



Réseau
Plasmas
Froids



Université
d'ORLÉANS



ANF Fab3D métallique

Procédés de dépôts plasma et laser par fil fondu
pour l'impression métallique 3D (WAAM et WLAM)

Bourges, 24-25-26 novembre 2025

Méthodes spectroscopiques pour le monitoring de l'impression 3D métallique par plasma et par laser

ANF Fab3D Métallique (WAAM & WLAM) , Bourges le 25/11/2025

Maxime WARTEL

Email: maxime.wartel@univ-orleans.fr

Web: <http://www.univ-orleans.fr/GREMI/>





Plan Presentation



01

Introduction / Contexte

02

Spectroscopie optique d'émission

03

Méthode LIBS



Introduction contexte du contrôle en ligne

Contexte :

Fabrication additive métallique = réalisation de pièces par empilement de couches ou de cordons d'alliages de métaux fondus à très haute température.

Intérêts (non exhaustif) :

- Production de petites ou très petites séries (pièces de rechange, pièces pour l'aéronautique, le maritime ou encore le spatial)
- Production de pièces à géométrie complexe (par exemple des moules).
- Gain de matière pour métaux à haute valeur ajoutée (/ aux procédés soustractifs), gain économique



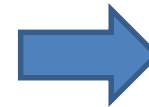
Source : <https://www.futura-sciences.com/tech/questions-reponses/impression-3d-fabrication-additive-metallique-role-gaz-11525/>



Point critique :

Variabilité possible de certains paramètres de la pièce :

- Propriétés physico-chimiques
- Propriétés cristallographiques
- Présence de défauts (inclusions, fissures, porosités,...)



Nécessité de contrôle des pièces au cours de la fabrication additive : composition chimique et température

validation de la conformité de pièce / certification



Introduction contexte du contrôle en ligne

Grande variété des méthodes additives....

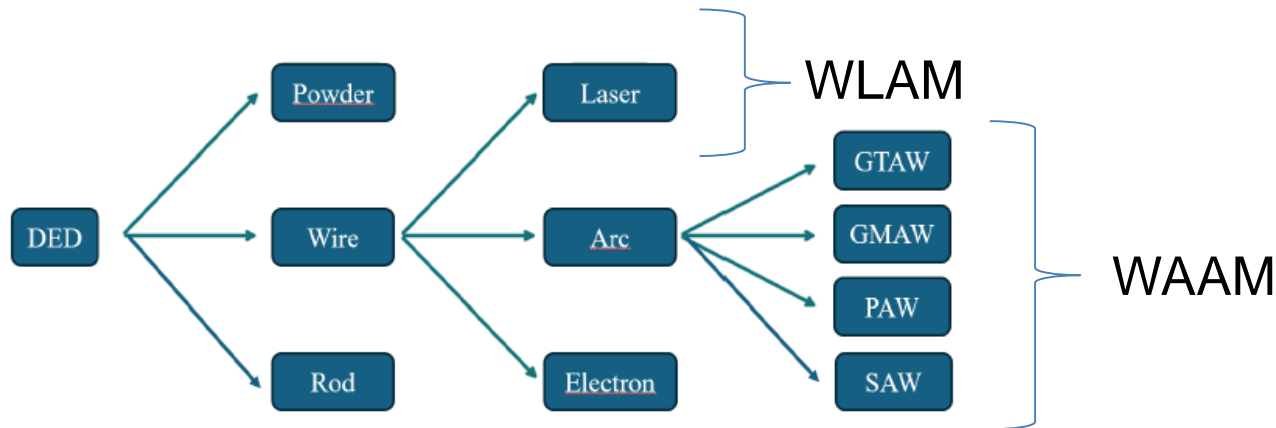


Grande variété des méthodes de
contrôle en ligne aussi

AM Process

Feeding

Heat Source



Priorisation contrôle non destructif

- Imagerie à haute vitesse
- Fluorescence Rayons X
- Vélocimétrie par Laser Doppler
- Méthode par vibration acoustique
- Spectroscopie optique d'émission
- Spectroscopie LIBS
- Thermographie IR
- Pyrométrie (1 couleur, 2 couleurs)
-



Méthodes par spectroscopie d'émission

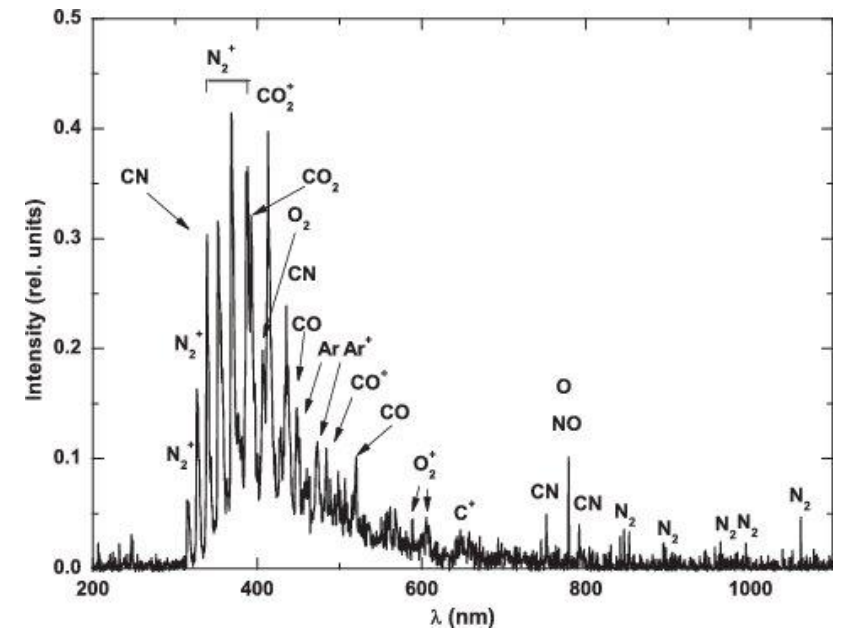
La spectroscopie optique d'émission (SOE)

Principe : mesure de l'émission lumineuse d'un milieu radiatif (flamme, plasma,...)
→ Désexcitation de particules (atomes, molécules, ions, radicaux,...) libérant des photons à des longueurs d'onde spécifiques selon les éléments présents dans le milieu radiatif



Spectre d'émission = signature énergétique des espèces radiatives présentes dans le milieu

1. *Émission de raies discrètes* : émission des particules
2. *Fond continu* :
 - Emission thermique (cf. diapositives émission thermique)
 - Phénomène de Bremmstrahlung (décélération des électrons par impact entraînant l'émission de rayonnement électromagnétique)



Exemple spectre d'émission plasma Ar/ N₂/CO₂

G. Garcia-Cosio & al., « DC discharge experiment in an Ar/N₂/CO₂ ternary mixture: A laboratory simulation of the Martian ionosphere's plasma environment », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 112, Issue 18, 2011

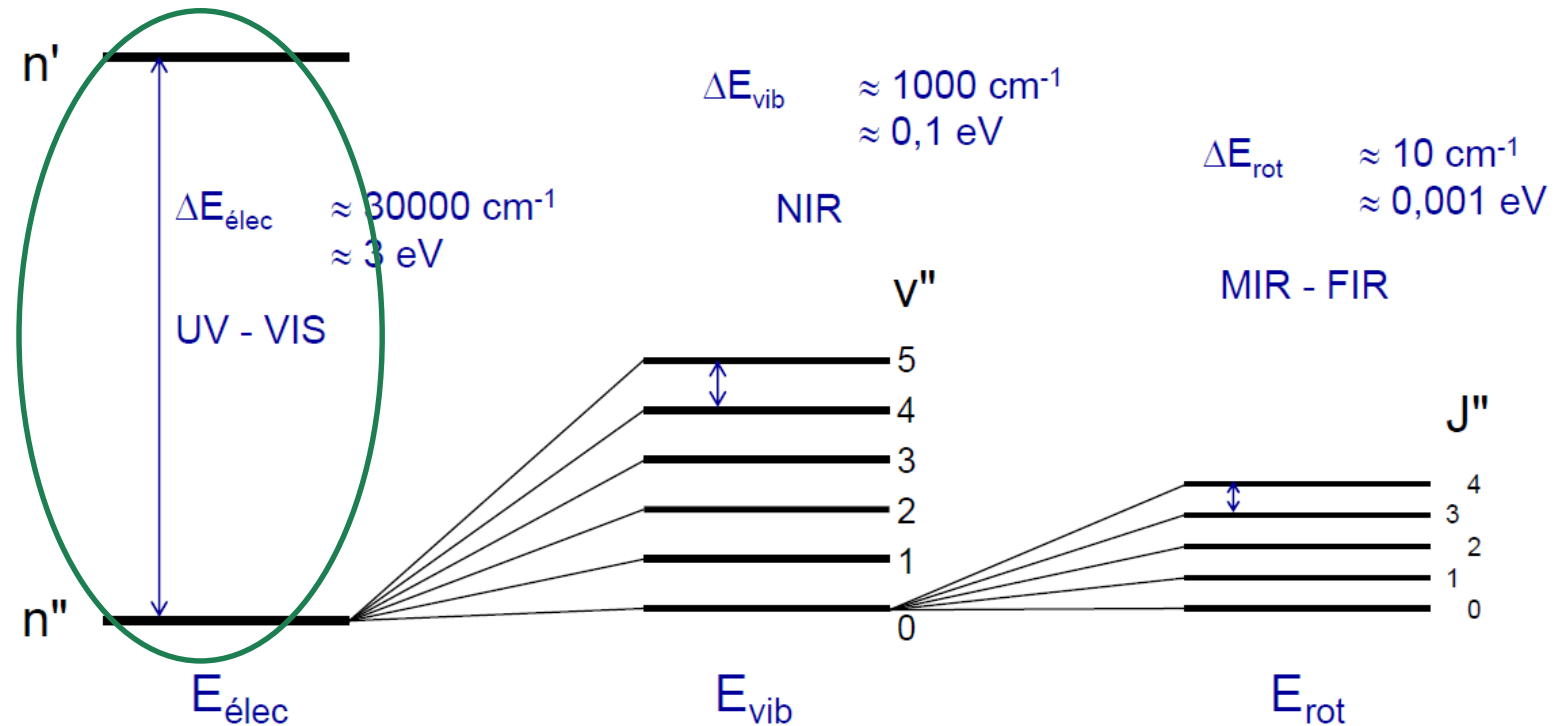
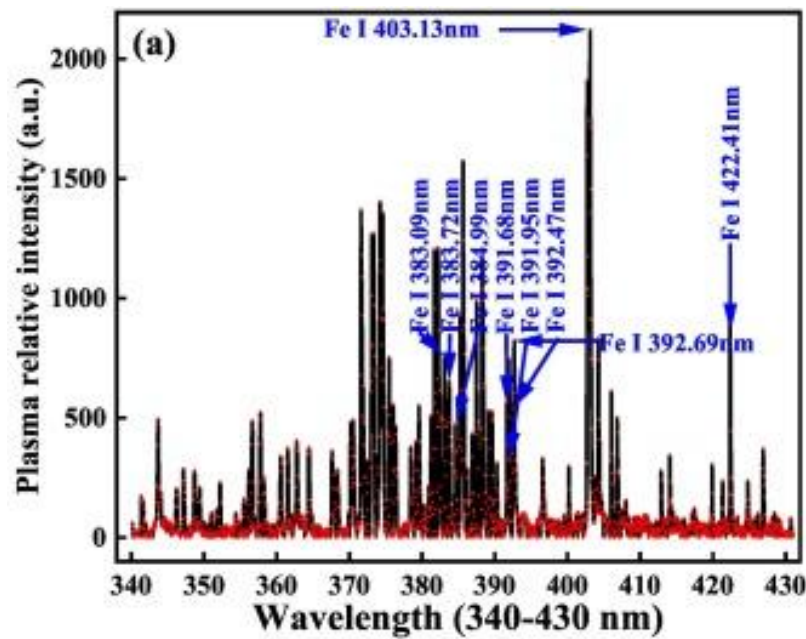


Méthodes par spectroscopie d'émission

La spectroscopie optique d'émission (SOE)

Principe : raies d'émission = désexcitation avec libération d'énergie sous forme radiative

Raie d'émission atomique



Jie Li & al., « Prediction of penetration based on plasma plume and spectrum characteristics in laser welding », *Journal of Manufacturing Processes*, Volume 75, 2022

Réseau plasmas froids : séminaire X. Mercier 2015



Méthodes par spectroscopie d'émission

La spectroscopie optique d'émission (SOE)

Où trouver les infos sur les transitions ?

- Dans la littérature (sans blague....)
- Logiciel de simulation de spectres
- Base de données

Par exemple....

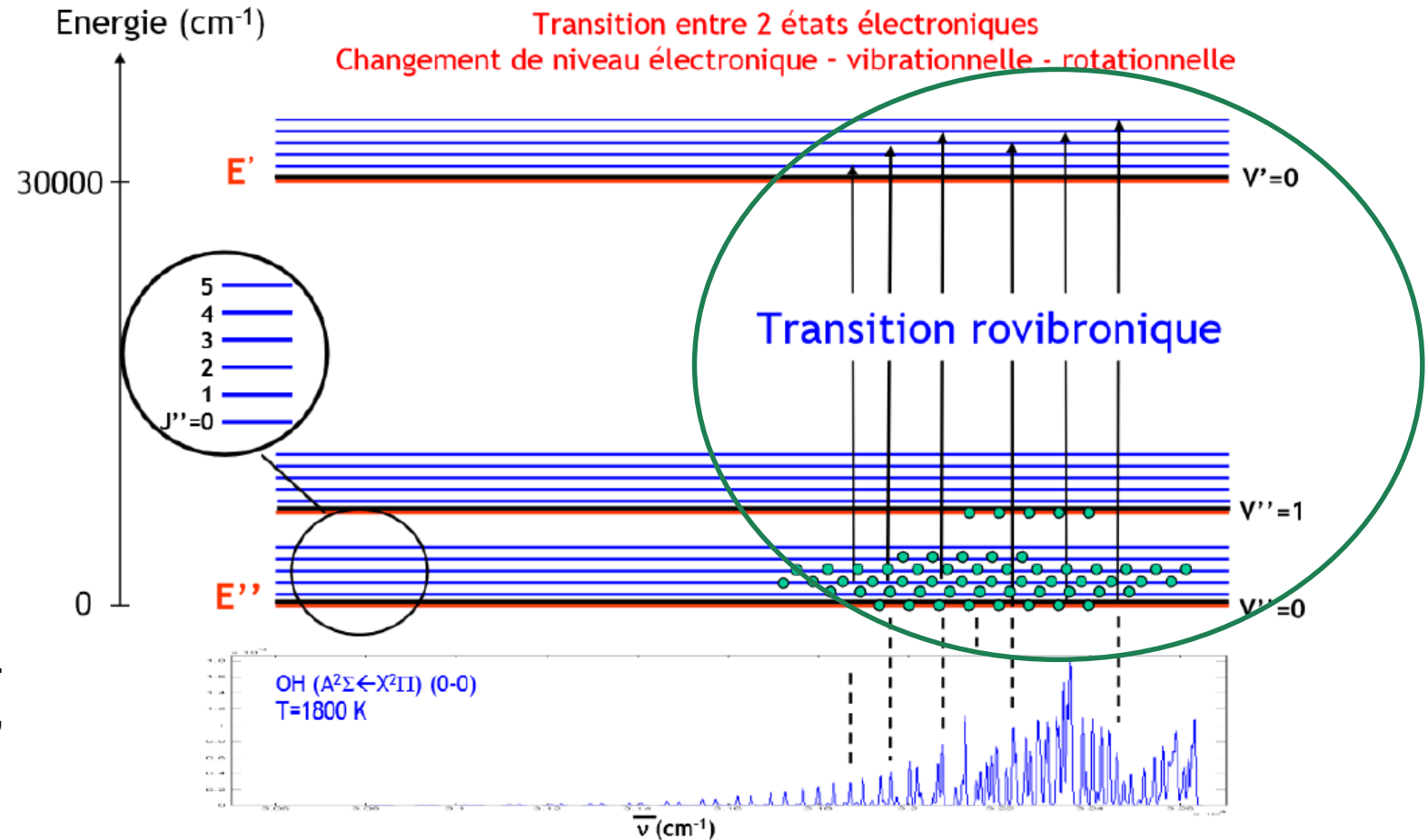
Pour les atomes :

<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

Pour les molécules :

The Identification of Molecular Spectra, R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon 1976, ISBN : 978-94-009-5760-2

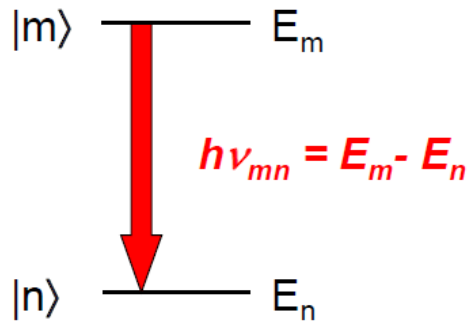
Raie d'émission moléculaire : domaine UV visible





Méthodes par spectroscopie d'émission

A quoi correspond l'intensité mesurée d'une raie d'émission ?



Nombre de photons émis par unité de temps

$$N_{mn}^{ph} = N_m A_{mn}$$

Puissance rayonnée (par tout le plasma)

$$P_{mn} = N_{mn}^{ph} h\nu_{mn} = N_m A_{mn} h\nu_{mn} = n_m V A_{mn} h\nu_{mn}$$

Puissance mesurée (injustement appelée intensité)

$$I_{mn} = n_m A_{mn} h\nu_{mn} \frac{\Omega}{4\pi} V \quad (W)$$

Constantes
spectroscopiques

Constantes liées à
la détection

N_m = nombre d'atomes dans l'état $|m\rangle$

n_m = densité d'atomes dans l'état $|m\rangle$ (m^{-3})

A_{mn} = probabilité de transition radiative entre $|m\rangle$ et $|n\rangle$ = coef. Einstein d'émission spontanée (s^{-1})

Ω = angle solide d'observation (strd)


V = volume sondé (observé) du plasma (m^3)



Méthodes par spectroscopie d'émission

Qu'est ce qui est accessible de fait ?

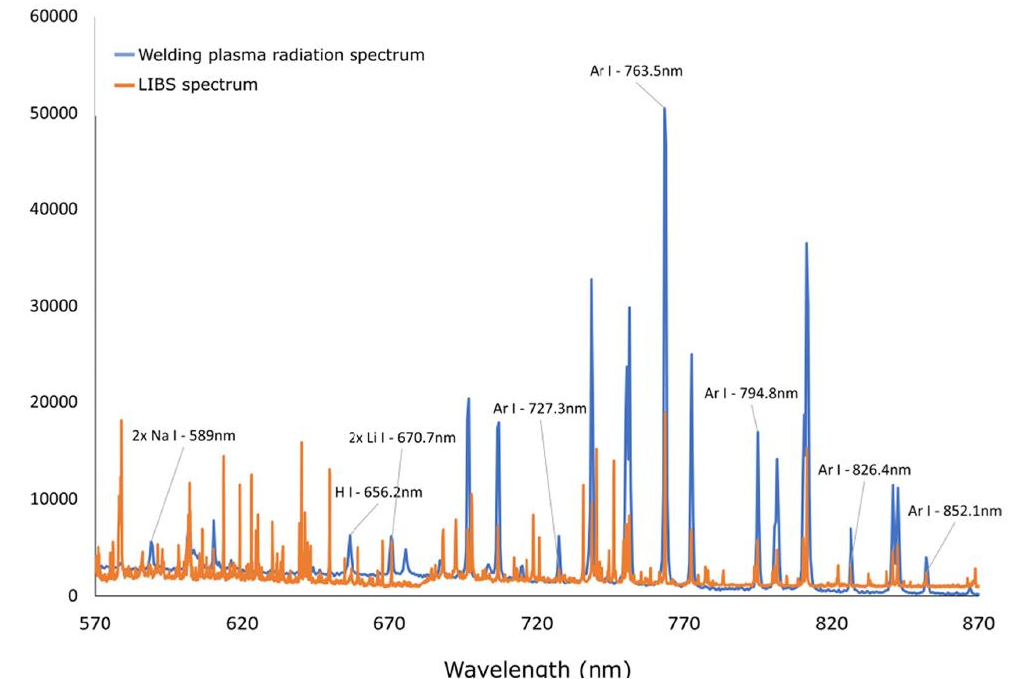
Population de $|m\rangle$ dépend des processus radiatifs et collisionnels dans le plasma


$$n_m = F(n_e, T_e, T_i, n_j, \dots)$$

On peut donc accéder à ces paramètres à partir de la mesure de n_{nm} 😊

■ Informations qualitative et relative (semi-quantitative)

- Inventaire/nature des espèces présentes
- Calcul de densité relative
- « efficacité du plasma »
- Mécanismes cinétiques
- Mise en évidence d'impuretés
-



J.J. Valdiande & al. , « On-line monitoring and defect detection of arc-welding via plasma optical spectroscopy and LIBS », Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 194, 2022



Méthodes par spectroscopie d'émission

Et pour l'accès à des mesures quantitatives et/ou absolues?

■ Là cela se complique un peu car il y a des paramètres supplémentaires à prendre en compte dans la fonction F

- Section efficace d'excitation

ou

- Densité électronique (n_e)

ou

- Fonction de distribution en énergie des électrons (à minima T_e)

+ la réponse spectrale du système de mesure (utilisation lampe De-Ha calibré en intensité)



La connaissance des valeurs absolues nécessite l'utilisation de lois physiques

Hypothèse à faire sur l'état d'équilibre thermique du plasma (ETC, ETL voire ETLP)



Méthodes par spectroscopie d'émission

Condition d'équilibre ?

■ **Equilibre thermique complet (ETC)** : principe de microréversibilité (milieu optiquement épais)

Respect des lois physiques suivantes :

- Loi de Planck (loi de luminance spectrale d'un corps noir)
- Loi de Maxwell (loi de distribution de vitesse des particules)
- Loi de Dalton (additivité des pressions partielles)
- Loi d'électroneutralité ($\Sigma \text{charge}^- = \Sigma \text{charge}^+$)
- Loi de Boltzmann (loi de distribution de populations sur les niveaux d'énergie d'une espèce)
- Loi de Saha (loi d'équilibre entre deux états d'ionisation successif)

$$\Rightarrow T_{\text{ray}} = T_e = T_i = T_{\text{ex}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}} = T_{\text{gaz}}$$

Cas idéal non atteint : auto-absorption du rayonnement donc pas pratique pour la SOE non ?

Equilibre thermique local (ETL) : toutes les lois sont valables sauf la loi de Planck (milieu optiquement mince) : rupture de l'équilibre entre ce qui est émis et ce qui est absorbé : émission du milieu dans ce cas

$$\Rightarrow T_{\text{ray}} \neq T_e = T_i = T_{\text{ex}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}} = T_{\text{gaz}}$$

Equilibre thermique local partiel (ETLP) : Loi de Saha et Boltzmann vérifiées sur les niveaux considérés + loi de Maxwell vérifiée localement



Méthodes par spectroscopie d'émission

Ok est donc pour la mesure de la densité absolue d'une espèce n_0 ?

■ Plusieurs possibilités :

- Méthode par actinométrie
 - Méthode par chimiluminescence / titration
- } Pour une prochaine fois hein ?
- Utilisation de la loi de distribution de population de Boltzmann :

$$\frac{n_m}{n_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(-\frac{(E_m - E_n)}{k_B T}\right) \quad \longrightarrow \quad n_m = \frac{1}{Q(T)} g_m n_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

g_j = dégénérescence du niveau j = nb d'état quantiques distincts ayant même niveau d'énergie

$Q(T)$ = fonction de partition des différents états : $Q(T) = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$

Intensité d'une raie d'émission (W/m^3) : $I_{mn} = h \nu_{mn} A_{mn} n_m = \frac{h \nu_{mn} A_{mn}}{Q(T)} g_m n_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$



Méthodes par spectroscopie d'émission

Mesure absolue possible sous certaines conditions : $I_{mn} = h\nu_{mn}A_{mn}n_m = \frac{h\nu_{mn}A_{mn}}{Q(T)}g_m n_o \exp(-\frac{E_m}{k_B T})$

- Critère d'ETLP au minimum
- Calibration des intensités mesurées (réponse spectrale de la chaîne de détection)
- Connaissance de toutes les données spectroscopiques nécessaires

+ Connaissance de la temperature ! (Laquelle au fait dans un plasma ?)

Méthode de calcul de la température :

- Tracé de Boltzmann
- Elargissement de raie d'émission par effet Doppler
- Elargissement de raie d'émission par effet Stark
- Tracé de Saha-Boltzmann : la prochaine fois promis ;)



Méthodes par spectroscopie d'émission

Tracé de Boltzmann :

- Rapport d'intensité de 2 raies d'émission d'une même espèce pour un même état d'ionisation :

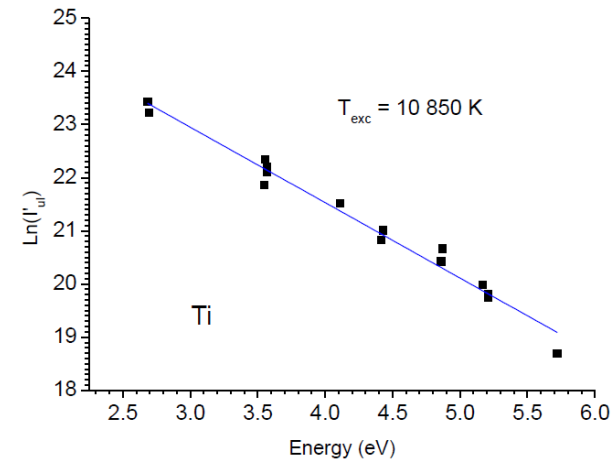
$$\frac{I_{mn}}{I_{jk}} = \frac{h\nu_{mn}}{h\nu_{jk}} \frac{A_{mn}}{A_{jk}} \frac{g_m}{g_j} \exp\left(-\frac{E_m - E_j}{k_B T}\right) \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{E_j - E_m} \ln\left(\frac{I_{mn} \lambda_{mn}}{I_{jk} \lambda_{jk}} \frac{g_j A_{jk}}{g_m A_{mn}}\right)$$

Précision ?
Condition ETL respectée ?
Fiabilité de la mesure ?

- Tracé de Boltzmann en fonction de E_m

$$I_{mn} = h\nu_{mn} A_{mn} n_m = \frac{h\nu_{mn} A_{mn}}{Q(T)} g_m n_o \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

$$\text{Log}\left(\frac{I_{mn} \lambda_{mn}}{g_m A_{mn}}\right) = C^{\text{ste}} - \frac{E_m}{k_B T}$$



Droite de pente $-1/k_B T$

Tracé de Boltzmann à partir des raies Ti d'un plasma créé par laser.

A. de Giacomo et al. Spectrochim. Acta B 65 (2010) 385



Méthodes par spectroscopie d'émission

Elargissement de raie spectrale :

- Profil de Voigt = produit de convolution

d'un profil Lorentzien :
$$\Phi(\nu) = \frac{\Delta\nu_{FWHM}}{2\pi} \times \frac{1}{\left[\left(\frac{\Delta\nu_{FWHM}}{2} \right)^2 + (\nu - \nu_c)^2 \right]}$$

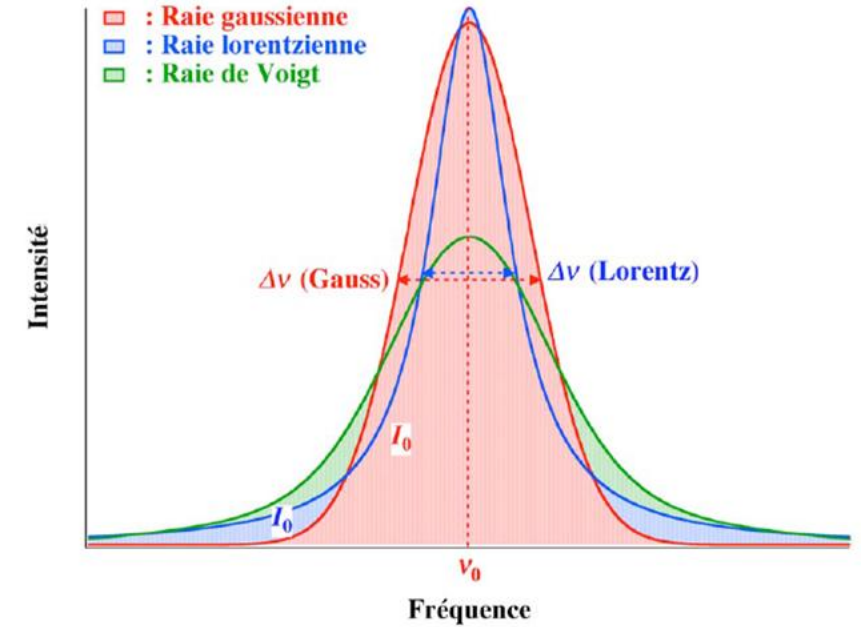
→ Elargissement naturel :
$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2 A_{ul}}{2\pi c}$$

→ Elargissement collisionnel ➡ Effet Stark : utile pour le calcul de densité électronique n_e et T_e

et d'un profil Gaussien :
$$\Phi(\nu) = \frac{2 \ln(2)}{\Delta\nu_{FWHM} \sqrt{\pi}} \exp \left(-4 \ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_c}{\Delta\nu_{FWHM}} \right)^2 \right)$$

→ Elargissement de fonction d'appareil :
étalonnage par lampe basse pression (Hg, Ar, Ne,...)

→ Elargissement Doppler :



Fréquence centrale de transition (s^{-1})

Température (K)

$$\Delta\nu_D = 2 \times \Delta\nu_D \Big|_{\frac{1}{2}} = \frac{\nu_{ul}}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}}$$

(Unité : s^{-1})

Célérité de la lumière ($m.s^{-1}$)

Masse de l'espèce (kg)



Méthodes par spectroscopie d'émission

Elargissement de raie spectrale :

• Elargissement Stark : méthode de Sola

→ Exemple en soudage MIG –MAG : comparaison d'élargissement Stark de deux espèces :

$$\text{Fe I à } 538,3 \text{ nm : } \Delta\lambda_s^{\text{Fe}} = 0.2648 \cdot \frac{N_e}{10^{23}} \cdot \left(\frac{T_e}{13000} \right)^{1.6700}$$

$$\text{Ar I à } 538,3 \text{ nm : } \Delta\lambda_s^{\text{Ar}} = 0.0814 \cdot \frac{N_e}{10^{23}} \cdot \left(\frac{T_e}{13000} \right)^{0.3685}$$

+ Calcul de densité relative à partir du rapport d'intensités de 2 raies d'émission :

$$\mathfrak{R} \equiv \frac{N_{\text{FeI}} \left(\frac{T_e}{T_e} \right)}{N_{\text{ArI}} \left(\frac{T_e}{T_e} \right)} = \frac{\lambda_{\text{FeI}}}{\lambda_{\text{ArI}}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{ArI}}}{\varepsilon_{\text{FeI}}} \cdot \frac{A_{\text{ArI}}}{A_{\text{FeI}}} \cdot \frac{U_{\text{FeI}} \left(\frac{T_e}{T_e} \right)}{U_{\text{ArI}} \left(\frac{T_e}{T_e} \right)} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{FeI}} \left(\frac{T_e}{T_e} \right)}{\varepsilon_{\text{ArI}} \left(\frac{T_e}{T_e} \right)} \cdot \exp \left(- \frac{E_{\text{ArI}} - E_{\text{FeI}}}{kT_e} \right)$$

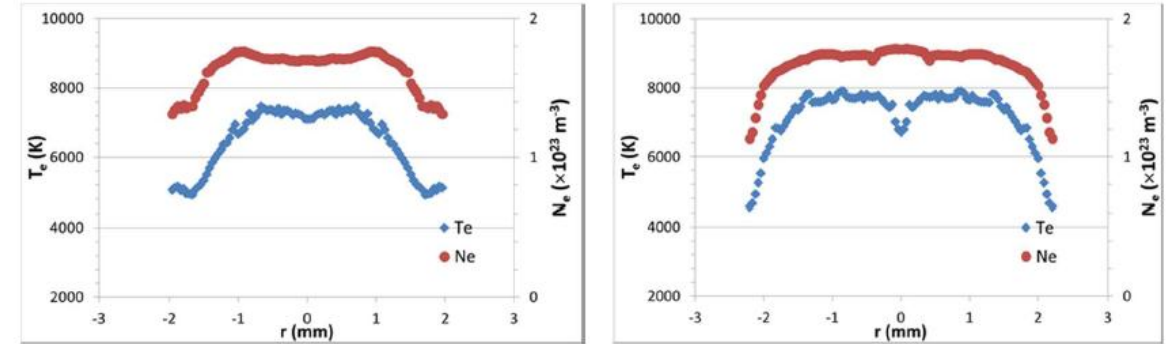


Figure 4. Radial profiles of electronic temperature and density at $h_{\text{arc}} = 9 \text{ mm}$, $I_{\text{arc}} = 330 \text{ A}$, 1% active gas, $S_{\text{wire}} = 9 \text{ m.min}^{-1}$, $D_{\text{gas}} = 20 \text{ L.min}^{-1}$; Spray mode. On the left: Ar/CO₂ mixture, on the right: Ar/O₂ mixture.

Q. Castillon & al., « Analysis of Gas Metal Arc Welding (GMAW) regime transition in Ar-CO₂/O₂ shielding gases », IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1243 (2019) 012008

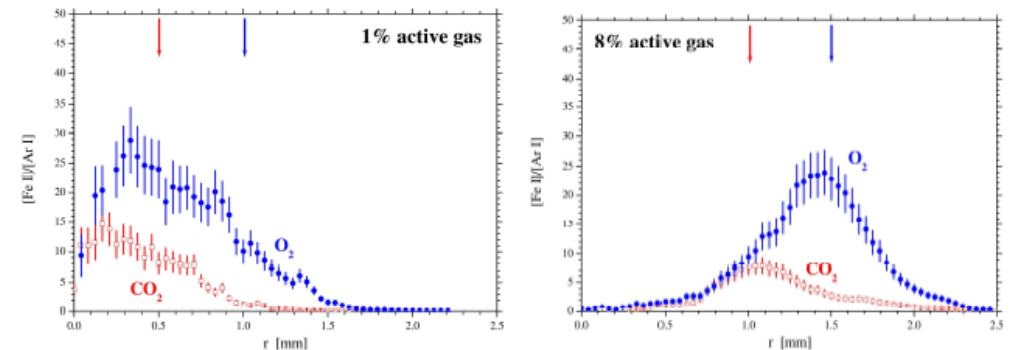
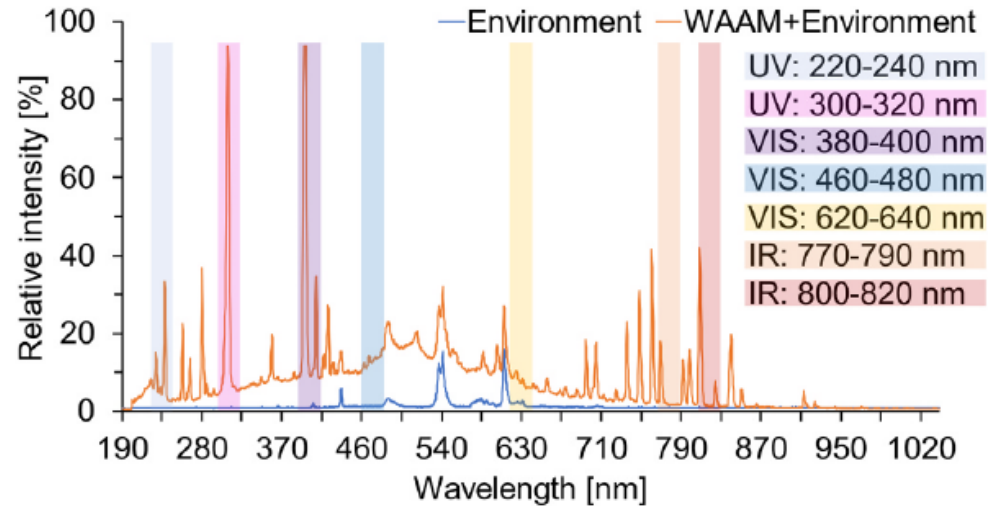


Figure 5. Radial profiles of electronic temperature and density at $h_{\text{arc}} = 9 \text{ mm}$, $I_{\text{arc}} = 330 \text{ A}$, 1% active gas, $S_{\text{wire}} = 9 \text{ m.min}^{-1}$, $D_{\text{gas}} = 20 \text{ L.min}^{-1}$; Spray mode. On the left: Ar/CO₂ mixture, on the right: Ar/O₂ mixture.



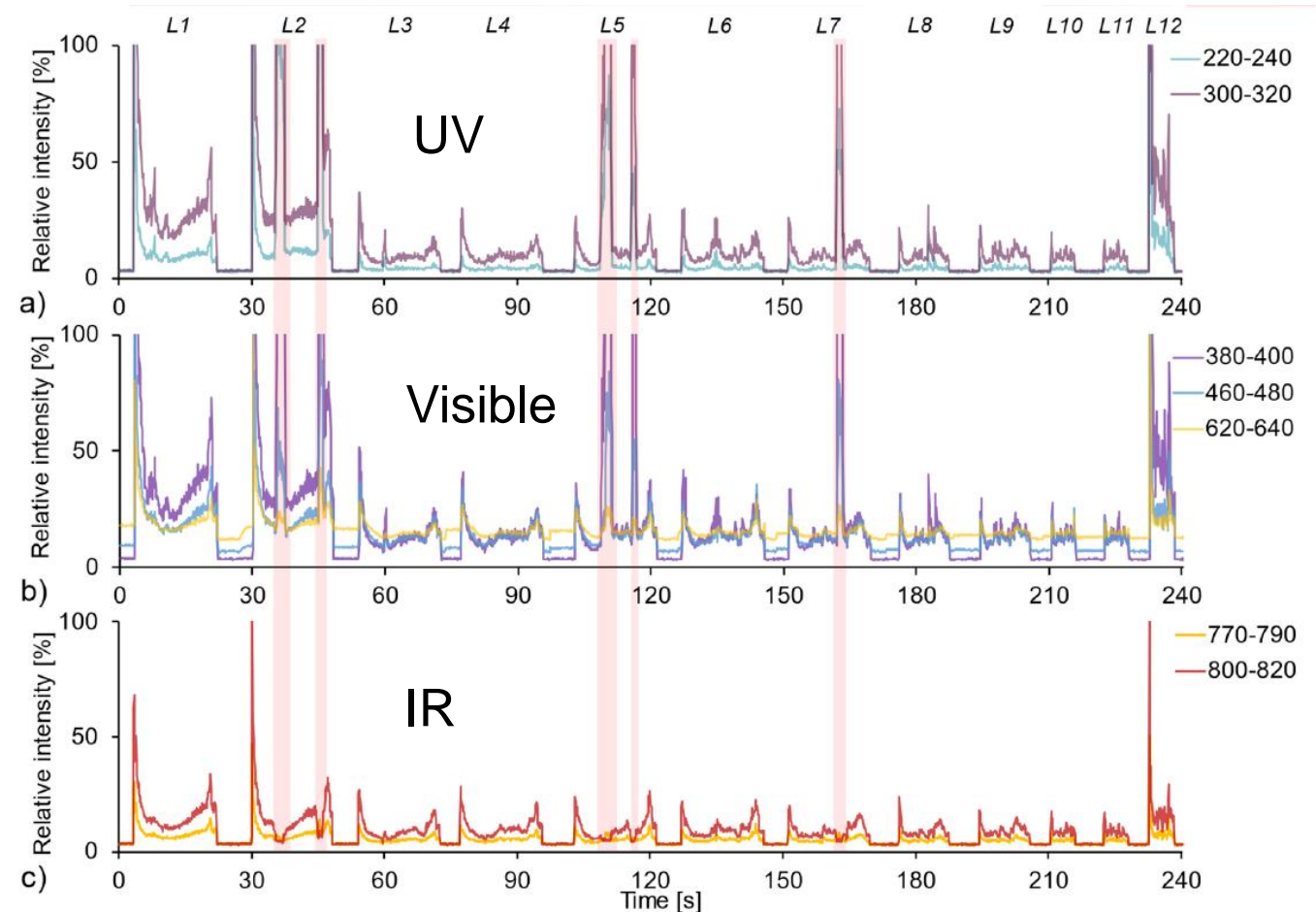
Méthodes par spectroscopie d'émission

Quelques applications de l'OES en WAAM :



Mise en évidence d'anomalie d'oxydation d'alliage d'aluminium en procédé WAAM pour certaines passe de soudage

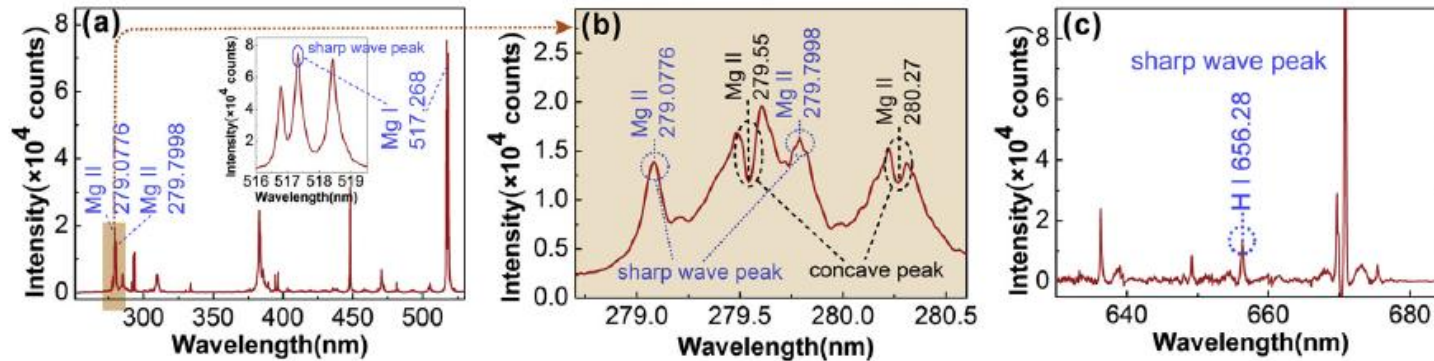
T. Hauser & al., « Oxidation in wire arc additive manufacturing of aluminium alloys », Additive Manufacturing 41 (2021) 101958



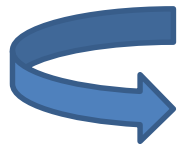


Méthodes par spectroscopie d'émission

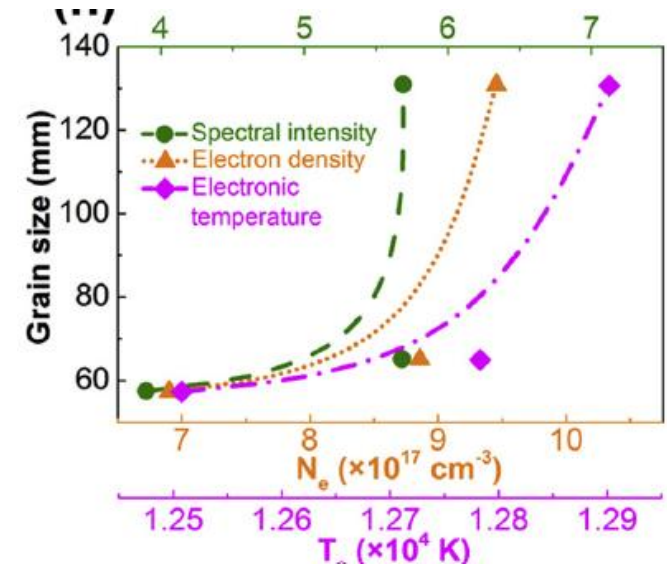
Quelques applications de l'OES en WAAM :



C. Zhang & al., « Spectral diagnosis of wire arc additive manufacturing of Al alloys », Additive Manufacturing 30 (2019) 100869



Elargissement Stark sur raie Al I à 396,152 pour calcul de n_e
Tracé de Boltzmann des raies de Mg II pour calcul de T_e

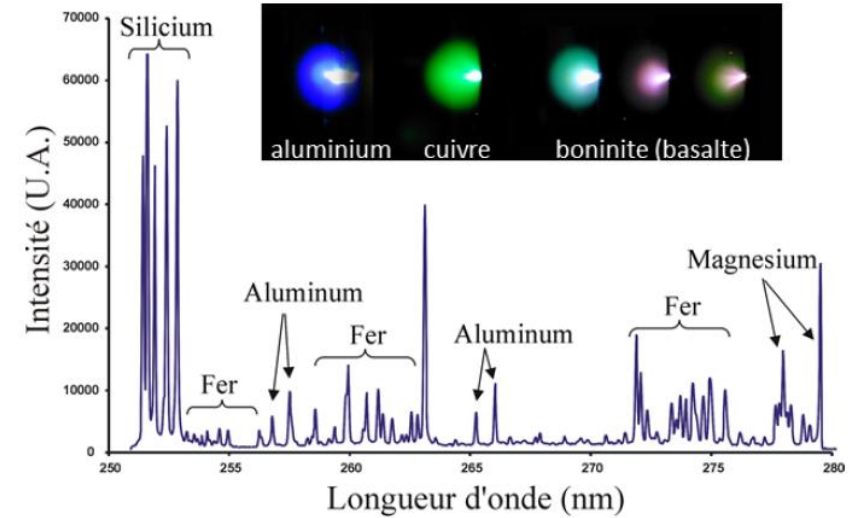
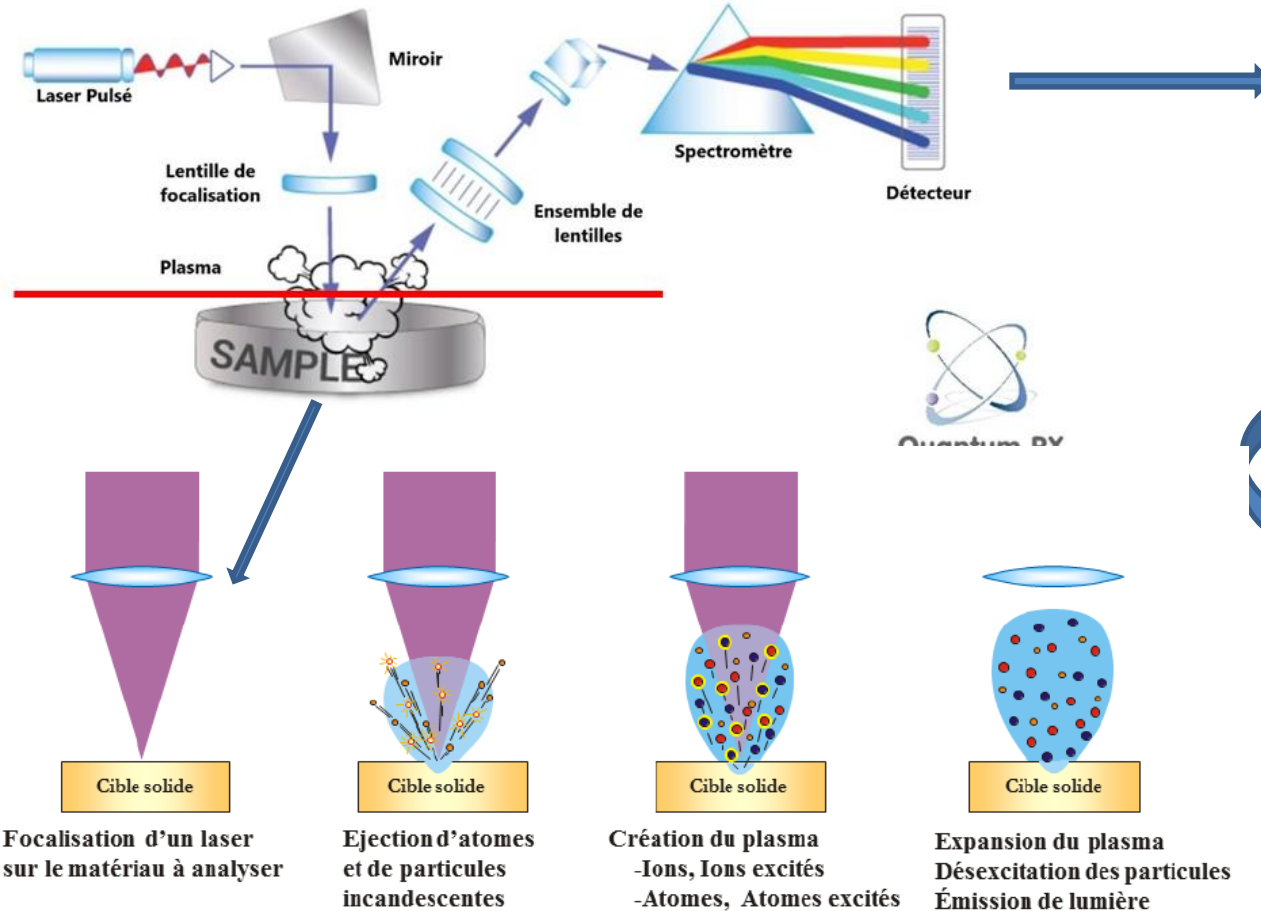


Mise en évidence de lien entre microstructure (taille de grain) et caractéristique du plasma en procédé WAAM d'alliage d'aluminium



Méthode LIBS

Principe de la méthode LIBS :



En bref, méthode SOE après génération d'un plasma induit par laser dont la composition est représentative de la composition du matériau

Paramètres à prendre en compte : problématique de l'interaction laser / matière, i.e. le contrôle du laser d'ablation : contrôle de la focalisation, effet thermique du laser,

Source : <https://www.cea.fr/presse/Documents/DP/2014/Dossier-presse-LIBS-ChemCam-20062014.pdf>



Méthode LIBS

Les nombreux avantages de la methodes :

- Mesures in situ en ligne ou en post traitement sans contact ni preparation de l'échantillon
- Mesures rapide (qq sec à qq minutes voire plusieurs heures) : depend des manips et de la resolution voulue
- Adaptable à tout type de milieu : solide, liquide, gaz , aérosols,....
- Analyse multi- élémentaire simultanée et quantifiable.
- Sensible (de qq ppm à qq 10aines de ppm) : et oui ça depend de A_{mn} notamment...
- Système compact, portatif et entièrement robotisable.
-

Mais quelques inconvénients ...

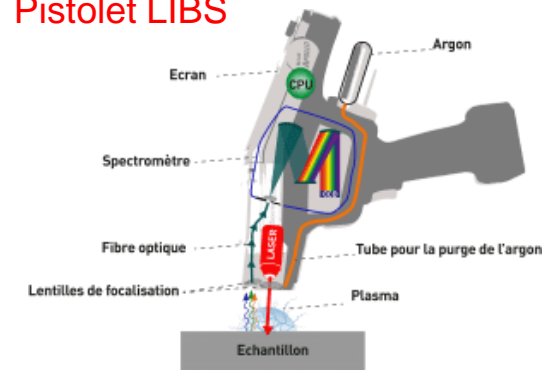
- Ablation nécessaire : μ -destructif donc légèrement intrusif
- Quantification pas si évidente :
 - calibration avec échantillons de composition connue → Effet de matrice
 - méthode autocalibré (ETLP à minima) → disponibilité, fiabilité, et precision des données spectroscopiques
- Plusieurs tirs necessaire si problème de sensibilité.
- Mesure locale et surfacique : pb sur des matériaux de nature hétérogène.

Outils LIBS ChemCam sur le robot Curiosity par exemple....



Source : <https://appliedspectra.com/wp-content/uploads/2016/05/ChemCham1.jpg>

Pistolet LIBS



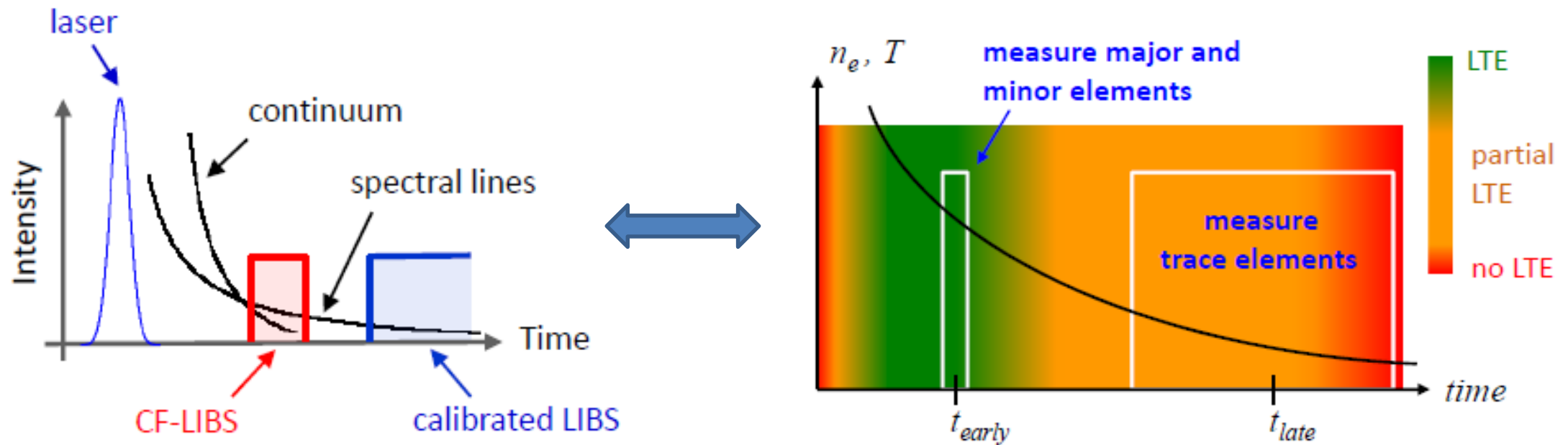
Source : <https://www.physitek.fr/blog-groupe-physitek/la-technologie-lib-s-quest-ce-que-cest/>



Méthode LIBS

Etalonnage de la LIBS : calibration ou calibration free (CF-LIBS) ?

Un choix à faire selon l'espèce visée et son abondance : influence du temps après le pulse laser



Jörg Hermann, & al., « Progress in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy », Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 200,2023



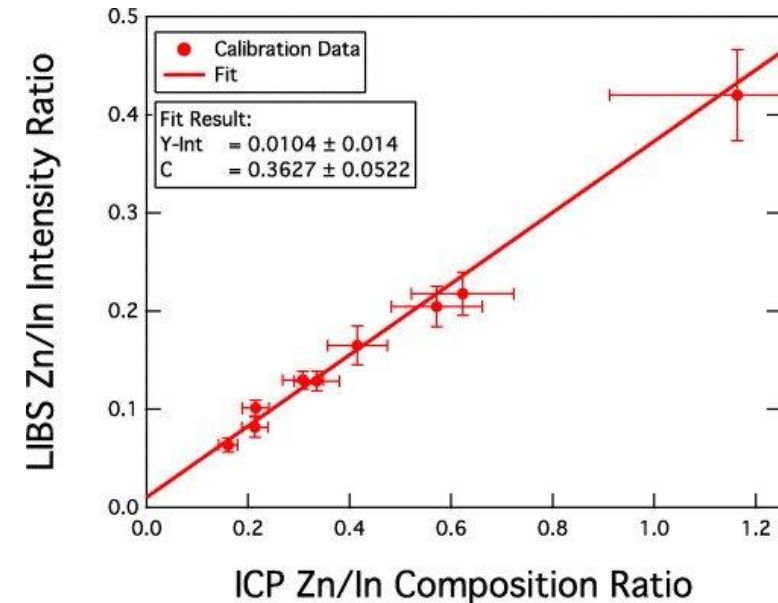
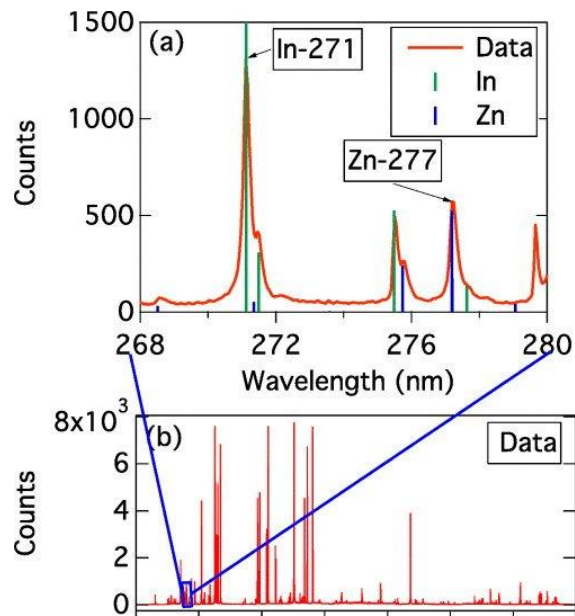
Méthode LIBS

Méthode par calibration :

Etalonnage des intensités de raies spectrales des espèces visées pour la quantification :

- à l'aide d'échantillon(s) dont la composition est déjà connue
- à l'aide d'une autre méthode d'analyse (ICP/AES, ICP/MS, XRF,...)

Exemple de calibration LIBS par ICP



N. Edwin Widjonarko & al., « Stoichiometric analysis of compositionally graded combinatorial amorphous thin film oxides using laser-induced breakdown spectroscopy ». *Rev. Sci. Instrum.* 1 July 2010; 81 (7): 073103.



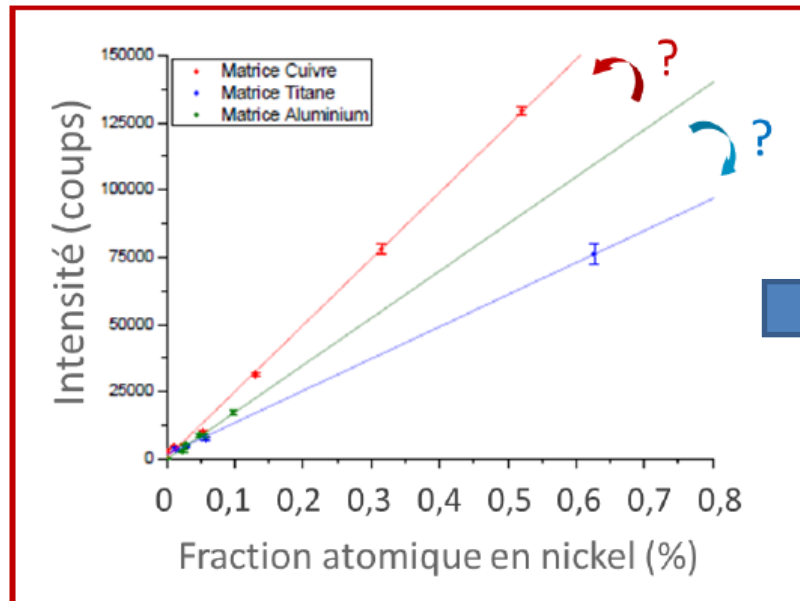
Méthode LIBS

Méthodes par étalonnage :

Etalonnage des intensités de raies spectrales des espèces visées pour la quantification :

- à l'aide d'échantillon(s) dont la composition est déjà connue
- à l'aide d'une autre méthode d'analyse (ICP/MS, XRF,...)

Exemple de la détection du Nickel dans différentes matrices



Problème possible d'effet de matrice en LIBS :

« une même concentration ne donnera pas nécessairement la même intensité de signal selon la composition en espèces majeures de l'échantillon »

Pourquoi ?

Modification des conditions de l'interaction laser/surface (Energie absorbée, volume ablaté,...)

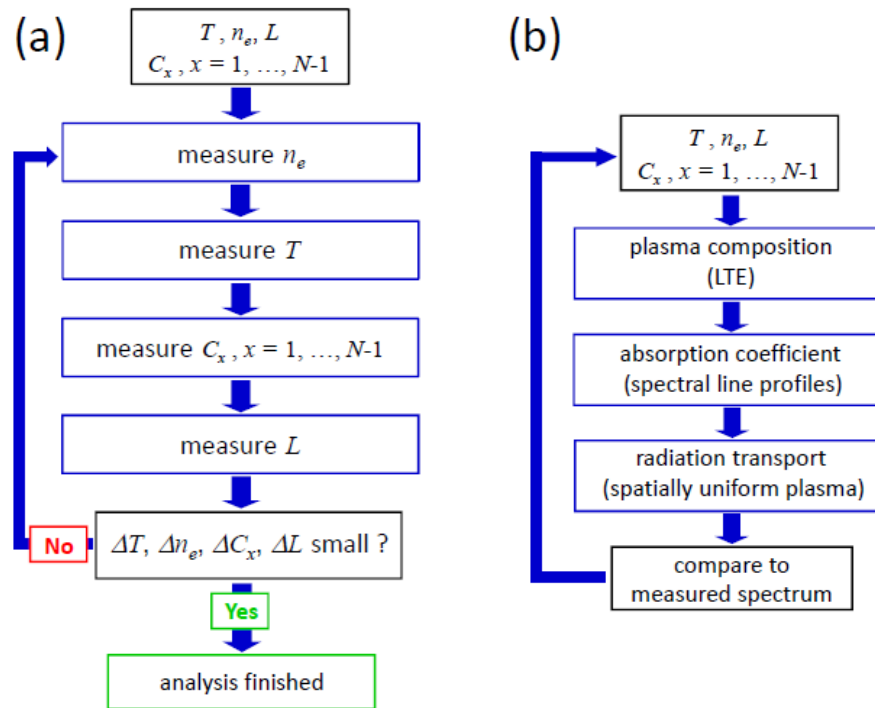
→ Modification des caractéristiques du plasma induit par laser (variation de température, phénomène d'auto-absorption, recouvrement spectral entre raies d'émission, variation du volume plasma,...)



Méthode LIBS

Calibration free (CF-LIBS) :

Calculs des concentrations directement par comparaison entre spectre mesuré et spectre simulé du plasma en condition à minima d'ETLP : accord par minimisation des écarts



Calcul de l'erreur minimal entre intensité de raies mesurées (et calibrées) avec résultat du modèle plasma à l'ETL :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[I_{meas}(\lambda_i) - I_{comp}(\lambda_i)]^2}{I_{comp}(\lambda_i)},$$

Source : Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, J. Hermann, 2023



Méthode LIBS

Quelques applications de la LIBS :
détection de défaut de synthèse additive
par dépôt de poudre d'alliage de Nickel et
carbure de Tungstène pour du revêtement
renforcé en particule de WC

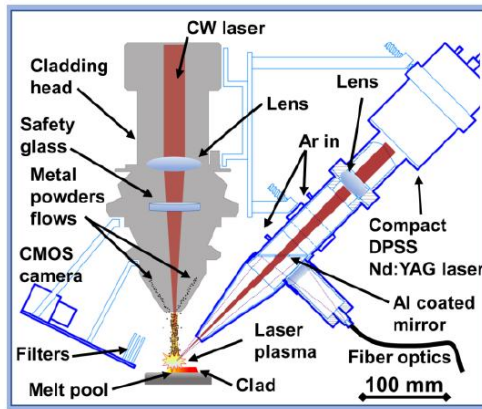
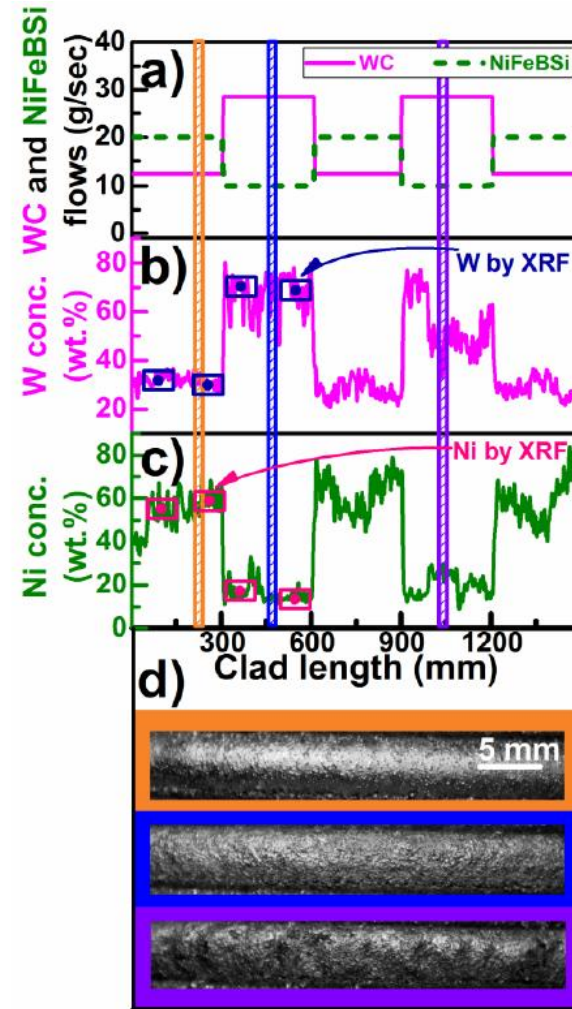


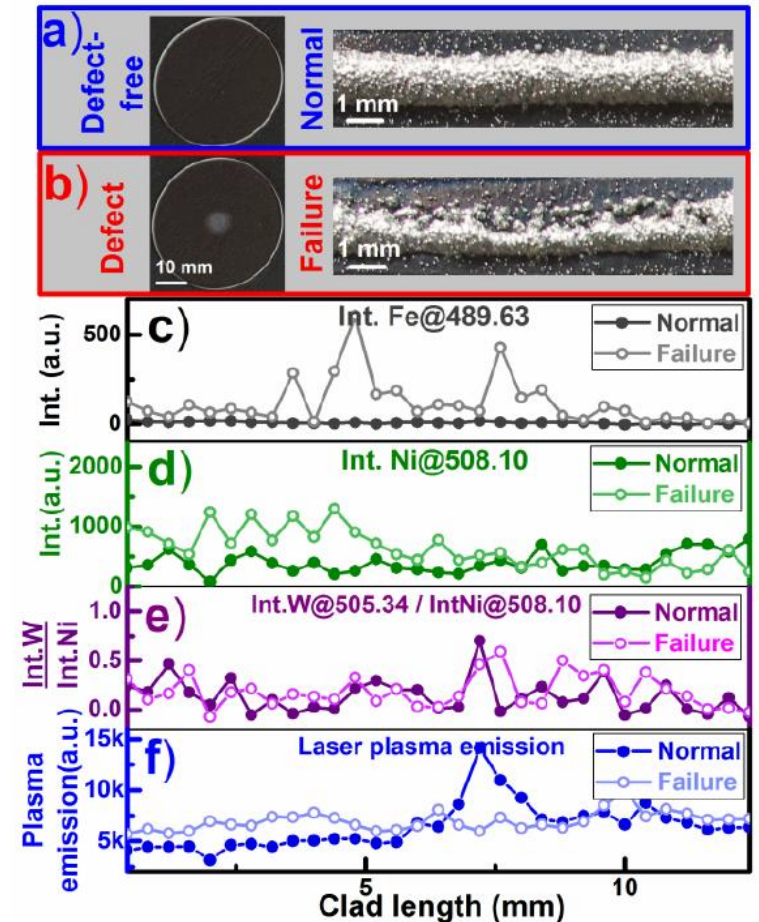
Fig. 1. Scheme of the coaxial laser cladding head equipped with the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) probe for in situ elemental analysis. Digital camera (left bottom) was synchronized to nanosecond laser pulse for LIBS plasma imaging.

Lednev & al., "In situ elemental analysis and failures detection during additive manufacturing process utilizing laser induced breakdown spectroscopy", Optics Express Vol. 27, Issue 4, pp. 4612-4628 (2019)



Détection de défaut du revêtement lié à un défaut d'apport en tungstène

Détection de défaut du revêtement lié à l'optique de protection défectueuse





Merci de votre attention