



N°d'Ordre : 120

Université Blaise Pascal
U.F.R. DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

RAPPORT D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
SPECIALITES : PHYSIQUE DES PLASMAS, ELECTROTECHNIQUE

Présenté par

ANDRE Pascal

Maître de Conférences
à
L'Université Blaise Pascal

Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques
CNRS UMR 6069

Soutenu publiquement le 28 juin 2001 devant la commission d'examen :

Président :	GERMAIN J.P.
Rapporteurs :	AUBRETON J.
	GLEIZES A.
	LEFORT A.
Examineurs :	ORLOFF J.
	SHKOL'NIK S.

Sommaire

Curriculum Vitae	p 1
Activités d'enseignement	p 2
Activités de co-encadrement (D.U., CNAM, DEA)	p 3
Collaborations (universitaires, industrielles)	p 5
Publications	
Dans des revues internationales avec comité de lecture	p 6
Dans des congrès internationaux avec comité de lecture	p 8
Dans des congrès nationaux	p 8
Rapports Industriels	p 9
Projet de Recherche	p 10
Calcul de la composition et des coefficients de transport dans les plasmas hors d'équilibre	p 11
Détection des émissions polluantes	p 20
Décharge dans l'air entre deux électrodes liquides non-métalliques à la pression atmosphérique	p 26
Interaction plasma-isolant aux hautes pressions et températures	p 31
Choix de 5 publications	p 39

CURRICULUM VITAE

ANDRE Pascal

Né le 29|01|69 à Clermont-Ferrand

Service militaire effectué en 1994 (10 mois)

FORMATION

1987	Baccalauréat C	<i>Passable</i>	
1987-89	D.E.U.G. A	<i>A.B.</i>	Université Blaise Pascal
1989-90	Licence de Physique	<i>Passable</i>	Université Blaise Pascal
1990-91	Maîtrise de Physique	<i>A.B.</i>	Université Blaise Pascal
1991-92	D.E.A. de Physique	<i>A.B.</i>	
	<i>Option : Physique des matériaux</i>		Université Blaise Pascal

1992-95 **Thèse d'Université, n°771,**

« Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas hors d'équilibre thermodynamique »,

Université Blaise Pascal, LAEPT.

Mention : Très honorable avec félicitations du jury

Directeur de thèse : Pr. A. Lefort

Emplois

1995-96	Post-doc LAEPT	Bourse d'excellence régionale
1996-97	A.T.E.R. à l'U.F.R. Sciences (U.B.P.)	
1997-01	Maître de Conférences à l'U.F.R. Sciences (U.B.P.)	
	en 63 ^{ème} section.	

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

- 1992-93 Vacataire, service assuré 96 H équivalent TD.
- Travaux pratiques d'Informatique (Turbo Pascal, DOS)
en D.E.U.G. A 1^{ère} Année.
- 1993-94 Vacataire, service assuré 96 H équivalent TD.
- Travaux pratiques et dirigés d'Informatique (Turbo Pascal, DOS)
en D.E.U.G. A 1^{ère} Année
- 1995-96 Vacataire, service assuré 96 H équivalent TD.
- Enseignement intégré, travaux pratiques et dirigés d'Informatique (Turbo Pascal, DOS) en D.E.U.G. A 1^{ère} Année.
 - Cours, travaux pratiques et dirigés d'Informatique utile en D.E.U.G. A 1^{ère} Année.
- 1996-97 A.T.E.R. à l'U.F.R. Sciences (U.B.P.),
- Travaux dirigés de Thermodynamique à la préparation au CAPES.
 - Informatique (Turbo Pascal) DEUG TI 2^{ème} année.
 - Cours, travaux pratiques et dirigés d'Informatique utile (Word, Excel)
- 1997-00 Maître de Conférences à l'U.F.R. Sciences (U.B.P.),
- Travaux pratiques d'Electronique, Licence GSI, (54 H)
 - Travaux pratiques d'Electronique, Licence EEA, (56 H)
 - Travaux dirigés de circuits signaux, Licence EEA, (21 H)
 - Travaux pratiques d'Informatique, Licence EEA, (56 H)
 - Travaux pratiques d'Informatique, Licence de Physique, (32 H)
 - Travaux pratiques de Thermodynamique, préparation au CAPES, (30 H)
- 2000-01 Maître de Conférences à l'U.F.R. Sciences (U.B.P.),
- Travaux pratiques d'Electronique, Licence EEA, (56 H)
 - Travaux dirigés de circuits signaux, Licence EEA, (21 H)
 - Travaux pratiques d'Informatique, Licence EEA, (56 H)
 - Travaux pratiques d'Informatique, Licence de Physique, (16 H)
 - Travaux pratiques de Thermodynamique, préparation au CAPES, (30 H)
 - Informatique Utile (Word-Excel), DEUG A, (50 H)

ACTIVITES DE CO-ENCADREMENT (avec le Prof. A. Lefort)

I. TRAVAUX DE THESE (4)

➤ ONDET JEROME, DU 1062

« Adaptation d'une torche à plasma à couplage inductif à la détection de polluants dans les effluents des centrales thermiques », soutenue en décembre 1998.

Le travail a consisté d'une part à caractériser par des mesures spectroscopiques le plasma produit par une torche à plasma inductif et d'autre part à caractériser le four à combustion.

➤ Duffour Emmanuel , DU 1250

« Interaction d'un plasma thermique avec un isolant. Application aux matériaux énergétiques. », soutenue en décembre 2000.

Le travail a consisté à mettre au point un code de calcul basé sur la dynamique moléculaire permettant d'étudier les phénomènes physiques lors de l'interaction des particules issues du plasma et du polymère. De plus une étude expérimentale a été réalisée permettant d'étudier l'interaction du plasma et du polymère sur les prototypes d'allumeurs électrothermiques (GIAT Industries).

➤ Vacher Damien

« Traitement et analyse par torche ICP des déchets ultimes des unités de transformation des déchets industriels ou ménagers. », soutenance prévue en juin 2002.

L'essentiel du travail consiste à coupler le four disponible au laboratoire avec la torche à plasma inductif, puis d'analyser les produits de combustion.

➤ BARBARA HOUDA

« Simulation du rayonnement du fond continu », soutenance prévue en juin 2003.

Lorsque la pression du plasma croît, l'intensité du rayonnement du fond continu augmente. Le travail consiste à partir des calculs de composition, d'écrire un code de calcul permettant de simuler le fond continu.

II. Stages de DEA (4)

- Duffour Emmanuel

« Interaction plasma-isolant »,
DEA de Physique, Février à Juin 1997.

- Matheix Christelle

« Introduction à l'analyse des rejets polluants émis par les centrales thermiques au charbon »,
DEA d'EEA, Février à Juin 1998.

- Pradelle Pierre Emmanuel

« Etude et explosion d'un fil de cuivre lors d'un choc électrique »,
DEA d'EEA, Février à Juin 1999.

- Vacher Damien

« Caractérisation d'une torche à plasma à couplage inductif. Etude de températures par
mesures spectroscopiques »,
DEA de Physique, Février à Juin 1999.

III. Stages CNAM (3)

- Meunier Philippe

« Réalisation et utilisation d'un banc d'essais pour l'étude expérimentale de l'interaction
plasma-isolant »,
Mémoire d'Ingénieur CNAM, 1998.

- Bouchard Gilles

« Conception et réalisation d'un lit fluidisé : analyse des effluents solides et gazeux par
spectroscopie ICP »,
Mémoire d'Ingénieur CNAM, 1998.

- El Morabet Hamid

« Réalisation d'un four de décomposition de charbon et analyses spectroscopiques des
composés obtenus »,
Mémoire d'Ingénieur CNAM, 1998.

COLLABORATIONS

I. COLLABORATIONS UNIVERSITAIRES

- Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface
UMR 6638 du CNRS, Université de Limoges, 123, avenue Albert Thomas,
F 87060 LIMOGES CEDEX

Calcul de la composition et des coefficients de transport dans les plasmas hors d'équilibre thermique.

- A.F. Ioffe Phys.-Techn. Inst. Rus. Acad. Sci., Politechnicheskaya 26, St Petersburg, Russia

Interprétation théorique d'expériences menées sur les plasmas hors d'équilibre thermique produits dans l'air et sur des électrodes liquides.

II. COLLABORATIONS INDUSTRIELLES

- SODEBOR, EDF (Contrat n°: E8360/AEE 2142 ; terminé en 1998)

Suivi du brûlage sur lit fluidisé de charbon pulvérulent et du traitement des effluents résultants : dosage et analyse des métaux lourds, de composés organiques volatils et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques.

- GIAT Industries (Contrat n° DCAL/GO/97.505)

Etude théorique et pratique d'un plasma initiateur.

- GIAT Industries (Contrat débutant en janvier 2001)

Etude théorique des plasmas à basse énergie.

PUBLICATIONS

I. Publications dans des revues internationales avec comité de lecture (20 acceptées + 2 en cours)

P_1. ANDRE P.

« Partition Functions and Concentrations in Plasmas out of Thermal Equilibrium »
IEEE transactions on Plasma Science, Vol 23, n°3, p 453-458, 1995.

P_2. ANDRE P. ABBAOUI M., LEFORT A., PARIZET M. J.

« Numerical method and composition in multitemperature plasmas ; application to an Ar-H₂ mixture »

Plasma Chem. and Plasma Process, Vol 16, n°3, 379-398, 1996.

P_3. ANDRE P.

« Composition and Thermodynamic Properties of ablated vapours of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE »,

J. Phys D : Appl. Phys. , Vol 29, 1963-1972, 1996.

P_4. ANDRE P., ONDET J., PELLET R., LEFORT A.

« The calculation on monatomic spectral lines intensities and composition in plasmas out of thermal equilibrium ; evaluation of thermal disequilibrium in ICP torches ».

J. Phys D ; Appl. Phys. , Vol 30, 2043-2055, 1997.

P_5. ANDRE P.

« Influence de la température de vibration, du déséquilibre thermique, de la pression et des vapeurs de cuivre sur la composition d'un plasma de SF₆ hors d'équilibre thermique ».

J. Phys III, France, Vol 7, 1339-1359, 1997.

P_6. ANDRÉ P., ABBAOUI M., BESSEGE R., LEFORT A

« Comparison between Gibbs energy minimization and the mass action law for a low multitemperature plasma with application to nitrogen »

Plasma Chem. and Plasma Process., Vol 17, n°2, 207-217, 1997.

P_7. ANDRE P.

« Influence of Graphite on Composition and Thermodynamic Properties of Plasma formed in ablated vapours of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE used in Circuit Breakers »,

J. Phys D : Appl. Phys. , Vol 30, 475-493, 1997.

P_8. ANDRÉ P.

« Numerical method and composition at and out of chemical equilibrium in a multitemperature plasma. Application of a pure nitrogen plasma »

Contrib Plasma Phys. , Vol 37, n°1, 23-40, 1997

P_9. ANDRÉ P., LEFORT A.

« The influence of thermal disequilibrium on a plasma consisting of insulator vapours »

J. Phys D : Appl. Phys., Vol 31, 771-729, 1998.

P_10. ANDRÉ P, ONDET J. BOUCHARD G, LEFORT A.

« Optical emission spectroscopy, thermodynamical and thermal disequilibrium aspects in an inductively coupled plasma torch. Experimental applications to N₂-O₂ mixtures », J Phys D : Appl. Phys., Vol 32, 920-929, 1999.

P_11. FAURE G., ANDRE P., LEFORT A.

« Theoretical calculation of composition, monatomic and diatomic spectral lines in Ar-SF₆ plasma »,

J. Phys D : Appl. Phys., Vol 32, 2376-2386, 1999.

P_12. LUC BRUNET, PASCAL ANDRE, JEAN-MARY LOMBARD, FRANTZ CAILLAU

« Thermodynamic assessment of a nitro-organic plasma with an experimental design method »

IEEE Transaction on Magnetics, Vol 35, n°1, p 185-188, 1999.

P_13. P.ANDRE, YU. BARINOV, G. FAURE., V. KAPLAN, A. LEFORT, V. RÖZDESTVENSKY, S. SHKOL'NIK

« Discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure »

Progress in Plasma Processing of Materials, 847-852, 1999.

P_14. P.ANDRÉ, J. AUBRETON, MF ELCHINGER, P. FAUCHAIS AND A LEFORT

« Plasma concentrations out of equilibrium : N₂ (Kinetic Method and Mass Action Law), Ar-CCl₄ and Ar-H₂-CCl₄ (Mass Action Law) », (eds) P. Fauchais, J. Amouroux (Pub) The annals of the New York Academy of Sciences (1999) p 81-89.

P_15. P. ANDRE, L. BRUNET,

« Theoretical computation of electrical conductivity of cold plasma - application to torch design », IEEE Trans. On Plasma Science, Vol 29, n°1, p 19, 2001.

P_16. P. ANDRE, J AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, A. LEFORT

« A new modified pseudo-equilibrium calculation to determine the composition of hydrogen and nitrogen plasmas at atmospheric pressure », Plasma Processing Plasma Chemistry, **21**, p 83-105, 2001.

P_17. D. VACHER, G. FAURE, P. ANDRE

« Optical emission spectroscopy, thermodynamic aspects in inductively coupled plasma torch.

Experimental application to N₂/O₂ mixture in air plasma torch » Spectro Chemica Acta B, **56**, 309-330, 2001.

P_18. V. RAT, P. ANDRE, J AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, A. LEFORT

« Calculation of combined diffusion coefficients from the simplified theory of transport properties », à paraître dans Progress in Plasma Processing of Materials.

P_19. V. RAT, P. ANDRÉ, J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, A. LEFORT

« Transport properties in a two-temperature plasma », Phys Rev. E, Vol 64, p 026409, 2001.

P_20. W BUSSIÈRE, P. ANDRE

«Evaluation of the composition, the pressure, the thermodynamic properties and the monatomic spectral lines at fixed volume for a SiO₂_Ag plasma in the temperature range 5000-25000 K. », J. Phys. D., **34**, 1657-1664, 2001

P_21. V. RAT, P. ANDRÉ, J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, A. LEFORT

Comparative Study between kinetic and thermodynamic calculation of composition in SF₆ Plasmas”, soumise à J. Phys. D.

P_22. P. ANDRÉ, L. BRUNET, E. DUFFOUR, J.M. LOMBARD,

«Composition, pressure and thermodynamic properties calculated in plasma formed in insulator vapours of PE and POM at fixed volume”, soumise à EJAP.

II. Communications dans des congrès internationaux avec comité de lecture (7)

CI_1. V.P. AFANAS'EV, JU. A. BARINOV, V.B. KAPLAN, S.M. SHKOL'NIK

P. ANDRE, G. FAURE, A. LEFORT.

« The (theoretical and experimental) investigations of the discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure », International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 17-22 Juillet 1997, Toulouse, III 104.

CI_2. J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS

P. ANDRE, M. ABBAOUI, A. LEFORT.

«Concentration and transport coefficients in plasma out of thermal equilibrium », International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 17-22 Juillet 1997, Toulouse, I-4.

CI_3 L.BRUNET, LOMBARD JM, CAILLAU F, ANDRE P

« Thermochemical assessment of a nitro-organic plasma behaviours using an experimental design method. », 9th EML, Edinburgh, Scotland, May 1998, p 19.

CI_4. ANDRE P, BARINOV Yu A, FAURE G, KAPLAN VB, LEFORT A, ROZDESTVENSKY VV, SHKOL'NIK SM

« Discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure »
TPP5, St Petersburg, Poster 6, Juillet 1998.

CI_5. V. RAT, J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, P. ANDRE, A. LEFORT

“Comparative study between kinetic and thermodynamic calculation of composition in N₂ and SF₆ plasmas”

E-MRS, ICME 2000, (29 mai - 2 juin 2000).

CI_6. V. RAT, J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, P. ANDRE, A. LEFORT

“Calculation of combined diffusion coefficients from the simplified theory of transport properties”

E-MRS, ICME 2000, (29 mai - 2 juin 2000).

CI_7. J.M. LOMBARD, B. BASCHUNG, D. GRÜNE, A. CARRIERE, P. ANDRE,
« Analysis of ETC or Classical Manometric Closed Vessel tests with coupling of
thermodynamic Equilibrium Calculations ; Combustion Rate, Energy Losses »,
19th International Symposium on Ballistics, 7-11 May 2001, Interlaken, Suisse.

III. Communications dans des congrès nationaux (11)

CN_1. P. ANDRÉ, A. LEFORT,
« Calcul des concentrations d'un plasma d'arc hors d'équilibre thermique par la méthode de
minimisation de l'énergie libre de Gibbs », congrès de la S.F.P., Toulouse, 1993.

CN_2. P. ANDRÉ, H. COITOUT, G. BONTEMPS,
« Influence des températures de rotation, de vibration et d'excitation sur la composition d'un
plasma d'oxygène hors d'équilibre thermique », 4^{ème} congrès de la division plasma de la
S.F.P., Toulouse, E1, 1994.

CN_3. P. ANDRÉ, G. FAURE, J. ONDET,
« Xylene combustion analysed by plasma », congrès (PeH 95) de la S.F.P., Nice, AMO2/P,
1995.

CN_4. J. ONDET, P. ANDRÉ, R. PELLET, A. LEFORT,
« Température d'excitation expérimentale dans un plasma ICP » congrès de la division
plasma de la S.F.P, Autrans, A40, 5-7 Février 1997.

CN_5. P. ANDRÉ, J. ONDET, R. PELLET, A. LEFORT,
« Calcul de la composition et des intensités dans un plasma hors d'équilibre thermique ;
influence de la température de vibration », congrès de la division plasma de la S.F.P, Autrans,
A38, 5-7 Février 1997.

CN_6. J.M. LOMBARD, L. BRUNET, P. ANDRE, E. DUFFOUR, A. LEFORT, B.
BASCHUNG
« Eléments de modélisation des interactions plasma-matière dans un lanceur
électrothermique », Axes 2.13 ISL du 23 au 25/3/99

CN_7. J.M. LOMBARD, A. PONROY, L. BRUNET, P. ANDRE, E. DUFFOUR,
A. LEFORT, B. BASCHUNG.
« Eléments de modélisation des interactions plasma-matière dans un lanceur électrothermique
chimique », Congrès SFP, Clermont - Ferrand 5-9 Juillet 1999

CN_8. J.M. LOMBARD, B. BASCHUNG, D. GRUNE, A. CARRIERE, P. ANDRE
« First analysis of French ETC program manometric closed vessel tests », Axes 2.13 ISL du
15 Mars 2000

CN_9. J.M. LOMBARD, L. BRUNET, P. ANDRE, E. DUFFOUR, A. LEFORT, G FAURE,
J CAILLARD, B. BASCHUNG
« Plasma-matter modelling elements for Electro-Thermal-Chemical gun », Axes 2.13 ISL du
15 Mars 2000

CN_10. P. ANDRE, L. BRUNET, E. DUFFOUR, J.M. LOMBARD

« Etude de la pression et des propriétés thermodynamiques du POM et du PE : Application aux lanceurs électro-thermiques », VII Congrès SFP-Section Plasma, 28-30 mars 2001, Piriac-sur mer , III. A-3.

CN_11. W. BUSSIERE, P. ANDRE, R. PELLET, A. LEFORT

« Diagnostic des grandeurs physiques dans la plasma d'arc des fusibles en moyenne tension au cours du mécanisme de coupure, Mesure des grandeurs (T, N_e, P) par spectroscopie d'émission atomique appliquée au silicium ionisé une fois », 5^{ème} journées d'études sur les fluctuations des arcs, Institut Aéronautique et Spatial, 13 et 14 Mars 2001.

IV. Rapports industriels

L. Brunet, P. André

Pyro.0/DSAM/DTPYRO/NT n°148/99/NC

« Calcul de la température des plasmas à partir des grandeurs électriques », 1999.

J.M. Lombard, E. Duffour, P. André, L. Brunet

Pyro.0/DSAM/DTPYRO/NT n°146/99/NC

“Eléments de modélisation des interactions plasma/matière”, 1999.

Partie I.

J.M. Lombard, E. Duffour, P. André, L. Brunet

Pyro.0/DSAM/DTPYRO/NT n°146/99/NC

“Eléments de modélisation des interactions plasma/matière”, 1999.

Partie II.

PROJET DE RECHERCHE

Le Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT) est impliqué dans l'étude de nombreuses applications industrielles : appareillages de coupure (contacteurs, disjoncteurs, fusibles), canon électrothermique, détection d'émissions gazeuses polluantes.

La majorité des plasmas thermiques (gaz constitué de particules chargées, d'électrons et d'espèces neutres, l'ensemble étant globalement neutre) utilisés dans ces applications sont généralement hors d'équilibre thermique. C'est-à-dire que la température de translation électronique est supérieure à celle des particules lourdes. Ce déséquilibre entraîne les températures internes (rotation, excitation et vibration) à relaxer vers une valeur comprise entre celle de la température de translation des électrons libres et celle des particules lourdes.

Les progrès technologiques ne peuvent se faire sans une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques dont l'une des données de base est la composition chimique. La demande des industriels est de plus en plus pressante tant au niveau expérimental qu'au niveau théorique. Jusqu'à présent la majorité des modèles ou des mesures ont considéré, comme hypothèse de base, l'équilibre thermodynamique local (égalité entre les températures).

Mes travaux de recherche sont relatifs à la mise en œuvre, au laboratoire, de méthodes de calcul de la composition, des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport dans les plasmas thermiques hors d'équilibre thermique et hors d'équilibre chimique, à hautes pressions.

Ces calculs ont été appliqués dans de nombreux domaines ayant donné lieu à des collaborations universitaires et/ou des contrats industriels.

CALCUL DE LA COMPOSITION ET DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT DANS LES PLASMAS HORS D'EQUILIBRE

Collaboration :

Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS)
UMR 6638 du CNRS
Université de Limoges
123, avenue Albert Thomas - F 87060 LIMOGES CEDEX

Participants :

André P*, Aubreton J.** , Elchinger M.F.** , Fauchais P.** , Lefort A*., Rat V**(DU).
*LAEPT, **SPCTS.

Le LAEPT et le SPCTS travaillent de concert (depuis quatre ans) sur la mise en place de modèles permettant de décrire les plasmas hors équilibre thermodynamique que l'on trouve au voisinage de la surface, dans les décharges non stationnaires... pour des pressions de l'ordre de l'atmosphère. Dans un premier temps, nous avons développé des codes de calcul pour déterminer la composition chimique (minimisation de l'enthalpie libre ou méthode pseudo-cinétique) ainsi que les propriétés thermodynamiques afférentes (mise au point de méthodes originales de calcul des fonctions de partition hors équilibre). Ces modèles ont été testés sur des systèmes chimiques complexes tels que Ar-H₂-Cl₄, polymères et SF₆.

Du fait de la faible masse des électrons par rapport aux autres particules ils relaxent vers une distribution maxwellienne caractérisée par une température T_e supérieure à la température de translation des particules lourdes (ions et espèces chimiques neutres) T_l . Les molécules comportent des niveaux d'énergie : rotation, vibration et électronique. A partir de la loi de distribution de Boltzmann on obtient des températures pour lesquelles cette loi est satisfaite. Ainsi, les espèces monoatomiques possèdent deux températures : de translation et d'excitation électronique, les espèces diatomiques possèdent quatre températures : de translation, de rotation, de vibration et d'excitation électronique.

I. Calcul de la composition

Le calcul de la composition dans les plasmas hors d'équilibre thermique peut être basé sur trois grandes méthodes :

1. Minimisation de l'énergie libre de Gibbs classique [1, 2].
2. Minimisation de la nouvelle fonction thermodynamique introduite par Van de Sanden[3].
3. Pseudo-Cinétique [4].

Le choix de la méthode de calcul ne fait pas actuellement l'unanimité dans la communauté scientifique [4-6] et il est paru des articles démontrant que la méthode d'un auteur par rapport à l'autre est fautive et vice versa [3, 7]. Cependant, Giordano a tenté une généralisation des méthodes du point de vue de la thermodynamique classique [8, 9]. Nous allons ici avoir une approche du point de vue de la thermodynamique statistique indispensable pour le développement des coefficients de transport hors d'équilibre thermodynamique.

Le théorème H de Boltzmann correspond à l'équilibre statistique et est une généralisation du second principe de l'entropie. Nous allons l'appliquer avec et sans force extérieure puis nous développerons un modèle en thermodynamique classique.

I.1. Le théorème H de Boltzmann sans force extérieure et dans des conditions uniformes

La fonction $H(t)$ qui traduit la généralisation de l'entropie se définit par [10, 11]:

$$H(t) = \sum_i \iint f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \ln(f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)) d\vec{v}_i d\vec{r} \quad (1)$$

où $f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ est la distribution des vitesses dans l'espace des phases μ , \vec{r} la position et \vec{v}_i la vitesse de la particule i dans l'espace des phases. La fonction de distribution des vitesses doit satisfaire l'équation de Maxwell-Boltzmann [10, 11]:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{r}} \right) + \frac{1}{m_i} \left(\vec{X}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{v}_i} \right) = \sum_j \iiint (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\epsilon d\vec{v}_j \quad (2)$$

où \vec{X}_i est la force appliquée sur les particules de l'espèce chimique i , b est le paramètre d'impact, g_{ij} la vitesse relative entre deux particules i et j , ϵ angle relatif nécessaire pour l'intégration [10, 11]. S'il n'y pas de force extérieure et sous des conditions uniformes, la fonction de distribution des vitesses doit satisfaire la relation suivante :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \sum_j \iiint (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\epsilon d\vec{v}_j \quad (3)$$

Après traitement en utilisant les relations de symétrie [10], on obtient pour la fonction H :

$$\frac{dH(t)}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_{ij} \iiint \int \left[\ln \left(\frac{f'_i f'_j}{f_i f_j} \right) \right] (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\epsilon d\vec{v}_i d\vec{v}_j \quad (4)$$

Chaque intégrale est de la forme $(x - y) \ln \left(\frac{x}{y} \right)$ où $x = f'_i f'_j$ et $y = f_i f_j$. Si $x > y$, $(x - y)$

et $\ln \left(\frac{x}{y} \right)$ sont positifs. ; si $x < y$, $(x - y)$ et $\ln \left(\frac{x}{y} \right)$ sont négatifs. Par conséquent l'intégrale

du membre de droite est toujours positive ou nulle. Ainsi $\frac{dH}{dt}$ est négative ou nulle. Par conséquent, $H(t)$ est limitée et tend vers une limite pour les grandes valeurs de t . A l'équilibre cette limite est nulle, d'où :

$$\ln f_i + \ln f_j = \ln f'_i + \ln f'_j \quad (5)$$

et pour les particules de mêmes espèces chimiques :

$$\begin{aligned} \ln f_i + \ln f_i' &= \ln f_i' + \ln f_i' \\ \ln f_j + \ln f_j' &= \ln f_j' + \ln f_j' \end{aligned} \quad (6)$$

Les logarithmes sont des combinaisons linéaires des invariants « sommatoires » (masse, vitesse, énergie). On écrit ces relations sous la forme :

$$\begin{aligned} \ln f_i &= a_i m_i + (\vec{b}_i \cdot (m_i \vec{v}_i)) + c_i \left(\frac{1}{2} m_i V_i^2 \right) \\ \ln f_j &= a_j m_j + (\vec{b}_j \cdot (m_j \vec{v}_j)) + c_j \left(\frac{1}{2} m_j V_j^2 \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Où V_i est la vitesse particulière et est définie par $\vec{V}_i = \vec{v}_i - \vec{v}_0$ où \vec{v}_0 est la vitesse moyenne de masse.

Avec la relation (5) nous obtenons :

$$\begin{aligned} a_i m_i + a_j m_j + \vec{b}_i \cdot m_i \vec{v}_i + \vec{b}_j \cdot m_j \vec{v}_j + c_i \frac{1}{2} m_i V_i^2 + c_j \frac{1}{2} m_j V_j^2 \\ = a_i m_i + a_j m_j + \vec{b}_i \cdot m_i \vec{v}_i' + \vec{b}_j \cdot m_j \vec{v}_j' + c_i \frac{1}{2} m_i V_i'^2 + c_j \frac{1}{2} m_j V_j'^2 \end{aligned} \quad (8)$$

En utilisant la relation (7) et en remplaçant dans la relation (8) les variables inconnues par leurs expressions de l'appendice (p. 17), on montre que :

$$\frac{1}{kT_i} m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_0 + \frac{1}{kT_j} m_j \vec{v}_j \cdot \vec{v}_0 = \frac{1}{kT_i} m_i \vec{v}_i' \cdot \vec{v}_0 + \frac{1}{kT_j} m_j \vec{v}_j' \cdot \vec{v}_0 \quad (9)$$

Où T_i est la température de l'espèce chimique i . Ces températures sont obtenues en supposant l'équipartition de l'énergie. Puis en prenant en compte la conservation des quantités de mouvement :

$$m_i \vec{v}_i + m_j \vec{v}_j = m_i \vec{v}_i' + m_j \vec{v}_j' \quad (10)$$

Nous déduisons que pour satisfaire la relation (9), les températures de toutes les espèces chimiques doivent être les mêmes. Ainsi si le plasma n'est soumis à aucune force et à aucun gradient il atteint un équilibre pour lequel toutes les températures sont identiques.

I.2. Le théorème H avec des forces extérieures ou des gradients (plasma non-uniforme)

La fonction $H(t)$ prenant en compte l'équation de Boltzmann (2) s'écrit:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \sum_i \int \left((1 + \ln(f_i(\vec{v}_i, t))) \sum_j \iiint (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\epsilon d\vec{v}_j - \left(\vec{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{r}} \right) - \frac{1}{m_i} \left(\vec{X}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{v}_i} \right) \right) d\vec{v}_i \quad (11)$$

On retrouve, naturellement la relation précédente dans le cas où il n'y a pas de forces appliquées et dans des conditions pour lesquelles le plasma est uniforme (sans gradient). Les relations de symétrie [10] peuvent être appliquées uniquement sur le premier terme du membre de droite. De plus, cette relation montre que le signe de l'évolution de $H(t)$ ne peut pas être déterminé. Néanmoins si on considère que l'équilibre est atteint lorsque les fonctions de distribution sont indépendantes du temps t , on peut écrire :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = 0 \quad (12)$$

Et par conséquent, avec la relation (2) :

$$\frac{dH(t)}{dt} = 0 \quad (13)$$

Comme l'entropie est proportionnelle à la fonction H on déduit de la relation (11) :

$$S = \sum_i (S_i^{\text{int}} + S_i^{\text{ext}}) \quad (14)$$

avec : S l'entropie totale, S_i^{int} l'entropie relative aux fonctions de distribution et aux échanges d'énergie entre les différentes particules durant les chocs et S_i^{ext} l'entropie relative aux forces extérieures et aux gradients. Avec la relation (13) on obtient:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (15)$$

C'est la condition que le plasma, soumis à des forces extérieures ou à des gradients, doit satisfaire pour être stable dans le temps.

I.3. Modèle simplifié à partir d'une approche classique

Dans un plasma soumis à un champ électrique, ce sont essentiellement les électrons (noté 1) qui acquièrent l'énergie. En effet, leur masse est beaucoup plus faible et par conséquent leur mobilité est beaucoup plus grande que celle des particules lourdes. Ainsi le plasma reçoit de l'énergie δW_{el} via principalement les électrons. Ces électrons transmettent

une partie de leur énergie δQ_1 aux particules lourdes (noté 2) soit par des échanges d'énergie de translation soit grâce à des réactions chimiques. Dans ce dernier cas puisqu'une variation dN_1 du nombre de particules de type 1 apparaît, le travail associé δL_1 doit être pris en compte. Entre les particules 2 et 1, les mêmes types d'échanges d'énergie existent et doivent être pris en compte: δQ_2 , δL_2 . Lors de l'interaction des électrons avec les particules 2, l'énergie δQ_{em}^1 est émise vers l'extérieur (rayonnement de freinage, attachement radiatif ...). Les particules 2 émettent de l'énergie δQ_{em}^2 (spectres atomiques et/ou moléculaires, transferts thermiques ...). Finalement, les particules de types 1 et 2 peuvent échanger les travaux δW_1^{ext} et δW_2^{ext} avec l'extérieur. Sur la figure 1, nous avons représenté tous les échanges d'énergie possibles.

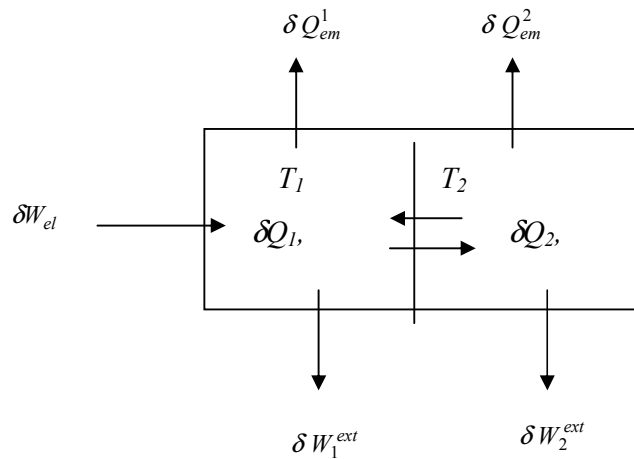


Fig. 1: représentation des échanges d'énergie.

En appliquant le premier principe de la thermodynamique aux particules 1 et 2 :

$$dU_1 = \delta Q_1 + \delta L_1 + \delta Q_{em}^1 + \delta W_1^{ext} + \delta W_{el} \quad (16)$$

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta L_2 + \delta Q_{em}^2 + \delta W_2^{ext}$$

Où U_1 et U_2 sont respectivement l'énergie interne des systèmes de particules 1 et 2.

L'énergie interne totale s'écrit :

$$dU = \delta Q_1 + \delta Q_2 + \delta L_1 + \delta L_2 + \delta Q_{em}^1 + \delta Q_{em}^2 + \delta W_1^{ext} + \delta W_2^{ext} + \delta W_{el} \quad (17)$$

avec $dU = dU_1 + dU_2$

Lorsque le système est stable dans le temps, l'énergie reçue est égale à l'énergie perdue :

$$\delta W_{el} = -\delta Q_{em}^1 - \delta Q_{em}^2 - \delta W_1^{ext} - \delta W_2^{ext} \quad (18)$$

En introduisant : l'entropie d'échange $dS_1^{ech} = \frac{\delta Q_1}{T_1}$ et $dS_2^{ech} = \frac{\delta Q_2}{T_2}$; le travail des forces de pression du système (gazeux) 1 et 2 avec l'extérieur $\delta W_1^{ext} = -p_1 dV$ et $\delta W_2^{ext} = -p_2 dV$; le travail des forces du potentiel chimique $\delta L_1 = \mu_1 dN_1$ et $\delta L_2 = \mu_2 dN_2$.
La variation élémentaire d'énergie interne dU peut s'écrire:

$$dU = T_1 dS_1^{ech} + T_2 dS_2^{ech} + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \quad (19)$$

Puis en introduisant l'énergie libre de Helmholtz :

$$dF = S_1^{ech} dT_1 + S_2^{ech} dT_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \quad (20)$$

et en prenant en compte la loi de Dalton, l'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$dG = S_1^{ech} dT_1 + S_2^{ech} dT_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 - V dp_1 - V dp_2 \quad (21)$$

Nous obtenons immédiatement lorsque le système est stable dans le temps les relations suivantes:

$$(dU)_{S_1^{ech}, S_2^{ech}, N_i} = (dF)_{T_1, T_2, N_i} = (dG)_{T_1, T_2, p, N_i} = 0 \quad (22)$$

Ces relations sont similaires à celles proposées par Giordano [8, 9] pour les contraintes considérées.

En appliquant le second principe de la thermodynamique et en prenant en compte les échanges d'énergie on obtient la relation suivante :

$$dS_{ech} = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1^{em}}{T_{ext}} + \frac{\delta Q_2^{em}}{T_{ext}} \quad (23)$$

Où, la somme $\frac{\delta Q_1^{em}}{T_{ext}} + \frac{\delta Q_2^{em}}{T_{ext}}$ correspond à S^{ext} donnée dans la relation (14). La relation (23) est différente de celle proposée par plusieurs auteurs [3, 7] mais ces derniers n'ont pris en compte aucun échange d'énergie avec l'extérieur. Ce qui revient à fixer les énergies internes des électrons et des particules lourdes ainsi que le volume:

$$(dS)_{U_1, U_2, V} = 0 \quad (24)$$

Les énergies internes U_1 et U_2 ne peuvent rester fixes que s'il n'y a pas d'échange d'énergie entre les particules lourdes et les électrons. A partir de cette relation, on re-démontre les lois d'action de masse développées par plusieurs auteurs [3, 7].

I.4 Conclusion

A partir du théorème H , nous avons montré qu'un plasma hors d'équilibre thermique stable dans le temps pouvait ne qu'être soumis à des forces extérieures et/ou présenter des

gradients. L'entropie du plasma est la somme de l'entropie interne et de l'entropie échangée avec l'extérieur. Il n'est alors pas possible d'indiquer le sens d'évolution du système mais seulement que le système est stable dans le temps. Nous retrouvons alors les relations données par Giordano [8, 9].

Au laboratoire, nous étudions deux plasmas hors d'équilibre thermique l'un faiblement (torche à plasma inductif) et l'autre fortement (décharge à électrode liquide). Dans ces deux cas le plasma est réalisé à la pression atmosphérique. L'apport d'énergie s'effectue dans le premier cas par un générateur radio-fréquence dans le second cas par un champ électrique. Puisque dans ces deux cas, le plasma est stable dans le temps, nous utilisons la minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour déterminer la composition. Dans le cas des allumeurs des canons électrothermiques les réactions s'effectuent à haute pression le plasma peut être considéré à l'équilibre thermique mais à volume fixe. Dans le cas des appareils de coupure (SF6), il semble que la méthode la mieux adaptée soit celle de Van de Sanden et al [5].

I.5 Appendice

La relation $\ln f_i + \ln f_i = \ln f_i' + \ln f_i'$ indique que f_i est une combinaison d'invariants « sommatoires » que l'on peut écrire : $\ln f_i = a_i + \bar{b}_i \cdot m_i \bar{v}_i + c_i \cdot \frac{1}{2} m_i \bar{v}_i^2$. En suivant le développement proposé par Chapman et Cowling, nous obtenons [10, 11]:

1. $a_i = n_i \left(\frac{2\pi}{m_i c} \right)^{3/2}$
2. $\bar{b}_i = \bar{v}_0 * c_i$ où $\frac{\sum_i n_i m_i \bar{v}_i}{\rho} = \bar{v}_0$
3. $c_i = \frac{1}{kT_i}$ qui correspond à l'équipartition de l'énergie.

Ces expressions conduisent à la fonction de distribution usuelle de Maxwell-Boltzmann pour une température T_i :

$$f_i = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT_i} \right)^{3/2} \exp\left(-m_i V_i^2 / 2kT_i \right)$$

II. Coefficients de transport

Dans le paragraphe précédent, nous avons précisé que l'unanimité dans la communauté scientifique n'était pas acquise pour le choix de la méthode de détermination de la composition. Néanmoins, pour le calcul des coefficients de transport, nous supposons que la composition est bien établie et que l'équilibre chimique est atteint. Récemment, V. Rat [12] a développé un formalisme complet qui ne découple pas les électrons et les particules lourdes. Les relations obtenues diffèrent totalement de celles obtenues par les auteurs précédents [13, 14]. De plus les nouveaux coefficients de diffusion hors d'équilibre thermique prennent en compte les développements récents de Murphy établis à l'équilibre thermique [15]. Dans ce travail, mon rôle a consisté au développement mathématique des coefficients A, A', B et B' dans les intégrales crochets [12].

III. Perspectives

Nous disposons du formalisme nécessaire au calcul des coefficients de transport à l'équilibre et hors d'équilibre thermique.

Au niveau du laboratoire (LAEPT) les coefficients de transport s'appliquent à plusieurs projets de recherche :

- Torche à plasma couplée inductivement (type Ar, Cu, S, O, H et Air, Cu, S, H).
- Interaction plasma-isolant, plasmas de polymères (type Cu, C, H, O, N).
- Les plasmas à électrodes liquides (type vapeur d'eau + Air)
- Les fusibles moyenne tension (type Ag, Si, O).

Nous devons développer les codes de calcul nécessaires et établir la base de données des intégrales de collisions et/ou des potentiels d'interaction. Une fois ce travail effectué, les coefficients de transport seront utilisés pour la modélisation :

- Des écoulements et du transfert d'énergie dans la torche à plasma inductif.
- Du canon électrothermique.
- Du fusible moyenne tension.

La modélisation du fusible moyenne tension a déjà commencé par D. Rochette (étudiant en thèse) en collaboration avec le Laboratoire de Mathématiques Appliquées de l'U.B.P.

Références

- [1] A.V Potapov , "Chemical Equilibrium of multitemperature Systems", High Temperature, 4, 48-51, 1966.
- [2] Prigogine I, "Extension de Saha au plasma non-isotherme", Bulletin de la classe des Sciences, Académie Royale de Belgique, tome 26, p 53-63, 1940.
- [3] Van de Sanden M.C.M., Schram P.P.J.M., Peeters A.G., Van der Mullen J.A.M. Kroesen G.M.W, "Thermodynamic generalisation of the Saha equation for a two-temperature plasma", Physical Review A, Vol 40, N°9, p 5273-5276, 1989.
- [4] E. Ricley, D.T. Tuma, « On the determination of particle concentrations in multitemperature plasmas », J Appl. Phys., 53, n°12, p 8537-8542, 1982.
- [5] A. Gleizes, B. Chervy, JJ Gonzales, « Calculation of a two-temperature plasma composition: bases and application to SF6 », J. Phys. D: Appl. Phys. 32, p 2060-2067, 1999.
- [6] R. Girard, J.B. Belhaouari, JJ Gonzales, A Gleizes, "A two temperature kinetic model of SF6 plasma", J. Phys. D: Appl. Phys. 32, p 2890-2901, 1999
- [7] Xi Chen and Peng Han, "On the thermodynamic derivation of the Saha equation modified to a two-temperature plasma", J. Phys. D: Appl. Phys. 32, p 1711-1718, 1999.
- [8] Giordano D., Capitelli M, "Two temperature Saha equation: A Misunderstood Problem", J. Thermophysics Vol. 9, N°4, p 803-804, 1995.
- [9] Giordano D., "Equivalence of energy, entropy, and thermodynamic potentials in relation to the thermodynamic equilibrium of multitemperature gas mixtures", Physical Review E, 58, N°3, p 3098-3112, 1998.
- [10] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R. B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, Inc., 1954.

- [11] Chapman S., Cowling T.G., "The Mathematical Theory of Non Uniform Gases", Cambridge University Press, 1939.
- [12] V. Rat, P. André, J. Aubreton, M.F. Elchinger, P. Fauchais, A. Lefort , « Transport properties in a two-temperature plasma » acceptée à Phys Rev. E., *Jointe*.
- [13] C. Bonnefoi, "Contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures: exemple le mélange Argon-Hydrogène", Thèse d'état, Limoges, 1983.
- [14] J. Aubreton, "Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamiques : Applications aux plasmas de mélange Ar-H₂ et Ar-O₂ », Thèse d'état, Limoges, 1985.
- [15] A.B. Murphy, « Diffusion in equilibrium mixtures of ionized gases », Phys. Rev. E, **48**, p 3594-3603, 1993.

Détection des émissions polluantes

Collaboration industrielle (Contrat n°7E860/AEE2142 terminé en Décembre 98)

- Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France / Dpt Environnement et Systèmes Énergétiques
Responsables : Arrondel-Bacquet V., Hamlil M.
Adresse : EDF/DER - Dpts ALLE/SE - 6, Quai Watier 7840 1 Chatou
- Groupement de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Appliquée (GRECA) de l'Université Joseph Fourier.
Responsables : Foster P., Baussand P.
Adresse : GRECA - Université J. Fourier - 1, rue F. Raoult - 3800 Grenoble
- Société Internationale de Dépollution de Bort-les-orgues (SoDeBor)
Responsable : Cafferini C.
Adresse : SoDeBor - Granges - 1 5270 Lanobre
- Société Défi Systèmes
Directeur : Curie P.
Adresse : Défi Systèmes - ZI St Césaire -94, av. du Dr Fleming - 30000 Nîmes

Participants au LAEPT : André P., Faure G., Vacher D., Lefort A.

Les sources d'émission de polluants industriels sont nombreuses par exemple :

- centrales thermiques,
- incinérateurs de déchets.

Pour limiter les risques de pollution, le contrôle des fumées rejetées dans l'atmosphère en temps réel est primordial. Jusqu'à présent, l'analyse des substances chimiques gazeuses était, essentiellement, réalisée par des techniques de prélèvement (chromatographie, spectroscopie de masse...). Mais ces techniques demandent de nombreuses manipulations et sont par conséquent coûteuses. Il est donc intéressant de développer des moyens de mesure en temps réel permettant de gérer la combustion. L'un de ces moyens précurseurs est basé sur l'analyse spectroscopique d'un plasma généré à partir des fumées émises. Pour cela El Morabet [1] a réalisé un four de laboratoire permettant la combustion des matériaux à brûler (Charbon-Plastiques). Ce four permet de fonctionner en deux modes : à chute ou en lit fluidisé. Le lit fluidisé a été caractérisé par G. Bouchard [2]. Sur la figure 1, nous avons représenté le principe de fonctionnement de notre système de détection. En 9, le combustible est brûlé, puis après introduction dans la torche à plasma, les fumées sont décomposées. Le rayonnement émis est analysé par un spectromètre via une fibre optique.

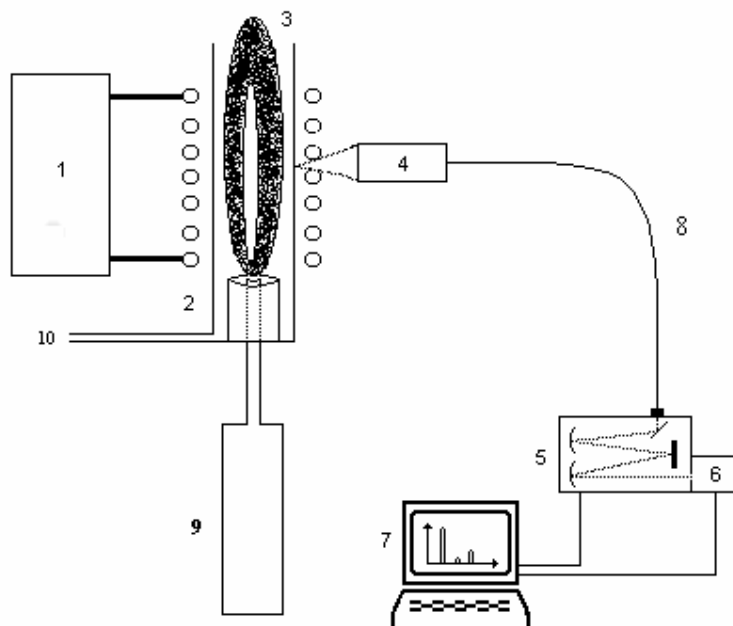


Fig. 1. Représentation synoptique des expériences (1) Générateur radio-fréquence(64 Mhz, 40 Mhz); (2) torche ; (3) plasma ; (4) dispositif optique; (5) spectromètre ; (6) détecteur : matrice CCD ; (7) ordinateur (8) fibre optique (9) Four / lit fluidisé/Chambre cyclonique; (10) introduction du gaz plasmagène.

Résultats marquants

Les premiers essais ont été réalisés avec une torche à plasma 2070 (40.68 MHz, 1.6 kW). En faisant varier la puissance du générateur, J. Ondet [3] a observé que le rapport entre les raies d'argon et de cuivre dépendait de la puissance dans le cas d'un mélange d'Argon et de $(\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O})$. Sur la figure 2, nous avons représenté les spectres obtenus en fonction de la puissance, nous remarquons effectivement que plus la puissance est élevée plus l'intensité des raies de cuivre augmente.

Sur la figure 3, nous avons représenté l'intensité des raies spectrales des espèces chimiques et des longueurs d'onde considérées. Le calcul montre que pour une température des espèces lourdes données, plus le déséquilibre thermique augmente plus l'intensité des raies d'argon est grande par rapport à celle du cuivre.

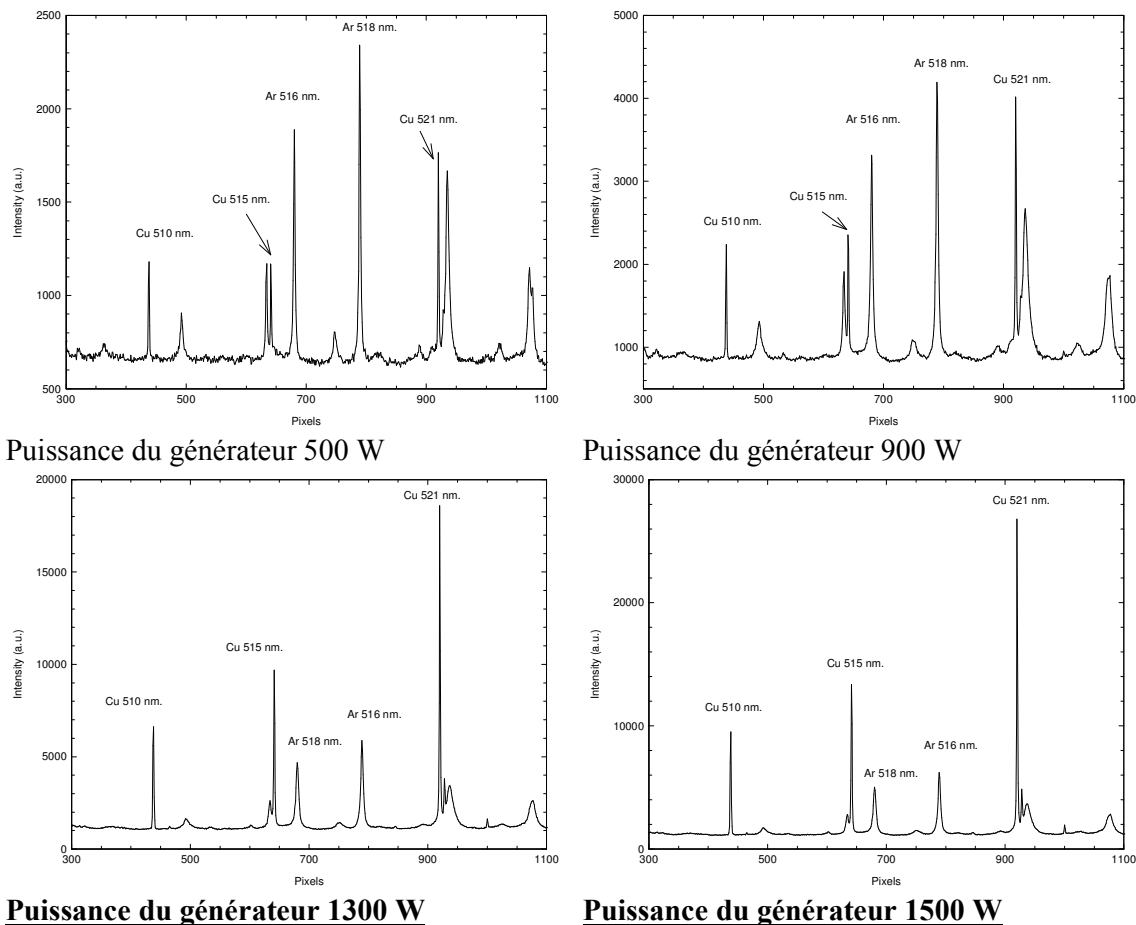


Fig. 2 : Spectres obtenus pour plusieurs puissances du générateur alimentant la torche à plasma.

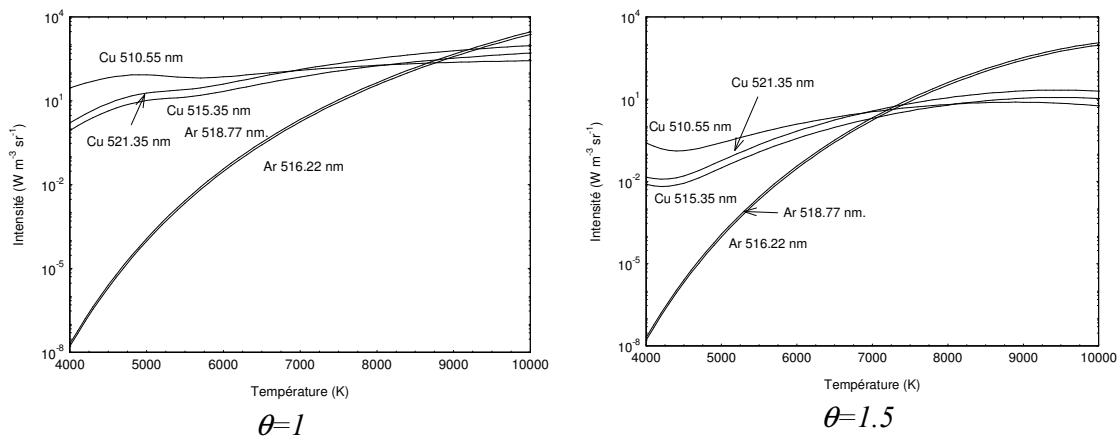


Fig. 3. : Intensités des raies spectrales de cuivre et d'argon en fonction de la température des espèces lourdes à l'équilibre thermique et hors d'équilibre thermique.

En couplant le code de calcul de composition et les résultats expérimentaux nous pouvons, par comparaison, évaluer le déséquilibre thermique. Sur la figure 4, nous donnons les résultats finaux de la température d'excitation mesurée à partir des raies du cuivre et du déséquilibre thermique.

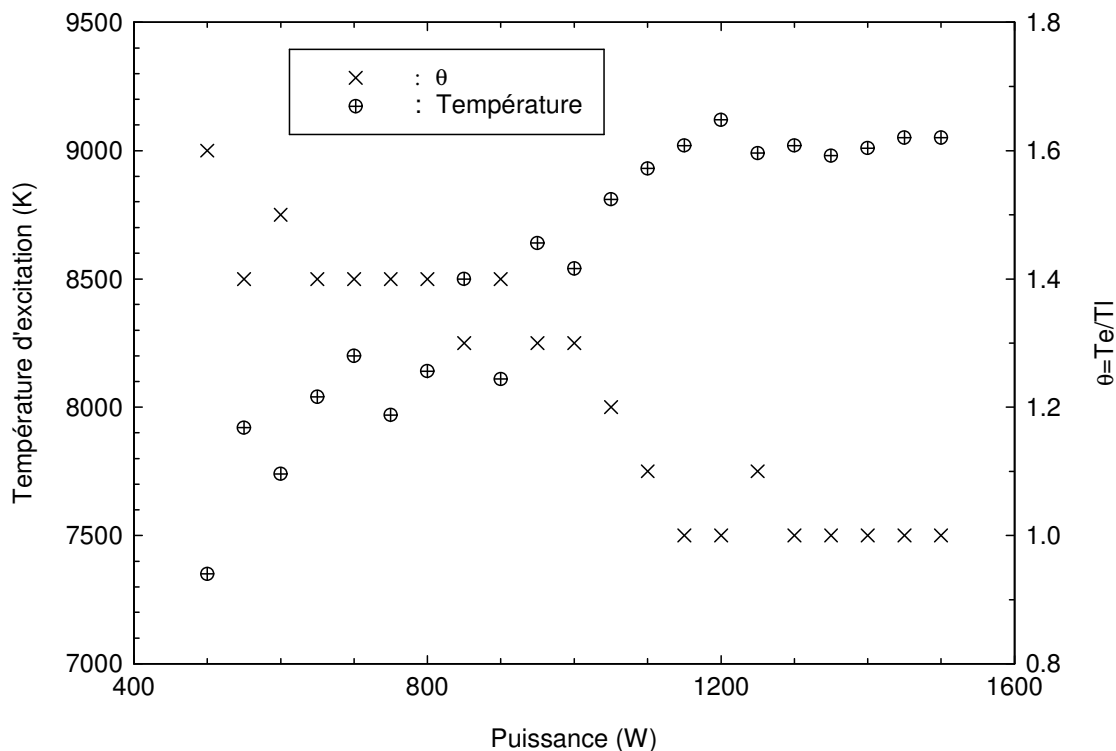


Fig. 4. : Température d'excitation et déséquilibre thermique en fonction de la puissance du générateur.

Nous remarquons le résultat intuitif suivant : plus la puissance est élevée plus la température est élevée. De plus le plasma tend vers un état d'équilibre thermique pour les hautes puissances (et donc pour les hautes températures).

L'un des problèmes importants pour la détection plasma est que la température varie en fonction de la nature du gaz ou des fumées introduites dans le plasma. En effet une variation d'une centaine de Kelvins peut changer d'un facteur 10 l'intensité d'une raie atomique. Pour étudier ce phénomène, D. Vacher a réalisé la mesure de températures avec trois gaz plasmagènes différents. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

N₂/O₂ (% molaire)	Températures	Températures obtenues à partir de l'enthalpie et du mélange 80% N₂/20% O₂
40/60	4010 +/- 350 K	3800 K
49,6/50,4	3960 +/- 350 K	3900 K
80/20	4810 +/- 250 K	Température de référence

Tab. 1.: Températures obtenues en fonction du gaz introduit en plus du nébulisa de la solution d'eau et de sulfate de cuivre hydraté (100ml, 3g). Les raies utilisées sont celles du cuivre (510, 515, 521 nm).

Sur la figure 5, l'enthalpie est tracée en fonction de la température. Dans la gamme de température considérée les plasmas formés avec les mélanges de 40% de N₂, 60% de O₂ et 49.6 % N₂, 50.4 % de O₂ ont une enthalpie plus élevée que celle du plasma formé avec l'air sec.

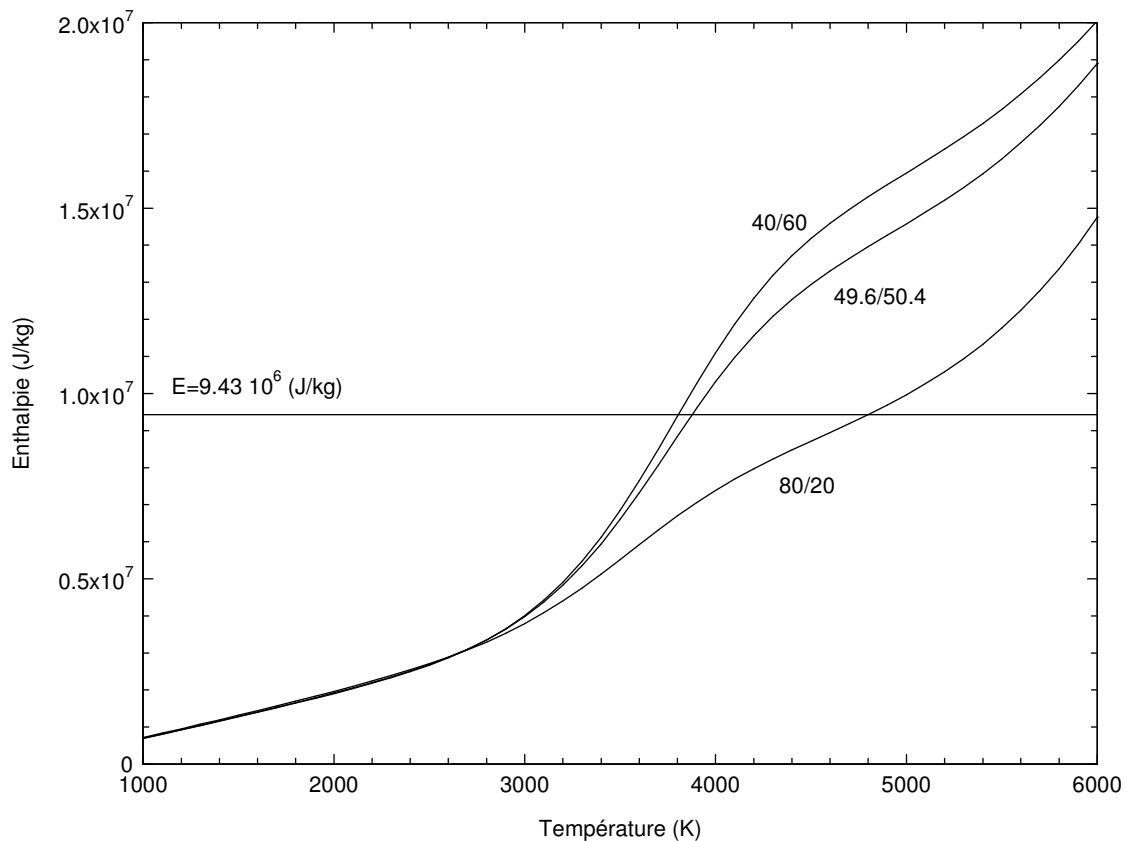


Fig. 5. : Enthalpie en fonction de la température pour plusieurs mélanges de gaz (P=1 atm., $\theta=1$).

En considérant que l'énergie transmise au plasma est identique pour les trois mélanges, on peut supposer que l'enthalpie est identique pour ces trois mélanges. Avec le mélange 80/20 on obtient une enthalpie de l'ordre 9,43 J/kg, ce qui permet de déterminer la température pour les

deux autres mélanges : respectivement 3800 K , 3900K pour les mélanges 40/60 et 49,6/50,4. Ces résultats sont donc du même ordre de grandeur que les températures obtenues par l'expérience (tableau 1).

PERSPECTIVES

Depuis 1996, le laboratoire s'est équipé, par achat ou par construction, de matériel permettant d'étudier par ICP les fumées émises lors de la combustion.

Les recherches fondamentales vont se dérouler d'une part au niveau du plasma et d'autre part au niveau du lit fluidisé. En effet au niveau du plasma, le transfert d'énergie depuis les spires inductives jusqu'au cœur du plasma est mal compris. Cette étude nécessitera la connaissance des coefficients de transport hors d'équilibre pour calculer l'effet de peau et pour écrire un code de calcul d'écoulement dans la torche. Pour la partie expérimentale, nous devons tester l'introduction de poudres métalliques de différentes natures en fonction du gaz plasmagène argon ou air. Au niveau du lit fluidisé nous devons le modéliser totalement, pour obtenir la taille optimum des matériaux. En effet, plus il restera dans le lit fluidisé plus la combustion sera réalisée complètement .

Le tri sélectif des déchets domestiques et industriels est maintenant effectif. Parmi les matériaux plastiques domestiques seuls ceux de bouteilles d'eau sont recyclés ; les emballages nécessiteraient d'être relavés ce qui est actuellement onéreux. Ces derniers sont concassés et broyés pour être incinérés. Souvent ils sont chargés en métaux pour obtenir une meilleure rigidité, une couleur différente ou pour leur propriétés alimentaires (couvercle). Lors de la combustion, ces métaux se retrouvent soit dans les cendres ce qui pose un problème de retraitement, soit dans les fumées. Au niveau du laboratoire nous devons tester la combustion de ces matières plastiques et la détection en temps réel de ces métaux (nous devons descendre en dessous de quelques p.p.m.).

La combustion des farines animales dans les cimenteries ou dans les incinérateurs doit être la plus complète possible et doit éviter l'émission de HAP et de COV (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et de Composés Organiques Volatils). En effet, ces derniers polluants, hautement cancérigènes, sont difficilement détectables par chromatographie en phase gazeuse. Nous pensons par la détection des raies spectrales de carbone, d'hydrogène et d'oxygène trouver un critère (rapport d'intensité de raies) indiquant qu'un seuil est franchi ce qui permettra d'émettre un signal d'alerte et ainsi effectuer une analyse chimique ou agir sur la combustion.

RÉFÉRENCES

- [1] El Morabet Hamid, « Réalisation d'un four de décomposition de charbon et analyses spectroscopiques des composés obtenus », Mémoire d'Ingénieur CNAM, 1998.
- [2] Bouchard Gilles, « Conception et réalisation d'un lit fluidisé : analyse des effluents solides et gazeux par spectroscopie ICP », Mémoire d'Ingénieur CNAM, 1998.
- [3] ONDET JEROME, DU 1062, « ADAPTATION D'UNE TORCHE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF A LA DETECTION DE POLLUANTS DANS LES EFFLUENTS DES CENTRALES THERMIQUES », DECEMBRE 1998.

Décharge dans l'air entre deux électrodes liquides non-métalliques à la pression atmosphérique

COLLABORATION

Institut Physico-technique de St Petersburg
A.F. Ioffe Phys.-Techn. Inst. Rus. Acad. Sci., Politechnicheskaya 26, St Petersburg, Russia

PARTICIPANTS : ANDRE P*, BARINOV YU.**, FAURE G*, KAPLAN V.**,
ROZDESTVENSKY V.**, LEFORT A., SHKOL'NIK S.**

- LAEPT, **IOFFE.

L'objectif principal est la mise au point d'un système de détection de polluants dans l'eau ou dans l'air. Le dispositif situé à St Petersburg est original. En effet, il est composé de deux électrodes liquides. La décharge, auto-entretenu, s'effectue à la pression atmosphérique.

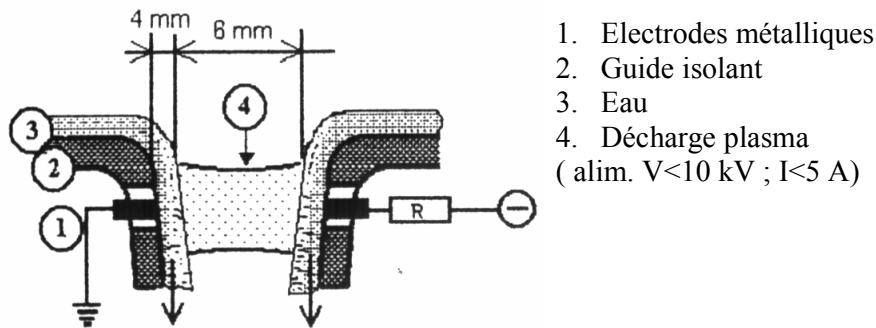


Fig 1. : Synoptique de la décharge.

Les avantages de cette technologie sont :

- l'équipement électrique nécessaire est fiable et peu onéreux,
- la décharge est fortement réactive chimiquement,
- la décharge stable peut fonctionner sans interruption,
- la détection des espèces métalliques polluantes dans l'air ou dans l'eau s'effectue sans l'ajout de gaz plasmagène (argon) comme dans le cas de l'analyse ICP.

De nombreuses applications industrielles à ce système sont envisagées:

- surveillance en temps réel de la concentration en espèces métalliques dans les eaux usées,
- destruction des bactéries dans les eaux industrielles,
- destruction des odeurs dans les stations d'épuration.

Pour caractériser la décharge, des mesures ont été entreprises par sonde électrique, par absorption micro-onde et par spectroscopie optique. Ces mesures sont réalisées à St Petersburg, les spectres moléculaires sont traités au LAEPT par G. Faure.

Au niveau fondamental cette décharge est très avantageuse, car elle présente un fort déséquilibre thermique et elle est réalisée à la pression atmosphérique. Nous avons confronté les calculs théoriques aux mesures effectuées par sonde électrique, par absorption micro-onde et par spectrométrie optique d'émission.

Résultats marquants

Grâce aux mesures spectroscopiques de $N_2 (C^3\Pi_u, \Delta v = -2)$ la température de rotation et de vibration ont pu être déterminées selon l'axe longitudinal de la décharge [1]. Sur la figure 2, nous avons représenté les températures en fonction de l'axe de la décharge. Nous remarquons que la température de rotation est plus élevée vers la cathode que vers l'anode (2000 K pour la cathode contre 1100 K pour l'anode).

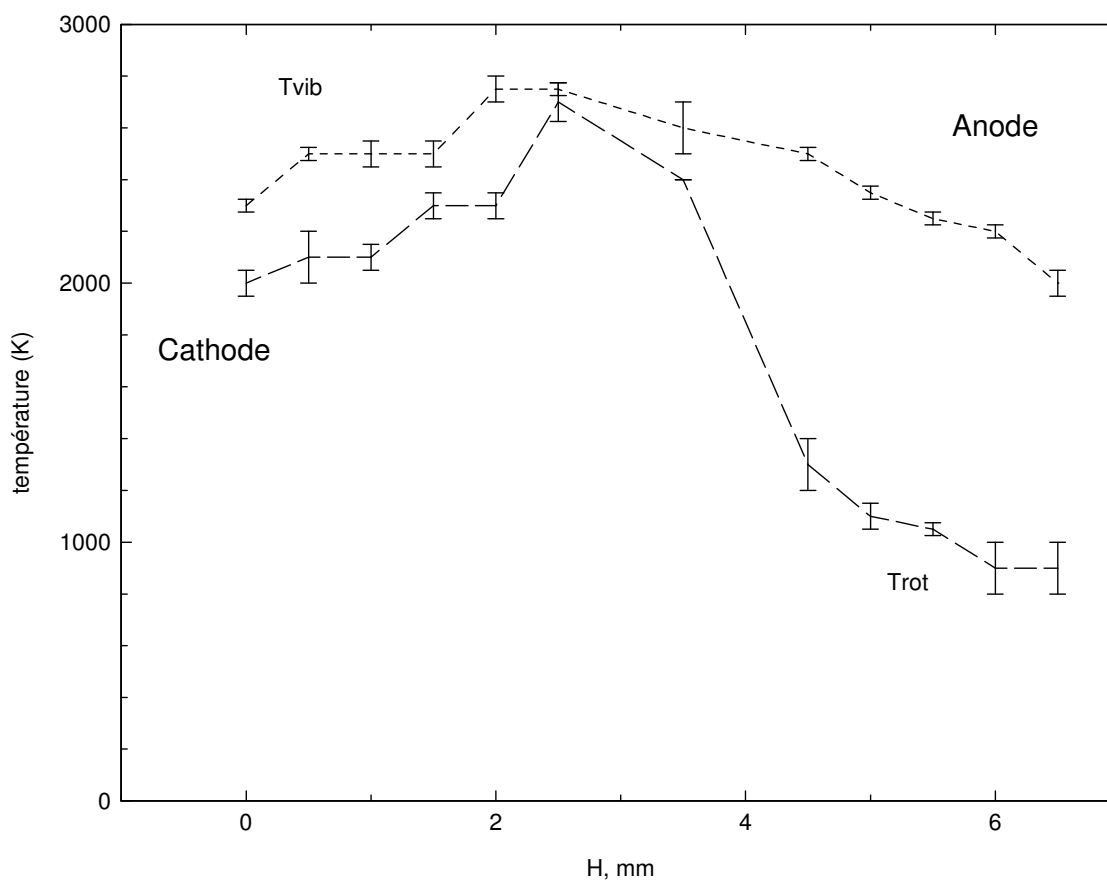


Fig 2 : Températures de rotation et de vibration mesurées le long de l'axe de la décharge.

La concentration électronique « globale » mesurée par absorption micro-onde est comprise entre 3.10^{17} et 7.10^{17} m^{-3} [2]. Les concentrations en électrons obtenues par sonde de Langmuir projetée au cœur de la décharge sont comprises entre 4.10^{17} et 6.10^{17} m^{-3} [3]. A partir de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs nous pouvons déterminer la concentration électronique en fonction de la température des espèces lourdes et pour plusieurs déséquilibres thermiques. Nous avons représenté les résultats sur la figure 3. Nous observons que, pour une température des espèces lourdes donnée, plus le déséquilibre thermique est grand plus la

concentration électronique est importante. En prenant en compte les valeurs de la concentration électronique obtenues expérimentalement nous pouvons évaluer le déséquilibre thermique au niveau de la cathode et de l'anode. Nous obtenons respectivement un déséquilibre thermique aux environs de $\theta=1.8$ et $\theta=3.5$.

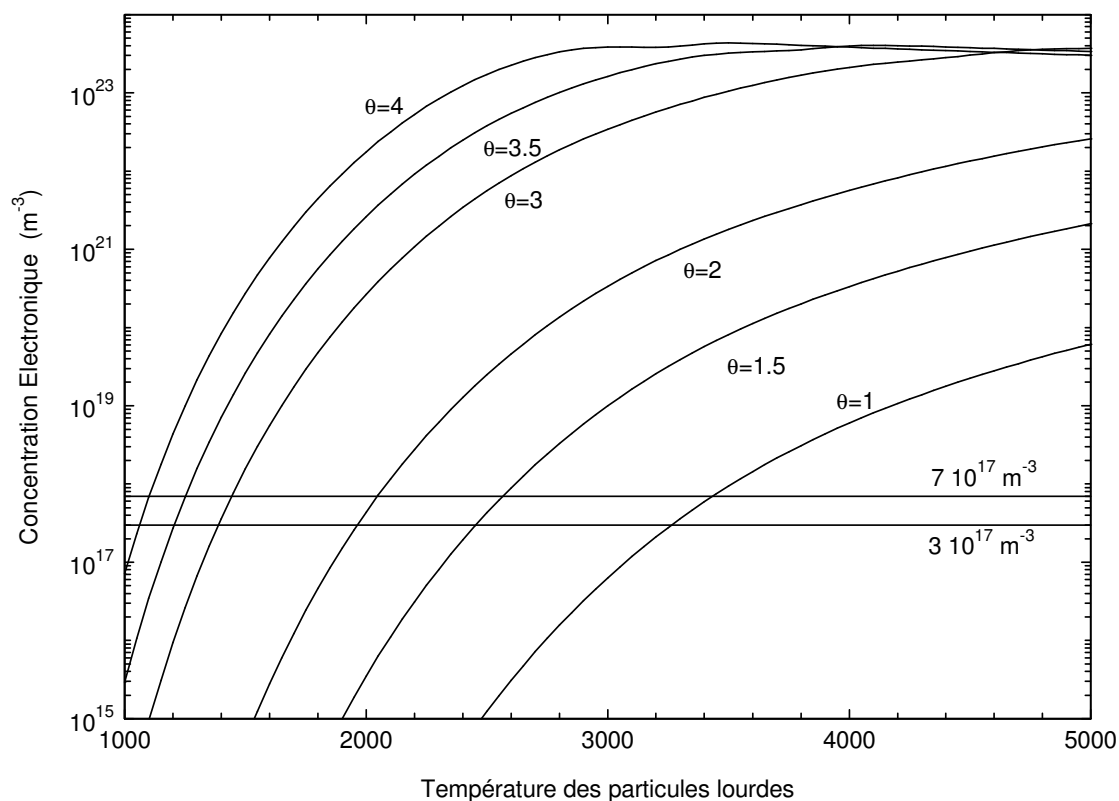


Fig 3 : Concentration en électrons en fonction de la températures des espèces lourdes pour plusieurs déséquilibre thermique ($\theta = T_e/T_i$; 99% d'air , 1% d'eau).

La décharge étant établie entre deux électrodes recouvertes d'un film liquide, ce dernier va diffuser dans le plasma. Nous avons réalisé des calculs pour plusieurs proportions d'eau (pourcentage molaire) et en prenant en compte les déséquilibres thermiques obtenus précédemment. Les figures 4 et 5 montrent l'enthalpie pour plusieurs pourcentages (molaire) d'eau dans l'air. Nous observons que pour un même déséquilibre thermique et pour une même température des espèce lourdes plus le pourcentage molaire en eau augmente plus l'enthalpie diminue. Comme l'enthalpie doit rester positive, la proportion maximale d'eau est de 10% à la cathode ($T_l=1100K$; $\theta=3,5$) et de 30% à l'anode ($T_l=2000K$; $\theta=1,8$).

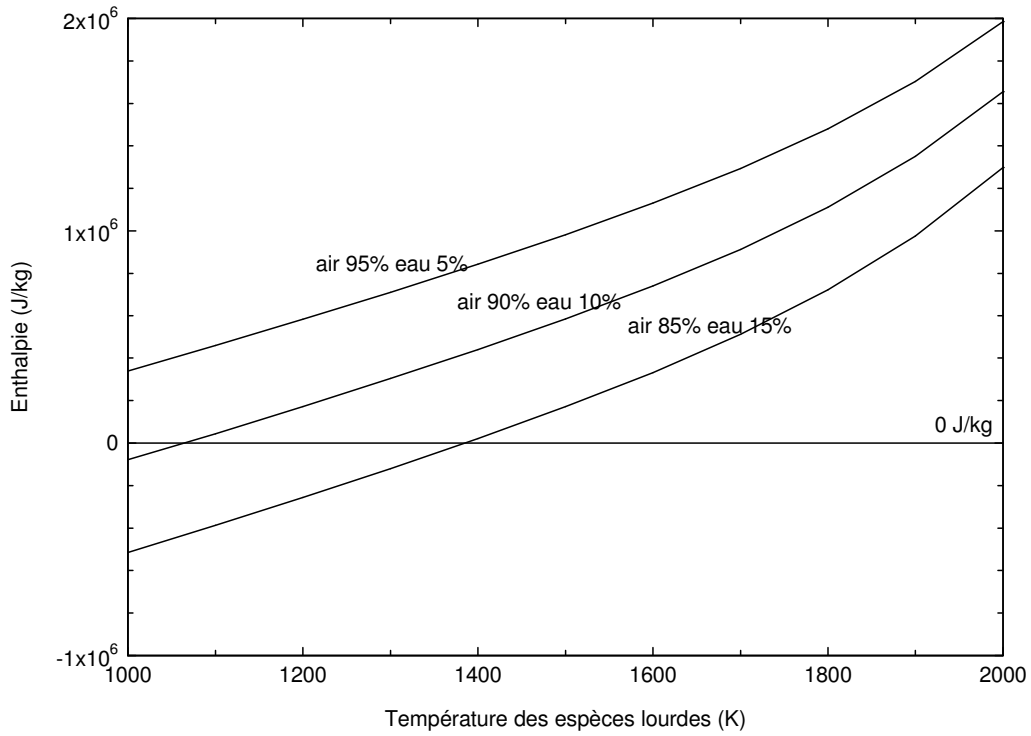


Fig. 4 : Enthalpie en fonction de la température des espèces lourdes calculée pour un déséquilibre $\theta=3,5$ et pour différentes proportions d'eau (pourcentage molaire).

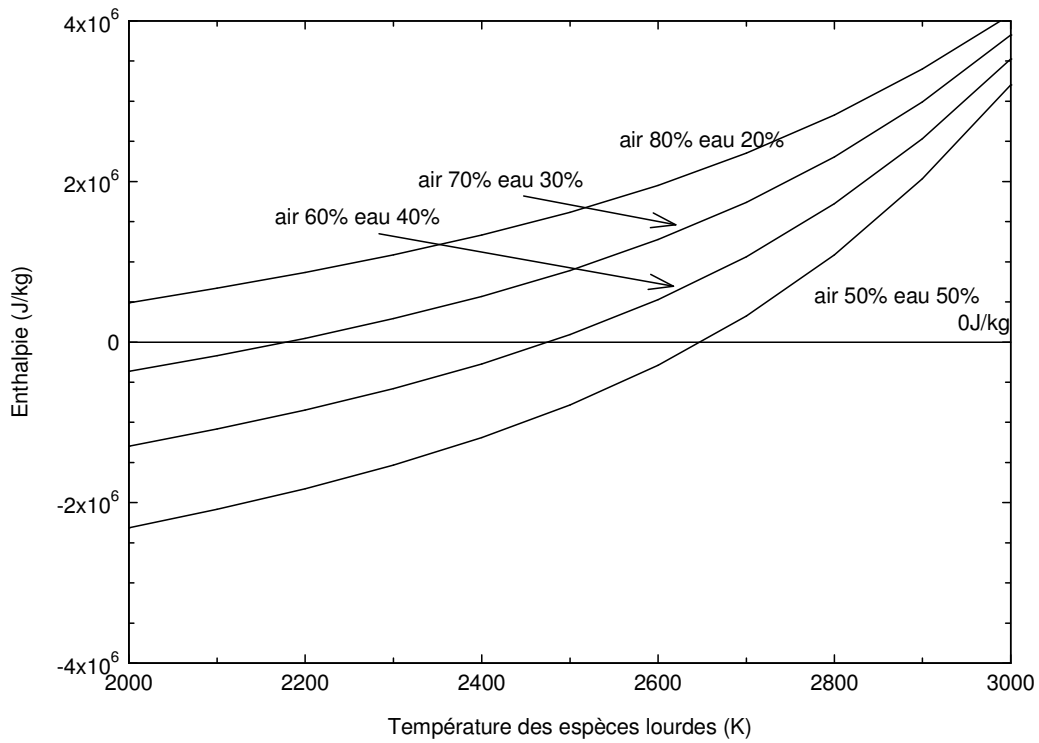


Fig. 5 : Enthalpie en fonction de la température des espèces lourdes calculée pour un déséquilibre $\theta=1,8$ et pour différentes proportions d'eau (pourcentage molaire).

Perspectives

Nous avons vu que les calculs de composition et d'enthalpie permettaient d'évaluer le déséquilibre thermique du plasma et d'obtenir une limite supérieure de la proportion d'eau présente dans le plasma. Nous devons vérifier ces résultats. Pour cela, en couplant les spectres moléculaires de N_2 et OH simulés avec le calcul de composition, il est possible d'obtenir les rapports des intensités théoriques pour ces deux molécules. Les spectres expérimentaux sont déjà disponibles dans l'axe longitudinal de la décharge. En comparant les spectres théoriques et expérimentaux nous déterminerons la proportion de vapeur d'eau présente dans la décharge longitudinalement. Puis avec les raies spectrales (triplet de l'oxygène et la raie $H\alpha$) des espèces monoatomiques nous validerons le déséquilibre thermique.

Les mesures par sonde à la pression atmosphérique nécessitent une théorie complexe [4]. Celle-ci a besoin, comme paramètres, des coefficients de diffusion (thermique, ambipolaire, concentration). Dans cette théorie, il est supposé que la température des électrons est proche de celle des particules lourdes [4], il est donc nécessaire de re-développer une théorie en employant les coefficients de diffusion hors d'équilibre thermique obtenus récemment avec le laboratoire (LMCTS) de Limoges.

Lorsque tous les phénomènes physico-chimiques de ce système seront interprétés, nous pourrons envisager des applications industrielles et réaliser les premiers essais-tests, notamment la destruction de bactéries dans l'eau.

Références

- [1] G. Faure, SM Shkol'nik, « Determination of rotational and vibrational temperatures in a discharge with liquid non-metallic electrodes in air at atmospheric pressure », J. Phys. D:Appl. Phys., **31**, p 1212-1218, 1998.
- [2] Yu. A. Barinov, V. B. Kaplan, V.V. Rozhdestvenskii, S.M. Shkol'nik, « Determination of the electron in a discharge with nonmetallic liquid electrodes in atmospheric-pressure air from the absorption of microwave probe radiation », Vol 24, N° 12, p 929-931, 1998.
- [3] F.G. Baksht, N.K. Mitrofanov, A.B. Rybakov, S.M. Shkol'nik, « Probe diagnostics of strongly ionized inert-gas plasmas at atmospheric pressure », Vol 43 , N°6, p 660-663 , 1998.
- [4] M.S. Benilov, « Can the temperature of electrons in a high-pressure plasma be determined by means of an electrostatic probe », **33**, p 1683-1696, 2000.

Interaction plasma-isolant aux hautes pressions et températures

Collaboration

GIAT Industries

Centre de Bourges, 7 route de Guerry, F-18023 Bourges Cedex, France.

Participants :

Andre P.*, Brunet L.** , Duffour E. (DU)*, Lefort A.* , Lombard J.M.** , Pellet R.* , Picard J.P.*

*LAEPT, ** GIAT.

Le LAEPT travaille avec Giat Industries sur un système pyrotechnique en cours de développement. Il est basé sur l'interaction d'un arc électrique avec la paroi d'un polymère. Le principe de fonctionnement est simple. La décharge d'un banc capacitif dans un fil métallique génère un arc électrique entre les deux électrodes. Cet arc « ablate » le polymère. qui génère des vapeurs modifiant fortement les propriétés thermodynamiques du plasma. Ce même plasma interagit avec la poudre propulsive et l'allume. Ce système d'allumage peut être amélioré en choisissant un polymère produisant soit un plasma plus chaud soit une quantité de graphite plus importante.

Ce travail s'est réalisé en plusieurs étapes :

- mise au point et tests de systèmes d'allumage,
- étude de la vitesse de combustion des poudres et du flux thermique à la paroi,
- étude de l'ablation par dynamique moléculaire,
- choix des meilleurs matériaux plasmagènes.

Résultats marquants

Nous avons développé une base de données nécessaire au fonctionnement du code de composition disponible à GIAT industries : ALJAN EP. Ce code est actuellement utilisé pour l'interprétation des tirs en bombe réalisés à l'Institut de Saint Louis [1].

Sur la figure 1, nous montrons les valeurs de la fraction molaire de graphite en fonction de la température pour plusieurs masses volumiques ou masses « ablatées » contenues dans un volume fixe. Nous remarquons que pour le polyéthylène, la fraction molaire de graphite produite est plus importante que pour le Delrin.

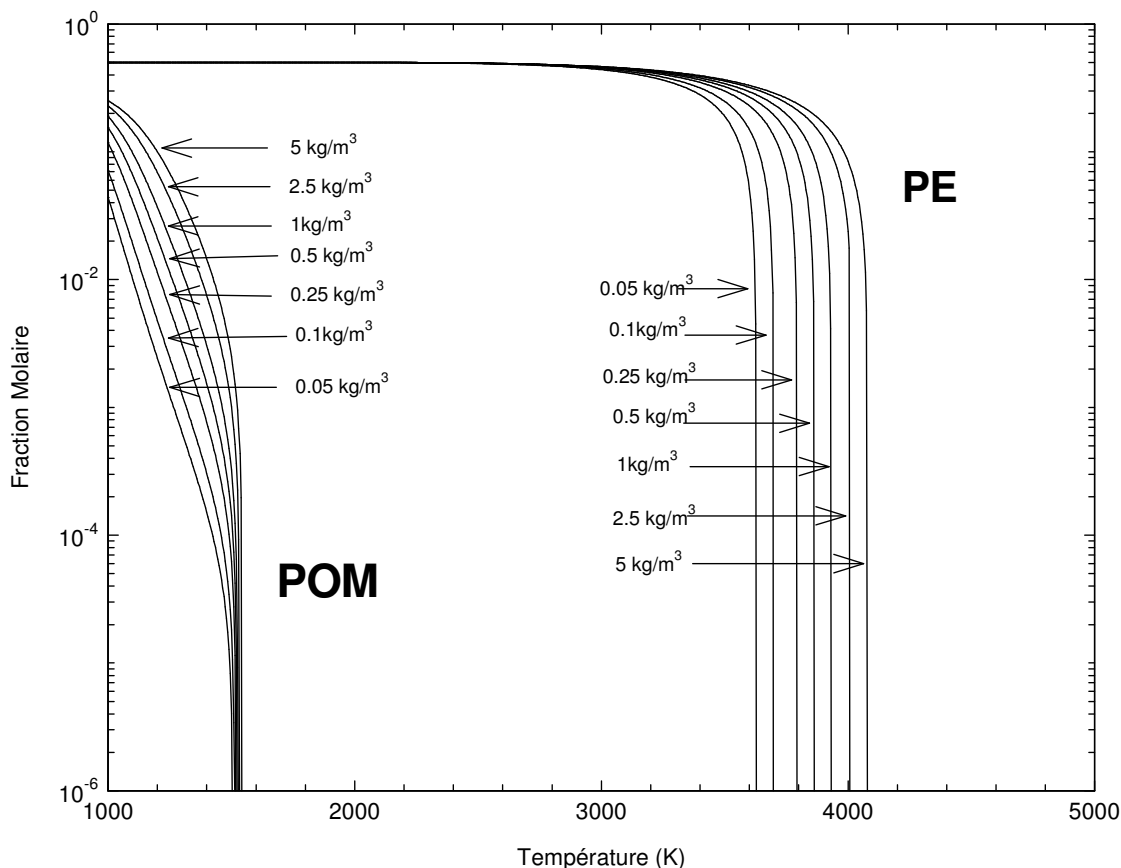


Fig. 1 : Fraction molaire du graphite pour le Delrin (POM) et le polyéthylène (PE) en fonction de la température calculée à volume constant.

Sur la figure 2, nous avons représenté la pression calculée pour deux masses volumiques initiales différentes. La pression est plus importante pour une masse volumique plus importante. La correction du viriel devient importante pour les fortes pressions. Cette correction a été calculée à partir de la méthode des sphères rigides [2].

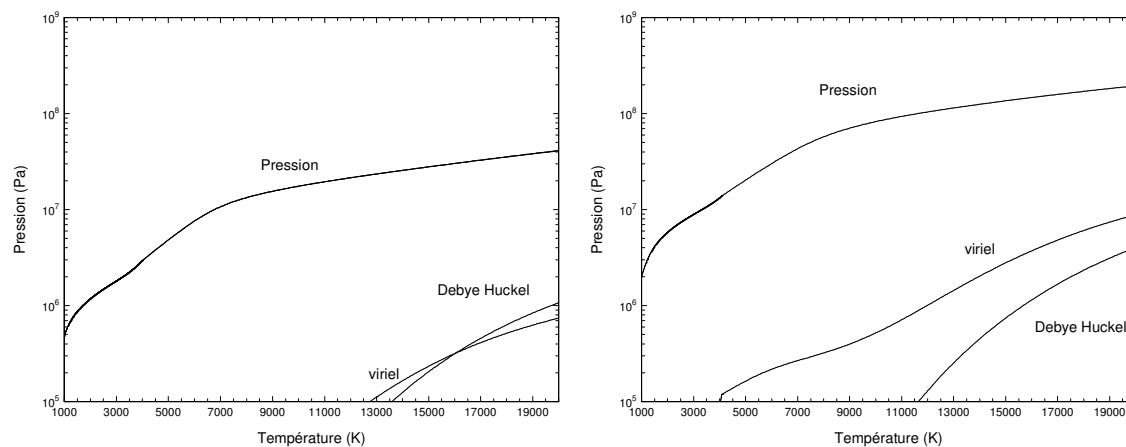


Fig. 2 : Calcul de la pression en fonction de la température dans le cas du polyéthylène pour deux masses volumiques initiales différentes (1 kg/m^3 et 5 kg/m^3)

L'analyse par microscope électronique à balayage de la surface d'interaction [3] montre que le cuivre issu du fil initiateur de l'arc peut se trouver sous deux formes. La première sous la forme de sphères de diamètre compris entre 10 et 30 μm (figure 3.a.) et la seconde sous la forme d'une pellicule (figure 3.b.).

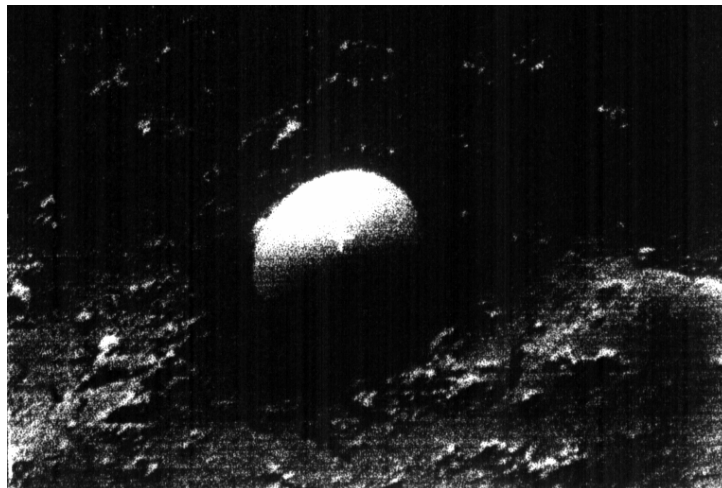


Fig. 3. : Vue au microscope électronique à balayage des gouttelettes de cuivre.

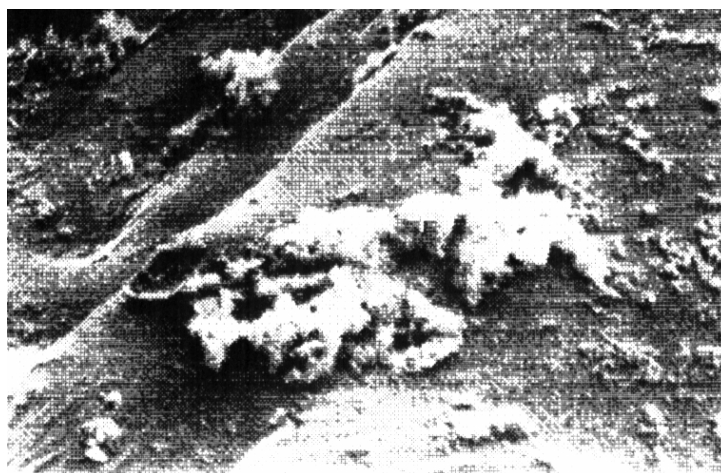


Fig. 4. : Vue au microscope électronique à balayage du cuivre sous forme d'une pellicule.

Pour expliquer ces résultats, nous pouvons dire que lors de l'explosion du fil, des gouttelettes de cuivre liquide sont expulsées vers la paroi. Ces gouttelettes n'ont pas le temps de se sublimer durant la formation du plasma. Cependant une partie du fil de cuivre rentre dans la composition du plasma. Lorsque celui ci se refroidit le cuivre se condense vers la paroi. On observe le cuivre sous forme d'une pellicule.

La figure 5 donne la composition d'un plasma de cuivre et de polyéthylène. Lorsque le plasma se refroidit, le graphite se forme aux environs de 3550 K et le cuivre liquide se forme aux environs de 2260 K. Sur les parois, le graphite se condense en premier.

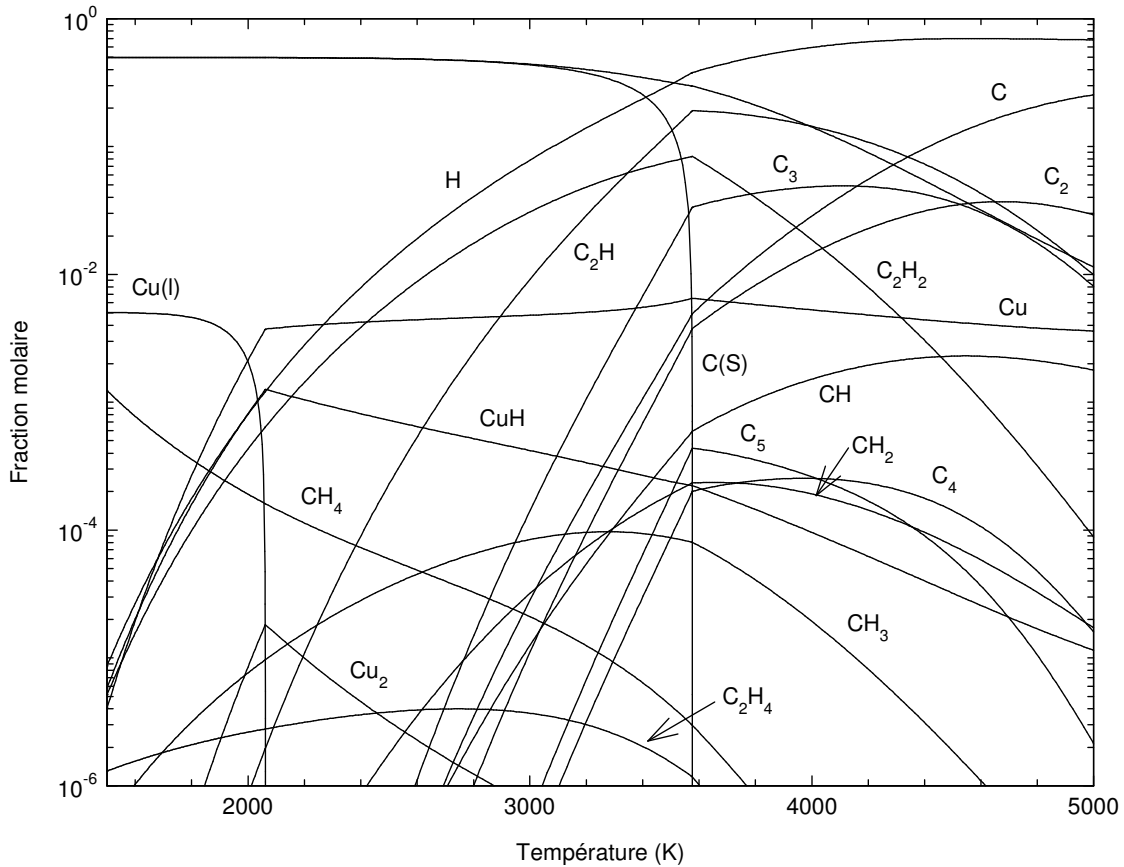
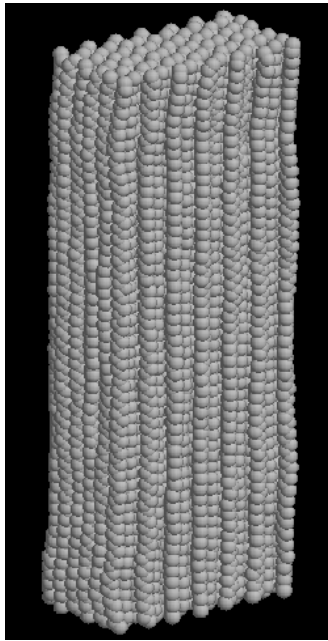
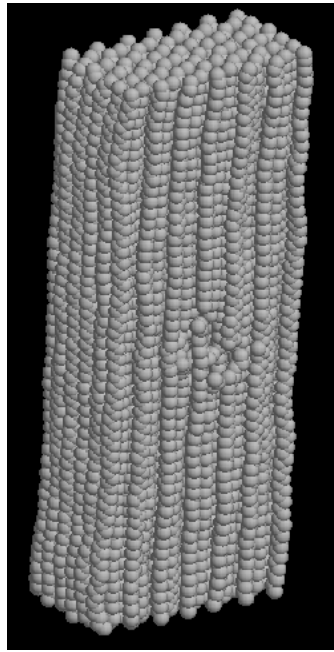


Fig. 5. : Composition en fraction molaire d'un plasma formé de 1% de cuivre et 99 % de polyéthylène (pourcentage molaire).

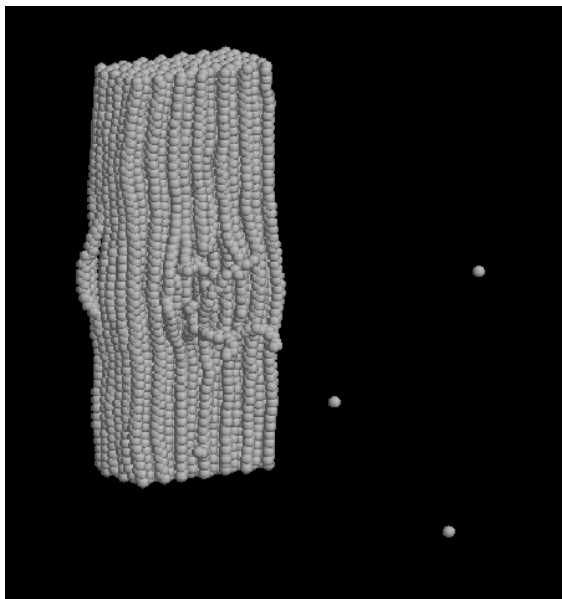
Le plasma interagit avec le polymère. Il est classique de supposer que les coefficients stœchiométriques du plasma sont identiques à ceux du polymère. Peu d'études ont été entreprises dans ce domaine. E. Duffour [4] a donc envisagé une approche novatrice par la dynamique moléculaire. Sur la figure 6, nous montrons l'interaction d'une molécule d'azote de haute énergie avec la paroi à plusieurs instants. On observe la formation d'un cratère dans la paroi du polymère. Ainsi ses premiers résultats montrent que le transfert d'énergie semble se faire par collisions entre les particules incidentes et la surface du matériau polymère.



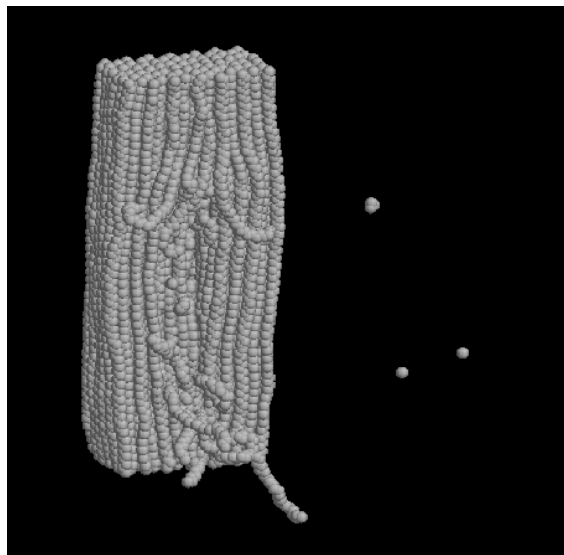
T=1ps



T=1.6ps



T=2ps



T=6ps

Fig.6 : Représentation du polyéthylène (72 chaînes de 100 groupements de CH₂) soumis à une particule d'azote de forte énergie (500 eV.).

Au niveau expérimental, une maquette a été réalisée permettant des mesures de courant et de tension [4]. Sur la figure 7, les courbes de courant-tension sont représentées dans le cas d'une interaction avec une paroi de polyéthylène et de Delrin.

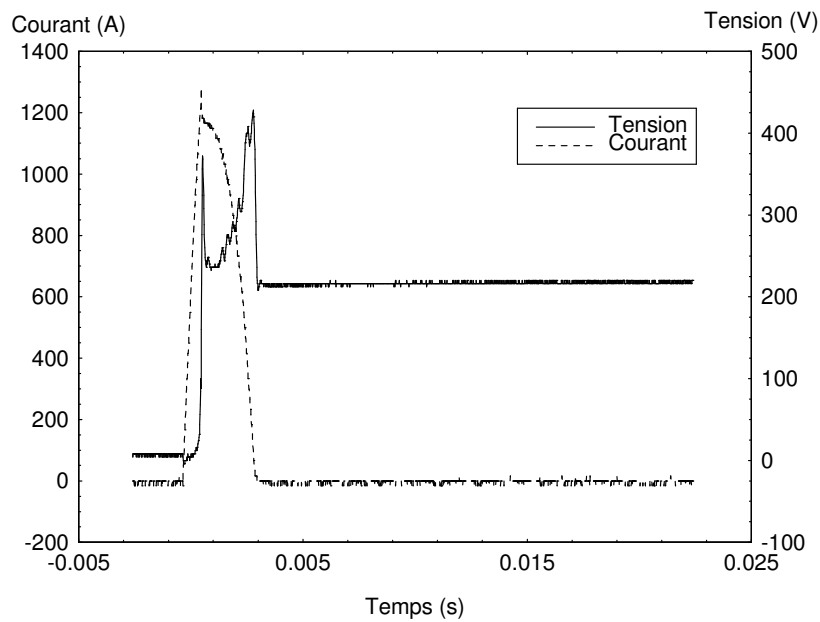


Fig. 7 a: Caractéristiques courant-tension pour un essai réalisé avec du polyéthylène et pour une tension de charge de 340 V.

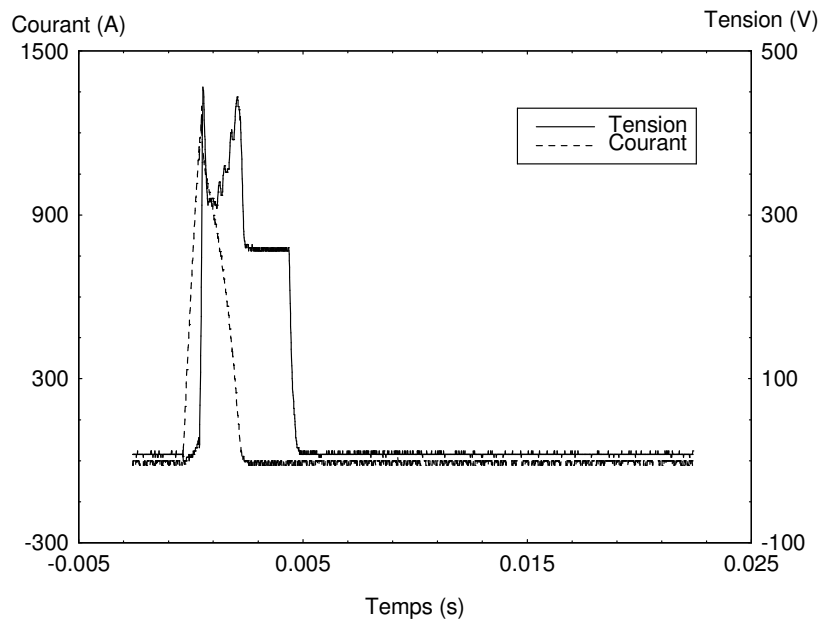


Fig. 7 b: Caractéristiques courant-tension pour un essai réalisé avec du Delrin et pour une tension de charge de 340 V.

Une différence est notable au niveau de la tension puisque dans le cas du polyéthylène le courant continue de circuler après formation du plasma. La diode commandée du thyristor reste passante, le banc capacitif se décharge complètement. Dans le cas du Delrin, le courant ne passe plus, le banc capacitif ne se décharge pas complètement. Ainsi, on montre l'importance de la nature du polymère employé sur les caractéristiques électriques. D'autres part, GIAT industries nous a demandé de développer une relation simplifiée permettant de calculer la conductibilité électrique. Cela leur a permis de dimensionner leur système pour avoir le meilleur rendement possible [5].

PERSPECTIVES

Dans le cas de l'interaction plasma-isolant pour le canon électrothermique nous avons développé un ensemble de systèmes expérimentaux et de codes de calcul. Ce travail semble donner entière satisfaction à GIAT Industries. Actuellement, GIAT Industries envisage l'allumage par onde hyperfréquence d'un composé pyrotechnique. L'onde hyperfréquence est transmise d'un magnétron à la substance active par l'intermédiaire d'antennes, l'énergie atteignant l'extrémité de l'antenne produit un claquage diélectrique et la production d'étincelle. Le plasma est, dans ce cas, fortement déséquilibré thermiquement. GIAT Industries nous demande d'écrire un code de calcul permettant de déterminer le déséquilibre thermique en fonction du champ électrique local. Ce code sera couplé à celui (GORF) qu'ils utilisent actuellement. A terme, cela devra permettre aux chercheurs de GIAT Industries de choisir les meilleurs matériaux.

Les expériences et la modélisation réalisées au laboratoire ont incité GEC-Alstom à nous confier une étude bibliographique sur les appareillages de coupure. Cette dernière devrait déboucher sur un contrat : « Amélioration des disjoncteurs SF₆ par le choix du matériau de surface ». Dans ce cadre, les coefficients de transport et la dynamique moléculaire (adaptée au Téflon) devront être utilisés.

Au niveau de la dynamique moléculaire une collaboration entre le Laboratoire de thermodynamique des solutions des polymères de l'université Blaise Pascal, et le laboratoire de science des procédés céramiques et de traitement de surface de Limoges a débuté. Elle consiste à mettre en place à l'UBP des moyens de calculs nécessaires (montage de 10 PC en parallèle) et à tester et à analyser la surface d'un polymère ayant été soumis à un flux de particules à haute énergie (expériences réalisées à Limoges). Ce projet a été soumis au Groupement d'intérêt scientifique du programme matériaux du Massif Central (P2MC-matériaux innovant).

REFERENCES

- [1] J.M. Lombard, B. Baschung, D. Grüne, A. Carrière, P. André, « Analysis of ETC or Classical Manometric Closed Vessel tests with coupling of thermodynamic Equilibrium Calculations ; Combustion Rate, Energy Losses », 19th International Symposium on Ballistics, 7-11 May 2001, Interlaken, Suisse.
- [2] P. André, L. Brunet, E. Duffour, J.M. Lombard, « Composition, pressure and thermodynamic properties calculated in plasma formed in insulator vapours of PE and POM at fixed volume », soumise à EJAP.
- [3] P. Meunier, « Réalisation et utilisation d'un banc d'essais pour l'étude expérimentale de l'interaction plasma-isolant », Mémoire d'Ingénieur CNAM, 1998.
- [4] E. Duffour, DU 1250, « Interaction d'un plasma thermique avec un isolant. Application aux matériaux énergétiques. »,UBP, Clermont-Ferrand, Dec, 2000.
- [5] P. André, L. Brunet, « Theoretical computation of electrical conductivity of cold plasma - application to torch design », IEEE Trans. On Plasma Science, Vol 29, n°1, p 19, 2001.

Choix de 5 publications

V. RAT, P. ANDRE, J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS, A. LEFORT
« Transport properties in a two-temperature plasma » Phys Rev. E, Vol 64, p 026409, 2001.

D. VACHER, G. FAURE, P. ANDRE
« Optical emission spectroscopy, thermodynamic aspects in inductively coupled plasma torch. Experimental application to N₂/O₂ mixture in air plasma torch »
Spectro Chemica Acta B, 56, 309-330, 2001.

P.ANDRE, YU. BARINOV, G. FAURE., V. KAPLAN, A. LEFORT, V. ROZDESTVENSKY, S. SHKOL'NIK
« Discharge with liquid nonmetallic electrodes in air at atmospheric pressure »
Progress in Plasma Processing of Materials, 847-852, 1999.

P. ANDRE , A. LEFORT
« The influence of thermal disequilibrium on a plasma consisting of insulator vapours »
J.Phys D : Appl. Phys., Vol 31, 771-729, 1998.

W. BUSSIÈRE, P. ANDRE
« Evaluation of the composition, the pressure, the thermodynamic properties and the monatomic spectral lines at fixed volume for a SiO₂_Ag plasma in the temperature range 5000-25000 K. », J.Phys D : Appl. Phys., 1657-1664, Vol 34, 2001.