CALCULS DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET DE TRANSPORT DES PLASMAS Ar-N₂ ET Ar-NH₃ À LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

M.-F. ELCHINGER, B. PATEYRON, G. DELLUC et P. FAUCHAIS

Equipe Thermodynamique et Plasma. U.A. 320 CNRS & Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

RESUME: Les propriétés thermodynamiques et de transport de mélanges Al-N₂ et Al-NH₃ pour la synthèse de nitrure d'aluminium par arc transféré plasma sont calculées. Dans le cas de vapeur d'aluminium métallique en présence de plasma d'azote ou d'ammoniac, une approche thermodynamique donne les conditions de composition initiale et de température qui conduisent à de bonnes conditions expérimentales pour la réaction en phase gazeuse. Les calculs des compositions des mélanges et des propriétés de transport (conductivité thermique, viscosité, coefficient de diffusion des différentes espèces...) permettent de prévoir le comportement des arcs transférés et le taux d'aluminium vaporisé.

ABSTRACT: In this paper are calculated the thermodynamic and transport properties of Al-N₂ and Al-NH₃ mixtures to synthesize aluminum nitride under transferred arc plasma conditions. In the case of metallic aluminum vaporized in nitrogen or ammonia plasmas, a thermodynamic approach gives the conditions of composition, temperature and pressure which allow good operating conditions for reactions in the gaseous phase. The calculation of the mixtures composition and of the transport properties (thermal conductivity, viscosity, diffusion coefficient of the different species...) allows to predict the behaviour of the transferred arcs and the rate of aluminum vaporisation.

1. - INTRODUCTION

Dans le domaine des applications des plasmas thermiques /1-9/, la synthèse chimique occupe une place particulière et notamment les procédés de fabrication des matériaux /10/, en particulier, ces dernières années pour la production de céramiques telles que β -SiC /11/, Si₃N₄ /12/, B₄C /13/ et TiB₂ /14/.

Les plasmas thermiques possèdent sur les procédés classiques des avantages, tels que :- les hautes températures atteintes,

- les vitesses de chauffage et de trempe extrêmement rapides (jusqu'à 10⁶K/s),
- la pureté élevée des matériaux obtenus,
- la possibilité de tremper des composés dont les phases n'existent qu'à haute température.

Nous nous intéressons ici à la synthèse du nitrure d'aluminium en arc transféré d'azote ou d'ammoniac. Ce matériau possède une conductivité thermique élevée (320 W/m.K) à la température ambiante selon /15/, qui en fait un support idéal de composants électroniques de puissance. Cependant, dans les nitrures d'aluminium commercialisés, des impuretés notamment d'oxygène, font chuter cette valeur de plus d'un ordre de grandeur. K. ETEMADI /16/ a récemment étudié cette synthèse et nous nous proposons ici de compléter son étude.

En plasmas thermiques, le nitrure d'aluminium a été synthétisé sous forme de poudres ultra-fines par trois procédés :

- par évaporation d'un barreau d'aluminium en utilisant un plasma d'induction /17/,
- en injectant de la poudre d'aluminium dans un plasma d'arc d'azote en continu /18/,
- par arc transféré sur un bain d'aluminium /16,19-20/.

Dans le cas du procédé utilisant l'arc transféré, le taux d'évaporation de l'aluminium doit être le plus élevé possible, afin d'alimenter la réaction.

Pour cela deux possibilités:

- augmenter la température de surface du métal à évaporer
- faciliter l'évacuation de la vapeur produite.

L'élévation de la température de surface du métal est assujettie:

- . à la température du gaz plasma qui doit être la plus élevée possible. L'apport d'énergie par effet Joule sera d'autant plus élevé que la conductivité électrique sera plus faible.
- . au transfert de chaleur entre plasma et métal donc à la conductivité thermique du gaz.

L'évacuation de la vapeur est liée:

- à la diffusion de celle-ci dans le plasma, donc au coefficient de diffusion de l'aluminium,
- à l'entraînement de la vapeur d'aluminium par l'écoulement gazeux, donc à la viscosité du plasma.

Enfin la réactivité sera d'autant meilleure que les réactifs seront le plus intimement mélangés et des zones importantes du réacteur seront à température proche de la température optimale de la réaction.

DASSANAYAKE et al /21/ ont déjà étudié les propriétés de transport d'un mélange Al-N₂, et nous avons repris ces travaux en incluant les mélanges Al-NH₃. Les propriétés du plasma ont été calculées avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local.

2. - METHODE DE CALCUL

2.1. - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

2.1.1. - *Principe de calcul.* Les espèces considérées pour le calcul sont :

Al, AlH, AlN, N, N₂, NH, H, H₂, Al⁺, AlH⁺, AlN⁺, N⁺, N₂⁺, NH⁺, H⁺, H₂⁺, e⁻.

Selon la température et la fraction molaire initiale, un ensemble de dix sept équations est résolu simultanément afin de déterminer les densités des différentes espèces. La méthode utilisée consiste à minimiser l'enthalpie libre de Gibbs G, avec les équations de contraintes: de conservation de la masse et de neutralité électrique. La minimisation s'effectue en utilisant les multiplicateurs de Lagrange et la solution correspondante à l'ensemble des dix sept équations est obtenue par l'algorithme de la plus grande pente selon WHITE et DANTZIG /22/. Le programme développé /23/ prend en compte, si nécessaire, l'expression des coefficients de Viriel de l'équation d'état à haute température aussi bien que les corrections de Debye liées aux densités élevées des particules chargées. La connaissance de la fonction de partition des différentes espèces est nécessaire pour le calcul. Par conséquent, ces fonctions de partition ont été déterminées en utilisant les niveaux d'énergie électroniques et les données spectroscopiques que nous trouvons dans la littérature /24/. La limitation des fonctions de partition pour les atomes et les ions est calculée en utilisant l'abaissement du potentiel d'ionisation donné par /25/ et défini comme suit :

$$\Delta E_i = (z+1) e / (4 \pi \epsilon_0 d), \quad d = e^2 k T V / (e \sum z_i^2 N_i)^{1/2}$$

où d est la longueur de Debye, z_i est le nombre de charges de l'espèce i, e la charge de l'électron et N_i le nombre de particules de l'espèce i dans le volume V.

Pour la molécule d'hydrogène, la fonction de partition a été calculée par la méthode du rotateur rigide oscillateur harmonique soit RRHO /26/. Les données utilisées pour H₂, N₂, NH₃, NH, AlH sont issues de HERZBERG /27/, celles pour AlN sont issues des tables de la Janaf /28/ ainsi que du calcul de la fonction de partition à partir des données spectroscopiques.

En utilisant les densités calculées et les fonctions de partition ainsi que leurs dérivées premières et secondes, d'autres propriétés telles que l'enthalpie spécifique totale et la chaleur spécifique totale du plasma ont été déterminées.

2.2. - PROPRIETES DE TRANSPORT

2.2.1. - *Principe de la méthode.* Les propriétés de transport ont été calculées en utilisant la méthode de l'approximation par Chapman Enskog au premier ordre de l'équation de Boltzmann avec le développement en polynômes de Sonine /29,30/. Etant donné que la masse de l'électron est plus faible que celle des particules lourdes, l'équation de Boltzmann pour les particules lourdes a été découplée de celle des électrons. Par conséquent, les propriétés de transport des électrons et des particules lourdes ont été calculées indépendamment, suivant la méthode de DEVOTO /31/ développée à la fois par GORSE /32/, BONNEFOI /33,34/ et AUBRETON /35/. Selon cette méthode, les propriétés de transport sont données comme des fonctions de la température, des densités des différentes espèces n_i et des intégrales de collision obtenues soit à partir de la littérature soit en les estimant à partir d'un potentiel d'interaction qui leur est propre.

2.2.2. - Potentiels utilisés.

a) interaction entre neutres

- Al-Al : le potentiel d'interaction a été calculé à partir des données spectroscopiques à l'aide du potentiel d'Hulbert-Hirschfelder /36/. Il a été lissé par un potentiel de Morse défini par: De = 1.55 eV, r_m = 2.466 Å, β = 1.55358 Å⁻¹

- Al-NH, Al-N, N-NH, NH-NH, N₂-Al, NH-N₂, H-NH, H-N₂, Al-AlN, N-AlN, N₂-AlN, H-AlN, AlN-AlN, Al-H₂, NH-H₂, N-H₂, AlN-H₂, AlH-N, AlH-Al⁺, AlH-H, AlH-Al, AlH-N₂, AlH-H₂, AlH-NH.

N'ayant pas trouvé de données dans la littérature, nous avons utilisé la méthode des sphères rigides, pour laquelle les valeurs numériques des rayons des atomes ou des molécules ont été prises principalement dans /37/.

- **N - N** : cette interaction fait intervenir quatre courbes de potentiels, celle correspondante à l'état fondamental ($^1\Sigma_g^+$) et celles correspondantes aux trois autres états ($^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$). Pour ces quatre cas, les résultats de KONOWALOW et al /38/, MCCARROL P.K. /39/ et MEADOR W.E. /40/ ont été utilisés, comme le propose GORSE /32/;

pour l'état $^1\Sigma_g^+$, un potentiel de Morse avec $D_e = 9.904$ eV, $r_m = 1.08599$ A, $\beta = 2.7837$ A $^{-1}$, pour l'état $^3\Sigma_u^+$, un potentiel de Morse avec $D_e = 3.679$ eV, $r_m = 1.29429$ A, $\beta = 2.7915$ A $^{-1}$, pour l'état $^5\Sigma_g^+$, un potentiel de Morse avec $D_e = 0.1362$ eV, $r_m = 1.54968$ A, $\beta = 6.31944$ A $^{-1}$, pour l'état $^7\Sigma_u^+$, un potentiel exponentiel expulsif avec $V_0 = 253.9$ eV, $B = 2.71739$ A $^{-1}$.

- **N - N₂** : le potentiel calculé par CUBLEY /41/ a été utilisé. Les coefficients du potentiel exponentiel répulsif sont:
 $V_0 = 285$ eV, $B = 2.8248$ A $^{-1}$.

- **N₂ - N₂** : le potentiel calculé par CUBLEY a été utilisé. Les coefficients du potentiel exponentiel répulsif sont:
 $V_0 = 450$ eV, $B = 2.62467$ A $^{-1}$.

- **Al - H** : le potentiel d'interaction a été calculé à partir des données spectroscopiques à l'aide du potentiel d'HULBURT-HIRSCHFELDER /36/. Il a été lissé par un potentiel de Morse défini comme suit:
 $D_e = 3.05$ eV, $r_m = 1.6478$ A, $\beta = 1.3217$ A $^{-1}$.

- **H - N** : le potentiel d'interaction a été calculé à partir des données spectroscopiques à l'aide du potentiel d'HULBURT-HIRSCHFELDER /36/. Il a été lissé par un potentiel de Morse défini comme suit:
 $D_e = 3.47$ eV, $r_m = 1.0362$ A, $\beta = 2.43$ A $^{-1}$.

- **H - H** : cette interaction fait apparaître deux courbes de potentiel, une correspondante à l'état fondamental de H₂ (l'état 1) et l'autre à l'état répulsif (état 3). Dans ces deux cas, comme le propose AUBRETON /35/, les résultats de KOLOS et al /42 à 44/ ont été utilisés : pour l'état 3Σ , un potentiel exponentiel répulsif avec
 $V_0 = 46.02$ eV, $B = 2.603$ A $^{-1}$.

pour l'état 1Σ , aux basses énergies, un potentiel exponentiel attractif avec $V_0 = -177.79$ eV, $B = 2.824$ A $^{-1}$. et aux hautes énergies, un potentiel de puissance attractif avec $V = V_0/r^n$ $V_0 = -12.43$ eV A $^{-n}$, r en Angström $n = 4.36$.

- **N₂ - H₂** : le potentiel défini par MILLER et al /45/ a été retenu avec $V_0 = 2.580$ eV, $B = 3.6$ A $^{-1}$.

- **H - H₂** : le potentiel calculé par VANDERSLICE et al /46/ a été utilisé (ce potentiel est une valeur moyenne correspondante à toutes les orientations possibles). Les coefficients du potentiel exponentiel répulsif sont:
 $V_0 = 61.5$ eV, $B = 2.952$ A $^{-1}$.

- **H₂ - H₂** : le potentiel exponentiel répulsif défini par AUBRETON /35/ a été retenu avec
 $V_0 = 252.5$ eV, $B = 3.331$ A $^{-1}$.

b) Interactions entre particules chargées

Les interactions suivantes : Al^+-Al^+ , Al^+-NH^+ , NH^+-NH^+ , N^+-Al^+ , N^+-NH^+ , N^+-N^+ , $N_2^+-Al^+$, $N_2^+-NH^+$, $N_2^+-N^+$, $N_2^+-N_2^+$, H^+-Al^+ , H^+-NH^+ , H^+-N^+ , $H^+-N_2^+$, H^+-H^+ , AlN^+-Al^+ , AlN^+-NH^+ , AlN^+-N^+ , $AlN^+-N_2^+$, $H_2^+-Al^+$, $H_2^+-N^+$, $H_2^+-N_2^+$, $H_2^+-H^+$, $H_2^+-H_2^+$, $e-Al^+$, $e-NH^+$, $e-N^+$, $e-N_2^+$, $e-H^+$, $e-AlN^+$, $e-H_2^+$, $e-e$, ont été décrites par un potentiel de Coulomb avec écran (SCP) utilisant la longueur de Debye.

c) **Interactions ion-neutre**. Pour les collisions purement élastiques : $Al-Al^+$, $N-Al^+$, N_2-Al^+ , $H-Al^+$, H_2-Al^+ , NH^+-Al , N^+-Al , N_2^+-Al , H^+-Al , AlN^+-Al , H_2^+-Al , les intégrales de collision ont été calculées à partir de la polarisabilité des atomes ou des molécules neutres ξ_i /49/

$$\Omega_{ij}^{(1,s)} = 1/\sqrt{4\pi\epsilon_0} \cdot \sqrt{\frac{e^2 \pi \xi_i}{\mu_{ij}}} \Gamma(s + 3/2) A^1(4)$$

μ_{ij} étant la masse réduite des particules qui interagissent, $\mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$,
 $A^1(4) = 0.65466$ /50/, $A^2(4) = 0.38521$, $\xi_{Al} = 20.9795$ A 3 , $\xi_{N_2} = 1.76$ A 3 ,
 $\xi_N = 1.13$ A 3 , $\xi_H = 0.67$ A 3 , $\xi_{H_2} = 0.767$ A 3 .

- **H - H⁺** : cette interaction fait apparaître deux courbes de potentiel correspondantes respectivement aux états $^2\Sigma_u$ et $^2\Sigma_g$ de H₂⁺. Les potentiels proposés par AUBRETON /35/ ont été utilisés en découplant le calcul de $\Omega^{(1,s)}$ (potentiel de KUNTZ et al /51/) et de $\Omega^{(2,s)}$ (potentiel de PEEK /52/).

- **N - H⁺** : le potentiel d'interaction a été calculé à partir des données spectroscopiques à l'aide du potentiel d'Hulburt-Hirschfelder. Il a été lissé par un potentiel de Morse défini par: $D_e = 3.39$ eV, $r_m = 1.07$ A, $\beta = 2.23$ A $^{-1}$.

- $N-N^+$, $N-N_2^+$, $N-NH^+$, $N-H_2^+$, N_2-N^+ , $N_2-N_2^+$, N_2-H^+ , $N_2-H_2^+$, H_2-N^+ , $H_2-N_2^+$, H_2-H^+ , $H_2-H_2^+$, $H-N_2^+$, $H-N^+$, $H-H_2^+$, $N-Al^+$, N_2-NH^+ , N_2-AlN^+ , $H-AlN^+$, $H-NH^+$, H_2-NH^+ , H_2-AlN^+ , H_2-AlH^+ , $H-AlH^+$, N_2-AlH^+ , $N-AlH^+$: Ces interactions ayant un faible effet sur le calcul des propriétés de transport (quand elles apparaissent, la densité d'un des deux partenaires est toujours très faible), elles ont été représentées en utilisant le modèle de polarisabilité avec les valeurs données précédemment pour les polarisabilités.

d) *Interactions électron-neutre*. Les intégrales de collision ($l=1$) ont été calculées par intégration numérique (méthode de Gauss-Laguerre à 32 points) de l'expression relative à $n^{(1,s)}$. Les sections efficaces de transfert $Q^{(1)}$ données par ITIKAWA /53-54/ pour e-H, e-N, e- N_2 ont été utilisées.

Pour la collision e- H_2 , une interpolation a été faite entre les résultats d'ITIKAWA qui sont donnés jusqu'à 10 eV et ceux de KUPTA et al /55/ commençant à 100 eV.

2.2.3. - *Les approximations utilisées pour les calculs des coefficients de transport*. - La conductivité électrique a été calculée en utilisant la troisième approximation proposée par DEVOTO /31,56/.

- La viscosité statique a été calculée en utilisant l'approximation au premier ordre proposée par HIRSCHFELDER /29/.

- La conductivité thermique a été découpée en trois termes :

. le premier est lié à la conductivité thermique de translation /31, 56/ avec la contribution des électrons calculée en utilisant l'approximation au troisième ordre et celle des particules lourdes calculée en utilisant l'approximation au second ordre,

. le second terme est lié aux modifications dans la distribution des niveaux excités appartenant aux différentes espèces chimiques. Ce terme est calculé selon la méthode développée par YUN et al /57/ à partir de la théorie de Eucker,

. le troisième terme prend en compte les différents phénomènes liés à l'équilibre chimique (dissociation, ionisation) dus au gradient de température. Il a été calculé selon la théorie de BUTLER and BROKAW /58/ modifiée par BONNEFOI /33/.

3. - RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES.

Nous n'insisterons pas sur les résultats obtenus avec l'azote pour lesquels le lecteur pourra se référer à l'article de DASSANAYAKE et al /21/ et nous ne les présenterons qu'à titre de comparaison avec les résultats obtenus avec NH_3

Figure 1: Composition à l'équilibre thermodynamique du système $Al + 3 N_2$.

Figure 2: Intervalle de température de formation de AlN à partir du système $Al + 3 N_2$.

La figure 1 donne le nombre de moles dans un mélange à l'équilibre et à la pression atmosphérique $Al + 3 N_2$ (qui correspond sensiblement aux conditions expérimentales en arc transféré). Comme on peut le constater AlN solide disparaît pratiquement dès 2400 K au profit d'Al gazeux et d'azote moléculaire dont la dissociation complète est achevée à près de 8000 K, il convient de noter que Al est très rapidement ionisé en Al^+ et que jusqu'à 9000 K, il est la principale source de charges. AlN gaz présente un maximum vers 5000 K mais qui ne correspond qu'à une fraction molaire de

moins de 10^{-4} La principale source de fabrication d'AlN solide sera donc la recombinaison à 2500 K - 3000 K d'Al et d'azote atomique.

La figure 2 qui présente la même composition entre l'ambiante et 3000 K montre bien qu'en dessous de 2700 K les principales espèces sont AlN(s), Al(g), N₂.

Figure 3: Composition à l'équilibre thermodynamique du système Al + 3 NH₃.

Figure 4: Intervalle de température de formation de AlN à partir du système Al + 3 NH₃.

Avec l'ammoniac la situation est un peu différente comme on peut le voir sur la figure 3 (Al + 3 NH₃). Tout d'abord NH₃ se dissocie très vite, dès 700 - 800 K. Corrélativement apparaissent N₂ et H₂. Comme précédemment AlN(s) se dissocie vers 2700 K. La dissociation de l'hydrogène se produit alors dès 3000 - 3500 K et on a la formation d'AlH au lieu d'AlN, AlH qui se dissocie très vite. Comme précédemment l'ionisation est assurée jusqu'à 9000 K par l'aluminium.

Sur la figure 4 représentant les mêmes courbes entre l'ambiante et 3000 K, on peut voir que les espèces principales sont AlN(g) et H₂, la dissociation de NH₃ est très rapide et celle de H₂ en H commence dès 1500-2000 K, ce qui bien sure favorise la formation de AlH.

Figure 5: Enthalpie massique des systèmes Al + y N₂, Al + y NH₃, Al, N₂ et NH₃.

Figure 6: Conductivité électrique des systèmes Al + y N₂, Al + y NH₃, Al, N₂ et NH₃.

La figure 5 montre l'évolution des enthalpies de différents mélanges de Al-xN₂ et de Al-xNH₃. On peut constater que les enthalpies du mélange avec l'azote sont plus faibles que celles avec NH₃, ce qui est principalement dû à

la dissociation de H_2 , espèce dont la masse est faible. Naturellement, étant données la plus faible enthalpie et la plus grande masse de Al, les enthalpies de N_2 ou NH_3 pures sont plus élevées que celles des mélanges contenant Al. Sur ces courbes on remarque également les variations d'enthalpie lors de la dissociation d'AlN puis de H_2 , puis enfin de N_2 avec ensuite l'ionisation de N et de H (pratiquement à la même température).

3.2.- PROPRIETES DE TRANSPORT.

La figure 6 montre l'évolution de la conductivité électrique respectivement de l'aluminium pur, de l'azote pur, de l'ammoniac pur et des mélanges Al + 3 N_2 , Al + 3 NH_3 . Comme on peut le constater l'ionisation de l'aluminium dès 3000K (10^{-4} moles d'électrons formés) entraîne une importante conductivité électrique de celui-ci près de 40 mho/m, alors que pour NH_3 à cette température la conductivité électrique est de 6 ordres de grandeur inférieure. L'addition d'aluminium à N_2 ou NH_3 entraîne donc une importante élévation de la conductivité électrique. A 7000K, une petite bosse dans le mélange Al + 3 N_2 , est liée à ce que la dissociation de l'azote accroît le nombre de particules et réduit la mobilité de l'électron.

Figure 7: Viscosité dynamique des systèmes Al + y N_2 , Al + y NH_3 , Al, N_2 et NH_3 .

La figure 7 représente l'évolution de la viscosité de l'aluminium pur, de l'azote pur, de l'ammoniac pur et des mélanges y N_2 + Al et y NH_3 + Al. On constate que la viscosité de l'aluminium est croissante, puis décroissante à partir de 7000K du fait de l'apparition d'espèces chargées. La présence d'aluminium réduit la viscosité qui est maximale pour l'azote pur dans tout l'intervalle de température, mais très notablement dès 7000K du fait de l'apparition d'espèces chargées, et cela d'autant plus qu'il y a plus d'aluminium. La dissociation de N_2 en deçà de 10000K, favorise une légère croissance de la viscosité.

Figure 8: Conductivité thermique des systèmes Al + y N_2 , Al + y NH_3 , Al, N_2 et NH_3 .

La même tendance est observée pour le mélange Al-y NH₃ (cf figure 7) où cependant du fait de la masse nettement plus faible de l'hydrogène, la viscosité est également plus faible dans tout l'intervalle de température. On constate en outre pour tous ces mélanges un petit pic de viscosité vers 3500K, en raison de la dissociation de H₂.

La figure 8 représente la conductivité thermique de Al, N₂ et des mélanges x N₂-Al et x NH₃-Al. Les trois familles de courbes sont bien séparées.

La conductivité thermique de Al pur est de loin la plus faible avec un pic d'ionisation à 9000K.

Les conductivités thermiques de l'azote et des mélanges contenant de l'azote sont voisines de celles de l'aluminium pur à basse température en-dessous de 4000K, et s'en séparent avec le pic de dissociation de N₂ à 8000K, et le pic d'ionisation de N à 14000K, pics qui sont d'autant plus marqués qu'il y a moins d'aluminium.

Les mélanges x NH₃-Al ont toujours une conductivité thermique supérieure dans tout l'intervalle de température. On observe cependant la même tendance que pour les mélanges à l'azote, avec un pic de dissociation très marqué à 3500K correspondant à la dissociation de H₂, pic nettement plus élevé que celui obtenu avec la dissociation de N₂ à 7000K et un troisième pic d'ionisation des espèces atomiques H et N.

4. - CONCLUSION.

Les propriétés thermodynamiques et de transport à la pression atmosphérique d'un plasma x Al + y N₂ ou y NH₃ ont été calculées entre 3000 K et 15000K pour différentes valeurs des nombres de moles x,y,z (respectivement x=0,y=1 x=1,y=0 x=1,y=1 x=1,y=3). Les résultats montrent que la synthèse d'AlN ne peut se faire que par recombinaison d'Al(gaz) et de N₂ ou N à des température comprises entre 2500K et 3000K c'est à dire lors de la trempe d'un plasma contenant la vapeur d'aluminium.

La présence de cette vapeur d'aluminium dans le plasma d'azote ou d'ammoniac induit les effets suivants:

-les espèces chargées sont essentiellement l'ionisation à basse température de l'aluminium (entre 3000K et 9000K) et la conductivité électrique d'un tel plasma n'est plus négligeable dès 3000K-4000K ce qui modifie très sensiblement la tension des arcs contenant la vapeur d'aluminium, ainsi que les arcs transférés sur bain d'aluminium.

-la valeur élevée de la densité électronique dès 7000K réduit sensiblement la mobilité des espèces et donc abaisse la viscosité des mélanges contenant Al.

-la conductivité thermique est également affectée par la présence de vapeur d'aluminium qui réduit sensiblement l'enthalpie du mélange, sa viscosité et sa conductivité thermique.

Dans un réacteur à arc électrique transféré sur bain d'aluminium, il y a lieu de favoriser l'échange thermique entre le plasma et le métal, c'est à dire d'évacuer le mieux possible la vapeur d'aluminium produite. Celle-ci abaisse la conductivité thermique du plasma donc le flux thermique reçu par le bain métallique, et en élevant la conductivité électrique du plasma réduit considérablement la puissance électrique dissipée dans le plasma, et donc a priori le flux de matière évaporée. Remarquons encore que l'élimination rapide du produit d'évaporation augmente les flux de matière évaporée par déplétion de la couche limite de diffusion.

Enfin l'apport de NH₃ augmente la conductivité thermique du plasma avec l'hydrogène, en contre partie l'abaissement de la viscosité de celui-ci peut modifier les conditions d'écoulement du jet plasma de façon défavorable.

Ces conclusions tirées du modèle théorique sont bien vérifiées expérimentalement, ainsi que le montrent les travaux /20/ et /23a/ qui seront présentés dans une prochaine publication.

-BIBLIOGRAPHIE-

- /1/ E.I. ASINOWSKI and V.I. SHABASHOW, High Temp. U.S.S.R. Eng. Tr. 7, 203 (1969).
- /2/ G.M. SKINNER and R.J. WICHHAM, Weld J. 46, 657 (1967).
- /3/ L.J. PRIVOZNIK, Material Eng. 8, 66 (1967).
- /4/ G. BENTZ, G. PROVOST and C. URBAN, Bull. Soc. Fr. Ceram. 80, 23 (1968).
- /5/ G. DURMANN and F.N. LONGO, Amer. Ceram. Soc. Bull. 48, 2 (1969).
- /6/ J. GREY and P.F. JACOBS, AIAA 2, 443 (1964).
- /7/ M.P. FREEMAN, Advance in high temperature chemistry 61, 11 (1969).
- /8/ V.J. IBBERTSON and M.W. THRING, Industrial and Engineering Chemist. 61, 11 (1969).
- /9/ C. BONET, Thèse, Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1973).
- /10/ K. AKASHI, Pure Appl. Chem. 57(9), 1197 (1985).
- /11/ P. KONG, R.M. YOUNG, T.T. HUANG and E. PFENDER, Proceeding of 7th International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, The Netherlands, edited by C.J. TIMMERMANS, IUPAC 2, 674 (1985).
- /12/ T. YOSHIDA, T. TANI, H. NISHIMURA and K. AKASHI, J. Appl. Phys. 54, 640 (1987).
- /13/ I.M. MACKINNON and B.G. REUBEN, J. Electrochem. Soc. 122, 806 (1975).
- /14/ A.J. BECKER, T.N. MEYER, F.N. SMITH and J.F. EDD, M.R.S., vol. 98, Editors D. APELIAN and J. SZEKELY, Publishers M R S (1987).
- /15/ M.P. BOROM, G.A. SLACK and J.W. SZYMASZEK, Ceramic Bulletin 5(11), (1972).
- /16/ K. ETEMADI, "Formation of aluminium nitrides in thermal plasmas", to be published.

- /17/ A.N. KRASNOV and V.M. SLEPTISOV, *Proshkovaya Metallurgiya* 1(25), 79 (1965).
- /18/ G.P. VISSOKOV and L.B. BRAKALOV, *J. Mater. Sci.* 18, 2011 (1983).
- /19/ B. ABOULKASSIM, Thèse 3ème Cycle, Université de Limoges (1988).
- /20/ M. TELLAT, Thèse 3ème Cycle, Université de Limoges (1986).
- /21/ M.S. DASSANAYAKE and K. ETEMADI, *J. Appl. Phys.* 66(11), 5240 (1989).
- /22/ W.B. WHITE, G.B. DANTZIG and S.M. JOHNSON, *J. Chem. Phys.* 28, 751 (1958).
- /23/ ADEP - Banque de données de l'Université et du CNRS. Ed. Direction des Bibliothèques des Musées et de l'Information Scientifique et Technique (1986).
- a) B.PATEYRON, These de Doctorat es Sciences Physiques, Univ. of Limoges France (1987).
- b) B.PATEYRON, J.AUBRETON, M.F.ELCHINGER and G.DELLUC, "Thermochemical equilibria in multicomponent systems on microcomputers", International Meetings on Phase Equilibrium Data, Paris 5 - 13 September 1985.
- c) B.PATEYRON, J. AUBRETON, M.F.ELCHINGER and G.DELLUC, "Thermodynamic and transport properties at high temperature: hydrogen plasma and water plasma", International Meetings on Phase Equilibrium Data, Paris 5 - 13 September 1985.
- d) M.F.ELCHINGER, B.PATEYRON, G.DELLUC, P.FAUCHAIS, "Radiative and transport properties of some nitrogen oxygen mixtures including air." Proceeding of 9th International Symposium on Plasma Chemistry, PUGNOCHIUSO, Italy, edited by R.d'AGOSTINO, IUPAC 1, 127 (1989).
- /24/ C.E. MOORE, Atomic energy levels NBS Circular 467, vol. 3, (1958).
- /25/ H.R. GRIEM, Plasma Spectroscopy, Mc Graw-Hill Book Company (1964).
- /26/ B.J. McBRIDE and S. GORDON. Fortran IV program for calculating of thermodynamic data. NASA TN-D-4097 (1967).
- /27/ K.P. HUBER, G. HERZBERG, Constants of diatomic molecules, (Pub) Litton Educational Publishing (1979).
- /28/ Janaf Thermochemical Tables. Dow Thermochemical Comp. 1960-1972.
- /29/ J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS and R.B. BIRD, Molecular Theory of gases and liquids". John Wiley & Sons, New York (1954).
- /30/ S. CHAPMAN and T.G. COWLING, "The Mathematical theory of non-uniform gases." Cambridge (1964).
- /31/ R.S. DEVOTO, Ph. D. Thesis, Stanford University (1965).
- /32/ C. GORSE, Thèse 3ème Cycle, Université de Limoges (1975).
- /33/ C. BONNEFOI, Thèse 3ème Cycle, Université de Limoges (1983).
- /34/ C. BONNEFOI, Thèse de Docteur ès-Sciences Physique, Université de Limoges (1985).
- /35/ J. AUBRETON, Thèse de Docteur ès-Sciences Physique, Université de Limoges (1985).
- /36/ P.M. HOLLAND, L. BLOIS and J.C. RAINWATER, *J. Chem. Phys.* 85(7), 4011 (1986).
- /37/ H.D. Hubard, W.F. MEGGER "Periodic chart of the atoms" revised edition 1959
- /38/ D.D. KONOWALOW and J.O. HIRSCHFELDER, *Phys. Fluids* 4, 637 (1961).
- /39/ P.K. McCARROL, *J. Chem. Phys.* 37, 805 (1962).
- /40/ W.E. MEADOR, NASA-TR-R-68 (1968).
- /41/ S.J. CUBLEY, M.S. Thesis, Division of Engineering, Brown University (1970).
- /42/ W. KOLOS and L. WOLNIEWEZ, *J. Chem. Phys.* 43, 2429 (1965).
- /43/ W. KOLOS and L. WOLNIEWEZ, *J. Chem. Phys.* 49, 404 (1969).
- /44/ W. KOLOS and L. WOLNIEWEZ, *J. chem. Phys. Lett.* 24, 457 (1974).
- /45/ R.E. MILLER, P.F. VOHRALIK and R.O. WATTS, *J. Chem. Phys.* 85(7), 3891 (1986).
- /46/ J.T.VANDERSLICE, S. WEISSMANN, E.A. MASON and R.J. FALLON, *Phys. Fluids* 5, 155 (1962).
- /47/ R.L. LIBOFF, *Phys. Fluids* 2, 40 (1959).
- /48/ R.S. DEVOTO, *Phys. Fluids* 10(2), 354 (1967).
- /49/ A. GLEIZES, M. RAZAFINIMANANA and S.VACQUIE, *J. Appl. Phys.*, 54(7), 3777 (1983).
- /50/ T. KIHARA, M.H. TAYLOR and J.O. HIRSCHFELDER, *Phys. Fluids* 3(5), 715 (1960).
- /51/ P.J. KUNTZ and A.C. ROACH, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 68, 259 (1972).
- /52/ J.B. HASLED, Physics of Atomic Collisions, London, Butterwoods.
- /53/ Y. ITIKAWA, At. Data Nucl. Data Tables 14, 1 (1974).
- /54/ Y. ITIKAWA, At. Data Nucl. Data Tables 21, 69 (1978).
- /55/ R. KUPTA and S.P. KHARE, *J. Chem. Phys.* 68, 2193 (1978).
- /56/ R.S. DEVOTO, *Phys. Fluids* 9, 1230 (1966).
- /57/ K.S. YUN, S. WEISSMAN and E.A. MASON, *Phys. Fluids* 5, 672 (1962).
- /58/ R.S. BROKAW and J.N. BUTLER, *J. Chem. Phys.* 32, 1005 (1966).