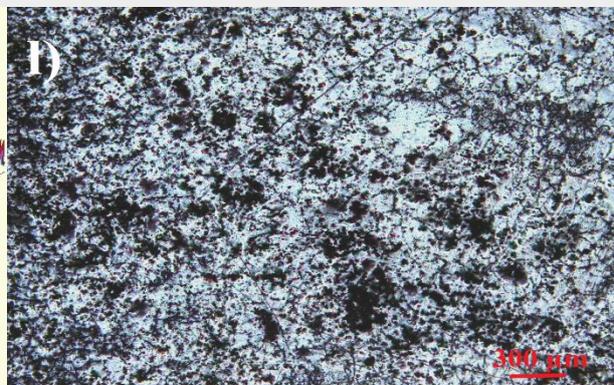
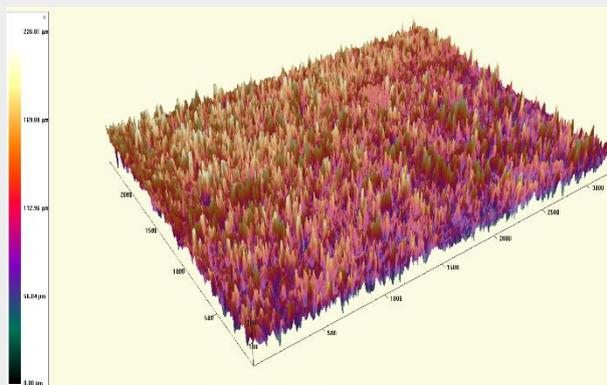
LEMG16 $R_a = 20,08 \mu\text{m}$, $R_q = 29,86 \mu\text{m}$, $R_z = 154,94 \mu\text{m}$.



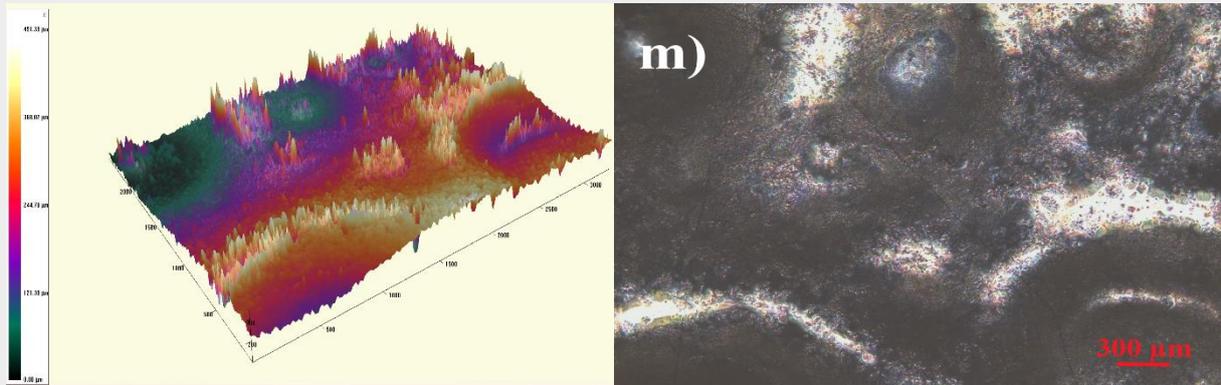
LEMG112 $R_a = 11,78 \mu\text{m}$, $R_q = 17,10 \mu\text{m}$, $R_z = 96,82 \mu\text{m}$.



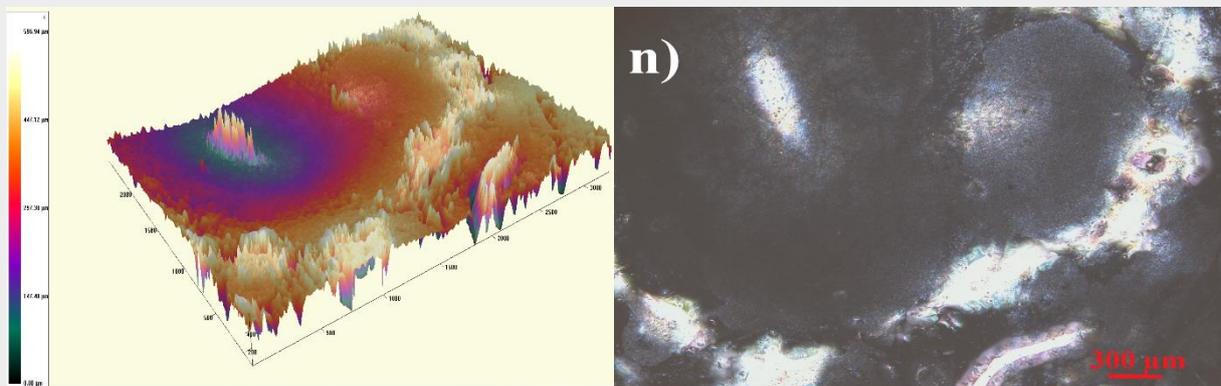
LEMG124 $R_a = 18,67 \mu\text{m}$, $R_q = 24,58 \mu\text{m}$, $R_z = 137,51 \mu\text{m}$.



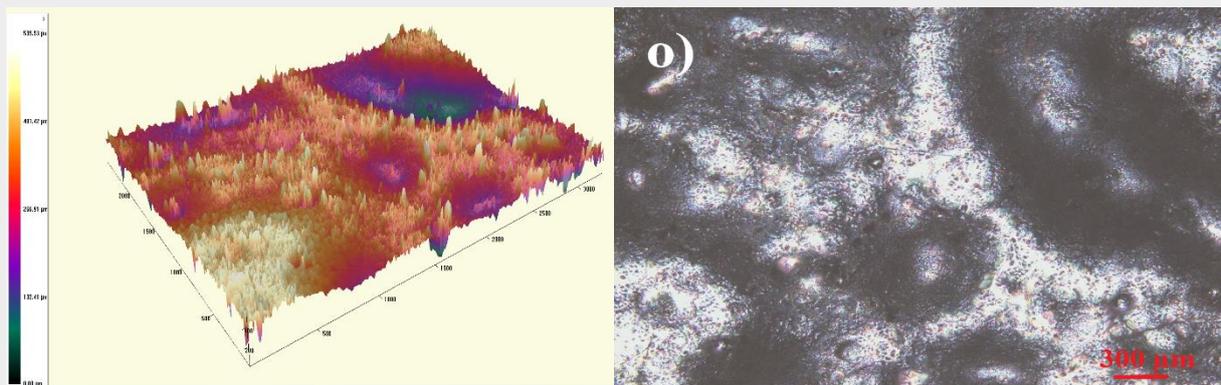
LEMG36 Ra = 40,38 μm , Rq = 52,37 μm , Rz = 239,50 μm .



LEMG312 Ra = 54,77 μm , Rq = 72,85 μm , Rz = 314,85 μm .



LEMG324 Ra = 33,56 μm , Rq = 46,43 μm , Rz = 235,62 μm .



Pour les revêtements non uniformes tels que les revêtements par pulvérisation plasma, lorsque l'épaisseur dépasse l'épaisseur critique (plusieurs dizaines de micromètres), l'émissivité spectrale est largement déterminée par les propriétés optiques du matériau de

revêtement (indice de réfraction n et coefficient d'extinction k), qui dépend principalement de la rugosité de la surface et de la composition chimique [17].

La rugosité de surface du support céramique utilisé (Tableau III.5) est déjà suffisamment élevée (*micrométrique*), avec $R_a = 2,8 \mu\text{m}$, $R_q = 4,5 \mu\text{m}$, et $R_z = 56,5 \mu\text{m}$. Après la déposition des revêtements vitreux, les valeurs R_a , R_q et R_z pour toutes les surfaces subissent des élévations importantes ($11,78 < R_a < 61,73$, $17,10 < R_q < 78,65$, et $96,82 < R_z < 380,66$) en élevant de la teneur en Co_3O_4 et en MnO_2 , comme l'indique le tableau III.9.

Tous les revêtements possèdent des valeurs élevées de rugosité de surface. Pour une surface réelle, la rugosité est caractérisée par le rapport σ/λ , entre la rugosité de surface moyenne quadratique R_q (σ ou RMS) et la longueur d'onde (λ). Tous les revêtements présentent aussi un rapport R_q/λ entre 6,84–21,37 et 31,46–98,31 pour l'échantillon le moins rugueux (LEMG112) et le plus rugueux (HECG312[1300]), respectivement, et ce pour la région de l'infrarouge proche 800–2500 nm. De ce fait, quand le rapport R_q/λ est supérieur à 1, il se situe dans la région géométrique, ceci étant le cas pour tous les revêtements. Dans cette région, les surfaces étudiées disposent de finitions rainurées : circulaires et en V répétables, particulièrement comme il est montré presque pour toutes les zones analysées, sur les images 2D et 3D [b), c), f), h), i), m), n, et o)]. Cette technique de modélisation des surfaces est communément utilisée pour l'amélioration de l'émissivité [6, 16]. On observe une augmentation significative de l'absorbance et une décroissance de la réflectance par les petites pentes des rainures circulaires et en V peuvent être observées à partir du revêtement rugueux, car la réflexion multiple est alors causée par la pente de la surface rainurée. Théoriquement et expérimentalement, les revêtements rugueux présentent une réflectivité minimale et une absorptivité excellente, ce qui conduit à une émissivité élevée [6, 70, 73, 83].

Les surfaces des échantillons LEMG16 (j), LEMG112 (k) et LEMG124 (l) ont présentés des fissurations et des craquellements après le traitement thermique, qui est peut-être expliqué par l'incompatibilité de ces verres avec le support en céramique (*différence des coefficients de dilatations thermiques*) causé par la faible teneur en Fe_2O_3 dans ces verres.

III.2.2.2.3 Émissivité spectrale à température ambiante

Les résultats de l'émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ calculés à partir des courbes de réflectance directionnelle hémisphérique spectrale mesurées par le spectrophotomètre UV-VIS-NIR (*Perkin-Elmer Lambda 950*), sont présentés sur les

figures III.45 et III.46 pour les échantillons contenant le fer-cobalt et le fer-manganèse, respectivement. Au moins cinq mesures ont été effectuées sur chaque revêtement en changeant et en déplaçant l'échantillon dans l'appareil. Dans tous les cas, les courbes des réflectances recueillies étaient similaires pour chaque échantillon.

À première vue sur la figure III.45, une élévation de l'émissivité est remarquable sur tout le spectre infrarouge proche 800 nm à 2500 nm, pour les échantillons de verre-fer-cobalt HECG36 (1150) — HECG324 (1300). Concernant les échantillons à 6 % et 12 % en poids de Co_3O_4 , les émissivités sont presque stables à une valeur moyenne de 91 % sur toute la gamme infrarouge étudiée, et ce contrairement aux échantillons contenant 24 % en poids de Co_3O_4 , où leurs émissivités présentent un aspect constant seulement sur la plage 800 nm à environ 1710 nm, avec une émissivité moyenne de 89 %. Cette dernière subit une diminution jusqu'à presque 80 %, pour la gamme 1710-2500 nm. Ceci peut être dû à la diminution de la fraction « verre » des échantillons lorsqu'on a augmenté le pourcentage de l'oxyde de cobalt, faisant que le pourcentage total des métaux de transition contenu dans la composition passe à 54 % en poids. L'émissivité des échantillons contenant 24 % en poids de cobalt ont alors un comportement typique des métaux, résultant de la résistance à l'oxydation. Ce n'est plus le cas lorsque la teneur en Co_3O_4 est à 6 % et 12 % en poids où le comportement devient celui d'un oxyde [16].

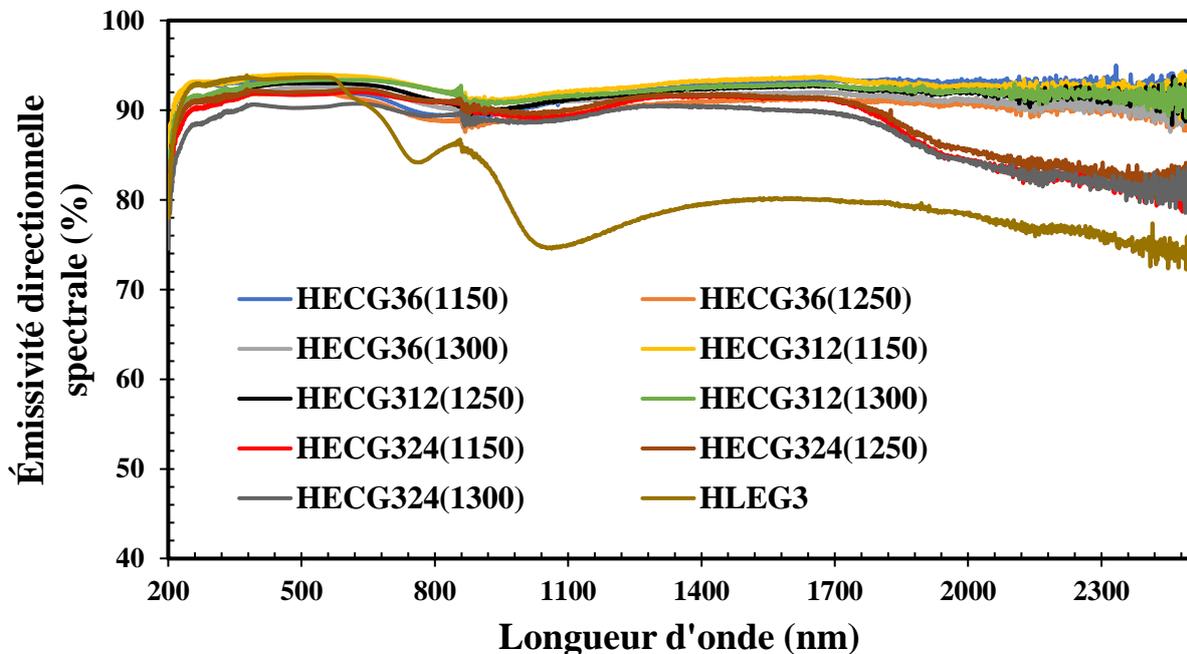


Figure III.45 — Émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ calculée à température ambiante depuis la réflectance $(1 - \rho_{\theta,\lambda})$ des différents échantillons pour diverses concentrations de Co_3O_4 traités à différentes températures.

Les métaux ont une forte émissivité aux basses longueurs d'onde. Cependant celle-ci diminue avec l'augmentation de λ , en particulier aux basses températures, où la variation de la longueur d'onde suit la théorie d'une surface métallique rayonnante. Les matériaux non conducteurs, tels que les céramiques et les verres, ont un comportement spectral plus complexe qui peut être encore compliqué par les effets de rugosité et de la pureté de la surface [16]. Une étude faite par Ravi Dhas *et al.* [191] montre des allures similaires des spectres d'absorption des échantillons d'oxyde de cobalt Co_3O_4 , quoique, dans notre cas l'utilisation d'autres composants (verre et Fe_2O_3) rehaussent plus l'absorbance dans cette même gamme infrarouge.

La figure III.46 montre l'effet de l'ajout de MnO_2 avec différents pourcentages aux échantillons HLEG1 et HLEG3. D'abord, dans la région de l'ultraviolet (250-400 nm), l'absorbance (émissivité) est plus importante que pour les autres longueurs d'onde, en raison de l'absorption interbande qui excite la promotion des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). D'une autre part, l'absorption interbande dans l'ultraviolet résulte de la transition des électrons de la sous-bande d'électrons extérieure vers le BV et de la BV vers la BC [23].

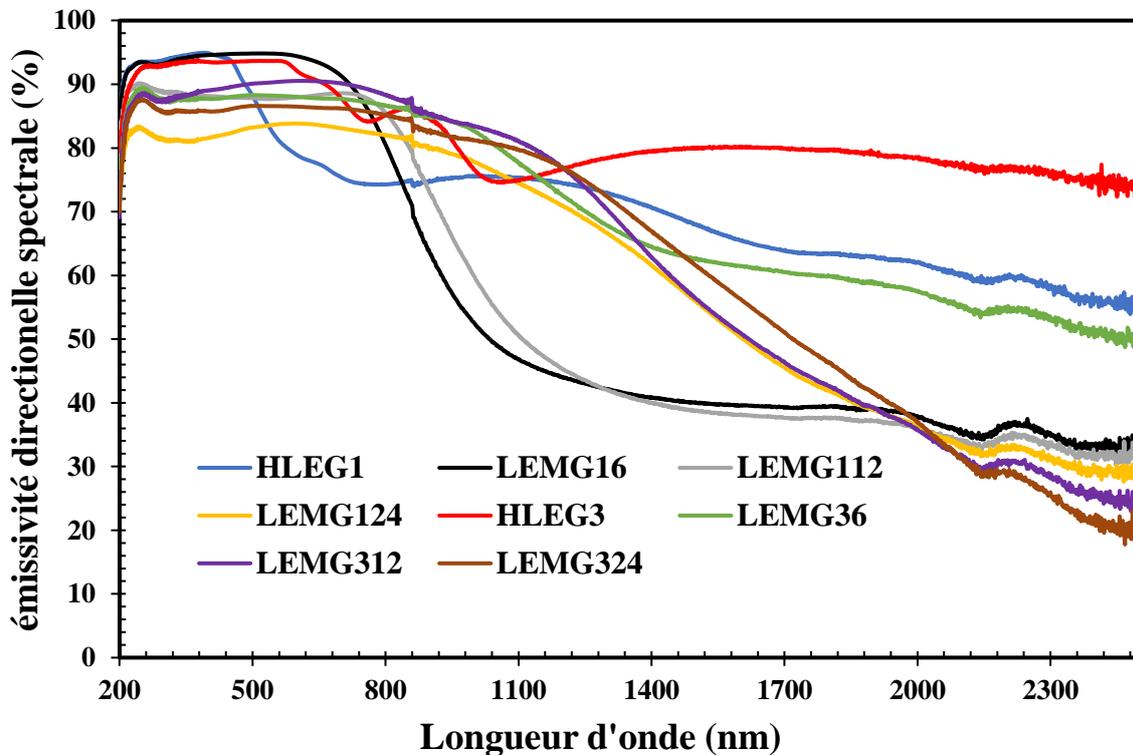


Figure III.46 — Émissivité directionnelle spectrale $\varepsilon_{\theta,\lambda}(\lambda, \theta, T)$ des différents échantillons pour diverses concentrations de MnO_2 calculées à température ambiante depuis la réflectance ($1 - \rho_{\theta,\lambda}$).

En d'autres termes, l'addition de MnO₂ à 6 %, 12 % et 24 % aux deux verres HLEG1 et HLEG3 résulte en la diminution de l'émissivité tout au long de la gamme spectrale de l'infrarouge proche étudiée. De surcroît, cette diminution diffère pour les échantillons à teneur faible en Fe₂O₃ (10 %) et en MnO₂, qui subissent une chute pratiquement brutale pour LEMG16 et LEMG112 de 85 % autour de 800 nm à 42 % environs de 1250 nm, et ce par rapport aux échantillons en forte teneur de Fe₂O₃ (30 %) et en MnO₂, dont l'émissivité diminue progressivement avec la longueur d'onde (800-2500 nm), de 85 % à 20 %, 22 %, et 29 % pour LEMG124, LEMG312, et LEMG324, respectivement. D'un autre côté, LEMG36 présente la plus petite diminution de ce groupe d'échantillons, où son émissivité de 85 % à 800 nm se réduit doucement jusqu'à une valeur approximative de 49 % à 2500 nm à cause de la forte teneur en Fe₂O₃ et la faible teneur en MnO₂. En fin de compte, tous les échantillons avec les différentes additions de Fe₂O₃ et MnO₂ ont subi une diminution de leurs émissivités de presque 50 %. Un comportement identique décroissant a été trouvé par Liu *et al.* [192, 193] pour des pigments composites d'Al/MnO₂ en faisant varier la quantité de MnO₂ et où la réflectivité spectrale des échantillons passe de 0,5 à 0,7 dans la bande d'ondes VIS/NIR.

Le tableau III.10 présente les valeurs moyennes calculées depuis les figures III.45 et III.46 de l'émissivité des échantillons étudiés, seulement pour la gamme IR proche (800–2500 nm).

Tableau III.10 — Valeurs moyennes de l'émissivité directionnelle spectrale dans l'infrarouge proche (800-2500 nm) calculées depuis la figure III.45 et III.46, de différents échantillons étudiés (*verre-fer-cobalt et verre-fer-manganèse*).

Échantillons	Émissivité directionnelle spectrale moyenne « ϵ_{λ} » (%)
HLEG3	78,39
HECG36(1150)	92,28
HECG36(1250)	90,31
HECG36(1300)	91,01
HECG312(1150)	92,55
HECG312(1250)	91,70
HECG312(1300)	91,98
HECG324(1150)	87,67

HECG324(1250)	88,27
HECG324(1300)	87,03
HEMG36	64,28
HEMG312	53,11
HEMG324	53,67
HLEG1	66,33
HEMG16	55,48
HEMG112	42,79
HEMG124	51,89

Pour conclure ce chapitre, les ajouts de Co_3O_4 et de MnO_2 à la composition du verre de Fe_2O_3 ont joué des rôles remarquables, respectivement en rehaussant et diminuant l'émissivité directionnelle spectrale dans l'infrarouge proche. L'effet de l'ajout de Co_3O_4 à la composition de verre- Fe_2O_3 a rehaussé l'émissivité moyenne presque de 20 % pour les échantillons contenant 6 % et 12 % en poids de cobalt. Par contre, l'addition de MnO_2 à la même composition de verre- Fe_2O_3 a baissé cette émissivité moyenne de 10 à 15 %, sur toute la gamme spectrale de IR proche (800-2500 nm).

Comme on le sait déjà, l'émissivité peut être affectée par une combinaison de facteurs clés, tels que les variations observées dans les paramètres de couleur, la température, la structure, l'épaisseur, les phases cristallines (*composition*) et la configuration de la surface (c'est-à-dire la rugosité et la périodicité de la surface) provoquée par modification de la composition chimique avec l'ajout de Fe_2O_3 , de Co_3O_4 et de MnO_2 au verre aluminosilicate [6, 194], produisant des changements sur les caractéristiques radiatives de réflectance et absorbance (*émissivité*) des revêtements vitreux préparés à température ambiante, comme cela a été montré dans les figures III.45 et III.46. Sur ce point, la rugosité et l'épaisseur des revêtements étudiés ont joué un rôle positif dans l'amélioration de l'émissivité, comme prouvé dans les analyses de la rugosité (Tableau III.9). Ces deux paramètres ont alors atteint des niveaux critiques au-delà desquels l'émissivité ne changeait pratiquement plus. Les résultats du test de rugosité ont montré que les revêtements avaient une rugosité de surface moyenne (R_a , R_z et R_q) presque similaires. Par conséquent, la composition chimique a été

considérée comme le facteur clé pour les différentes performances infrarouges à température ambiante pour les cas de revêtements de verre à faible ou à forte teneur en Fe_2O_3 , Co_3O_4 et en MnO_2 , où la modification de la composition chimique avec des oxydes métalliques introduits dans la matrice vitreuse avait joué un rôle évident et clair dans la modification de la structure et de la rugosité des revêtements étudiés.

CONCLUSION
GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La connaissance précise des caractéristiques intrinsèques des verres comme l'émissivité, l'absorptivité et la réflectivité permet de fournir un produit très convenable. Alors que, le contrôle précis de ces caractéristiques par des ajouts très appropriés et à des températures adéquates, permet la fabrication "à la carte" de n'importe quel verre et pour n'importe quelle utilisation industrielle ou autre. En effet, pour dissiper de la chaleur d'un système de protection thermique d'un vaisseau spatial ou l'augmentation du rendement avec baisse des pertes thermiques dans les fours industriels, une émissivité élevée est nécessaire. Contrairement, dans le domaine des vitrages des immeubles, une faible émissivité doit être utilisée (low-E), celle-là présente une sélectivité spectrale avec une transmission visible et une réflexion IR élevées.

Dans cette recherche, nous avons étudié les effets des différentes concentrations d'hématite Fe_2O_3 , d'oxyde de cobalt Co_3O_4 , et de l'oxyde de manganèse MnO_2 ajoutés à la composition du verre aluminosilicate sur l'émissivité directionnelle spectrale. Cette étude principalement expérimentale a été accompagnée d'une analyse structurale et microstructurale ainsi que de caractérisations de brillance, de colorimétrie, et de rugosité des surfaces des revêtements vitreux développés au laboratoire de l'Institut de Céramique et Verre (ICV-Madrid).

Dans la première partie expérimentale, l'ajout de Fe_2O_3 uniquement, au premier verre aluminosilicate jusqu'à 50 % en poids produit une opacité (*dans le visible*) et une diminution de la blancheur et de la clarté, ainsi qu'une couleur « noir-rougeâtre » ou même noire à des concentrations plus élevées. L'absence de transparence est due à la formation des phases cristallines de magnétite, d'hématite et de néphéline. À des concentrations de Fe_2O_3 inférieures à 30 % en poids, les ions Fe occupent des sites Si dans le réseau de verre ; cependant, des ajouts entre 30 et 50 % en poids conduisent à la séparation de deux structures de verre selon la IRTF, l'une d'entre elles contenant un verre riche en Fe et l'autre contenant des cristaux de fer de magnétite et d'hématite. La présence de pourcentages élevés de Fe_2O_3 entraîne également une augmentation de la rugosité de surface alors qu'une concentration de Fe_2O_3 de 50 % donne une valeur R_a de 20 μm . À température ambiante, les faibles concentrations de Fe_2O_3 produisent de légères modifications de l'émissivité directionnelle spectrale « $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ », tandis que les concentrations élevées de Fe_2O_3 entraînent une augmentation

de cette émissivité dans la région des longueurs d'onde de l'infrarouge proche (800–2500 nm). Des valeurs de $\varepsilon_{\theta,\lambda}$ comprises entre 0,78 et 0,80 sont obtenues en ajoutant des concentrations élevées de Fe_2O_3 dans les revêtements de verre aluminosilicate.

À température moyenne, l'émissivité relative normale de bande (relative au SiC) « ε_{mb} » dans la région spectrale de 1000 à 2900 nm augmente jusqu'à une valeur de 0,95 pour une concentration de Fe_2O_3 de 35 % dans le verre. Les augmentations de ε_{mb} dans ces revêtements de verre sont associées à l'ajout de Fe_2O_3 dans le verre et l'augmentation de la température, plutôt qu'à l'augmentation de la rugosité produite par cet ajout en raison de la nature vitreuse des revêtements comme il est confirmé dans [180].

Pour la deuxième partie expérimentale, les échantillons de verre incluant du Fe_2O_3 - Co_3O_4 présentaient une émissivité élevée et constante sur toute la plage IR d'environ 0,92 pour les échantillons contenant 6 % et 12 % en poids de Co_3O_4 , et une légère diminution de l'émissivité de 0,92 à 0,8 dans la partie 1700–2500 nm pour les échantillons contenant 24 % en poids d'oxyde de cobalt. On peut aussi dire que l'addition de la combinaison des deux oxydes métalliques : Fe_2O_3 (30 % en poids), avec Co_3O_4 (6 %, 12 %, et 24 % en poids) à la composition du verre, a conduit à une émissivité directionnelle spectrale très élevée et constante sur toute la gamme de longueurs d'onde IR proche étudiée. Alors que, les revêtements de verre qui contiennent Fe_2O_3 - MnO_2 ont montré une forte diminution de l'émissivité directionnelle spectrale de 0,85 à des valeurs proche 0,25 sur la plage IR de 800 nm à 2500 nm. Cette décroissance est plus forte, notamment pour les échantillons à faibles teneurs en Fe_2O_3 .

Ainsi on peut affirmer sur la base de cette recherche expérimentale que l'ajout seul de Fe_2O_3 et sa combinaison avec le verre aluminosilicate a un effet positif et moyen sur l'augmentation de l'émissivité directionnelle spectrale dans IR proche. D'un autre côté, l'addition de Co_3O_4 au verre- Fe_2O_3 rehausse encore mieux cette émissivité à des valeurs très élevées dans la même gamme spectrale jusqu'à 0,92. À cela, l'ajout MnO_2 à cette composition du verre- Fe_2O_3 , entraîne une variation décroissante de cette émissivité à des niveaux plus bas atteignant 0,25.

Cette étude expérimentale accomplie pour différents types de revêtements vitreux sur des substrats en céramique, peut être encore affinée en examinant la résistance des échantillons aux chocs thermiques et à l'oxydation, et/ou en contrôlant l'épaisseur (méthodes avancées de dépôt) et la rugosité des revêtements par polissage : d'autres améliorations peuvent être obtenues en substituant le substrat de céramique par un substrat en acier ou en

alliage, conformément à l'application voulue. De même, la caractérisation infrarouge peut s'étaler sur une gamme spectrale plus large allant jusqu'au 25 μm et/ou en analysant les échantillons à très hautes températures.

Le coefficient d'absorption α et le coefficient de diffusion S sont des facteurs importants à considérer lors de la conception d'un revêtement à haute émissivité ; en effet, l'augmentation de α et la diminution de S peuvent augmenter l'émissivité [6]. En principe, tous les mécanismes d'amélioration de l'émissivité peuvent être appliqués à l'amélioration des revêtements en céramiques, le véritable défi résidera, sans doute, dans la mise en œuvre. Cependant, pour des applications réelles d'ingénierie, une émissivité élevée seule ne suffit pas, alors c'est une combinaison d'émissivité élevée avec d'autres propriétés complémentaires (appelées revêtements multifonctionnels) ; ces dernières font l'objet de recherche plus poussée pour des besoins industriels de plus en plus pointus. La synthèse in situ de revêtements nanocristallins ou nanocomposites (tels que nc-SiC/ α -SiO₂ ou nc-SiC/ α -C) ou la conception de structures multicouche peuvent permettre d'aboutir à ce revêtement multifonctionnel. En outre, une autre branche aussi prometteuse appelée revêtement à émittance variable a aussi vu le jour [6]. Ainsi, les petits vaisseaux spatiaux, y compris les micro et nanosatellites, nécessitent un moyen alternatif efficace pour la réalisation du contrôle thermique dans le cas de restriction budgétaire de puissance et de masse. Des revêtements à émittance variable peuvent être utilisés comme radiateurs pour l'équilibre thermique des vaisseaux spatiaux.

Concernant les mesures de l'émissivité, il est utile de remarquer que l'absence d'une méthodologie et d'une instrumentation de mesure de l'émissivité universellement reconnue et valable pour n'importe quelle forme et pour différentes tailles d'échantillons, a effectivement entravé le progrès de la recherche dans ce domaine. Il est à espérer que dans un avenir proche, l'on développe une méthodologie globalement acceptée avec la réalisation d'une machine autonome permettant la même technique de mesure de l'émissivité pour les revêtements. Vu l'importance de ce sujet, il doit être aussi recommandé d'organiser régulièrement des séminaires internationaux pour arriver dans un effort général à provoquer la naissance de la mesure d'émissivité universelle. Dans cette optique, la méthode énergétique basée sur la spectroscopie de Fourier peut répondre à cette demande pressante et doit encore être développée davantage pour permettre d'aboutir à « la technique universelle souhaitée ».

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. Takeuchi S (2010) Spectral Emissivity Measurement Using FTIR Spectrophotometry, FTIR talk letter, 13.
2. Michael F, M (2013) Radiative Heat Transfer, Third edition, Elsevier Science, Academic Press, USA. ISBN: 978-0-12-386944-9.
3. Hartmann J (2009) High-temperature measurement techniques for the application in photometry, radiometry and thermometry. *Physics Reports* 469:205–269. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.09.001>.
4. Labuhn D, Kabelac S (2001) The spectral directional emissivity of photovoltaic surfaces. *International journal of thermophysics*, 22: 1577-1592.
5. Bartelmeß L, Monte C, Adibekyan A, Sohr O, Ottermann C, Korb T, Hollandt J (2014) Characterization of High Temperature Solar Thermal Selective Absorber Coatings at Operation Temperature. *Energy Procedia* 49:2070–2079. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.219>
6. He X, Li Y, Wang L, Sun Y, Zhang S (2009) High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect. *Thin Solid Films* 517:5120–5129. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.175>.
7. Vercamer V (2016) Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
8. Koirala LR (2004) FTIR Spectroscopic Measurement of Directional Spectral Emissivities of Microstructured Surfaces, Thèse de doctorat, Université Schmidt - Hamburg.
9. Bass M, DeCusatis, Van Stryland EW, Williams DR, Wolfe WL (1995). *Handbook of optics, Volume II: Devices, Measurements, and Properties*. Second edition, McGraw-Hill. California. ISBN: 0-07-047974-7.
10. Taylor JH (1990) *Radiation Exchange: An introduction*, Elsevier Science, California, Academic Press. ISBN: 0-12-684560-3.
11. Taine J, Enguehard F, Iacon E (2014) *Transferts Thermiques: Introduction aux transferts d'énergie*. 5^{ème} édition, Dunod. Paris. ISBN: 978-2-10-071458-2.
12. Mohr PJ, Newell DB, Taylor BN (2016) CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 45:043102 . <https://doi.org/10.1063/1.4954402>.

13. Baird JK, King TR (1999) A wien displacement law for impact radiation. *International journal of impact engineering*, 23, 39-49.
14. Howell JR, Menguc MP, Siegel R (2016) *Thermal Radiation Heat Transfer*, Sixth Edition. CRC Press. USA. ISBN-13: 978-1-4987-5774-4.
15. Švantner M, Vacíková P, Honner M (2013) Non-contact charge temperature measurement on industrial continuous furnaces and steel charge emissivity analysis. *Infrared Physics & Technology* 61:20–26 .
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.07.005>
16. Jones JM, Mason PE, Williams A (2019) A compilation of data on the radiant emissivity of some materials at high temperatures. *Journal of the Energy Institute* 92:523–534 . <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.04.006>
17. Mao J, Ding S, Li Y, Li S, Liu F, Zeng X, Cheng X (2019) Preparation and investigation of MoSi₂/SiC coating with high infrared emissivity at high temperature. *Surface and Coatings Technology* 358:873–878 .
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.036>
18. Guo L, Tao X, Gong Z, Guo A, Du H, Liu J (2019) Preparation of MoSi₂-SiC-Al₂O₃-SiO₂ coating on mullite fibrous insulation with silica sol as binder by non-firing process. *Ceramics International* 45:2602–2611 .
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.197>
19. Sun J, Hu Z, Li J, Zhang H, Sun C (2014) Thermal and mechanical properties of fibrous zirconia ceramics with ultra-high porosity. *Ceramics International* 40:11787–11793 . <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.008>.
20. Shao G, Lu Y, Wu X, Wu J, Cui S, Jiao J, Shen X (2017) Preparation and thermal shock resistance of high emissivity molybdenum disilicide-aluminoborosilicate glass hybrid coating on fiber reinforced aerogel composite. *Applied Surface Science* 416:805–814 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.184>
21. Shao G, Wu X, Cui S, Shen X, Lu Y, Zhang Q, Kong Y (2017) High emissivity MoSi₂ TaSi₂-borosilicate glass porous coating for fibrous ZrO₂ ceramic by a rapid sintering method. *Journal of Alloys and Compounds* 690:63–71 .
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.073>
22. Shao G, Wu X, Cui S, Shen X, Kong Y, Lu Y, Jiao C, Jiao J (2016) High emissivity MoSi₂-ZrO₂-borosilicate glass multiphase coating with SiB₆ addition for fibrous ZrO₂ ceramic. *Ceramics International* 42:8140–8150 .
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.020>

23. Shao G, Wu X, Kong Y, Cui S, Shen X, Jiao C, Jiao J (2015) Thermal shock behavior and infrared radiation property of integrative insulations consisting of MoSi₂/borosilicate glass coating and fibrous ZrO₂ ceramic substrate. *Surface and Coatings Technology* 270:154–163 . <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.008>
24. Holcombe JrCE, Chapman LR (1997) U.S. Patent No. 5,668,072. Washington.
25. Wang F, Cheng L, Zhang Q, Zhang L (2014) Effect of surface morphology and densification on the infrared emissivity of C/SiC composites. *Applied Surface Science* 313:670–676 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.044>
26. Yi J, He X, Sun Y, Li Y (2007) Electron beam-physical vapor deposition of SiC/SiO₂ high emissivity thin film. *Applied Surface Science* 253:4361–4366 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.09.063>
27. Yi J, He XD, Sun Y, Li Y, Li MW (2007) Influence of remaining C on hardness and emissivity of SiC/SiO₂ nanocomposite coating. *Applied Surface Science* 253:7100–7103 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.051>
28. Alfano D, Scatteia L, Cantoni S, Balat-Pichelin M (2009) Emissivity and catalycity measurements on SiC-coated carbon fibre reinforced silicon carbide composite. *Journal of the European Ceramic Society* 29:2045–2051 . <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.12.011>
29. Li Z, Yang L, Ge D, Ding Y, Pan L, Zhao J, Li Y (2012) Magnetron sputtering SiC films on nickel photonic crystals with high emissivity for high temperature applications. *Applied Surface Science* 259:811–815 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.129>
30. Yao Z, Hu B, Shen Q, Niu A, Jiang Z, Su P, Ju P (2014) Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology* 253:166–170 . <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.032>
31. Roy S, Reddy SR, Sindhuja P, Das D, Bhauprasad VV (2016) AlPO₄-C Composite Coating on Ni-based Super Alloy Substrates for High Emissivity Applications : Experimentation on Dip Coating and Spray Coating. *Def Sc Jl* 66:425 . <https://doi.org/10.14429/dsj.66.10220>
32. Roy S, Maharana R, Gokul Laxmi S, Sakthivel Y, Roy M, Bhanu Prasad VV, Das DK (2013) AlPO₄-C composite coating for high emissivity and oxidation protection applications. *Surface Engineering* 29:360–365 . <https://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000119>

33. Lu L, Fan X, Zhang J, Hu X, Li G, Zhang Z (2014) Evolution of structure and infrared radiation properties for ferrite-based amorphous coating. *Applied Surface Science* 316:82–87 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.180>
34. Cheng X, Min J, Zhu Z, Ye W (2012) Preparation of high emissivity NiCr₂O₄ powders with a spinel structure by spray drying. *Int J Miner Metall Mater* 19:173–178 . <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0534-1>
35. Zhu Z, Cheng X, Ye W, Min J (2012) Synthesis of NiCr₂O₄ spinel coatings with high emissivity by plasma spraying. *Int J Miner Metall Mater* 19:266–270 . <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0549-7>
36. Mahadik DB, Gujjar S, Gouda GM, Barshilia HC (2014) Double layer SiO₂/Al₂O₃ high emissivity coatings on stainless steel substrates using simple spray deposition system. *Applied Surface Science* 299:6–11 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.159>
37. Wang S, Liang K (2008) Crystallization behavior and infrared radiation property of nickel–magnesium cordierite based glass–ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354:1522–1525 . <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.031>
38. Huang J, Li Y, He X, Song G, Fan C, Sun Y, Fei W, Du S (2012) Enhanced spectral emissivity of CeO₂ coating with cauliflower-like microstructure. *Applied Surface Science* 259:301–305 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.037>
39. Huang J, Li Y, Song G, Zhang X, Sun Y, He X, Du S (2012) Highly enhanced infrared spectral emissivity of porous CeO₂ coating. *Materials Letters* 85:57–60 . <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.084>
40. Huang J, Fan C, Song G, Li Y, He X, Zhang X, Sun Y, Du S, Zhao Y (2013) Enhanced infrared emissivity of CeO₂ coatings by La doping. *Applied Surface Science* 280:605–609 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.034>
41. Huang J, Song G, Lv H, Li Y, Sun Y, He X, Zhang S, Fu Y, Du S, Li Y (2013) Microstructure and thermal cycling behavior of CeO₂ coatings deposited by the electron beam physical vapor technique. *Thin Solid Films* 544:270–275 . <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.105>
42. McMAHON WR, Wilder DR (1968) Hemispherical Spectral Emittance of Selected Rare Earth Oxides. *J American Ceramic Society* 51:186–192 . <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb11870.x>
43. Tan W, Petorak CA, Trice RW (2014) Rare-earth modified zirconium diboride high emissivity coatings for hypersonic applications. *Journal of the European Ceramic Society* 34:1–11 . <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.016>

44. Avdoshenko SM, Strachan A (2014) High-temperature emissivity of silica, zirconia and samaria from ab initio simulations: role of defects and disorder. *Modelling Simul Mater Sci Eng* 22:075004 . <https://doi.org/10.1088/0965-0393/22/7/075004>
45. Han Z, Liu J, Li X-W, Chen Y-X, Liu G-H, Li J-T (2014) Ca²⁺-Doped LaCrO₃: A Novel Energy-Saving Material with High Infrared Emissivity. *J Am Ceram Soc* 97:2705–2708 . <https://doi.org/10.1111/jace.13161>
46. Wang L, Habibi MH, Eldridge JI, Guo SM (2014) Infrared radiative properties of plasma-sprayed BaZrO₃ coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 34:3941–3949 . <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.015>
47. Wang YM, Tian H, Shen XE, Wen L, Ouyang JH, Zhou Y, Jia DC, Guo LX (2013) An elevated temperature infrared emissivity ceramic coating formed on 2024 aluminium alloy by microarc oxidation. *Ceramics International* 39:2869–2875 . <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.060>
48. Wang ZW, Wang YM, Liu Y, Xu JL, Guo LX, Zhou Y, Ouyang JH, Dai JM (2011) Microstructure and infrared emissivity property of coating containing TiO₂ formed on titanium alloy by microarc oxidation. *Current Applied Physics* 11:1405–1409 . <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.04.011>
49. Pan L, Xu G, Guo T, Zhang B, Xiang S, Fang G, Li J (2020) Study on thermochromic-emissivity performance of Mn doped TiO₂ under temperature fluctuations. *Infrared Physics & Technology* 105:103192 . <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103192>
50. Zhao X, He XD, Sun Y, Wang LD (2011) Carbon nanotubes doped SiO₂/SiO₂–PbO double layer high emissivity coating. *Materials Letters* 65:2592–2594 . <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.030>
51. Yao Z, Xia Q, Shen Q, Ju P, Su P, Hu B, Jiang Z (2015) A facile preparation of ceramic coatings on Ti alloys for thermal protection systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 143:236–241 . <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.009>
52. Liu H-Z, Ouyang J-H, Liu Z-G, Wang Y-M (2011) Thermo-Optical Properties of LaMAl₁₁O₁₉ (M = Mg, Mn, Fe) Hexaaluminates for High-Temperature Thermal Protection Applications. *J Am Ceram Soc* 94:3195–3197 . <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04761.x>
53. Liu H-Z, Liu Z-G, Ouyang J-H, Wang Y-M (2012) Influences of lattice vibration and electron transition on thermal emissivity of Nd³⁺ doped LaMgAl₁₁O₁₉ hexaaluminates for metallic thermal protection system. *Appl Phys Lett* 101:161903 . <https://doi.org/10.1063/1.4759006>

54. Liu H-Z, Ouyang J-H, Liu Z-G, Wang Y-M (2013) Microstructure, thermal shock resistance and thermal emissivity of plasma sprayed LaMAl₁₁O₁₉ (M=Mg, Fe) coatings for metallic thermal protection systems. *Applied Surface Science* 271:52–59 . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.070>
55. Zhang K, Yu K, Liu Y, Zhao Y (2017) Effect of surface oxidation on emissivity properties of pure aluminum in the near infrared region. *Mater Res Express* 4:086501 . <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7fc9>
56. Kobayashi M, Otsuki M, Sakate H, Sakuma F, Ono A (1999) System for Measuring the Spectral Distribution of Normal Emissivity of Metals with Direct Current Heating. *International Journal of Thermophysics* 20:289–298 . <https://doi.org/10.1023/A:1021415305603>
57. Watanabe H, Susa M, Fukuyama H, Nagata K (2003) Phase (Liquid/Solid) Dependence of the Normal Spectral Emissivity for Iron, Cobalt, and Nickel at Melting Points. *International Journal of Thermophysics* 24:473–488 . <https://doi.org/10.1023/A:1022924105951>
58. Otsuka A, Hosono K, Tanaka R, Kitagawa K, Arai N (2005) A survey of hemispherical total emissivity of the refractory metals in practical use. *Energy* 30:535–543 . <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.04.019>
59. Cockeram BV, Measures DP, Mueller AJ (1999) The development and testing of emissivity enhancement coatings for thermophotovoltaic (TPV) radiator applications. *Thin Solid Films* 355–356:17–25 . [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00438-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00438-1)
60. Falz M, Leonhardt G (1993) PVD coatings with high IR emissivity for high temperature applications of Co-based alloys. *Surface and Coatings Technology* 61:97–100 . [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90209-7](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90209-7)
61. Bartuli C, Valente T, Tului M (2002) Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings. *Surface and Coatings Technology* 155:260–273 . [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00058-0)
62. Ordine A, Achete CA, Mattos OR, Margarit ICP, Camargo SS, Hirsch T (2000) Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels. *Surface and Coatings Technology* 133–134:583–588 . [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00976-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00976-2)
63. Rybicki GB, Lightman AP (2004) Radiative processes in astrophysics. John Wiley & Sons, Weinheim. ISBN-13: 978-0-471-82759-7.

64. Duffy JA (1977) Optical Absorption of Na₂O-WO₃ Glass Containing Transition-Metal Ions. *J American Ceramic Society* 60:440–443. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15529.x>
65. Spitzer WG, Kleinman D, Walsh D (1959) Infrared Properties of Hexagonal Silicon Carbide. *Phys Rev* 113:127–132 . <https://doi.org/10.1103/PhysRev.113.127>
66. Seronde F, Echegut P, Coutures JP, Gervais F (1991) Emissivity of oxides: a microscopic approach to glass coatings. *Materials Science and Engineering: B* 8:315–327 . [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(91\)90053-X](https://doi.org/10.1016/0921-5107(91)90053-X)
67. Pratt RH (2004) Tutorial on fundamentals of radiation physics: *Radiation Physics and Chemistry* 70:595–603 . <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2003.12.032>
68. Sai H, Yugami H, Akiyama Y, Kanamori Y, Hane K (2001) Spectral control of thermal emission by periodic microstructured surfaces in the near-infrared region. *J Opt Soc Am A* 18:1471 . <https://doi.org/10.1364/JOSAA.18.001471>
69. Lowe RA, Chubb DL, Farmer SC, Good BS (1994) Rare-earth garnet selective emitter. *Appl Phys Lett* 64:3551–3553 . <https://doi.org/10.1063/1.111221>
70. Wen C-D, Mudawar I (2006) Modeling the effects of surface roughness on the emissivity of aluminum alloys. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49:4279–4289 . <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.04.037>
71. Ghmari F, Ghbara T, Laroche M, Carminati R, Greffet J-J (2004) Influence of microroughness on emissivity. *Journal of Applied Physics* 96:2656–2664 . <https://doi.org/10.1063/1.1776634>
72. Sacadura JFO (1972) Influence de la rugosité sur le rayonnement thermique émis par les surfaces opaques: Essai de modèle. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 15:1451–1465 . [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(72\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0017-9310(72)90003-8)
73. Rousseau B, Chabin M, Echegut P, Sin A, Weiss F, Odier P (2001) High emissivity of a rough Pr₂NiO₄ coating. *Appl Phys Lett* 79:3633–3635 . <https://doi.org/10.1063/1.1420780>
74. DeWitt DP, Nutter GD. (Eds.) (1988) *Theory and Practice of Radiation Thermometry*. John Wiley & Sons. USA. ISBN: 0-471-61018-6
75. Wolf E (2006) *Progress in optics*. Vol.49, Elsevier, Amsterdam. ISBN-13: 978-0-444-52732-5
76. Petit R (1980) *Electromagnetic Theory of Gratings*. Springer-Verlag, Berlin. ISBN-13: 978-3-642-81502-7

77. Lalanne P, Morris GM (1996) Highly improved convergence of the coupled-wave method for TM polarization. *J Opt Soc Am A* 13:779 .
<https://doi.org/10.1364/JOSAA.13.000779>
78. Dimenna RA, Buckius RO (1994) Electromagnetic Theory Predictions of the Directional Scattering From Triangular Surfaces. *Journal of Heat Transfer* 116:639–645 .
<https://doi.org/10.1115/1.2910917>
79. Tang K, Buckius RO (1998) The geometric optics approximation for reflection from two-dimensional random rough surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41:2037–2047 .
[https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(97\)00227-5](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(97)00227-5)
80. Tang K, Buckius RO (2001) A statistical model of wave scattering from random rough surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44:4059–4073 .
[https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00050-3](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00050-3)
81. Kanayama K (1972) Apparent directional emittances of V-groove and circular-groove rough surfaces. *Heat Transfer–Jpn. Res*, 1 : 11-22.
82. Abdulkadir A, Birkebak RC (1974) Optical surface roughness and slopes measurements with a double beam spectrophotometer. *Review of Scientific Instruments* 45:1356–1360 .
<https://doi.org/10.1063/1.1686500>
83. Jo H, King JL, Blomstrand K, Sridharan K (2017) Spectral emissivity of oxidized and roughened metal surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 115:1065–1071 .
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.103>
84. Zhou, J. W., Wang, X. Q., & Han, J. C. (2007). Relationship between emissivity and thickness of infrared composite ceramic coatings with high emissivity. *Acta Mater. Compos. Sinica*, 24 : 86-91.
85. Kumar CS, Sharma AK, Mahendra KN, Mayanna SM (2000) Studies on anodic oxide coating with low absorptance and high emittance on aluminum alloy 2024. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60 : 51-57.
86. van der Meer PLAChrM, Giling LJ, Kroon SG (1976) The emission coefficient of silicon coated with Si₃N₄ or SiO₂ layers. *Journal of Applied Physics* 47:652–655 .
<https://doi.org/10.1063/1.322628>
87. Wong PY, Hess CK, Miaoulis IN (1992) Thermal radiation modeling in multilayer thin film structures. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 35:3313–3321 .
[https://doi.org/10.1016/0017-9310\(92\)90218-H](https://doi.org/10.1016/0017-9310(92)90218-H)

88. Ravindra NM, Abedrabbo S, Wei Chen, Tong FM, Nanda AK, Speranza AC (1998) Temperature-dependent emissivity of silicon-related materials and structures. *IEEE Trans Semicond Manufact* 11:30–39 . <https://doi.org/10.1109/66.661282>
89. Han M (2005) Thermal radiation characteristics of plane-parallel SiC wafer. *Chinese Sci Bull* 50:295 . <https://doi.org/10.1360/982004-521>
90. Ozaki Y, Zee RH (1995) Investigation of thermal and hydrogen effects on emissivity of refractory metals and carbides. *Materials Science and Engineering: A* 202:134–141 . [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09793-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09793-7)
91. Babel HW, Le H G (1994) U.S. Patent No. 5,296,285. Washington.
92. He X, Yi J, Sun Y, Xiao P, Zhao X (2007) Surface hardness enhancement in sp³-bonded carbon doped SiC nanocomposite films. *Appl Phys Lett* 91:241914 . <https://doi.org/10.1063/1.2824811>
93. Costa AK, Camargo SS, Achete CA, Carius R (2000) Characterization of ultra-hard silicon carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 377:243–248 . [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01321-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01321-3)
94. Bird RK, Wallace TA, Sankaran SN (2004) Development of Protective Coatings for High-Temperature Metallic Materials. *Journal of Spacecraft and Rockets* 41:213–220 . <https://doi.org/10.2514/1.9191>
95. Konz W, Hildenbrand J, Bauersfeld M, Hartwig S, Lambrecht A, Lehmann V, Wollenstein J (2005) Micromachined IR-source with excellent blackbody like behaviour. In: *Smart Sensors, Actuators, and MEMS II*, International Society for Optics and Photonics 5836:540–548.
96. Aronson JR, Emslie AG, Ruccia FE, Smallman CR, Smith EM, Strong PF (1979) Infrared emittance of fibrous materials. *Appl Opt* 18:2622 . <https://doi.org/10.1364/AO.18.002622>
97. Xu W, Shen SC (1997) Infrared emittance of medium containing nonsphere-shaped particles. *Appl Opt* 36:1644 . <https://doi.org/10.1364/AO.36.001644>
98. Rozenbaum O, De Sousa Meneses D, Echegut P (2009) Texture and Porosity Effects on the Thermal Radiative Behavior of Alumina Ceramics. *Int J Thermophys* 30:580–590 . <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0510-1>
99. Fleming JG, Lin SY, El-Kady I, Biswas R, Ho KM (2002) All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap. *Nature* 417:52–55 . <https://doi.org/10.1038/417052a>

100. Yablonovitch E (1987) Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys Rev Lett* 58:2059–2062 .
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2059>
101. John S (1987) Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett* 58:2486–2489 .
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2486>
102. Lin SY, Fleming JG, Li ZY, El-Kady I, Biswas R, Ho KM (2003) Origin of absorption enhancement in a tungsten, three-dimensional photonic crystal. *J Opt Soc Am B* 20:1538 . <https://doi.org/10.1364/JOSAB.20.001538>
103. Lin SY, Moreno J, Fleming JG (2003) Three-dimensional photonic-crystal emitter for thermal photovoltaic power generation. *Appl Phys Lett* 83:380–382 .
<https://doi.org/10.1063/1.1592614>
104. Lin S-Y, Fleming JG, El-Kady I (2003) Three-dimensional photonic-crystal emission through thermal excitation. *Opt Lett* 28:1909 . <https://doi.org/10.1364/OL.28.001909>
105. Hameury J, Hay B, Filtz JR (2007) Measurement of Total Hemispherical Emissivity Using a Calorimetric Technique. *Int J Thermophys* 28:1607–1620 .
<https://doi.org/10.1007/s10765-007-0213-z>
106. Dunkle RV, Edwards DK, Gier JT, Nelson KE, Roddick RD (1962) Heated Cavity Reflectometer for Angular Reflectance Measurements. In: *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. (pp 541–562). Academic Press.
107. Wen C-D, Mudawar I (2006) Mathematical determination of emissivity and surface temperature of aluminum alloys using multispectral radiation thermometry. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 33:1063–1070 .
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2006.05.010>
108. Ishii J, Ono A (2001) Uncertainty estimation for emissivity measurements near room temperature with a Fourier transform spectrometer. *Meas Sci Technol* 12:2103–2112 .
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/12/311>
109. González de Arrieta I, Echániz T, Fuente R, Campillo-Robles JM, Igartua JM, Lopez GA (2020) Updated measurement method and uncertainty budget for direct emissivity measurements at UPV/EHU. *Metrologia*. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab84ff>
110. Linka S (2003) Investigation of the properties of slag and melt in technical furnaces. Thèse de doctorat, Université de la Ruhr, Bochum.
111. Hanssen LM, Snail KA (2002) Integrating spheres for mid-and near-infrared reflection spectroscopy. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2:1175-1192.

112. Hanssen LM, Mekhontsev S, Zeng J, Prokhorov A (2008) Evaluation of Blackbody Cavity Emissivity in the Infrared Using Total Integrated Scatter Measurements. *Int J Thermophys* 29:352–369.
113. Hanssen LM, Cagran CP, Prokhorov AV, Mekhontsev SN, Khromchenko VB (2007) Use of a High-Temperature Integrating Sphere Reflectometer for Surface-Temperature Measurements. *Int J Thermophys* 28:566–580 . <https://doi.org/10.1007/s10765-007-0180-4>
114. Hameury J, Hay B, Filtz JR (2005) Measurement of Infrared Spectral Directional Hemispherical Reflectance and Emissivity at BNM-LNE. *International Journal of Thermophysics* 26:1973–1983 . <https://doi.org/10.1007/s10765-005-8609-0>
115. Smetana W, Reicher R (1998) A new measuring method to determine material spectral emissivity. *Meas Sci Technol* 9:797–802 . <https://doi.org/10.1088/0957-0233/9/5/009>
116. Xia CS, Shi GX, Cai YC, Wen GJ, Zhong ZY (1993) Research on the validity of the steady-state calorimeter for measuring the total hemispherical emissivity of solids. *Meas Sci Technol* 4:721–725 . <https://doi.org/10.1088/0957-0233/4/7/002>
117. Beens WW, Sikkens M, Verster JL (1980) An emissometer with high accuracy for determination of the total hemispherical emittance of surfaces. *J Phys E: Sci Instrum* 13:873–876 . <https://doi.org/10.1088/0022-3735/13/8/018>
118. Kola BO, Mulwa W, Mate P (1995) A transient technique for determination of thermophysical properties in an absorption calorimeter. *Meas Sci Technol* 6:888–892 . <https://doi.org/10.1088/0957-0233/6/7/005>
119. Siroux M, Tang-Kwor E, Especel D, Mattei S (1998) Emissivity measurements by sine wave thermal modulation: radiometric and calorimetric approaches. In: *High Temperatures. High Pressures (Print)*, 30:217–222.
120. Lohrengel J (1987) Determination of the surface temperature of poor heat conducting materials by radiation measurements from– 60° C to+ 250° C in vacuum. *Wärme-und Stoffübertragung*, 21:1-5.
121. Monte C, Hollandt J (2010) The determination of the uncertainties of spectral emissivity measurements in air at the PTB. *Metrologia* 47:S172 . <https://doi.org/10.1088/0026-1394/47/2/S14>
122. Rydzek M, Stark T, Arduini-Schuster M, Manara J (2012) Newly Designed Apparatus for Measuring the Angular Dependent Surface Emittance in a Wide Wavelength Range and at Elevated Temperatures up to 1400°C. *J Phys: Conf Ser* 395:012152 . <https://doi.org/10.1088/1742-6596/395/1/012152>

123. Wilthan B, Hanssen LM, Mekhontsev S (2013) Measurements of infrared spectral directional emittance at NIST - A status update. *AIP Conference Proceedings* 1552:746. <https://doi.org/10.1063/1.4819635>
124. Clausen S (2007) Spectral Emissivity of Surface Blackbody Calibrators. *Int J Thermophys* 28:2145–2154 . <https://doi.org/10.1007/s10765-007-0287-7>
125. Ianiro A, Cardone G (2010) Measurement of surface temperature and emissivity with stereo dual-wavelength IR thermography. *Journal of Modern Optics* 57:1708–1715 . <https://doi.org/10.1080/09500340.2010.514068>
126. Moghaddam S, Lawler J, Currano J, Kim J (2007) Novel Method for Measurement of Total Hemispherical Emissivity. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 21:128–133 . <https://doi.org/10.2514/1.26181>
127. Krenek S, Gilbers D, Anhalt K, Taubert DR, Hollandt J (2015) A Dynamic Method to Measure Emissivity at High Temperatures. *Int J Thermophys* 36:1713–1725 . <https://doi.org/10.1007/s10765-015-1866-7>
128. Krenek S, Anhalt K, Lindemann A, Monte C, Hollandt J, Hartmann J (2010) A Study on the Feasibility of Measuring the Emissivity with the Laser-Flash Method. *Int J Thermophys* 31:998–1010 . <https://doi.org/10.1007/s10765-010-0767-z>
129. Heynderickx GJ, Nozawa M (2004) High-emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steam cracking furnaces. *Chemical Engineering Science* 59:5657–5662 . <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.075>
130. De Sanctis O, Gómez L, Pellegrini N, Parodi C, Marajofsky A, Durán A (1990) Protective glass coatings on metallic substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids* 121:338–343 . [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90155-F](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90155-F)
131. Sarkar S, Datta S, Das S, Basu D (2009) Oxidation protection of gamma-titanium aluminide using glass–ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology* 203:1797–1805 . <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.12.029>
132. Asmatulu R (2012) Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys. In: *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials* (pp. 357-374). Woodhead Publishing.
133. Guazzoni GE (1972) High-Temperature Spectral Emittance of Oxides of Erbium, Samarium, Neodymium and Ytterbium. *Appl Spectrosc* 26:60–65 . <https://doi.org/10.1366/000370272774352597>
134. Neuer G, Jaroma-Weiland G (1998) Spectral and Total Emissivity of High-Temperature Materials. *International Journal of Thermophysics*, 19:917-929.

135. del Campo L, Pérez-Sáez RB, González-Fernández L, Esquisabel X, Fernández I, González-Martín P, Tello MJ (2010) Emissivity measurements on aeronautical alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 489:482–487 .
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.091>
136. Brodu E, Balat-Pichelin M, Sans JL, Freeman MD, Kasper JC (2015) Efficiency and behavior of textured high emissivity metallic coatings at high temperature. *Materials & Design* 83:85–94 . <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.073>
137. Shao G, Lu Y, Hanaor DAH, Cui S, Jiao J, Shen X (2019) Improved oxidation resistance of high emissivity coatings on fibrous ceramic for reusable space systems. *Corrosion Science* 146:233–246 . <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.006>
138. Abedrabbo S, Hensel JC, Fiory AT, Sopori B, Chen W, Ravindra NM (1998) Perspectives on emissivity measurements and modeling in silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing* 1:187–193 . [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(98\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(98)00028-6)
139. Ravindra NM, Sopori B, Gokce OH, Cheng SX, Shenoy A, Jin L, Abedrabbo S, Chen W, Zhang Y (2001) Emissivity Measurements and Modeling of Silicon-Related Materials: An Overview. *International Journal of Thermophysics* 22:1593–1611 .
<https://doi.org/10.1023/A:1012869710173>
140. Muley SV, Ravindra NM (2014) Emissivity of electronic materials, coatings, and structures. *Jom*, 66:616–636.
141. Walach T (2008) Emissivity measurements on electronic microcircuits. *Measurement* 41:503–515 . <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2007.07.001>
142. Bradley D, Entwistle AG (1966) The total hemispherical emittance of coated wires. *British Journal of Applied Physics*, 17:1155.
143. Zou X, Toratani H (2001) Compositional design of high modulus glasses for disk substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids* 290:180–188.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00730-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00730-X)
144. Arbab M, Shelestak LJ, Harris CS (2005). Value-Added Flat-Glass Products for the Building: Transportation Markets, Part 2. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 84(4).
145. Lehmann J-C (2006) Glass and glass products. *Europhysics News* 37:23–27.
<https://doi.org/10.1051/e pn:2006602>
146. Ngô C, Ngô H (2008) *Physique statistique*, 3^{ème} édition. Dunod. Paris. ISBN: 978-2-10-053777-8
147. Le Bourhis E (2014) *Glass: mechanics and technology*. Second edition, John Wiley & Sons. Germany. ISBN: 978-3-527-33705-7

148. Ojovan MI (2004) Glass formation in amorphous SiO₂ as a percolation phase transition in a system of network defects. *Jetp Lett* 79:632–634 .
<https://doi.org/10.1134/1.1790021>
149. Pfaender HG (1996) *Schott Guide to Glass*. Second edition, Springer Science & Business Media. Dordrecht, Netherland. ISBN: 978-94-010-4230-7
150. Gaddam RR, Narayan R, Raju KVS (2016) Fluorescence spectroscopy of nanofillers and their polymer nanocomposites. In: *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*. Elsevier, (pp. 158-180). William Andrew Publishing.
151. Panna W, Wyszomirski P, Kohut P (2016) Application of hot-stage microscopy to evaluating sample morphology changes on heating. *J Therm Anal Calorim* 125:1053–1059 . <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5323-z>
152. Affatigato M (Ed.) (2015) *Modern glass characterization*. John Wiley & Sons. New Jersey. ISBN: 978-1-118-23086-2
153. X-Ray Diffraction - XRD (2020) In: *Particle Analytical*. <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>. Accessed 01 Oct 2020.
154. Omid M, Fatehinya A, Farahani M, Akbari Z, Shahmoradi S, Yazdian F, Tahriri M, Moharamzadeh K, Tayebi L, Vashae D (2017) Characterization of biomaterials. In: *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*. (pp 97–115). Woodhead Publishing.
155. Dantas NO, Ayta WEF, Silva ACA, Cano NF, Silva SW, Morais PC (2011) Effect of Fe₂O₃ concentration on the structure of the SiO₂–Na₂O–Al₂O₃–B₂O₃ glass system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 81:140–143. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.074>
156. Mathias J (2015) How Does FTIR Work? In: *Innovatech Labs*. <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/672/stuff-works-ftir-analysis/>. Accessed 01 Oct 2020.
157. Nelson BN, Exarhos GJ (1979) Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses. *J Chem Phys* 71:2739. <https://doi.org/10.1063/1.438679>
158. Risen WM (1985) Optical spectra of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 76:97–108. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90055-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90055-9)
159. Dent G (2016) Preparation of Samples for IR Spectroscopy as KBr Disks. In: *Infrared and Raman Discussion Group (IRDG)*. <http://www.irdg.org/the-infrared-and-raman-discussion-group/ijvs/ijvs-volume-1-edition-1/dent/>. Accessed 01 Oct 2020

160. Atalay S, Adiguzel HI, Atalay F (2001) Infrared absorption study of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ glass ceramics. *Materials Science and Engineering: A* 304–306:796–799 .
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01572-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01572-0)
161. Akatov AA, Nikonov BS, Omel'yanenko BI, Stefanovsky SV, Marra JC (2009) Structure of borosilicate glassy materials with high concentrations of sodium, iron, and aluminum oxides. *Glass Phys Chem* 35:245–259.
<https://doi.org/10.1134/S1087659609030031>
162. Mozgawa W, Sitarz M, Rokita M (1999) Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures. *Journal of Molecular Structure* 511–512:251–257.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00165-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00165-9)
163. Alonso Abad MP, Capel F, Valle Fuentes FJ, Pablos Pérez ÁD, Ortega-Feliú I, Gómez-Tubio BM, Respaldiza Galisteo MÁ (2009) Caracterización de un vidrio rojo medieval procedente de las vidrieras del Monasterio de las Huelgas de Burgos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 48:179-186.
164. Sitarz M (2011) The structure of simple silicate glasses in the light of Middle Infrared spectroscopy studies. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357:1603–1608.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.007>
165. Handke M, Mozgawa W, Nocuń M (1994) Specific features of the IR spectra of silicate glasses. *Journal of Molecular Structure* 325:129–136. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(94\)80028-6](https://doi.org/10.1016/0022-2860(94)80028-6)
166. Morsi RMM, Ibrahim S, Morsi MM (2017) Characterization of sodium lead silicate glasses containing low and high levels of Fe_2O_3 and effect of its replacement for Na_2O . *J Mater Sci: Mater Electron* 28:9566–9574. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6704-1>
167. Rendon JL, Serna CJ (1981) IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. *Clay miner* 16:375–382. <https://doi.org/10.1180/claymin.1981.016.4.06>
168. Elcometer (2020) How to measure gloss using a gloss meter. <https://www.elcometer.com/en/how-to-measure-gloss-using-a-gloss-meter.html>. Accessed 01 Oct 2020.
169. Carvalho Andrade K, Pavesi Pini NI, Dias Moda M, de Souza e Silva Ramos F, dos Santos PH, Fraga Briso AL, Cestari Fagundes T (2020) Influence of different light-curing units in surface roughness and gloss of resin composites for bleached teeth after challenges. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 102:103458.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103458>

170. Lindbloom BJ (2017) Uniform Perceptual Lab. <http://www.brucelindbloom.com/index.html?UPLab.html>. Accessed 27 Oct 2020.
171. Leblanc B (2020) COLORIMÉTRIE. In: Encyclopædia Universalis. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorimetrie/>. Accessed 02 Oct 2020
172. Stålhandske C, Bring T, Jonson B (2006) Gold ruby glasses: influence of iron and selenium on their colour. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 47:112-120.
173. Bamford CR (1978) *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam and New York, (pp. 156–156) <https://doi.org/10.1002/col.5080030317>.
174. Weyl WA (1951) *Coloured glasses*. Society of Glass Technology, Sheffield, 439-94.
175. Andrić L, Aćimović-Pavlović Z, Trumić M, Prstić A, Tanasković Z (2012) Specific characteristics of coating glazes based on basalt. *Materials & Design* 39:9–13. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.02.022>
176. Butler DL (2014) Surface Roughness Measurement. In: Li D (ed) *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Springer Science+Business Media, New York, pp 1–7. DOI 10.1007/978-3-642-27758-0_1506-2
177. Lopes IAD, Monteiro PJVC, Mendes JJB, Gonçalves JMR, Caldeira FJF (2018) The effect of different finishing and polishing techniques on surface roughness and gloss of two nanocomposites. *The Saudi Dental Journal* 30:197–207. <https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2018.04.003>
178. Chen C (2019) Au-Pd Sputter Coater - Emscope SC 500, Materials Research Lab - University of Illinois at Urbana-Champaign. <https://mrl.illinois.edu/facilities/equipment/au-pd-sputter-coater-emscope-sc-500>. Accessed 03 Oct 2020
179. Hervé P (2005) Mesure de l'émissivité thermique. *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, (R2737v2).
180. Ambrosini A, Lambert TN, Staiger CL, Hall AC, Bencomo M, Stechel EB (2010) Improved high temperature solar absorbers for use in Concentrating Solar Power central receiver applications (No. SAND2010-7080). Sandia National Laboratories. California.
181. Ho CK, Mahoney AR, Ambrosini A, Bencomo M, Hall AC, Lambert TN (2012, July). Characterization of Pyromark 2500 for high-temperature solar receivers. In *Energy Sustainability* (Vol. 44816, pp. 509-518). American Society of Mechanical Engineers.

182. Greenwood NN, Earnshaw A (Eds) (1997) *Chemistry of The Elements*, Butterworth-Heinemann. Woburn, Massachusetts. ISBN: 0-7506-3365-4.
183. Morshidy HY, Sadeq MS (2019) Influence of cobalt ions on the structure, phonon emission, phonon absorption and ligand field of some sodium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 525:119666. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119666>
184. Tirupataiah C, Suneel Kumar A, Narendrudu T, Chinna Ram G, Sambasiva Rao MV, Veeraiah N, Krishna Rao D (2019) Characterization, optical and luminescence features of cobalt ions in multi-component $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass ceramics. *Optical Materials* 88:289–298. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.050>
185. Aronne A, Esposito S, Pernice P (1997) Ftir and dta study of lanthanum aluminosilicate glasses. *Materials Chemistry and Physics* 51:163–168. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80287-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80287-8)
186. Lakshmi PV, Rao TS, Neeraja K, Reddy DVK, Veeraiah N, Reddy MR (2017) Influence of Mn^{2+} sensitizers on orange-red emission of Pr^{3+} ions in $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass system. *Journal of Luminescence* 190:379–385. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.016>
187. Bansal N, Kaur G, Singh K (2018) Braunitz phase embedded $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ glass ceramics and their properties. *Materials Research Bulletin* 98:34–40. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.065>
188. Jaganyi D, Altaf M, Wekesa I (2013) Synthesis and characterization of whisker-shaped MnO_2 nanostructure at room temperature. *Appl Nanosci* 3:329–333. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0135-3>
189. Zeta-20 Optical Profilometer/Non Contact Measurement (2020) In: KLA. <https://www.kla-tencor.com/products/instruments/optical-profilers/zeta-20>. Accessed 04 Oct 2020
190. Ravi Dhas C, Venkatesh R, Jothivenkatachalam K, Nithya A, Suji Benjamin B, Moses Ezhil Raj A, Jeyadheepan K, Sanjeeviraja C (2015) Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles. *Ceramics International* 41:9301–9313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.238>
191. Liu Y, Xie J, Luo M, Peng B, Xu C, Deng L (2017) The synthesis and optical properties of Al/MnO_2 composite pigments by ball-milling for low infrared emissivity and low lightness. *Progress in Organic Coatings* 108:30–35. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.03.019>

192. Liu Y, Xie J, Luo M, Peng B, Deng L (2017) Preparation and Angle-Dependent Optical Properties of Brown Al/MnO₂ Composite Pigments in Visible and Infrared Region. *Nanoscale Res Lett* 12:266. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2035-7>.
193. Ge YL, Wang YM, Zhang YF, Guo LX, Jia DC, Ouyang JH, Zhou Y (2017) The improved thermal radiation property of SiC doped microarc oxidation ceramic coating formed on niobium metal for metal thermal protective system. *Surface and Coatings Technology* 309:880–886. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.070>.



Résumé

Aujourd'hui, face au problème du réchauffement climatique, il devient de plus en plus crucial, à l'échelle mondiale, de trouver et de multiplier les mesures visant à réduire les émissions de CO₂ ; un exemple classique est l'utilisation des énergies alternatives naturelles. Dans ce sens, et grâce au développement de la science des matériaux à rayonnement infrarouge, les chercheurs espèrent contribuer à améliorer leur propre consommation d'énergie par une utilisation de plus en plus efficace de ces matériaux. Parmi les possibilités infinies de compositions de verre, notre choix s'est porté sur le développement et la production des verres d'aluminosilicate contenant un ou plusieurs métaux de transition, notamment l'oxyde de fer Fe₂O₃, l'oxyde de cobalt Co₃O₄ et l'oxyde de manganèse MnO₂, dont nous cherchons à contrôler leurs émissivités IR en ajustant leurs compositions chimiques. Ces verres ont été appliqués comme des revêtements protecteurs ou isolants thermiques sur des substrats céramiques, à des coûts relativement faibles, pour des applications dans le domaine des énergies renouvelables, des économies d'énergie et de l'isolation thermique. La caractérisation de l'émissivité a été accompagnée d'analyses structurales, microstructurales, thermiques, de brillance, de couleur et de rugosité de surface. Ainsi, les revêtements de verre contenant une combinaison de Fe₂O₃ et de Co₃O₄ ont présenté les meilleures performances IR et ont atteint une émissivité moyenne d'environ 0,92 dans la plage spectrale 800-2500 nm.

Mots clés : Verre ; Fe₂O₃ ; Co₃O₄ ; MnO₂ ; Émissivité PIR ; Structure ; Microstructure

Abstract

Nowadays, while facing the issue of global warming, it is becoming a more crucial phenomenon, on a global scale, to find and multiply measures aimed at reducing CO₂ emissions; A classic example is the use of natural alternative energies. In this sense, and through the development of infrared radiation materials science, researchers hope to make a contribution to improve their own energy consumption through the increasingly efficient use of these materials. Among the infinite possibilities of glass compositions, our choice was focused on the development and production of aluminosilicate glasses containing one or more transition elements including iron oxide Fe₂O₃, cobalt oxide Co₃O₄, and manganese oxide MnO₂, for which we seek to control their IR emissivities by adjusting their chemical compositions. These glasses have been applied as protective coatings or thermal insulators on ceramic substrates, at relatively low costs, for applications in the field of renewable energies, energy-saving, and thermal insulation. The characterization of the emissivity was accompanied by structural, microstructural, thermal, gloss, color, and surface roughness analyses. Hence, glass coatings containing a combination of Fe₂O₃ and Co₃O₄ exhibited the best-infrared performance and achieved an average emissivity of about 0.92 in the 800–2500 nm spectral range.

Keywords: Glass; Fe₂O₃; Co₃O₄; MnO₂; NIR emissivity; Structure; Microstructure

ملخص

في الوقت الحاضر ، في مواجهة مشكلة الاحتباس الحراري، أصبح من المهم أكثر فأكثر، على نطاق عالمي، إيجاد وزيادة التدابير الرامية إلى الحد من انبعاثات ثاني أكسيد الكربون ؛ المثال الكلاسيكي هو استخدام الطاقات الطبيعية البديلة. وبهذا المعنى، وبفضل تطور علم مواد الأشعة تحت الحمراء، يأمل الباحثون في المساعدة في تحسين استهلاكهم للطاقة من خلال زيادة استخدام هذه المواد بكفاءة. من بين الاحتمالات اللانهائية لتركيبات الزجاج، وقع اختيارنا على تطوير وإنتاج زجاج سيليكات الألمنيوم الذي يحتوي على واحد أو أكثر من المعادن الانتقالية، ولا سيما أكسيد الحديد Fe₂O₃ وأكسيد الكوبالت Co₃O₄ و أكسيد المنغنيز MnO₂، الذين نحاول التحكم في انبعاثات أشعتهم تحت الحمراء من خلال تعديل تركيباته الكيميائية. تم تطبيق هذه الزجاجات كطلاءات واقية أو عازلة للحرارة على ركائز السيراميك، بتكاليف منخفضة نسبيًا، للتطبيقات في مجال الطاقات المتجددة وتوفير الطاقة والعزل الحراري. توصيف الانبعاثية كان مصحوبًا بتحليلات هيكلية وبنوية دقيقة وحرارية واللمعان واللون وخشونة السطح. وبالتالي، فإن الطلاءات الزجاجية التي تحتوي على مزيج من Fe₂O₃ و Co₃O₄ أظهرت أفضل أداء للأشعة تحت الحمراء وحقت متوسط انبعاثية حوالي 0.92 في النطاق الطيفي 800-2500 نانومتر.

الكلمات المفتاحية : زجاج؛ Fe₂O₃؛ Co₃O₄؛ MnO₂؛ انبعاثية الأشعة تحت الحمراء القريبة؛ هيكل؛ بنية

مجهرية