



HAL
open science

Etude de l'interaction laser-matière appliquée à la décontamination de peintures

Francois Brygo

► **To cite this version:**

Francois Brygo. Etude de l'interaction laser-matière appliquée à la décontamination de peintures. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Bourgogne, 2005. Français. NNT: . tel-00011392

HAL Id: tel-00011392

<https://theses.hal.science/tel-00011392>

Submitted on 8 Dec 2007

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

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



THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Disciplines : Physique, chimie

par

François BRYGO

Etude de l'interaction laser - matière appliquée à la
décontamination de peintures

Soutenue le 09 décembre 2005 devant la commission d'examen :

D. Grevey	Professeur - IUT Le Creusot	Président
J. Hermann	Chargé de recherche - Université de Marseille	Rapporteur
E. Audouard	Professeur - Université de St Etienne	Rapporteur
R. Oltra	Directeur de recherche - Université de Bourgogne	Directeur de thèse
A. Semerok	Commissariat à l'énergie atomique	Co-directeur CEA
G. Decobert	AREVA	Examineur
J-M. Weulersse	Commissariat à l'énergie atomique	Examineur



THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Disciplines : Physique, chimie

par

François BRYGO

Etude de l'interaction laser - matière appliquée à la
décontamination de peintures

Soutenue le 09 décembre 2005 devant la commission d'examen :

D. Grevey	Professeur - IUT Le Creusot	Président
J. Hermann	Chargé de recherche - Université de Marseille	Rapporteur
E. Audouard	Professeur - Université de St Etienne	Rapporteur
R. Oltra	Directeur de recherche - Université de Bourgogne	Directeur de thèse
A. Semerok	Commissariat à l'énergie atomique	Co-directeur CEA
G. Decobert	AREVA	Examineur
J-M. Weulersse	Commissariat à l'énergie atomique	Examineur

à Apolline,

Remerciements

Cette thèse est l'aboutissement de trois années de travail au sein du Laboratoire Interaction Laser Matière, au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay (DEN/DANS/DPC/SCP/LILM). Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier ici.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à M. Roland Oltra, directeur de ma thèse, pour son regard attentif sur ce travail, ainsi qu'à M. Frédéric Le Guern, qui a initié et supporté ce projet.

Je souhaite remercier, de plus, MM. Guy Decobert et Hervé Masson, d'AREVA, qui ont apporté leur soutien financier et leur compétence pour l'avancement de ce projet.

J'adresse de plus tous mes remerciements à MM. Dominique Grevey, Jörg Hermann et Eric Audouard, membres du jury, pour leur expertise scientifique.

Je tiens à remercier tout particulièrement les deux personnes qui ont été les plus proches de moi au cours de ces trois années : tout d'abord M. Alexandre Semerok, responsable de ma thèse au Commissariat à l'Energie Atomique, pour sa disponibilité, ses encouragements et son amitié, et qui m'a suivi tout au long de ces trois années, ainsi que M. Jean-Marc Weulersse, qui a su faire partager son enthousiasme et avec qui j'ai eu l'occasion d'entretenir de (très nombreuses) discussions tardives.

Je souhaiterais aussi remercier les personnes qui m'ont aidé pour la relecture et la correction de cette thèse, et tout particulièrement Mme Catherine Gallou, dont les conseils furent précieux.

Je tiens de plus à remercier l'ensemble du laboratoire LILM, qui m'a aidé au cours de ces trois années, et tout particulièrement M. Pierre Yves Thro, chef du laboratoire, M. Daniel Farcage qui a pris un grand soin des lasers hautes cadences, M. George Brunel pour ses installations électroniques, MM. Christophe Hubert et Christian Lascoutouna pour leur aide technique, M. Hervé Long pour son aide informatique, et sans oublier Mlle Sylvie Henry, pour sa bonne humeur. Je n'oublierai pas les différentes personnes du Service de Chimie – Physique, M. Patrick Mauchien, chef du Service de Chimie Physique, Mme Cécile Blanc pour les imageries MEB, M. Michel Tabarant pour les analyses par GDMS et M. Denis Menut pour les analyses par LIBS.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du National Laser Center à Pretoria, qui m'a accueilli à bras ouverts et m'a permis de découvrir l'Afrique du Sud : M. Wouter Klopper, en particulier, pour le temps qu'il m'a consacré, M. Ted Roberts pour son aide scientifique, M. Chris Herselmann, qui a consacré beaucoup de son temps pour mettre en place le burst mode, M. Ken Labuschagne pour ces moments inoubliables au Game Park, ainsi que M. Sisa Pityana, Rudolph, Patrick, et M. William Mourey pour son assistance.

Je souhaiterais aussi remercier M. Serguei Fomichev, avec qui j'ai travaillé pendant plusieurs mois sur la modélisation, et avec qui j'ai entretenu de fructueuses discussions.

Je n'oublierai pas les non permanents avec qui, pour la plupart, j'ai eu l'occasion de partager mon bureau : Christophe Dutouquet, Nicolas Bellotto, Jeanne Pernol, Barbara Lamory, Maxime Taupin, Miguel Do Nascimento et Aurélie Bonnefois.

Enfin, je souhaiterais remercier ma compagne, Tiphaine Attila pour son soutien inconditionnel, et qui a eu le courage et la patience de me supporter pendant ces trois années, ainsi que mes parents, pour leur encouragement et la confiance qu'ils m'ont accordé.

Table des matières

Liste des notations et symboles utilisés	10
Introduction	11
Partie I : Description des systèmes optiques et caractérisation du matériau .	17
Chapitre 1 : Etude bibliographique : l'ablation laser nanoseconde	17
1. Les processus d'interaction	19
2. Le chauffage par laser	19
2.1 Définitions	20
2.2 Résolution de l'équation de la chaleur : chauffage par une impulsion	21
2.3 Evolution de la fluence seuil d'ablation.....	26
3. Les modèles d'ablation en régime de fluence modérée	26
3.1 Modèles de surface	27
3.2 Modèles de volume.....	29
3.3 Modèles thermo-mécaniques	29
3.4 Modèle de dynamique moléculaire	30
3.5 Conclusion sur les modèles	30
4. Le régime haute fluence	31
4.1 Formation du plasma.....	31
4.2 Absorption - diffusion du faisceau par les particules éjectées et/ou le plasma.....	32
Conclusion	33
Chapitre 2 : Systèmes expérimentaux	37
1. Les lasers.....	39
1.1 Caractérisation des lasers	39
1.2 Le laser Nd : YAG 5 ns	40
1.3 Les lasers Nd : YAG 100 ns à cadence de tir variable	41
1.4 Le laser TEA - CO ₂	45
2. Les techniques d'homogénéisation spatiale du faisceau.....	47
2.1 Homogénéisation avec un barreau en silice.....	47
2.2 Homogénéisation par imagerie d'un diaphragme	49
2.3 Homogénéisation avec une fibre optique multimode.....	50
3. Imagerie rapide du plasma et de la matière éjectée.....	52
4. Pyrométrie optique.....	53
4.1 Principe	53
4.2 Description du pyromètre et configuration expérimentale	55
4.3 Détermination de l'émissivité	57
4.4 Influence du faisceau laser lors de la mesure	58
5. Profilométrie	58
6. Mesure de diffusion avec une sphère intégrante.....	60
6.1 Définition de la luminance.....	60
6.2 Etalonnage de la sphère intégrante.....	62
6.3 Utilisation de la sphère intégrante pour les mesures de propriétés optiques.....	63
Conclusion : bancs expérimentaux	67

Chapitre 3 : Propriétés physico-chimiques des peintures	73
1. Caractéristiques des peintures utilisées	74
2. Composition physico-chimique de la peinture grise Novasol TPE-PR2	76
2.1 Analyse de la peinture	76
2.2 Conclusion sur la composition de la peinture grise	80
2.3 Analyse de l'homogénéité de la peinture	84
3. Composition physico-chimique des autres peintures	86
4. Propriétés thermiques des peintures	86
4.1 Conductivité thermique et chaleur spécifique	86
4.2 Pyrolyse des peintures.....	87
Conclusion.....	88
Chapitre 4 : Propriétés optiques des milieux diffusants	91
1. Propagation d'un faisceau lumineux dans un milieu diffusant et absorbant.....	93
1.1 Définition de la fonction de phase.....	93
1.2 Diffusion simple et multiple	95
1.3 Diffusion cohérente et incohérente	96
1.4 Modèles de diffusion multiple incohérente.....	96
2. Le modèle de Kubelka Munk	98
3. Le modèle à 3 ou 4 flux.....	100
3.1 Définitions	100
3.2 Conditions aux limites	102
3.3 Réflexion et transmissions	103
3.4 Calcul et relation entre les coefficients d'absorption et de diffusion	104
3.5 Exemples de flux.....	106
3.6 Comparaison avec le modèle de l'approximation de la diffusion.....	107
4. Bilan sur le flux et dépôt d'énergie dans le milieu.....	108
5. Mesure des propriétés optiques des peintures	110
5.1 Mesure de la réflexion sur des couches épaisses (milieu semi-infini).....	110
5.2 Mesure des propriétés optiques sur des couches minces.....	114
6. Discussions et dépôts d'énergie	120
7. Sensibilité des paramètres.....	122
Conclusion.....	124
Annexe 4.1 : Diffusion de la lumière par une particule sphérique et homogène.....	125
Partie II : Etude de l'efficacité de l'ablation	129
Chapitre 5 : Influence du nombre de tirs, de la fluence, et de la durée d'impulsion	129
1. Profondeurs ablatées et structures des cratères avec des impulsions de 5 ns et de 100 ns.....	131
1.1 Etude de l'efficacité.....	131
1.2 Etude des cratères	135
1.3 Ablation de peinture sur lame de verre	139
1.4 Le redépôt.....	140
2. Expansion de la matière et régime de haute fluence.....	140
2.1 Conditions de mesure	140
2.2 Signal thermique et signal diffus	141
2.3 Comparaison entre les fluences	147
2.4 Evolution aux temps longs	148
2.5 Energie cinétique de l'éjection	148

3. Discussion sur les mécanismes d'ablation. Modèles décrivant l'ablation et prévision de la profondeur ablatée	149
3.1 Ordre de grandeur de la profondeur ablatée par tir	150
3.2 La fluence seuil	151
3.3 Le régime de haute fluence	153
3.4 Quantification de l'ablation	153
Conclusion	155
Annexe 5.1 : Expansion de la matière éjectée	156
Chapitre 6 : Influence de la cadence de tir et modèle thermique	161
1. Evolution de l'efficacité de l'ablation avec la cadence de tir : résultats expérimentaux	162
1.1 Influence de l'environnement	162
1.2 Evolution de l'efficacité avec la cadence de tir	165
1.3 Influence du nombre de tirs à haute cadence	166
1.4 Influence de la fluence à haute cadence	168
1.5 Analyse des cratères	171
2. Proposition d'un modèle thermique : chauffage à haute cadence	171
2.1 Résolution de l'équation de la chaleur : influence de la cadence de tir	172
2.2 Cas particulier des régimes de chauffages surfaciques et volumiques	174
2.3 Exemples de chauffage	174
2.4 Vérification du modèle et limite de validité du chauffage unidimensionnel	176
3. Comparaison entre le modèle développé et les mesures pyrométriques	176
3.1 Chauffage du cuivre	177
3.2 Chauffage de ciment	178
4. Comparaison entre le modèle développé et les mesures de température sur la peinture	179
4.1 Comparaison entre les températures mesurées et le modèle	179
4.2 Influence du soufflage	181
5. Evolution du seuil d'ablation à haute cadence	182
6. Evolution de la température pendant l'ablation	184
Conclusion	185
Chapitre 7 : Influence de la longueur d'onde et synthèse des résultats	189
1. Prévision et mesure de l'efficacité de l'ablation à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$	192
1.1 Prévision et mesure des propriétés optiques	192
1.2 Prévision des efficacités d'ablation	194
1.3 Mesure de la profondeur ablatée par tir à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$	195
1.4 Discussion	196
2. Mesure de l'efficacité de l'ablation à $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$	196
2.1 Influence du nombre de tirs	196
2.2 Influence de la fluence	197
2.3 Le redépôt autour des cratères	200
3. Synthèse des résultats : comparaison des efficacités entre les différents lasers	200
Conclusions et perspectives	205

Liste des notations et symboles utilisés

Nom	Symbole	Unité
Fluence	F	J cm ⁻²
Fluence seuil	F _s	J cm ⁻²
Intensité	I	W cm ⁻²
Réflexion sur un dioptré	R	-
Longueur d'onde	λ	m
Durée d'impulsion	τ _L	s
Temps entre deux tirs	τ _c	s
Coefficient d'absorption effectif	α	m ⁻¹
Coefficient d'absorption du panache	α _g	m ⁻¹
Profondeur d'absorption optique	L _α	m
Température	T	K
Conductivité thermique	κ	W m ⁻¹ K ⁻¹
Diffusivité thermique	D	m ² s ⁻¹
Longueur de diffusion thermique	L _T	m
Chaleur spécifique	C _p	J kg ⁻¹ K ⁻¹
Luminance	L	W m ⁻² sr ⁻¹
Luminance spectrale	l _λ	W m ⁻³ sr ⁻¹
Puissance radiative	Φ	W
Emissivité	ε _{λ,T}	-
Coefficient multiplicateur	M _s	-
Masse volumique	ρ	kg m ⁻³
Terme source	Q(r,t)	J m ⁻³ s ⁻¹
Dépôt d'énergie	M(z)	m ⁻¹
Profondeur ablatée	δ	m
Efficacité d'ablation	η	mm ³ J ⁻¹
Flux i	F _i	-
Fonction de phase	p	-
Moment de Legendre d'ordre n	g _n	-
Coefficient d'absorption (diffus)	K	m ⁻¹
Coefficient d'absorption (collimaté)	k	m ⁻¹
Coefficient de diffusion (échange)	S	m ⁻¹
Coefficient de diffusion avant / arrière	S ₁ / S ₂	m ⁻¹
Coefficient de diffusion	s	m ⁻¹

Introduction

A la fin de vie d'une installation nucléaire, ou lors d'opérations de maintenance, les murs et les sols doivent être décontaminés. La *décontamination*, dans le domaine nucléaire, se définit comme « l'élimination partielle ou totale d'une contamination radioactive par des moyens permettant la récupération contrôlée des produits contaminants ». Elle consiste donc à déplacer les éléments radioactifs vers un centre de traitement et de stockage.

Cette étude porte sur les peintures, utilisées pour le zonage des installations ou pour fixer une contamination labile. Les peintures qui ont été exposées à une contamination potentielle par aérosols doivent être retirées des parois. Dans le cas de contamination certifiée, ou potentielle par liquide, la peinture, ainsi qu'une certaine épaisseur du support, doivent être récupérées.

Les procédés de décontamination existants peuvent être regroupés en deux grandes familles : d'une part les *procédés chimiques*, basés sur l'utilisation de solutions telles que l'eau, HNO_3 , NaOH , les gels, les mousses, et l'électrochimie. D'autre part, les *procédés physiques*, notamment les systèmes à base d'eau sous pression ou chauffée, les systèmes mécaniques comme l'écroûtage, et les systèmes de projection de sable.

Dans cette seconde famille, *l'ablation par laser* est un procédé intéressant, notamment pour le décapage de peintures pour lesquelles l'épaisseur à enlever est faible. Le laser présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres techniques. Il permet d'obtenir une grande précision sur le ciblage de la zone à traiter, permettant l'accessibilité à des pores ou des fissures, et la réduction du volume de déchets. En effet, la plupart des techniques de décontamination nécessite l'apport d'autres éléments et/ou entraînent un volume de déchets importants. Avec l'ablation par laser, seule une fine couche de matière, dont l'épaisseur peut être contrôlée, est retirée, sans apport de déchets secondaires.

Le laser dans la décontamination nucléaire : état de l'art

L'utilisation du laser dans l'industrie nucléaire reste dans le domaine du développement, et aucune installation nucléaire ne l'utilise industriellement, en dehors de la découpe de matériaux.

L'utilisation du laser en décontamination nucléaire a pourtant fait l'objet de nombreuses publications. Les premiers travaux d'ablation laser appliqués à la décontamination datent des années 1980, principalement aux Etats-Unis et en France.

Dès le début des années 1980, le « Department Of Energy » (Etats-Unis) a travaillé sur l'ablation d'oxyde dans le cadre d'opérations de maintenance [1] avec un laser Nd : YAG.

Entre 1992 et 2000, les études ont porté sur l'ablation de bétons, de peintures et de métaux [2, 3, 4, 5]. Les auteurs ont ainsi montré la potentialité des lasers pour la décontamination, et un brevet a été déposé [6].

En France, les premières recherches datent du début des années 1990 au Commissariat à l'Energie Atomique, en collaboration avec Framatome et l'université de Bourgogne [7]. Elles ont porté sur la décontamination d'échantillons de circuits primaires, et ont montré qu'un piégeage partiel des contaminants pouvait être provoqué par la fusion du métal. Deux brevets ont été déposés par Framatome [8, 9].

Par la suite, plusieurs études se sont succédées. La plupart d'entre elles ont été menées sur des oxydes, comme, par exemple, le projet LEXDIN (Exciplex laser decontamination in the nuclear industry) [10], qui proposait l'utilisation d'un laser à excimère et de gaz réactifs ; la collaboration CNRS / ONECTRA / CEA [11, 12, 13, 14, 15] pour le dépoussiérage de particules de (U, Pu) O₂ ; la décontamination de la surface externe des crayons de combustibles en zircaloy avec un laser Nd : YAG sous différentes atmosphères [16] ; ou l'influence d'un film liquide sur la surface [17] lors de l'interaction laser - matière.

L'ablation de peintures a aussi été étudiée. On peut citer les études de décapage de peintures époxy phénolique sur béton avec un laser à vapeur de cuivre [18], ou deux études portant sur l'utilisation de laser Nd : YAG et à CO₂ [19, 20]. Ces deux dernières études ont montré, notamment, l'influence de gaz d'assistance sur l'ablation.

Enfin, d'autres pays possédant un parc nucléaire ont aussi abordé ce problème. En Angleterre, l'ablation de peintures au caoutchouc chloré a été réalisée, notamment avec des diodes lasers [21, 22, 23, 24]. Au Japon trois études ont porté sur une simulation du chauffage de matériaux [25], l'ablation de couches d'oxyde de fer avec un laser Nd :YAG [26], et l'ablation de peintures avec un laser TEA - CO₂ [27]. Trois brevets ont été déposés [28, 29, 30]. Enfin, l'Afrique du Sud a collaboré avec COGEMA sur l'ablation de peintures avec un laser TEA - CO₂ [31].

L'ablation de peintures

Il existe donc de nombreuses études d'ablation par laser appliquées à la décontamination, et notamment à l'ablation de peintures. Ces études ne permettent cependant pas une bonne compréhension des mécanismes mis en jeu : les peintures sont généralement différentes d'une étude à l'autre, et les conditions expérimentales ne sont pas identiques. Certains paramètres laser n'ont pas été étudiés de façon indépendante, comme la durée de l'impulsion ou la longueur d'onde. Les mécanismes d'ablation ne sont ainsi toujours pas bien connus.

D'autres études portant sur l'interaction laser - peinture sont accessibles pour l'analyse d'œuvres d'art [voir par exemple la référence 32] ou pour l'aéronautique. Dans ce dernier domaine, l'enlèvement de peinture est une opération nécessaire pour l'inspection ou la maintenance. La technologie laser a été principalement développée pour réduire l'utilisation des procédés chimiques, dont l'usage devient prohibé pour des raisons

environnementales, et pour minimiser les attaques chimiques sur certaines structures d'avions.

Objet de l'étude

L'objet de cette étude est donc l'ablation de peintures par laser pulsé nanoseconde, en prenant comme exemple des peintures utilisées sur le site de COGEMA La Hague. Elle portera sur une *compréhension physique* approfondie des mécanismes d'ablation, et sur la définition des *paramètres lasers optimaux* du procédé. Des *tests paramétriques* sur les caractéristiques des impulsions laser seront donc élaborés, ainsi qu'une *modélisation* de l'interaction.

En dehors de son application à la décontamination nucléaire, l'ablation de peintures est un exemple d'interaction laser - matière avec un milieu diffusant et inhomogène. Ce régime d'interaction a été peu étudié. Or, la compréhension des mécanismes d'ablation de ces milieux permet d'optimiser le procédé. Cette étude permettra donc de mettre en avant les caractéristiques particulières de cette interaction.

De plus, les peintures combinent à la fois les propriétés physico-chimiques du polymère (la matrice de la peinture), et celles des oxydes ajoutés pour la pigmentation. C'est donc un matériau complexe, et son interaction avec une impulsion laser de forte intensité entraîne des mécanismes d'ablation singuliers.

Plan de l'étude

Cette étude est découpée en deux parties : *la première partie* porte sur la caractérisation des systèmes optiques développés et l'analyse physico-chimique de la peinture, qui sont des étapes nécessaires pour l'étude.

A la suite d'une étude bibliographique sur l'ablation laser nanoseconde, présentée au chapitre 1, nous détaillerons au chapitre 2 les bancs expérimentaux qui ont été réalisés. En effet, l'énergie de l'impulsion laser, la taille du faisceau, la durée de l'impulsion, le nombre de tirs appliqués et la cadence de tir sont des paramètres influant sur l'efficacité de l'ablation. Il est donc nécessaire de pouvoir mesurer et contrôler ces paramètres. D'autre part, les diagnostics mis en place et utilisés pour l'étude des mécanismes, tels que l'imagerie rapide de la matière éjectée, la pyrométrie optique, la profilométrie de la surface de l'échantillon, et le système de mesure des propriétés optiques du milieu, sont présentés.

Par la suite, le chapitre 3 portera sur l'analyse de la composition du matériau avec différentes méthodes (MEB, LIBS et GDMS). Les propriétés thermiques (conductivité, diffusivité et chaleur spécifique) seront détaillées. Une part importante de la caractérisation du matériau est consacrée à l'analyse des propriétés optiques, et notamment au dépôt d'énergie du faisceau laser dans le milieu. L'influence des pigments diffusants est ainsi détaillée au chapitre 4. Une modélisation de la propagation de la lumière dans ce milieu est proposée, afin d'en déduire le dépôt d'énergie du faisceau.

La seconde partie porte sur les efficacités d'ablation des peintures. Elle repose sur des tests paramétriques réalisés pour caractériser l'ablation, ainsi que sur l'analyse de l'interaction à partir des propriétés physico-chimiques des peintures présentées en première partie.

Le chapitre 5 présente une étude paramétrique sur la profondeur ablatée en fonction de la fluence, la durée d'impulsion, et le nombre de tirs. Dans un premier temps, les études seront réalisées avec un laser Nd : YAG. Il est difficile de connaître *a priori* le laser le mieux adapté pour notre application parmi les trois grandes familles existantes : les lasers à excimères, les lasers Nd : YAG et les lasers à CO₂. Cependant, l'un des besoins, dans le domaine de la décontamination, est de transporter efficacement le faisceau depuis le laser jusqu'à la surface contaminée. Le laser Nd : YAG, qui permet l'utilisation de fibre optique dans certaines configurations, est donc un candidat intéressant. Une conversion de fréquence ($\lambda = 532$ nm) a été réalisée pour des commodités d'utilisation. Le régime de haute fluence sera analysé avec un système d'imagerie rapide. Cette étude permettra ainsi de définir les meilleures configurations pour optimiser l'ablation à cette longueur d'onde. Une analyse des résultats est donnée en fonction des paramètres optiques du matériau.

L'influence de la cadence de tir sur la profondeur ablatée est présentée au chapitre 6. L'utilisation d'un laser à haute cadence est nécessaire pour obtenir des vitesses de décapage suffisantes, et l'influence de la cadence de tir a été peu étudiée dans la littérature. Nous proposons notamment une modélisation du chauffage du matériau, permettant la prévision des seuils d'ablation.

Au chapitre 7, nous présentons une étude sur l'influence de la longueur d'onde. Grâce à des mesures réalisées avec un laser Nd : YAG à $\lambda = 1,064$ μm et un laser TEA - CO₂ à $\lambda = 10,6$ μm , nous comparerons les efficacités aux trois longueurs d'onde. Ce chapitre permettra ainsi de réaliser *une synthèse des résultats expérimentaux*, et de préciser les paramètres optimaux du laser pour l'ablation.

Enfin, la conclusion permettra de résumer les différents points présentés, et de discuter de l'utilisation du laser dans le domaine nucléaire.

Références bibliographiques

- [1] Laser decontamination method. A. Wojcik Thaddeus, E. Ferree Herbert, H. Kasner William. Brevet EP0091646 (1983).
- [2] Lasers for the radioactive decontamination of concrete. N.S. Cannon, D.J. Flesher. Elevated temperature coatings. Proceedings of a symposium: High temperature coating, 385 - 391 (1995).
- [3] Laser and high energy light as a decontamination tool for nuclear applications. D.J. Flesher. Elevated temperature coatings. Proceedings of a symposium: High temperature coating, 379 - 383 (1995).
- [4] Macroscopic surface cleaning using a high repetition rate ultraviolet laser. H.M. Pang, D. Baldwin, M.C. Edelson. LEOS Conference proceedings, IEEE Lasers and Electro-optics Soc. 150 - 151 (1992).
- [5] Applications of lasers to the solution of environmental problems. L. Allen, H.M. Pang, M.C. Edelson. 3rd symposium on laser spectroscopy at the Korean Atomic Energy Research Institute (1995).
- [6] Laser ablation system, and method of decontaminating surfaces. R.L. Ferguson, M. Edelson, H.M. Pang, brevet américain US19950506585 (1995).
- [7] Compte rendu d'essais de décontamination à l'aide d'un laser de type YAG. G. Brunel, J.P. Gauchon, J.M. Le Samedy. Note Technique CEA SDFMA/SETED-90.163 (1990).
- [8] Process and equipment for working with a laser in a contaminated area of a nuclear plant. J.P. Cartry. Brevet français FR19910004189 (1991).
- [9] Apparatus for working by laser, especially for the decontamination of a pipe of a nuclear reactor. J.P. Cartry, G. Clar, A. Martin. Brevet français FR19900011281 (1990).
- [10] Decontamination by ultraviolet laser : The Iexdin prototype. J.R. Costes, A. Briand, B. Rémy, P. Mauchien. Proceedings of the international topical meeting on nuclear and hazardous waste management. Spectrum'96 1760 - 1764 Vol 3 (1996).
- [11] Surface oxide removal by a XeCl laser for decontamination. M.L. Sentis, P. Delaporte, W. Marine, O. Uteza. Quantum Electronics 30, 6, 495 - 500 (2000).
- [12] Radioactive oxide removal by XeCl laser. P. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, D. Blin. Appl. Surf. Science 197 -198, 826 - 830 (2002).
- [13] Décontamination nucléaire par laser UV. P. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, D. Blin. J. Phys. IV, 108, 55 - 58 (2003).
- [14] Dry excimer laser cleaning applied to nuclear decontamination. P. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, D. Blin. Appl. Surf. Science 208 - 209, 298 - 308 (2003).
- [15] Method and device for self-controlling laser decontamination of surfaces, D. Blin, I. Peyrot W. Marine, M. Sentis, brevet français FR19930010094 (1993).
- [16] Decontamination par laser de gaines en zircaloy 4. Etude des modifications de surface induites par le traitement. Rapport final. Note Technique DEM N°97/02. O. Sicardy, M. Chaudet, Y. Dextre, M. Petit, M. Pernin (1996).

- [17] Method and equipment for decontaminating a radioactive surface with a coherent light beam. J.P. Gauchon, P. Bournot, P. Caminat, A. Dupont. Brevet français FR19930000723 (1993).
- [18] Décapage de peinture sur béton peint par laser à vapeur de cuivre. Compte rendu d'expérience DPE/SPL/Ass./95.060. P. De Coninck, J.M Weulersse (1995)
- [19] Decontamination photochimique des surfaces par laser TEA - CO₂; expériences de Laboratoire conduites en inactive. J.R. Costes. Note technique DDCO/SDAD/2003/003 (2003).
- [20] Decontamination photochimique des surfaces par laser YAG. J.R. Costes, S. Faure. Note Technique DTCD/SPDE/LPAD/2004/38 (2004).
- [21] A comparative study of the effects of laser wavelength on laser removal of chlorinated rubber. M.J.J. Schmidt, L. Li, J.T. Spencer, P.H. Key. Appl. Surf. Science. 138 - 139, 418 - 423 (1999).
- [22] An investigation into the feasibility and characteristics of using a 2.5 kW high power diode laser for paint stripping. M.J.J. Schmidt, L. Li, J.T. Spencer. J. Mat. Proc. Tech. 138, 109 - 115 (2003).
- [23] Ablation of chlorinated rubber polymer and TiO₂ ceramic mixture with a Nd:YAG laser. M.J.J. Schmidt, L. Li, J.T. Spencer. Appl. Surf. Science 154 - 155, 53 - 59 (2000).
- [24] Laser decontamination method. L. Li, S.W. Maxwell, M.P Julian, brevet anglais GB19930023052 (1993).
- [25] Investigation on laser cleaning for decontaminated surface. H. Furukawa, K. Nishihara, C. Yamanaka, S. Nakai, K. Imasaki, X.L. Zhou, H. Umino, K. Sakagishi, S. Funahashi. High power lasers in civil engineering and architecture. Proceedings of SPIE Vol 3887 128 - 136 (2000).
- [26] Basic study on laser ablation surface cleaning of nuclear facility. X. Zhou, K. Imasaki, H. Furukawa, H. Umino, K. Sakagishi, S. Nakai, C. Yamanaka. Surface Engineering. Vol 17, 5, 384 - 388 (2001).
- [27] Complete removal of paint from metal surface by ablation with a TEA CO₂ laser. A. Tsunemi, K. Hagiwara, N. Saito, K. Nagasaka. Y. Miyamoto. O. Suto, H. Tashiro. Appl. Phys. A 63, 435 - 439 (1996).
- [28] Laser decontamination method and its device. I. Kazuyoshi. Brevet japonais JP19900293950 (1990).
- [29] Laser decontamination method. F. Yasutaka, N. Masanobu, S. Kouki, S. Shun-ichi. Brevet japonais JP19960052500 (1996).
- [30] Laser decontamination method and device. A. Katsuhiko, brevet japonais JP19990235564 (1999).
- [31] Paint removal with a high repetition rate TEA CO₂ laser. D.E. Roberts. Conference Digest. Conference on Lasers and Electro Optics Europe (2000).
- [32] Polymers and light. Volume Editor: T. Lippert. Ed. Springer (2004).

Partie I

*Description des systèmes optiques et
caractérisation du matériau*

Chapitre 1.**L'ablation laser en régime nanoseconde**

1. Les processus d'interaction	19
2. Le chauffage par laser	19
2.1 Définitions.....	20
2.2 Résolution de l'équation de la chaleur : chauffage par une impulsion	21
2.3 Evolution de la fluence seuil d'ablation.....	26
3. Les modèles d'ablation en régime de fluence modérée	26
3.1 Modèles de surface	27
3.2 Modèles de volume	29
3.3 Modèles thermo-mécaniques	29
3.4 Modèle de dynamique moléculaire	30
3.5 Conclusion sur les modèles	30
4. Le régime haute fluence	31
4.1 Formation du plasma	31
4.2 Absorption- diffusion du faisceau par les particules éjectées et/ou le plasma.....	32
Conclusion	33

Résumé

L'absorption d'une impulsion laser de quelques nanosecondes dans un matériau entraîne une élévation brutale de sa température accompagnée d'une diffusion de la chaleur. Différents régimes de chauffage peuvent être décrits, dépendant de l'absorption et de la conductivité thermique du milieu. De nombreux modèles ont été proposés pour décrire l'interaction. Celle-ci peut être considérée soit comme une interaction en surface, soit comme une dégradation dans le volume du matériau, en particulier pour les polymères. Pour les milieux inhomogènes, la pression interne liée au changement de phase de certains éléments dans le matériau peut entraîner une éjection de matière. La création d'un plasma à haute fluence est détaillée.

Le terme « ablation laser » utilisé dans cette étude peut-être défini comme « l'éjection d'une fraction substantielle de couche atomique induite par laser [1] ». Il regroupe donc tous les processus dans lesquels une quantité de matière notable est éjectée à la suite de l'absorption d'un faisceau laser.

Les procédés utilisant l'ablation de matériau par laser regroupent maintenant un très large champ d'applications, tels que la découpe, le soudage, la chirurgie, le dépôt de couche mince, l'analyse de matériau, la restauration d'œuvres d'art... Cette large gamme d'applications se retrouve dans la grande diversité thématique des journaux scientifiques dans lesquels les publications sont éditées.

Dans une approche simplificatrice, l'ablation d'un matériau par une impulsion laser de forte intensité (MW cm^{-2} - GW cm^{-2}) de quelques nanosecondes peut être décomposée en différentes phases :

1. Une absorption d'une partie ou de la totalité du faisceau laser dans le matériau, qui conduit à une élévation de température et à une diffusion de la chaleur. L'absorption peut se réaliser dans l'ensemble du milieu ou sur des centres absorbants. On considère en régime nanoseconde que le système est à l'équilibre thermodynamique local.
2. Si la température est suffisante, une partie de la matière est éjectée sous forme de vapeur ou de fragments de matière. L'expansion rapide de la matière induit une onde de choc qui se propage dans l'atmosphère ambiante.
3. La matière éjectée peut diffuser et/ou absorber une partie du faisceau laser. Un plasma peut se créer et se développer au dessus de la surface.
4. Après l'impulsion laser, le matériau commence à refroidir et les espèces ionisées se recombinent. La matière éjectée peut se re-condenser sous forme d'agrégats, et se redéposer en partie sur la surface.

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'ablation laser nanoseconde dans laquelle on détaillera les différentes étapes décrites précédemment. Une attention particulière sera donnée, d'une part, au chauffage du matériau par l'impulsion et, d'autre part, aux modèles existants décrivant l'ablation de matière (en terme de profondeur ablatée) en fonction des paramètres du laser.

Cette étude bibliographique reste appliquée aux régimes d'ablation qui seront rencontrés (fluences modérées proches de la fluence seuil d'ablation). Les effets tels que l'explosion de phase ou l'absorption multiphotoniques ne seront ainsi pas ou peu évoqués.

1. Les processus d'interaction

Deux familles de processus d'interaction sont généralement citées dans la littérature :

- Les processus photochimiques.
- Les processus thermiques.

Les processus photochimiques (ou « photolytiques », ou « photodissociatifs ») ont été particulièrement étudiés pour l'ablation des polymères par un rayonnement ultraviolet. Dans ce régime, l'excitation du milieu par les photons permet d'induire des ruptures de liaisons chimiques, entraînant la dissociation des molécules [2]. Cette réaction est plus efficace dans le domaine de l'u.v. car les photons sont plus énergétiques.

On associe, en général, l'ablation de matériaux par des photons dans le domaine du visible ou de l'infrarouge à un processus thermique, l'absorption du photon conduisant à une élévation en température. Avec des impulsions nanosecondes, le milieu est considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique local, car le temps de relaxation est plus court que celui de l'impulsion [2]. On peut alors définir une température unique du milieu $T(x, y, z, t)$. Cet échauffement peut entraîner un changement de phase ou une dégradation chimique du système activée thermiquement.

Le terme « processus photophysiques » est parfois employé pour décrire une interaction qui combine à la fois les processus photochimiques et les processus thermiques [2].

2. Le chauffage par laser

Pour des longueurs d'onde dans la gamme du visible et de l'infrarouge, le faisceau laser peut ainsi être considéré comme une source de chaleur. L'évolution spatiale et temporelle de la température est décrite par l'équation de la chaleur. Cette évolution dépend des paramètres optiques et thermiques du milieu. Les paramètres optiques déterminent la distribution spatiale et temporelle du dépôt d'énergie. Celles-ci sont représentées par le terme source, noté $Q(x, y, z, t)$, qui décrit le dépôt d'énergie par unité de volume et de temps dans le milieu. Les paramètres thermiques sont la diffusivité, la conductivité et la chaleur spécifique du matériau, et déterminent l'élévation de température.

L'équation de la chaleur, dans un milieu isotrope et immobile, avec une source de chaleur interne $Q(x, y, z, t)$, est donnée ci-dessous.

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} - \nabla(\kappa(T)\nabla T(x, y, z, t)) = Q(x, y, z, t) \quad (1)$$

2.1. Définitions

Le dépôt d'énergie du faisceau laser dans le milieu est inclus dans le terme source $Q(x, y, z, t)$. Celui-ci s'exprime par :

$$Q(x, y, z, t) = (1 - R)I(x, y, t)M(z), \quad (2)$$

avec R le coefficient de réflexion à l'interface air / matériau, $I(x, y, t)$ le profil spatial et temporel de l'impulsion laser qui se propage selon l'axe z , $M(z)$ le dépôt d'énergie (m^{-1}) normalisé tel que :

$$\int_0^{\infty} M(z)dz = 1 \quad (3)$$

Dans le cas d'un dépôt d'énergie qui suit une loi de Beer- Lambert, on a :

$$Q(x, y, z, t) = (1 - R)I(x, y, t)\alpha e^{-\alpha z} \quad (4)$$

Avec α le coefficient d'absorption du matériau. Le profil spatial des impulsions utilisées expérimentalement est homogène (cf. chapitre 2), on a donc directement $I(x, y, t) = I_0(t)$.

En considérant que les impulsions ont un profil temporel *homogène et carré* de durée τ_L . L'intensité est donc donnée par :

$$I(x, y, t) = I_0 H(\tau_L - t) H(t) \quad (5)$$

avec $H(t)$ la fonction de Heaviside.

Définition de longueurs caractéristiques

On définit deux longueurs caractéristiques : la longueur de diffusion thermique et la profondeur d'absorption.

La longueur de diffusion thermique $L_T = \sqrt{Dt}$, est de l'ordre de quelques micromètres pour les métaux pendant un chauffage nanoseconde (e.g. 3,5 μm pour le cuivre pendant 100 ns), et plus faible pour des milieux comme les polymères (e.g. 0,1 μm pour le PMMA). D est la diffusivité thermique telle que $D = \kappa / \rho C_p$.

La profondeur d'absorption $L_\alpha = 1/\alpha$ est de quelques dizaines de nanomètres pour les métaux dans le domaine du visible. Elle peut être considérablement plus importante pour les polymères dans cette gamme spectrale.

Ces deux longueurs caractéristiques permettent de définir deux régimes de chauffage :

1. **Le chauffage surfacique** si $L_\alpha \ll L_T(\tau_L)$. Dans ce régime de chauffage, l'absorption se fait sur des profondeurs faibles (absorption en surface), et le profil de température dans le milieu pendant l'absorption est essentiellement décrit par les propriétés *thermiques* du milieu.
2. **Le chauffage volumique** si $L_\alpha \gg L_T(\tau_L)$. Dans ce régime de chauffage, le profil de température dans le matériau pendant le tir laser est essentiellement décrit par les propriétés *optiques* du milieu, dans la mesure où la diffusion thermique est négligeable dans cette échelle temporelle. Ce régime est aussi appelé « régime de confinement thermique » [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

2.2. Résolution de l'équation de la chaleur : chauffage par une impulsion

La résolution de l'équation de la chaleur est présentée en considérant des paramètres constants et un chauffage unidimensionnel, c'est-à-dire que le diamètre du faisceau est beaucoup plus grand que la longueur de diffusion thermique et la profondeur d'absorption. Les justifications de ces choix seront données aux chapitres suivants. Nous commencerons par décrire les conditions initiales et les conditions aux limites qui ont été utilisées pour la résolution de l'équation de la chaleur :

Conditions initiales et conditions aux limites

On estime les échanges thermiques à la surface, ceux issus de la radiation, ceux issus de la conduction avec l'air et enfin ceux issus des convections :

La puissance émise par radiation d'un corps noir, par unité de surface sur un demi-espace et sur tout le spectre est donnée par :

$$P/S = \frac{\pi^5 C_1 T^4}{15 C_2^4} \quad (6)$$

avec :

$$C_1 = 2hc^2 = 1,19106 \times 10^{-16} \text{ W.m}^2.\text{sr}^{-1}$$

$$C_2 = hc/k = 1,4388 \times 10^{-2} \text{ m.K}$$

A 700 K, (ordre de grandeur de l'élévation en température qui sera rencontrée), l'émission est donc proche de $1,36 \text{ W cm}^{-2}$. En comparaison, le laser délivre de 10^7 à 10^9 W cm^{-2} pendant une impulsion. Cette contribution est donc négligeable devant le gain d'énergie issu de l'impulsion, et la résolution de l'équation de la chaleur montrera qu'elle est négligeable devant la diffusion thermique.

Les pertes par conduction avec l'air sont exprimées par un échange à la surface :

$$- \kappa_{\text{substrat}} \left. \frac{\partial T_{\text{substrat}}}{\partial z} \right|_{z=0} = - \kappa_{\text{air}} \left. \frac{\partial T_{\text{air}}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (7)$$

Là aussi, elles n'ont aucune influence significative sur le refroidissement du matériau.

Enfin, les mesures de température du matériau effectuées avec un jet d'air sur la surface, c'est-à-dire avec des convections forcées (cf. chapitre 6), ont montré que l'influence de l'air était négligeable sur l'évolution de la température.

Les conditions initiales et aux limites sont donc les suivantes :

1. $T(t = 0, x, y, z) = 0$: la température initiale du milieu est fixée à 0. On ajoutera par la suite une température ambiante de 20 °C.
2. $\frac{\partial T(z = 0)}{\partial z} = 0$: il n'y a pas de perte par conduction, convection ou radiation en surface.
3. $T(z = \infty) = 0$: la température à l'infini est nulle.

Solution générale de l'équation

Les fonctions de Green sont couramment utilisées pour la résolution de l'équation de la chaleur [10]. Elles permettent d'obtenir une solution analytique sous certaines conditions. Avec une illumination *uniforme* (faisceau ayant un profil spatial d'intensité homogène), pour un milieu semi-infini, et avec une source de chaleur interne $Q(z, t)$, l'élévation de température ΔT peut s'écrire comme étant :

$$\Delta T = \frac{D\alpha}{2\kappa} I_0 \int_{t_0}^t g(t') e^{\alpha^2 D t'} \left[e^{\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{D t'} + \frac{z}{2\sqrt{D t'}} \right) + e^{-\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{D t'} - \frac{z}{2\sqrt{D t'}} \right) \right] dt' \quad (8)$$

Les bornes d'intégration dépendent des conditions de chauffage : pendant le chauffage, $t_0 = 0$. Pendant le refroidissement, $t_0 = t - \tau_L$. $g(t')$ exprime le profil temporel du faisceau, erfc est la fonction erreur complémentaire [10].

Solution analytique pendant le chauffage

Il existe une solution analytique de l'équation de la chaleur si on considère un chauffage temporellement uniforme [10]. Pour un temps de chauffage de durée t , l'élévation de température est donnée par :

$$\Delta T = \frac{2I_0}{\kappa} \sqrt{Dt} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] - \frac{I_0}{\kappa\alpha} e^{-\alpha z} + \frac{I_0}{2\kappa\alpha} \left[e^{\alpha^2 Dt - \alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha\sqrt{Dt} - \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) + e^{\alpha^2 Dt + \alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha\sqrt{Dt} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (9)$$

avec $\operatorname{ierfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \operatorname{erfc}(x)$.

L'expression (9) peut être simplifiée en considérant les deux régimes de chauffage « surfacique » et « volumique ».

Dans le régime de *chauffage surfacique*, l'élévation de température du matériau s'écrit :

$$\Delta T = \frac{2I_0}{\kappa} \left(\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} - \frac{z}{2} \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (10)$$

La température à la surface est donc donnée par :

$$\Delta T = \frac{2I_0 \sqrt{Dt}}{\kappa \sqrt{\pi}} \quad (11)$$

Dans le cas d'un chauffage surfacique, la température de la surface est donc proportionnelle à *l'intensité* du faisceau et augmente en fonction de la *racine du temps* de chauffage.

Dans le cas d'un *chauffage volumique*, on peut considérer que le profil de température suit le dépôt d'énergie, c'est-à-dire, pour un dépôt d'énergie qui suit la loi de Beer- Lambert, une variation en exponentielle décroissante avec la profondeur :

$$\Delta T(z, t) = \frac{I_0 \alpha t}{\rho C_p} e^{-\alpha z} \quad (12)$$

Pour une impulsion ayant un profil temporel uniforme, la fluence F est $F = I_0 \tau_L$, la température atteinte à la fin de l'impulsion est donc directement proportionnelle à la fluence. L'élévation de température de la surface du matériau s'écrit ainsi :

$$\Delta T = \frac{F\alpha}{\rho C_p} \quad (13)$$

Dans ce régime de chauffage, la température de la surface augmente donc *linéairement* avec le temps et l'intensité. On remarque de plus que ni la conductivité, ni la diffusivité thermique n'interviennent dans l'équation (13) précédente, car leur influence a été considérée comme négligeable. La température atteinte à la fin de l'impulsion ne dépend

donc que de la fluence laser, et la durée du chauffage (durée de l'impulsion) *n'intervient pas* dans l'élévation totale de la température.

A partir de ces expressions, des exemples d'élévation de température pour les deux régimes de chauffage sont donnés Figure 1 et Figure 2. On considère, pour les Figures suivantes, les paramètres optiques et thermiques du Tableau 1 :

Tableau 1 : Propriétés optiques et thermiques des matériaux utilisées pour illustrer le chauffage surfacique et le chauffage volumique.

	Absorption	Diffusivité thermique	Conductivité thermique
Chauffage surfacique	$1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$	$0,6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Chauffage volumique	$1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$	$0,0025 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$0,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

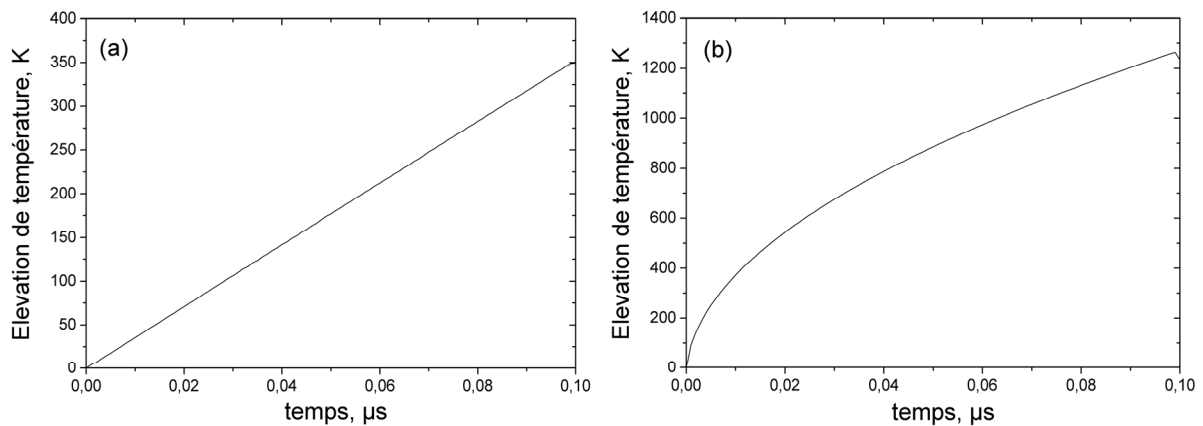


Figure 1 : Elévation de température de la surface en fonction du temps, avec $I_0 = 0,5 \times 10^{11} \text{ W m}^{-2}$, et $F = 0,5 \text{ J cm}^{-2}$ (a) Pour un chauffage volumique (b) pour un chauffage surfacique.

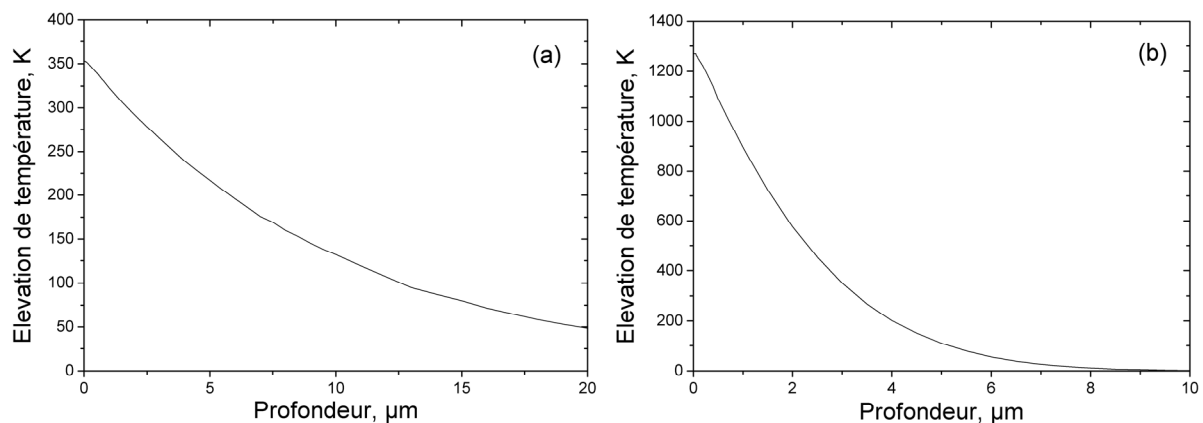


Figure 2 : Elévation de température à $t = 10^{-7} \text{ s}$ en fonction de la profondeur avec $I_0 = 0,5 \times 10^{11} \text{ W m}^{-2}$ et $F = 0,5 \text{ J cm}^{-2}$ (a) Pour un chauffage volumique (b) pour un chauffage surfacique.

Afin de décrire le refroidissement après l'impulsion laser, on utilise la propriété de linéarité de l'équation de la chaleur. La phase de refroidissement est alors exprimée en soustrayant à la solution de la température issue d'un temps $t > \tau_L$ celle d'une température issue d'un temps $t - \tau_L$ telle que :

$$T(z, t > \tau_L) = T(z, t) - T(z, t - \tau_L), \quad (14)$$

Cette dernière expression revient à additionner une température issue d'une impulsion avec une intensité négative $-I_0$ à partir du temps $t = \tau_L$ (cf. Figure 3).

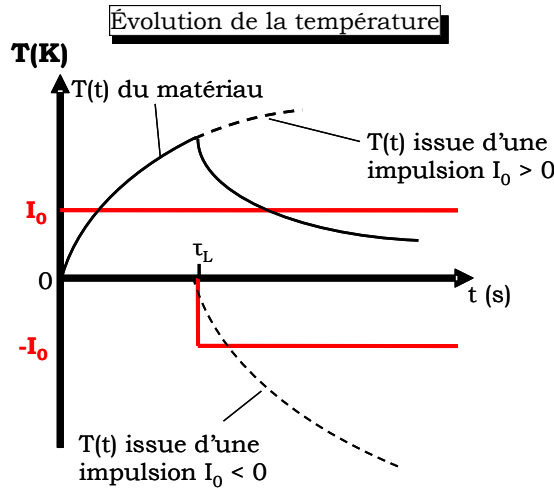


Figure 3 : Profil temporel de la température pendant le chauffage et le refroidissement.

Cette notion est importante, car elle permettra le calcul analytique de la température en régime de haute cadence de tir (cf. chapitre 6). La température pendant la phase de refroidissement est ainsi donnée par :

$$\Delta T(t > \tau_L) = \frac{I_0}{\kappa} \left(\begin{aligned} & \left[2\sqrt{Dt} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) + \frac{1}{2\alpha} e^{\alpha^2 Dt} \left[e^{-\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha\sqrt{Dt} - \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) + e^{\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha\sqrt{Dt} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \right] - \\ & \left[2\sqrt{D(t-\tau_L)} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D(t-\tau_L)}} \right) - \frac{1}{2\alpha} e^{\alpha^2 D(t-\tau_L)} \left[e^{-\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha\sqrt{D(t-\tau_L)} - \frac{z}{2\sqrt{D(t-\tau_L)}} \right) + e^{\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha\sqrt{D(t-\tau_L)} + \frac{z}{2\sqrt{D(t-\tau_L)}} \right) \right] \right] \end{aligned} \right) \quad (15)$$

Un exemple d'évolution temporelle de la température dans le cas d'un chauffage surfacique et dans le cas d'un chauffage volumique est donné sur la Figure 4. Cet exemple permet de souligner la différence de comportement entre les deux matériaux : pour le matériau représentant un chauffage surfacique, la température de surface diminue rapidement par diffusion après le tir. Cette diminution est presque aussi rapide que son augmentation. Par contre, pour le matériau représentant un chauffage volumique, la température de surface diminue lentement après l'impulsion.

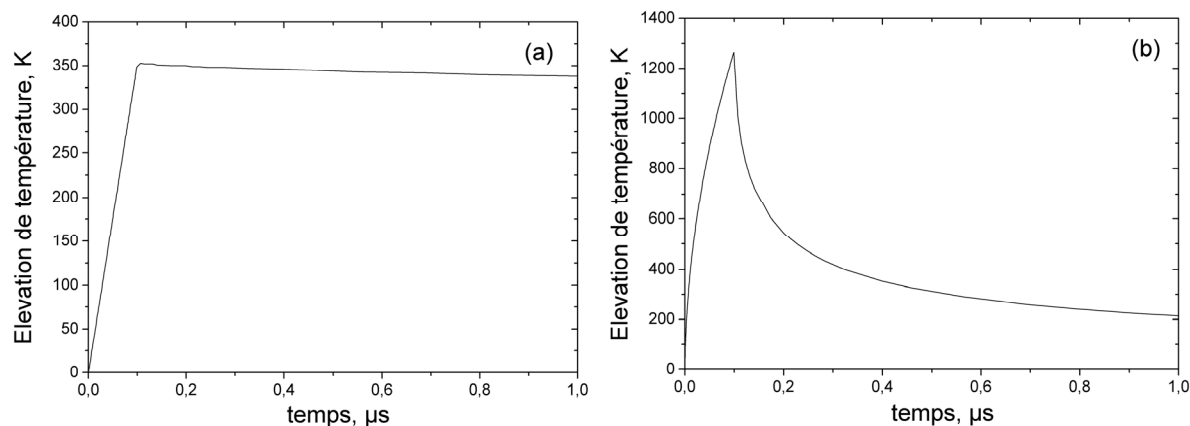


Figure 4 : Evolution temporelle de la température à la surface par un faisceau impulsionnel avec $I_0 = 0,5 \times 10^{11} \text{ W m}^{-2}$, $\tau_L = 100 \text{ ns}$. (a) Chauffage volumique (b) Chauffage surfacique. Cf. paramètres Tableau 1.

2.3. Evolution de la fluence seuil d'ablation

La fluence seuil d'ablation F_S correspond à la fluence déposée dans le matériau à partir de laquelle une ablation *significative* est mesurée [2]. Cette fluence seuil dépend du matériau et des paramètres du laser. La fluence seuil d'ablation peut être ramenée à une température critique qu'il faut atteindre pour obtenir un régime d'ablation [9]. La durée d'impulsion, qui joue un rôle dans l'élévation de température pour un chauffage surfacique, mais pas pour un chauffage volumique, va donc intervenir dans la détermination du seuil d'ablation pour un régime de chauffage surfacique, mais ne devrait pas être influant pour un chauffage volumique.

Pour le régime de chauffage surfacique, la fluence seuil d'ablation est donc proportionnelle à $\sqrt{\tau_L}$. Cette relation a été confirmée par Stuart *et al* [11, 12] sur de la silice, du CaF_2 et des films d'or pour des impulsions de 100 ps à quelques nanosecondes.

Dans le cas d'un chauffage en régime de confinement thermique (chauffage volumique), la fluence seuil devrait être *indépendante de la durée d'impulsion*. Cette prévision a aussi été obtenue avec les modélisations par dynamique moléculaire de Zhigilei *et al* [13] (cf. plus tard).

3. Les modèles d'ablation en régime de fluence modérée

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire l'ablation laser en régime nanoseconde, notamment en terme de profondeur ablatée en fonction de paramètres laser. D'une façon générale, il existe quatre grandes familles de modèles :

- Les modèles de surface
- Les modèles de volume
- Les modèles thermo-mécaniques
- Les modèles de dynamique moléculaire

Ces modèles reposent en général sur la combinaison de l'absorption du faisceau, de la diffusion de la chaleur, et de la décomposition du matériau. L'une des notions importantes utilisées dans les modèles d'ablation est celle « d'interface mouvante » [2]. Dans cette approche, la surface du matériau est supposée se mouvoir pendant la durée de l'impulsion, représentant ainsi la récession de la surface et l'éjection de la matière. L'équation de la chaleur va donc inclure ce mouvement, et se présente alors sous cette forme plus générale :

$$\rho(T)c_p(T)\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} - \nabla(\kappa(T)\nabla T(z,t)) - \rho(T)c_p(T)v_s\nabla T(z,t) = Q(z,t), \quad (16)$$

avec v_s la vitesse de l'interface positive lors de l'éjection de matière.

La profondeur ablatée est alors donnée par l'intégration de la vitesse de l'interface pendant toute l'impulsion, ou plus longtemps s'il existe une éjection de matière après l'impulsion.

Il est courant dans les modèles d'ablation de décrire l'équation de la chaleur en terme d'enthalpie $H(z,t)$ [2]. Cette approche permet d'inclure directement les chaleurs latentes de changement de phase :

$$\frac{\partial H(z,t)}{\partial t} - \nabla(\kappa(T)\nabla T(z,t)) - v_s\nabla H(z,t) = Q(z,t) \quad (17)$$

3.1. Modèles de surface

Dans cette première famille de modèles, l'ablation du matériau est supposée se réaliser uniquement à la surface du matériau. Il n'y a pas de transformation en volume du matériau, mais seulement une vaporisation en surface. La condition à l'interface est donnée par :

$$\kappa\frac{\partial T}{\partial z} = v_s L + J, \quad (18)$$

avec L la chaleur latente d'évaporation, et J un terme qui englobe d'autres pertes si nécessaire, comme par exemple des pertes par radiations. Cette condition est parfois nommée « problème de Stefan » [2, 10, 14] en référence à ses travaux sur l'épaisseur de la glace polaire et sur l'interface eau liquide - glace. Avec cette approche, un pic de température est prédit à l'intérieur du solide. Celui-ci est nécessaire pour conduire à l'évaporation de la matière, car la vitesse de l'interface n'est positive que s'il existe un gradient de température positif dans le milieu.

A partir de cette condition aux limites, une première approche consiste à imposer la température de la surface comme étant une constante, par exemple à la température

d'évaporation. On suppose donc que la température du solide va augmenter avec l'absorption du faisceau puis, lorsque le milieu aura atteint une température critique, la surface de celui-ci va rester à une température constante avec une éjection de matière à la surface.

Une seconde approche consiste à ne pas fixer la température à la surface, mais à imposer une condition sur la vitesse de l'interface [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Par exemple, dans les « conditions aux limites de Frenkel – Wilson » appliquées à la fusion de matériau [2], la vitesse de l'interface solide - liquide est donnée par la différence entre le taux de fusion et le taux de solidification, donnés eux-mêmes par une loi d'Arrhenius. La référence [16] a imposé la condition suivante :

$$v_s = v_0 \exp(-T_a/T_s) \quad (19)$$

avec T_a une température d'activation, T_s la température à la surface et v_0 le « facteur pré-exponentielle » dépendant du matériau [2], et dont l'ordre de grandeur est proche de la vitesse du son dans le solide. Avec cette condition, et pour des fluences proches du seuil d'ablation, une relation linéaire entre la profondeur ablatée et la fluence est obtenue.

Le modèle stationnaire (« steady-state model » [25]) est généralement utilisé en régime d'impulsion plus longue (μs). Il donne une relation linéaire entre la profondeur ablatée et la fluence. Le principe général est d'effectuer un bilan énergétique dans le solide entre le gain d'énergie délivré par le laser et la perte d'énergie due à l'élévation de température, la diffusion thermique et le changement de phase. On suppose donc que l'élévation maximale de la température de surface est connue et qu'elle est mise en relation avec une enthalpie d'ablation H_{abl} qu'il faut atteindre pour ablater le matériau. La profondeur ablatée en fonction de la fluence est alors donnée par :

$$\delta = \frac{(1-R)(F-F_s)}{H_{abl}} \quad (20)$$

En régime de confinement thermique, la fluence seuil est $F_s = H_{abl}/(1-R)\alpha$.

Enfin, le modèle logarithmique (ou « blow-off model ») est utilisé dans une majorité des publications portant sur l'ablation de polymère [21, 22, 23, 24] dans l'u.v. Ce modèle doit sa popularité principalement à sa simplicité. Il s'applique sans détails des mécanismes d'ablation et repose en général uniquement sur une loi phénoménologique [25]. A défaut de compréhension physique, il permet cependant de quantifier le taux d'évaporation de matière en fonction de la fluence. Une façon de le comprendre est de supposer que le volume de matière qui a une température supérieure à une température T_f donnée est éjecté. Si on décrit le profil de température dans le matériau par une loi de Beer - Lambert, alors on obtient une relation logarithmique entre la profondeur ablatée et la fluence :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{F}{F_s} \right) \quad (21)$$

Ce modèle est généralement employé avec différents coefficients d'absorption α « effectifs » et phénoménologiques, pour différentes gammes de fluence, et ces coefficients ne sont en général jamais reliés avec le coefficient d'absorption du milieu [25]. Toute l'énergie qui a permis d'élever le milieu à une température $T > T_f$ est supposée être transférée en énergie cinétique.

3.2. Modèles de volume

Les modèles de volume sont particulièrement utilisés pour l'ablation de polymères. Dans ces modèles, l'ablation n'est plus gouvernée uniquement par une cinétique de surface. La création de défauts et / ou la rupture de liaisons chimiques *dans le volume* du matériau vont contribuer à son ablation. Ainsi, la modification des propriétés du matériau en profondeur va modifier la vitesse de l'interface par rapport aux modèles de surface. La position de la surface va alors dépendre d'un critère de vaporisation, tel que, par exemple, une proportion de liaisons chimiques brisées par rapport au nombre de liaisons chimiques initial, ou une concentration d'espèces excitées [26, 27, 28, 29, 30]. Dans cette approche, la température maximale est toujours située à la surface.

Les références [31, 32] ont ainsi décrit la décomposition thermique de polymères. Après l'absorption du faisceau et son élévation de température, le milieu se dégrade en suivant une loi d'Arrhenius. Dans leurs approches, l'influence de la surface mouvante est cependant ignorée.

Biturin *et al* [26] ont largement contribué à l'expansion de ce modèle. Ils considèrent, par exemple, une réaction chimique simple de la forme $A \rightarrow B$ gouvernée par un taux de réaction dépendant de la température. La vitesse de l'interface ne va plus dépendre de la température à la surface, mais du degré de modification du matériau, qui sera une fonction de la quantité de matière ayant subi la réaction. En régime stationnaire, on peut retrouver une vitesse d'interface similaire à celle donnée précédemment pour les modèles de surface, moyennant une modification de la température d'activation et du facteur pré-exponentielle. La référence [27] a complété l'article précédent pour les régimes non stationnaires.

3.3. Modèles thermo-mécaniques

Cette approche, assez récente, est utilisée pour décrire l'ablation de tissus organiques. C'est une approche particulièrement intéressante pour l'ablation de milieu inhomogène. Dans ce modèle, on introduit l'influence des tensions mécaniques issues de l'échauffement. Ce modèle est notamment utilisé pour décrire l'influence de l'échauffement de molécules d'eau dans les tissus [33, 34, 35], et permet d'expliquer la diminution des seuils d'ablation par rapport aux prévisions des autres modèles. On parle aussi « d'ébullition confinée » (confined boiling) ou « d'éjection explosive » (explosive material removal), dans la

mesure où c'est la pression exercée par la vapeur dans le volume du matériau qui va induire une éjection de matière [33].

Ainsi, dans l'approche décrite dans la référence [34] sur l'ablation de tissus biologiques, l'élévation de température du milieu absorbant (l'eau), jusqu'à sa température d'ébullition, va induire un changement de phase d'une partie de celui-ci, selon la quantité d'énergie délivrée au dessus de ce seuil de température. Avec l'élévation de température, le volume des centres absorbants (cavité d'eau liquide et de vapeur) et sa pression interne vont augmenter, en prenant en compte parallèlement la pression exercée par le milieu environnant sur la cavité. L'élévation de la pression en fonction de la quantité d'eau convertie en vapeur peut ainsi être calculée pour une certaine énergie laser délivrée. Lorsque la pression de la cavité est supérieure à la pression de rupture du milieu, il y a une éjection de matière.

3.4. Modèle de dynamique moléculaire

Un modèle de dynamique moléculaire a été proposé par Zhigilei [5, 13, 36]. Initialement développé pour des milieux composés de molécules organiques, le modèle repose sur le « breathing sphere model », en supposant que chaque molécule du solide peut être représentée par une sphère. Les interactions entre chaque sphère dépendent du solide étudié, mais peuvent, par exemple, suivre une interaction de Van der Waals. Afin de simuler l'absorption de l'énergie par les molécules et la relaxation du milieu, on suppose que la sphère peut changer de taille (degré de liberté interne, ou « breathing mode »), représentant ainsi les vibrations du milieu. L'irradiation laser est simulée en excitant certaines molécules d'un quanta d'énergie correspondant à la longueur d'onde du faisceau. La probabilité d'absorption est calculée en fonction de la loi de Beer - Lambert. Le système peut être suffisamment grand pour reproduire les effets collectifs pouvant amener à l'ablation ou à l'endommagement.

3.5. Conclusion sur les modèles

Il existe ainsi de nombreuses approches pour décrire l'ablation. La plupart repose sur des modèles thermiques qui prennent en compte l'absorption du faisceau et la diffusion de la chaleur. *Les conditions aux limites et les effets prédominants sur l'ablation sont cependant parfois très différents*, comme par exemple la présence ou non de l'interface mouvante, la création de défauts, l'influence des effets mécaniques... Chaque modèle peut ainsi être complexifié en ajoutant des paramètres, tels que des modifications de propriétés optiques du milieu pendant le chauffage et / ou l'ablation (par exemple, le changement d'état de chromophores lors de la rupture de liaisons chimiques [26]), ou la création de défaut lors de l'absorption du faisceau [37]. Certains modèles prennent en compte une absorption sur plusieurs niveaux [1, 30, 31], des variations de propriétés thermiques avec la température, ou une absorption du faisceau laser par la matière éjectée (cf. plus tard).

En général, les modèles les plus complets nécessitent des paramètres du matériau qui sont inconnus, ou que l'on ne connaît que sur une gamme restreinte de température.

L'un des premiers problèmes est donc de connaître le(s) paramètre(s) le(s) plus influent(s) sur l'efficacité de l'ablation, ce qui permet de cibler le modèle adéquat.

4. Le régime haute fluence

Lorsque la fluence appliquée dépasse la fluence seuil d'ablation, de la matière est éjectée sous forme de vapeur ou de fragments de matière. En régime nanoseconde, la matière éjectée peut alors entrer en interaction avec le faisceau par absorption et / ou diffusion. Si l'intensité du laser est suffisante, un plasma se forme, conduisant à une diminution de l'énergie déposée dans le matériau.

4.1. Formation du plasma

Afin que le plasma puisse être créé, il est nécessaire que le milieu possède suffisamment d'électrons « primaires ». Les sources principales de ces électrons sont :

- La densité électronique naturelle du milieu ambiant (en concentration faible).
- L'ionisation multiphotonique d'éléments présents dans la vapeur.
- L'émission thermo-électronique ou thermo-ionique de la cible.
- Le degré d'ionisation thermique de la vapeur.

De plus, l'ionisation multiphotonique permet d'augmenter le nombre d'électrons libres [38]. A partir de ces électrons primaires, un plasma peut se créer par avalanche électronique. Pour que cette avalanche se réalise, il est nécessaire que le gain énergétique des électrons libres soit supérieur aux pertes. Le processus majoritaire de gain énergétique des électrons est le bremsstrahlung inverse. A l'aide de la collision d'un électron avec un ion ou un atome neutre, l'absorption d'un photon par un électron libre est possible, augmentant ainsi son énergie cinétique. L'efficacité de ce processus est plus importante en infrarouge que dans l'u.v [38].

Ces processus de gains sont en compétition avec les pertes suivantes :

- *Les collisions élastiques et inélastiques* : les collisions entre les électrons et les différentes espèces présentes dans le plasma entraînent une perte d'énergie des électrons.
- La *diffusion* des électrons en dehors du volume d'interaction : les électrons qui diffusent en dehors de la zone d'interaction ne participent pas à la création du plasma.
- L'*attachement* et les *recombinaisons* des électrons avec les atomes neutres (attachement) et les ions (recombinaisons).

Si le gain énergétique des électrons libres est supérieur aux pertes, l'avalanche d'ionisation peut se réaliser. Les électrons ayant suffisamment d'énergie entrent en collision avec les atomes et les ionisent. Les électrons libres créés ainsi participent à leur tour aux processus d'ionisation.

Le plasma se développe au dessus de la surface et peut l'écranter, diminuant ainsi l'efficacité de l'interaction laser - matière. Si la densité électronique du plasma atteint la densité critique n_c définie par :

$$n_c = \frac{m\varepsilon_0\omega^2}{e^2}, \quad (22)$$

avec m la masse de l'électron, e sa charge et ω la pulsation laser, le plasma devient opaque au rayonnement électromagnétique, et le faisceau laser n'interagit plus avec la matière. La densité critique est plus faible pour des longueurs d'ondes importantes.

4.2. Absorption – diffusion du faisceau par les particules éjectées et/ou le plasma

La matière éjectée et le plasma peuvent ainsi diffuser et / ou absorber le rayonnement laser, diminuant ainsi l'efficacité de l'ablation. Cette contribution est prise en compte dans les modèles d'ablation, soit par la mesure de la transmission du panache de matière éjectée [cf. par ex. 28], soit par la prise en compte de l'extinction du faisceau laser à partir d'une loi d'absorption connue.

Dans l'hypothèse où on ignore l'expansion latérale du panache, l'approche couramment utilisée pour décrire l'absorption est de considérer celle-ci comme étant proportionnelle à la profondeur ablatée à l'instant t . L'intensité qui est transmise à travers le panache, et donc celle qui atteint de façon effective la surface, est alors [voir par exemple 16, 18, 19, 20, 30] :

$$I(t) = I_0(t) \exp \left[-\alpha_g \int_0^\infty v_s(t) dt \right] \quad (23)$$

α_g est le coefficient d'absorption du panache.

Si on considère le modèle d'ablation surfacique proposé dans la référence [16], la contribution de l'absorption de la matière éjectée peut être intégrée dans la résolution de l'équation de la chaleur. Les auteurs ont ainsi démontré que, dans ce régime de haute fluence, on obtenait la relation logarithmique entre la profondeur ablatée et la fluence suivante :

$$\delta = \frac{1}{\alpha_g} \ln \left[1 + \alpha_g B(F - F_s) \right], \quad (24)$$

avec B une fonction de l'enthalpie de la vapeur.

Conclusion

Les mécanismes d'ablation vont ainsi dépendre de nombreux paramètres, comprenant des paramètres intrinsèques aux matériaux (masse volumique, chaleur spécifique, conductivité thermique, enthalpie d'évaporation...) et des paramètres propres aux lasers (longueur d'onde, énergie, taille du faisceau, durée de l'impulsion, cadence de tir, nombre de tirs appliqués).

Il est difficile de prévoir la réponse d'un matériau face à une élévation brutale de température, en particulier si celui-ci possède une structure physico-chimique complexe. On a pu voir que de nombreux effets sont évoqués dans la littérature afin de modéliser l'ablation. C'est pourquoi l'ensemble des paramètres du laser doivent être analysés afin de cibler et comprendre les mécanismes d'ablation.

Références bibliographiques

- [1] Laser ablation and Desorption. J.C. Miller, R.F. Haglund. Experimental methods in the physical science Vol 30. Academic Press (1998).
- [2] Laser Processing and Chemistry. D. Bauerle. Edition Springer. 3^{ème} édition (2000).
- [3] Theoretical investigation of laser pulse width dependence in a thermal confinement regime. Y. G. Yingling, P. F. Conforti, B. J. Garrison. Appl. Phys. A. 79, 757 (2004).
- [4] Modeling optical and thermal distributions in tissue during laser irradiation. S.L. Jacques, S.A. Prahl. Lasers in surgery and medicine 6, 494 - 503 (1987).
- [5] Molecular dynamic simulation study on the fluence dependence of particle yield and plume composition in laser desorption and ablation of organic solids. L.V. Zhigilei, B.J. Garrison. Appl. Phys. Lett. 74, 9, 1341 - 1343 (1999).
- [6] The desorption process in MALDI. K. Dreisewerd. Chem. Rev. 103, 395 - 425 (2003).
- [7] Heat diffusion and debris screening in Er:YAG laser ablation of hard biological tissues. B. Majaron, D. Sustercic, M. Lukac, N. Funduk. Appl. Phys. B. 66, 479 - 487 (1998).
- [8] The influence of the Q-switched and free-running Er:YAG laser beam characteristics on the ablation of root canal dentine. E. Papagiakoumou, D.N. Papadopoulos, M.G. Khabbaz, M.I. Makropoulou, A.A. Serafetinides. Appl. Surf. Science 233, 234 - 243 (2004).
- [9] Microscopic mechanism of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes. L.V. Zhigilei, B.J. Garrison. J. Appl. Phys. 88, 3, 1281 - 1298 (2000).
- [10] Conduction of heat in solids. H.S. Carslaw, J.C. Jaeger. 2nd Edition. Oxford Science publications (1959).
- [11] Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses. B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry. Phys. Rev. Lett. Vol 74, 12, 2248 - 2252 (1995).
- [12] Optical ablation by high-power short-pulse lasers. B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry. J. Opt. Soc. Am. B13, 2, 459 (1996).
- [13] Computer simulations of laser ablation of molecular substrates. L.V. Zhigilei. Chem Rev., 103, 321- 347 (2003).
- [14] Stefan problem for a finite liquid phase and its application to laser or electron beam welding. T. Kasuya, N. Shimoda. J. Appl. Phys. 82, 8, 3672 - 3678 (1997).
- [15] Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfert. A.V. Gusarov, I. Smurov. J. Appl. Phys. 97, (2005).
- [16] A fast quantitative modelling of ns laser ablation based on non-stationary averaging technique. N. Arnold, B. Luk'yanchuk, N. Bityurin. Appl. Surf. Science 127 - 129, 184 - 192 (1998).
- [17] Energy balance of pulsed laser ablation: Thermal model revised. N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, L.P. Babich. Appl. Phys. A 79, 1323 - 1326 (2004).
- [18] Analytical thermal model of ultraviolet laser ablation with single-photon absorption in the plume. V.N. Tokarev, J.G. Lunney, W. Marine, M. Sentis. J. Appl. Phys. 78, 2, 1241 - 1246 (1995).
- [19] Empirical photoablation rate model exemplified with the etching of polyphenylquinoxaline. S. Lazare, V. Granier. Appl. Phys. Lett 54, 9 (1989).

-
- [20] Model and computer simulation of nanosecond laser material ablation. G. Dumitru, V. Romano, H.P. Weber, *Appl. Phys. A* 79, 1225 - 1228 (2004).
- [21] Excimer laser etching of polyimide. J.H. Brannon, J.R. Lankard, A.I. Baise, F.C. Burns, J. Kaufman. *J. Appl. Phys.* 58, 5, 2036 - 2043 (1985).
- [22] Polymers designed for laser ablation-influence of photochemical properties. T. Lippert, J.T. Dickinson, M. Hauer, G. Kopitkovas, S.C. Langford, H. Masuhara, O. Nuyken, J. Robert, H. Salmio, T. Tada, K. Tomita, A. Wokaun. *Appl. Surf. Science* 197 - 197, 746 - 756 (2002).
- [23] Pulsed ultraviolet laser ablation. G.H. Pettit, R. Sauerbrey. *Appl. Phys. A* 56, 51 - 63 (1993).
- [24] Direct etching of polymeric materials using a XeCl laser. J.E. Andrew, P.E. Dyer, D. Foster, P.H. Key. *Appl. Phys. Lett.* 43, 8, 717 - 719 (1983).
- [25] *Polymers and light*. Volume Editor: T. Lippert. Ed. Springer (2004).
- [26] Bulk model of laser ablation of polymers. N. Bityurin, N. Arnold, B. Luk'yanchuk, D. Bäuerle. *Appl. Surf. Science* 127 - 129, 164 - 170 (1998).
- [27] Laser-induced thermal degradation and ablation of polymers: bulk model. N. Arnold, N. Bityurin, D. Bäuerle. *Appl. Surf. Science* 138 - 139, 212 - 217 (1999).
- [28] Ultraviolet laser ablation of polymers: spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained. H. Schmidt, J. Ihlemann, B. Wolff-Rottke, K. Luther, J. Troe. *J. Appl. Phys.* 83, 10, 5458 - 5468 (1998).
- [29] Modeling of velocity and surface temperature of the moving interface during laser ablation of polyimide and poly(methyl methacrylate). H. Schmidt, J. Ihlemann, K. Luther, J. Troe. *Appl. Surf. Science* 139 - 139, 102 - 103 (1999).
- [30] Photophysical ablation of organic polymers : the influence of stresses. B. Luk'yanchuk, N. Bityurin, S. Anisimov, A. Malyshev, N. Arnold, D. Bäuerle. *Appl. Surf. Science* 106, 120 - 125 (1996).
- [31] Photothermal description of polymer ablation: Absorption behavior and degradation time scales. S.R. Cain, F.C. Burns, C.E. Otis, B.B. Braren. *J. Appl Phys.* 72, 11 (1992).
- [32] On single-photon ultraviolet ablation of polymeric materials. S.R. Cain, F.C. Burns, C.E. Otis, *J. Appl. Phys.* 71, 9 (1992).
- [33] Mechanism of pulsed laser ablation of biological tissues. A. Vogel, V. Venugopalan. *Chem. Rev.* 103, 577 - 544 (2003).
- [34] Thermo-mechanical laser ablation of soft biological tissue : modelling the micro-explosions. B. Majaron, P. Plestenjak, M. Lukac. *Appl. Phys. B* 69, 71 - 80 (1999).
- [35] Mid-infrared laser ablation of a hard biocomposite material: mechanistic studies of pulse duration and interface effects. B. Ivanov, A.M. Hakimian, G.M. Peavy, R.F. Haglund Jr. *Appl. Surf. Science* 208 - 209, 77 - 84 (2003).
- [36] Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations : dependence on the initial temperature and pulse duration, L.V Zhigilei, B.J. Garrison. *Appl. Phys. A* 69, S75 - S80 (1999).
- [37] Modelling of surface evaporation by laser ablation. R. Mendes Ribeiro, M.M.D. Ramos, A.M. Stoneham, J.M. Correia Pires. *Appl. Surf. Science* 109 - 110, 158 - 161 (1997).
- [38] Création du plasma par interaction laser – matière. A.L Thomann. Ecole thématique du CNRS sur l'ablation laser, Garchy (1995).

Chapitre 2. Systèmes expérimentaux

1. Les lasers	39
1.1 Caractérisation des lasers	39
1.2 Le laser Nd : YAG 5 ns	40
1.3 Les lasers Nd : YAG 100 ns à cadence de tir variable	41
1.4 Le laser TEA - CO ₂	45
2. Les techniques d'homogénéisation spatiale du faisceau	47
2.1 Homogénéisation avec un barreau en silice	47
2.2 Homogénéisation par imagerie d'un diaphragme	49
2.3 Homogénéisation avec une fibre optique multimode	50
3. Imagerie rapide du plasma et de la matière éjectée	52
4. Pyrométrie optique	53
4.1 Principe	53
4.2 Description du pyromètre et configuration expérimentale	55
4.3 Détermination de l'émissivité	57
4.4 Influence du faisceau laser lors de la mesure	58
5. Profilométrie	58
6. Mesure de diffusion avec une sphère intégrante	60
6.1 Définition de la luminance	61
6.2 Etalonnage de la sphère intégrante	62
6.3 Utilisation de la sphère intégrante pour les mesures de propriétés optiques	63
Conclusion : bancs expérimentaux	67

Résumé

L'analyse de l'efficacité de l'ablation par laser nécessite la mise en œuvre de bancs optiques instrumentés. Quatre lasers ont été utilisés, de façon à faire varier la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la cadence de tir. Leur régime de stabilité et leur fonctionnement sont détaillés. Le profil spatial des faisceaux a été homogénéisé, afin de mesurer précisément la fluence déposée, et la profondeur ablatée. Un système d'imagerie rapide de la matière éjectée a été mis en place pour analyser l'expansion de la matière à la suite de l'interaction. Un pyromètre optique est utilisé pour mesurer l'évolution de la température lors du chauffage du matériau par le faisceau laser. Un profilomètre mécanique permet de quantifier l'efficacité de l'ablation. Enfin, une sphère intégrante est utilisée pour mesurer des flux radiatifs, qui serviront à l'analyse des propriétés optiques des matériaux.

L'interaction entre un faisceau laser et un matériau dépend de nombreux paramètres propres au faisceau, tels que l'énergie de l'impulsion, la taille du faisceau, la cadence de tir, le nombre de tirs, la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Plusieurs lasers ont été utilisés dans nos études : trois lasers Nd : YAG avec des durées d'impulsions de 5 ns et 90 ns (mi-hauteur), et un laser haute cadence TEA - CO₂ ayant une durée d'impulsions de 100 ns à mi-hauteur. La mesure et le contrôle des paramètres des lasers nécessitent la mise en place de bancs optiques instrumentés par un ensemble de diagnostics. En particulier, le *profil spatial* du faisceau doit pouvoir être mesuré précisément, afin de connaître la densité surfacique d'énergie (fluence, J cm⁻²) qui est déposée à la surface du matériau. Des systèmes d'*homogénéisation de faisceau* ont ainsi été réalisés et seront présentés dans ce chapitre. La stabilité et le nombre de tirs appliqués doivent aussi pouvoir être contrôlés, ainsi que la cadence de tir du laser.

Afin de comprendre les mécanismes d'interaction et de mettre en évidence l'influence de chacun de ces paramètres, des études paramétriques sont nécessaires. Les résultats de ces études paramétriques seront à la base des réflexions sur les régimes d'ablation et des modélisations de l'interaction. Les mécanismes d'ablation sont analysés de différentes façons (cf. Figure 1) :

- La profilométrie de la surface du matériau permet de remonter à l'efficacité de l'ablation en mesurant la profondeur ou le volume ablaté.
- L'imagerie rapide de l'interaction par une caméra intensifiée permet de suivre l'expansion du plasma ou de la plume de matière éjectée.
- Un pyromètre optique permet de suivre l'évolution temporelle de la température de la surface du matériau.
- Une sphère intégrant permet de caractériser les propriétés optiques des peintures, et ainsi de quantifier l'absorption, et la réflexion/ diffusion du faisceau laser par le milieu.

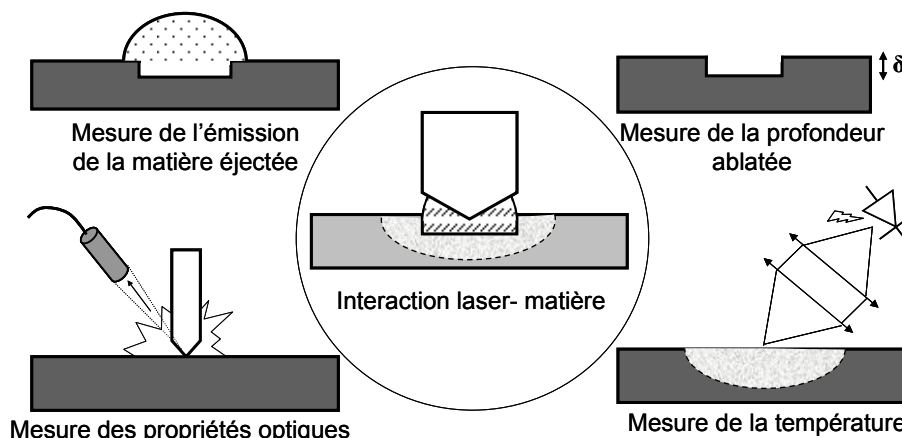


Figure 1 : Schéma des diagnostics utilisés pour caractériser l'interaction laser- matière

Ce chapitre est donc consacré à la présentation et l'analyse des systèmes expérimentaux qui ont été utilisés et mis en place au cours de cette étude. A la suite de cette présentation, les schémas et photographies des bancs optiques sont donnés à la fin du chapitre.

1. Les lasers

L'ablation a été réalisée avec quatre lasers différents :

1. Un laser Nd : YAG doublé en fréquence ($\lambda = 532$ nm) avec des durées d'impulsion courtes ($\tau_L = 5 \pm 1$ ns à mi-hauteur), et une énergie maximale de 160 mJ par impulsion. Le laser fonctionne avec une cadence de tir de 10 - 20 Hz ou en mono tir.
2. Un laser Nd : YAG doublé en fréquence ($\lambda = 532$ nm) avec des durées d'impulsion $\tau_L = 90 \pm 10$ ns, une énergie maximale de 8 mJ par impulsion et une cadence de tir variable entre 20 Hz et 10 kHz. Le faisceau est transporté par fibre optique.
3. Un laser Nd : YAG émettant à sa longueur d'onde fondamentale ($\lambda = 1064$ nm). Il possède des durées d'impulsions $\tau_L = 90 \pm 10$ ns, avec une cadence de tir variable entre 20 Hz et 10 kHz et une énergie maximale de 20 mJ par impulsion. Le faisceau est transporté par fibre optique.
4. Un laser TEA - CO₂ ($\lambda = 10,6$ μ m, $\tau_L = 100$ ns) situé au National Laser Center à Pretoria (Afrique du Sud). Il fonctionne à 1 kHz ou à 20 Hz avec 150 mJ par impulsion (TEM₀₀).

La majorité des tests d'ablation a été réalisée à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm (chapitre 5 et chapitre 6). Les deux autres lasers vont permettre une comparaison des efficacités d'ablation en fonction de la longueur d'onde (chapitre 7).

1.1. Caractérisation des lasers

Mesure de la durée de l'impulsion

La mesure du profil temporel du faisceau des lasers Nd : YAG est réalisée avec des photodiodes rapides FND-100 (temps de montée < 1 ns), sensibles dans la gamme 0,35 - 1,1 μ m. Ces photodiodes sont connectées à des oscilloscopes LECROY (Bande passante : 1 GHz), synchronisés aux lasers par les modulateurs Q-Switch. La réponse de la photodiode en fonction de la puissance du laser a été mesurée et reste linéaire dans toute la gamme d'utilisation.

Mesure de l'énergie

Plusieurs joulemètres et calorimètres sont utilisés. Pour le laser Nd : YAG à basse cadence de tir, $\tau_L = 5 \pm 1$ ns, un joulemètre de marque Optimas RJP-735 est implémenté sur le banc expérimental, et placé derrière un miroir de fuite afin de mesurer l'énergie de chaque impulsion. Le joulemètre est étalonné avec un calorimètre Scientech LM45. Un compteur permet de mesurer le nombre de tirs émis. Pour les lasers Nd : YAG à haute cadence de tir, un calorimètre placé dans le laser permet la mesure de la puissance du faisceau. Un second calorimètre MOLECTRON PM150- 50 NP, possédant une large surface sensible, est utilisé

pour les mesures de puissance en sortie de fibre optique. Tous les calorimètres sont étalonnés par ailleurs.

Mesure du profil spatial

Une caméra CCD Pulnix TM-6AS possédant une matrice sensible de 752×582 pixels de dimensions $8,6 \times 8,3 \mu\text{m}^2$ placée derrière un miroir de fuite, et le système d'acquisition SPIRICON, sont utilisés pour caractériser le faisceau. Le système d'acquisition permet notamment de mesurer le diamètre du faisceau. L'étalonnage spatial de la caméra a été réalisé en imageant des diaphragmes de diamètres différents. La fenêtre de protection de la matrice CCD a été retirée afin de se prémunir des éventuelles interférences par réflexions multiples.

1.2. Le laser Nd : YAG, 5 ns

Le premier laser utilisé est un laser Q-Switch Nd : YAG Brilliant (Quantel). Le barreau est pompé par des lampes flash, et délivre 300 mJ par impulsion à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$. Le contrôle des pertes de la cavité est effectué avec un modulateur électro-optique. Le doublage de fréquence est réalisé avec un cristal de KDP en sortie du laser, et permet d'obtenir 160 mJ par impulsion à $\lambda = 532 \text{ nm}$. Un miroir dichroïque, positionné derrière le cristal doubleur, permet de ne récupérer que le faisceau à $\lambda = 532 \text{ nm}$.

La durée de l'impulsion et son intensité dépendent de l'inversion de population dans le milieu amplificateur. Notamment, la durée de l'impulsion diminue si l'énergie de l'impulsion augmente (voir par exemple [1]). L'évolution de la durée de l'impulsion en fonction de son énergie est donnée sur la Figure 2.

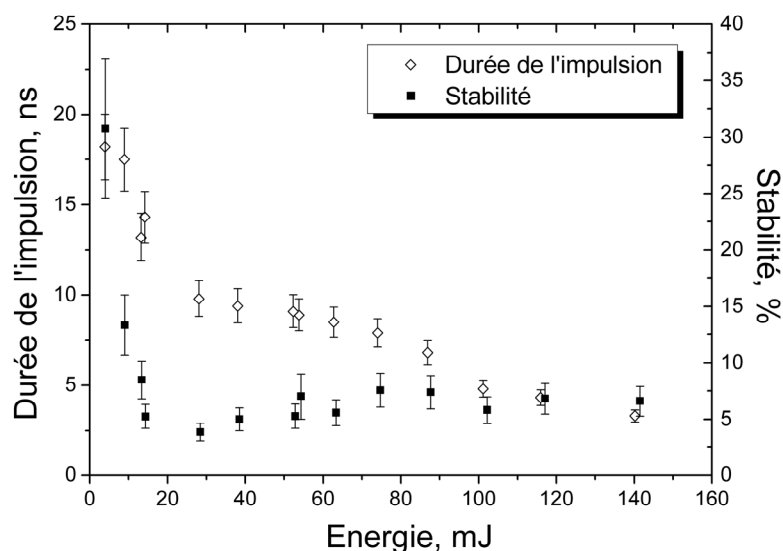


Figure 2 : Durée de l'impulsion (mi-hauteur) et stabilité en fonction de l'énergie de l'impulsion

Au seuil d'oscillation, les impulsions du laser présentent une variation d'énergie tir à tir importante. On mesure la stabilité en énergie des impulsions en moyennant sur 1000 tirs

l'intégrale temporelle de l'impulsion, et en calculant l'écart type des valeurs obtenues. La stabilité du faisceau est définie comme le rapport entre l'écart quadratique et la valeur moyenne de l'intégration. Elle est présentée sur la Figure 2 en fonction de l'énergie par impulsion.

Compte tenu de cette variation d'énergie tir à tir, et de la variation de la durée d'impulsion avec l'énergie de l'impulsion, le laser sera toujours utilisé à son régime nominal (160 mJ, $\tau_L = 5 \text{ ns} \pm 1 \text{ ns}$). La variation de l'énergie est réalisée en utilisant un atténuateur constitué d'une lame $\lambda / 2$ et d'un polariseur.

Le profil spatial du faisceau à la sortie de la cavité est présenté sur la Figure 3.

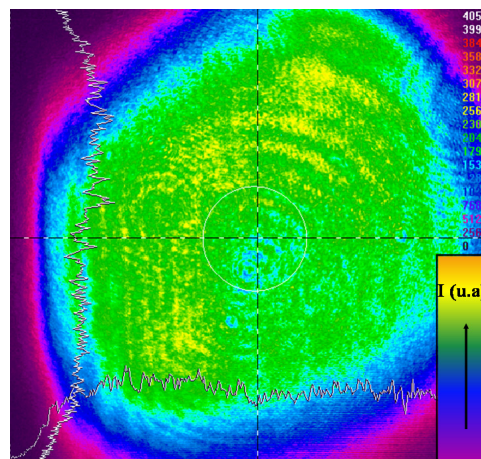


Figure 3 : Profil spatial du faisceau à la sortie de la cavité.

Le diamètre du faisceau sur la Figure 3 est proche de 4,5 mm.

1.3. Les lasers Nd : YAG 100 ns à cadence de tir variable

Les lasers utilisés pour les manipulations à haute cadence de tir sont des lasers Nd : YAG Thales - CEA pompés par diodes laser. Deux modulateurs acousto-optiques contrôlent les pertes de la cavité et le déclenchement du laser à la cadence souhaitée (entre 20 Hz et 10 kHz). Un cristal de KTP, placé dans la cavité, permet de doubler la fréquence de l'un des lasers. La puissance moyenne obtenue est de 200 W à $\lambda = 1064 \text{ nm}$, et de 100 W à $\lambda = 532 \text{ nm}$, soit près de 160 W et 80 W respectivement après la transmission dans la fibre de 20 m et les différentes optiques d'injection et d'imagerie.

Les durées d'impulsions du faisceau varient entre 110 ns et 80 ns, selon l'intensité de pompage du barreau Nd : YAG. La durée des impulsions et leur stabilité, en fonction de l'énergie d'une impulsion, pour les cadences de 20 Hz et 10 kHz, sont données sur la Figure 4 pour $\lambda = 532 \text{ nm}$. Comme précisé ci-dessus, la durée de l'impulsion diminue quand l'énergie d'une impulsion augmente. Pour des énergies inférieures à 3 mJ, la reprise prématurée du champ radiofréquence coupe la fin des impulsions, ce qui entraîne une diminution de la durée de l'impulsion.

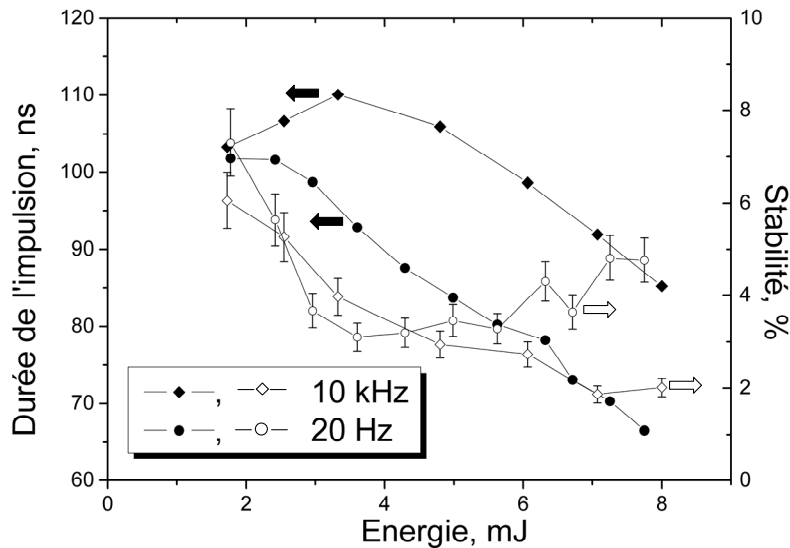


Figure 4 : Durée à mi-hauteur (plein) et stabilité (vide) énergétique des impulsions en fonction de leur énergie à 10 kHz et à 20 Hz, $\lambda = 532$ nm

Le premier tir d'une rafale

Le nombre de tirs et la cadence de tir sont contrôlés par l'intermédiaire d'une horloge (générateur d'impulsion à cadence variable) et d'un compteur de tirs. La rafale d'impulsions générée par l'horloge et le compteur commandent le champ radiofréquence des modulateurs acousto-optiques, permettant le déclenchement du laser. Dans la configuration d'une rafale de tirs, le pompage du barreau étant continu, la durée de pompage du barreau Nd : YAG du premier tir est plus importante que la durée de pompage des tirs suivants. L'inversion de population est donc plus importante pour le premier tir que pour les suivants. Il en résulte donc que le premier tir est beaucoup plus intense que les suivants et peut, d'une part, fausser les résultats expérimentaux, et, d'autre part, endommager les éléments optiques les plus fragiles du système. Afin de se prémunir de cet effet, le contrôle du champ radiofréquence des modulateurs acousto-optiques a été modifié (mode d'atténuation du premier tir, « first pulse killer ») :

Les impulsions du laser sont générées grâce à deux modulateurs acousto-optiques, excités par un cristal piézo-électrique. Les ondes acoustiques, qui se propagent dans le milieu, en modifient l'indice optique, induisant ainsi une déviation du faisceau. En introduisant ainsi des pertes importantes dans la cavité du laser, le seuil d'émission est élevé, et ne peut pas être atteint. Lorsque le champ radiofréquence est coupé, le seuil d'oscillation du laser est brutalement diminué, et l'énergie emmagasinée dans le barreau Nd : YAG peut être délivrée par émission stimulée, créant ainsi une impulsion courte et intense. Afin de réduire l'énergie des premiers tirs, le champ radiofréquence n'est pas totalement coupé pour les trois premiers tirs, permettant ainsi de répartir l'énergie sur les premières impulsions (Figure 5).

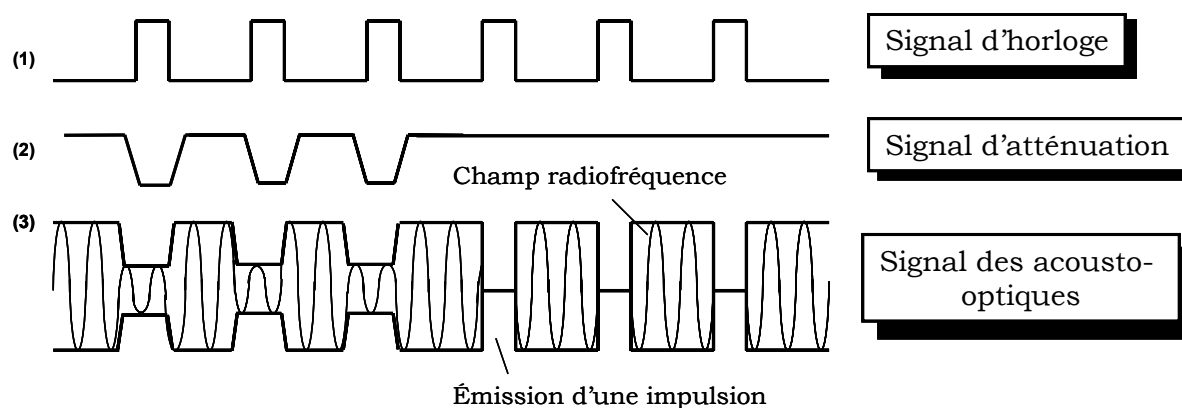


Figure 5 : Schéma de principe du mode « first pulse killer ». (1) Signal de référence émis par le boîtier de commande (fréquence ajustable) (2) Un générateur d'impulsion va soustraire aux trois premières impulsions un signal d'intensité et de largeur réglable. (3) La somme de ces signaux est envoyée à l'amplificateur radiofréquence des acousto-optiques.

Il n'y a *a priori* pas d'émission lorsque le champ radiofréquence est présent. Cependant, en utilisant une intensité de pompage importante, les deux modulateurs acousto-optiques n'induisent pas de pertes suffisantes, et un rayonnement de faible puissance est visible ($P \ll 1$ mW). Ce rayonnement n'entraîne aucun endommagement visible du matériau lors de nos manipulations. On utilise ce faisceau comme *faisceau de réglage*. Il permet, d'une part, d'effectuer la mise au point de la caméra ICCD de l'imagerie rapide, et, d'autre part, de positionner précisément la distance buse - matériau pour obtenir un faisceau homogène (cf. ci-dessous : « Techniques d'homogénéisation »).

Energie et stabilité des impulsions pendant les rafales

A 10 kHz, la première impulsion est déformée, et se présente sous l'apparence de deux impulsions (Figure 6). Son énergie est faible en comparaison des autres impulsions comme le montrera la Figure 7.

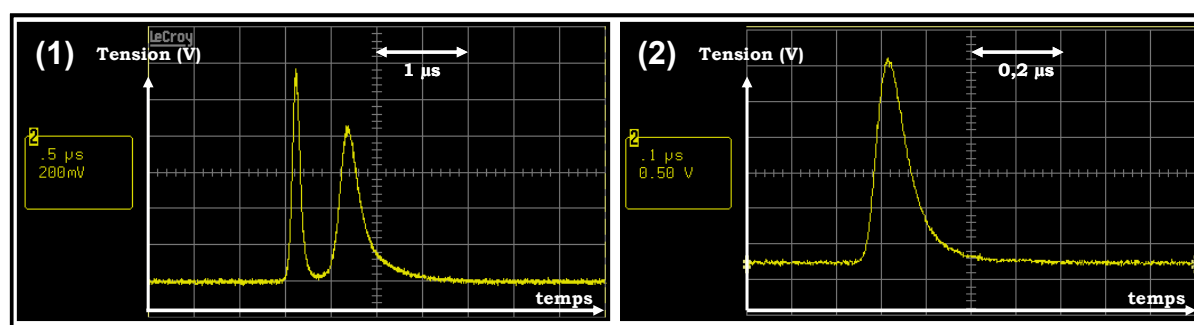


Figure 6 : Profil temporel des impulsions à 10 kHz. (1) Première impulsion (dédoublée) pour une intensité de pompage maximale. (2) Impulsion représentative des impulsions en régime continu ou en régime de rafale à partir du 4^{ème} tir. $\lambda = 532$ nm.

La stabilité en énergie des premiers tirs va dépendre de l'intensité de pompage. C'est pourquoi une caractérisation de la stabilité de chaque impulsion de la rafale est nécessaire. La Figure 7 présente l'énergie des premières impulsions d'une rafale, rapportée à l'énergie de la 10^{ème} impulsion, qui représente un régime stationnaire en énergie :

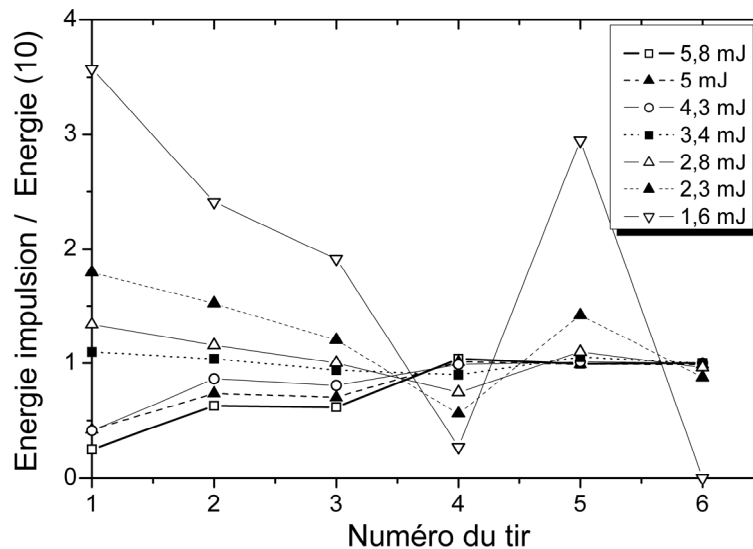


Figure 7 : Energie des premières impulsions rapportée à l'énergie de la dixième impulsion pour la cadence 10 kHz et pour différentes énergies. $\lambda = 532$ nm.

La Figure 7 montre qu'un régime de stabilité n'est atteint que si l'énergie des impulsions est supérieure à 3 mJ, et à partir du 4^{ème} tir.

Modification de la cadence de tir

La cadence de tir est modifiée par l'intermédiaire du signal d'horloge présenté précédemment. En régime de haute cadence de tir (10 kHz), l'inversion de population n'a pas le temps d'atteindre son régime stationnaire, qui n'est atteint qu'à partir d'une milliseconde. En diminuant la cadence de tir, l'énergie des impulsions va donc augmenter. Il est donc nécessaire de diminuer l'intensité de pompage lors des modifications de cadence de tir, afin de conserver la même énergie par impulsion.

Répartition temporelle de l'énergie dans l'impulsion

A 10 kHz, la durée de l'impulsion à mi-hauteur varie entre 110 ns et 80 ns selon l'intensité de pompage. Cependant l'impulsion se prolonge sur une durée beaucoup plus longue à sa base. Le profil temporel et la répartition énergétique de l'impulsion sont représentés sur la Figure 8. On précise, sur cette figure, l'intégration temporelle du signal, par plage de 100 ns et 200 ns, et rapportée à l'intégration globale de l'impulsion. Le bruit de fond, mesuré avant l'impulsion, est pris en compte et soustrait des mesures.

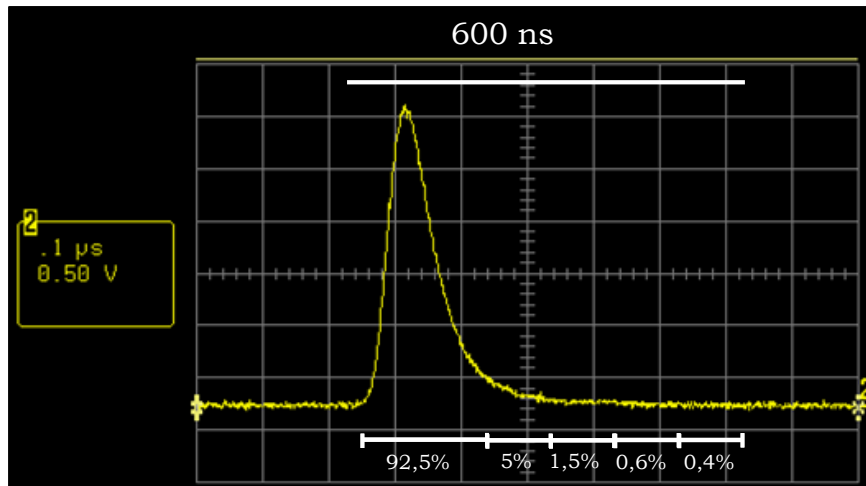


Figure 8 : Répartition en énergie de l'impulsion à 10 kHz (6 mJ).

92,5 % de l'énergie est donc comprise sur 200 ns. Cette répartition énergétique interviendra dans les expériences d'imagerie rapide (chapitre 5).

Gigue temporelle (jitter)

Celui-ci a été mesuré à énergie constante, en fonction de la cadence. A 10 kHz, aucun jitter n'a été visualisé, ce qui signifie que celui-ci est inférieur à 1 ns. A 100 Hz, il devient important, aux alentours de 50 ns. Ce jitter n'est pas important dans le cadre des tests paramétriques, mais peut être contraignant pour l'imagerie rapide à basse cadence.

1.4. Le laser TEA - CO₂ (100 ns, $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$)

Le laser utilisé a été développé par le National Laser Centre à Pretoria (Afrique du Sud). Son utilisation a été possible dans le cadre d'une collaboration avec le CNRS (Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, UMR 5613) [2], qui m'a permis d'effectuer, sur place, les manipulations pendant 1 mois. Les lasers hautes puissances TEA (Transverse Excited Atmospheric) - CO₂ fonctionnent sur les niveaux de vibration de la molécule de CO₂. Le gaz est composé de 21 % de CO₂, 36 % de N₂, et 42 % de He à pression atmosphérique. Une décharge de 20 kV est appliquée au gaz entre deux électrodes de 75 cm de long, espacées d'une dizaine de centimètres, permettant d'exciter les niveaux vibrationnels des molécules de CO₂ et de N₂. Les décharges sont pilotées par quatre modules fonctionnant chacun à 250 Hz, permettant donc de travailler à une cadence maximale de 1 kHz. Une synchronisation externe contrôle le nombre de décharges et la cadence de tir. L'énergie par impulsion est proche de 400 mJ. La durée d'impulsion est de 100 ns à mi-hauteur. Afin de réduire le nombre de modes transverses, un diaphragme circulaire de 10 mm de diamètre est placé dans la cavité. L'énergie obtenue avec ce diaphragme est alors de 150 mJ par impulsion.

Le profil spatial du faisceau n'est pas homogénéisé, *a contrario* des faisceaux des autres lasers. La fluence qui est déposée à la surface sera calculée comme étant la fluence pic (fluence mesurée ou calculée au centre du faisceau), car la profondeur ablatée sera mesurée au centre du cratère.

Afin de mesurer la fluence déposée sur la cible, le profil spatial du faisceau a été caractérisé. Il peut être relativement bien approximé par un faisceau gaussien (TEM_{00}). Cette caractérisation a été effectuée en positionnant différents diaphragmes en sortie de la cavité et en mesurant l'énergie du faisceau transmis. Si on décrit le faisceau sous la forme d'une gaussienne, la fluence peut être exprimée par :

$$F(r) = F(0)e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}}, \quad (1)$$

$F(0)$ est la fluence maximale au centre de la gaussienne, r est la distance transverse par rapport à l'axe de propagation et ω est le rayon du faisceau (mesuré à $F(0) / e^2$). En positionnant un diaphragme de rayon r_d sur le trajet du faisceau, l'énergie transmise est donc

$$E(r_d) = \frac{\omega^2 \pi F(0)}{2} \left[1 - e^{-\frac{2r_d^2}{\omega^2}} \right] \quad (2)$$

On mesure l'énergie transmise à travers différents diaphragmes de diamètre connu. La Figure 9 compare les résultats des mesures expérimentales avec une fonction mathématique de la forme précédente (2).

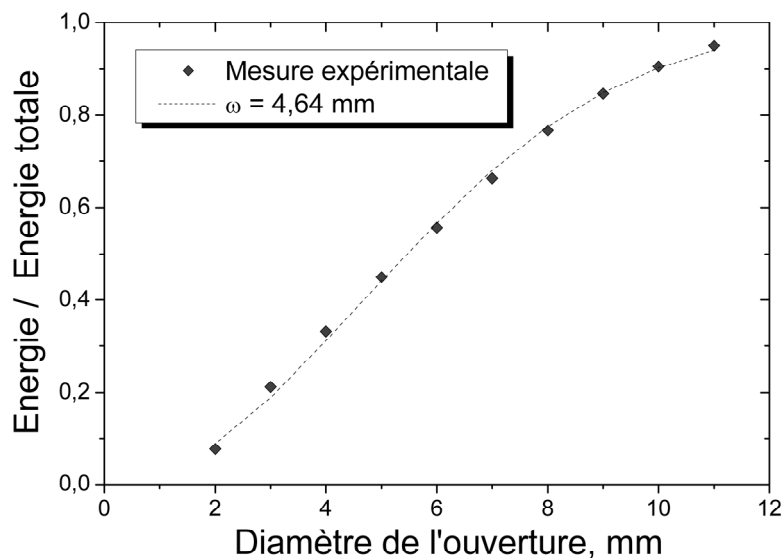


Figure 9 : Energie transmise / Energie totale en fonction du diamètre du diaphragme. Trait discontinu : Approximation avec $\omega = 4,64$ mm (TEM_{00}).

On souligne ainsi qu'un très bon accord est obtenu entre la fonction mathématique (2) et les résultats expérimentaux, avec $\omega = 4,64$ mm. On peut donc considérer que le profil spatial du faisceau est gaussien.

La variation d'énergie tir à tir est de l'ordre de 30 %. En mode rafale, les 8 premiers tirs ne sont pas stables. On observe des sur-intensités et des impulsions d'énergie plus faible.

2. Les techniques d'homogénéisation spatiale du faisceau

La fluence (J cm^{-2}) déposée à la surface du matériau est un paramètre critique de l'ablation laser, qu'il est nécessaire de pouvoir contrôler et mesurer précisément. Une technique intéressante est de mettre en forme le faisceau, afin d'obtenir un profil spatial uniforme (homogène) en intensité.

2.1. Homogénéisation avec un barreau en silice

L'un des systèmes d'homogénéisation utilisé initialement a été développé par la société Quantel. Il est constitué de deux lentilles (une lentille divergente $f = -30 \text{ mm}$ et une lentille convergente $f = 25 \text{ mm}$) et d'un barreau en silice de longueur 150 mm et de côté $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$. L'homogénéiseur se positionne directement en sortie du module doubleur de fréquence 2ω . Le barreau agit comme un guide d'onde : le faisceau est injecté dans le guide d'onde à l'aide de la lentille divergente. Il se propage dans le barreau, et une partie du faisceau subit une ou plusieurs réflexions sur les parois (transition silice - air). La partie centrale du faisceau, qui se propage sans réflexion, est diaphragmée à la sortie du barreau. Neuf faisceaux à profil carré se propageant dans des directions différentes sont ainsi transmis à travers le barreau. Le système d'homogénéisation consiste alors à imager la sortie de ce barreau avec une lentille convergente, ce qui correspond à superposer les 9 faisceaux selon la Figure 10.

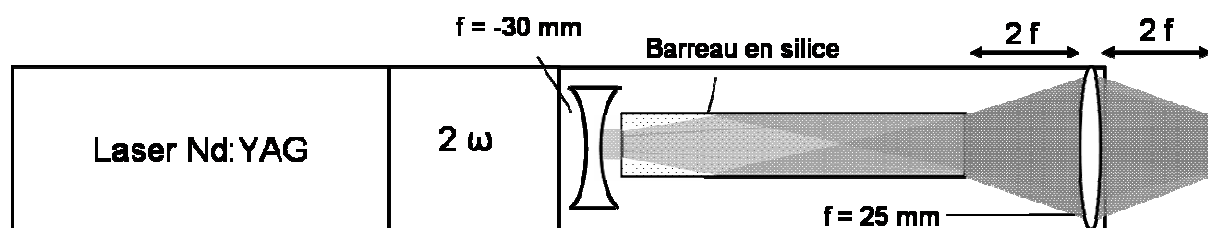


Figure 10 : Recombinaison des différents faisceaux permettant l'homogénéisation.

La transmission totale à travers le barreau et les lentilles n'excède pas 40 %, en partie due à l'absence de traitement optique des faces d'entrée et de sortie. L'énergie de la partie centrale, qui ne subit pas de réflexion, est de 23 mJ maximum. Dans le système initial, l'imagerie avec un grandissement unitaire de la sortie du barreau, par la lentille de focale $f = 25 \text{ mm}$, permet d'obtenir une fluence maximale de $0,13 \text{ J cm}^{-2}$, bien inférieure aux fluences souhaitées.

Pour augmenter la fluence, il est donc nécessaire de diminuer la taille du faisceau. Avec une énergie de 60 mJ par impulsion, la dimension du faisceau doit être au maximum de 1,1 mm de côté afin d'atteindre 5 J cm^{-2} . Plusieurs contraintes sont à prendre en compte :

- La divergence importante des faisceaux périphériques en sortie du barreau limite le choix de lentille(s) (diaphragmation), et donc de grandissement. De plus, le diamètre du faisceau sur les lentilles doit être faible afin d'éviter les aberrations. La direction de propagation des faisceaux issus du barreau est caractérisée par l'angle de divergence

des extrémités des faisceaux par rapport à la normale à la surface du barreau. La divergence mesurée du faisceau qui ne subit pas de réflexion est 0,022 rad (demi-angle). La divergence des faisceaux périphériques (faisceaux extérieurs) est 0,0673 rad.

- La focalisation des faisceaux au cours de l'imagerie peut provoquer une ionisation de l'air. Celle-ci entraîne une perte d'énergie et une déformation du faisceau.
- La fluence sur les optiques doit être minimisée pour ne pas les endommager.

Système d'imagerie à 1 lentille

Il apparaît très vite que ce système n'est pas adapté pour nos configurations : en utilisant la loi de Newton avec un grandissement γ de 1/7, la distance d entre la sortie du barreau et la lentille est donnée par $d = (f/\gamma) + f$. Le diamètre du faisceau sur la lentille est très important en comparaison de la focale, et une diaphragmation sur la lentille, et / ou des aberrations, sont inévitables avec des lentilles « classiques ». De plus, cette configuration entraîne une intensité importante au point de focalisation, et ainsi une ionisation de l'air. Le système initial d'imagerie, avec la lentille de focale $f = 25$ mm, provoque ainsi un claquage. Ce système ne peut donc pas être utilisé pour notre configuration.

Système d'imagerie à 2 lentilles

Le système d'imagerie à deux lentilles le plus simple est le système afocal, dont le grandissement est donné par le rapport des focales des deux lentilles utilisées $-f_2 / f_1$. Cependant, ce système n'est pas directement utilisable : d'après les conclusions du paragraphe précédent, et pour obtenir un grandissement de 1/7, il est nécessaire d'utiliser une lentille à grande focale f_1 et de courte focale f_2 . La dimension importante du faisceau sur les lentilles ne permet pas d'obtenir le grandissement souhaité. De plus, la position du point de focalisation peut, dans certaines configurations, être positionnée dans une lentille (ou à proximité), et donc l'endommager. Pour éviter ceci, le tracé des faisceaux a été simulé en utilisant les matrices de transfert en optique géométrique dans l'approximation de Gauss (cf. par exemple [1]).

L'autre difficulté liée à ce système est l'ionisation de l'air au niveau du point de focalisation. Pour s'affranchir de cet effet, il est nécessaire d'augmenter les focales des lentilles utilisées. Une lentille de focale 300 mm permet ainsi d'éviter l'ionisation. Nous avons donc utilisé ce système pour des grandissements plus importants. La Figure 11 présente un bord du faisceau imagé avec un grandissement de 1, avec un système afocal et des lentilles de focale $f = 300$ mm. Des franges d'interférences sont visibles, qui sont associées à la superposition des neuf faisceaux issus du barreau.

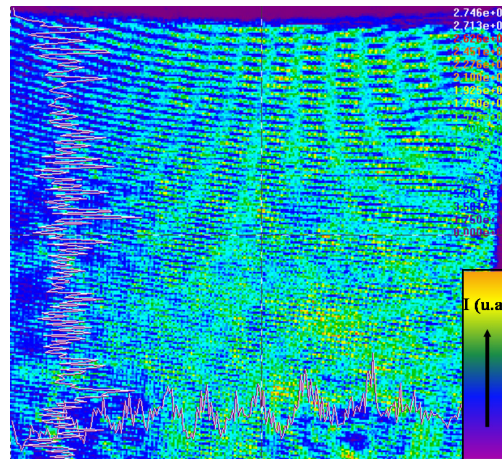


Figure 11 : Image du faisceau de côté 7 mm.

Ce système a été utilisé pour des expériences de *chauffage* par laser dans le cadre d'études sur la détritiation par laser qui nécessitent de grandes surfaces, des fluences faibles, et pour lesquels l'inhomogénéité locale du chauffage est compensée par la diffusion thermique.

D'une façon générale, la grande divergence du faisceau en sortie du barreau ne permet pas d'effectuer une imagerie simple et d'obtenir la gamme de fluence souhaitée.

2.2. Système d'homogénéisation par imagerie d'un diaphragme

Pour s'affranchir des problèmes de divergence trop importante, une possibilité est d'imager uniquement un diaphragme. Il s'agit, en fait, de n'imager que le faisceau central du système précédent, par exemple. Le barreau, devenu inutile, peut alors être supprimé. Cette configuration entraîne bien évidemment une perte importante d'énergie, mais le choix des optiques permet d'obtenir la gamme de fluence souhaitée, tout en ayant un profil d'intensité relativement homogène.

Dans ce système, la limitation principale provient de l'ionisation de l'air lors de la focalisation du faisceau. L'image d'un diaphragme par un système optique, selon la configuration de la Figure 12, est située *derrière* le dernier plan de focalisation. La courte focale de la dernière lentille, nécessaire pour obtenir un faisceau de petite dimension, entraîne ainsi une ionisation de l'air *devant* le plan image.

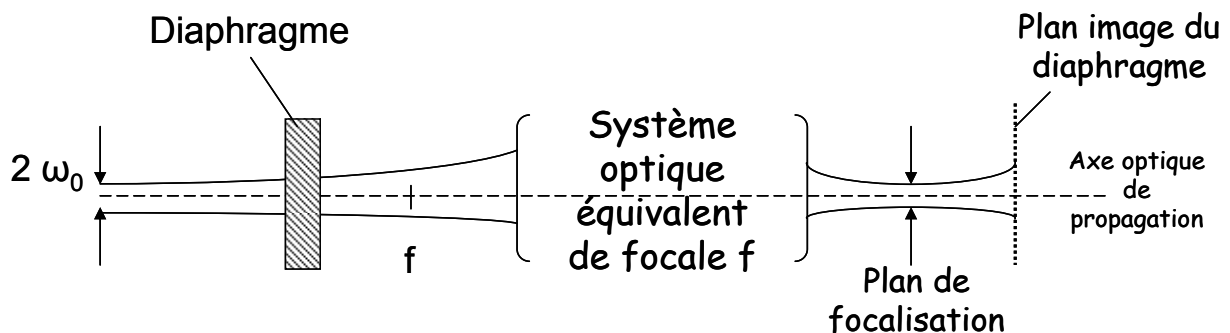


Figure 12 : Schéma d'imagerie d'un diaphragme.

Afin d'éviter une ionisation de l'air, avec une gamme de fluence comprise entre 0 et 10 J cm^{-2} , nous avons mis en place un système original composé de trois lentilles : une lentille divergente et deux lentilles convergentes. Le principe général du système est d'inverser le positionnement relatif du plan image du diaphragme et du plan de focalisation par rapport à celui présenté sur la Figure 12. L'idée est d'effectuer une imagerie réelle du plan $2 \omega_0$, mais virtuelle du diaphragme. La première lentille convergente va ainsi inverser le positionnement relatif du point de focalisation et du plan image. La seconde lentille convergente réalise une imagerie réelle des deux plans. Avec ce système, l'ionisation de l'air est créée *derrière* le plan image, et n'est donc pas présente dans nos manipulations.

La Figure 13 donne un exemple de profil spatial du faisceau, ici, de $700 \mu\text{m}$ de côté, avec des lentilles de focales 300 mm et 60 mm , et en transmettant 30% de l'énergie du faisceau par le diaphragme.

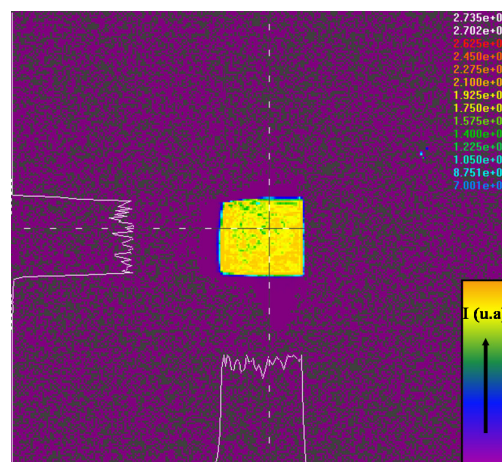


Figure 13 : Profil spatial du faisceau homogénéisé, $700 \mu\text{m}$ de côté.

Les bords du faisceau sont nets et l'homogénéité est suffisante pour nos manipulations. L'inhomogénéité visible au sommet du faisceau est inhérente au faisceau initial comme le montre la Figure 3. La gamme de fluence accessible est de 0 à 10 J cm^{-2} .

2.3. Homogénéisation avec une fibre optique multimode

L'homogénéisation spatiale du faisceau peut aussi être réalisée par mélange des modes transverses de propagation dans une fibre optique multimode, en supposant bien évidemment que l'intensité du faisceau soit suffisamment faible pour ne pas endommager la fibre. Ce système a été utilisé pour le laser à haute cadence de tir (faible énergie et « longue » durée d'impulsion $\sim 90 \text{ ns}$). Le diamètre de cœur de la fibre optique est de 1 mm , avec une ouverture numérique $\text{O.N} = 0,2$, et une longueur de 20 m . La difficulté principale du système réside dans l'imagerie de la sortie de la fibre sur le substrat. La grande divergence du faisceau à la sortie de la fibre peut entraîner des aberrations lors de l'imagerie. On a donc utilisé une buse, constituée de trois lentilles, et précédemment conçue à l'aide du logiciel Kidger [3]. Le schéma de principe de la buse est présenté sur la Figure 14.

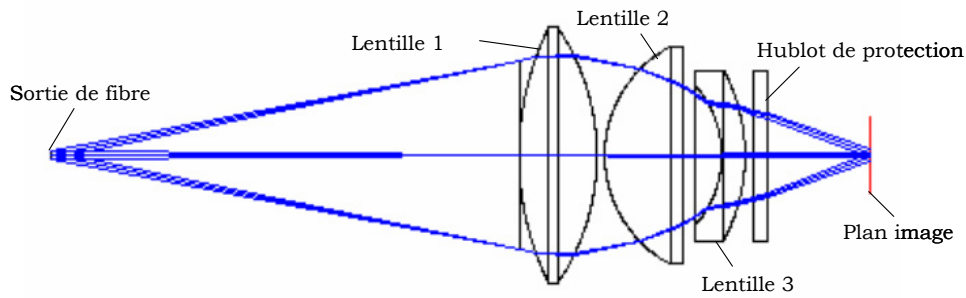


Figure 14 : Simulation de plusieurs chemins optiques dans la buse par le logiciel Kidger.

Le grandissement du système varie entre 0,4 et 2,6, en faisant varier conjointement la distance sortie de fibre - première lentille, et le tirage (distance sortie de buse - matériau). Les distances caractéristiques entre le hublot de protection et l'échantillon sont entre 15 et 60 mm.

Le profil spatial du faisceau au niveau du plan image a été enregistré en utilisant une imagerie afocale de ce plan. Les grandissements $\gamma = 1,5$, $1,3$ et $0,7$ sont présentés sur la Figure 15.

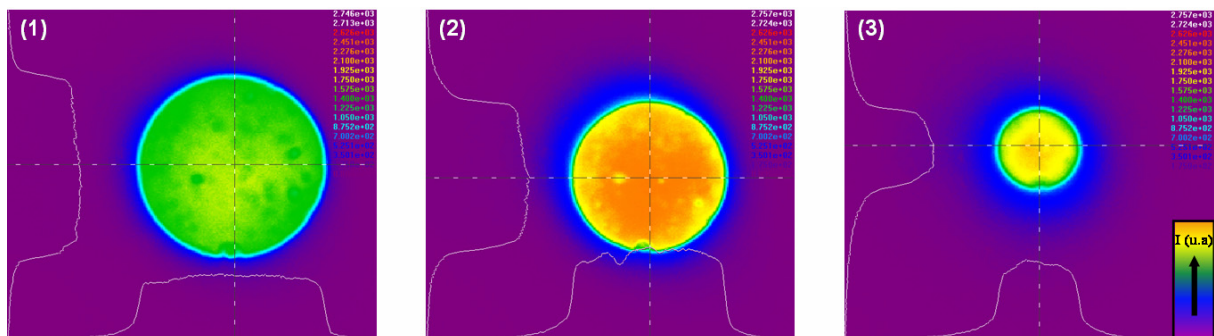


Figure 15 : Profil spatial du faisceau après homogénéisation dans une fibre multimode. (1) $\gamma = 1,5$ (2) $\gamma = 1,3$
(3) $\gamma = 0,7$.

Afin d'obtenir un faisceau homogène sur la cible, il est nécessaire de contrôler précisément la distance entre la sortie de la buse et l'échantillon. Comme précisé auparavant, nous utilisons le faisceau de faible puissance émis en présence du champ radio-fréquence pour contrôler l'homogénéisation. Une caméra CCD de marque COHU, montée avec un objectif de microscope, image la surface de l'échantillon.

Cette visualisation directe du faisceau sur la cible permet d'ajuster précisément la distance entre la buse et l'échantillon.

Pour les cadences de tir faibles (e.g. 20 Hz), il n'y a pas de faisceau de réglage, car l'intensité de pompage est plus faible (afin de conserver la même énergie par impulsion que les hautes cadences), et les pertes de cavité induites par les acousto-optiques sont supérieures au gain du pompage (cf. paragraphe 1.3). Dans ce cas, il n'est pas possible

d'avoir un contrôle direct de l'homogénéité. Le contrôle de l'homogénéité se fait alors avec les cadences de tirs plus élevées (intensité de pompage plus élevée).

3. Imagerie rapide du plasma et de la matière éjectée

Une imagerie rapide permet de visualiser l'expansion de la matière éjectée, et de mettre en évidence la présence d'un plasma.

Le système d'imagerie utilisé est constitué d'une caméra intensifiée Hamamatsu modèle C4346-01, avec 756×581 pixels de $11 \mu\text{m}$ de côté et un gain variable. L'amplificateur est le modèle Hamamatsu C2925, fonctionnant dans la gamme spectrale de 200 nm à 800 nm. Le système est surmonté d'un tube muni d'un porte atténuateur (ou porte filtre). Sur ce tube, des objectifs de microscopes peuvent être ajustés et permettent, selon leur grossissement, d'observer des objets (ou plasmas) de dimensions de l'ordre du mm avec une résolution de $50 \mu\text{m}$ (objectif $\times 5$), à quelques centaines de micromètres avec une résolution de $5 \mu\text{m}$ (objectif $\times 40$). La résolution temporelle minimale de la caméra est de 3 ns. L'étalonnage spatial de la caméra a été effectué avec une mire étalonnée. La carte d'acquisition du signal est Imaging Technology VP 1300-AT (CFG) (ISA-DM), et le logiciel d'acquisition est OPTIMAS version 6.5.1.

La profondeur de champ du système dépend de l'objectif de microscope utilisé. Elle est définie comme étant :

$$d = \frac{\lambda}{2(\text{O.N.})^2} \quad (3)$$

avec λ la longueur d'onde, et O.N. l'ouverture numérique.

Pour un objectif de microscope $\times 5$, avec une ouverture numérique de 0,09 (demi-angle), la profondeur de champ est de $33 \mu\text{m}$ à 532 nm . La distance objectif - zone d'interaction est proche de 25 mm.

Le retard (délai) avant l'intégration, la porte d'intégration, et le tir sur lequel l'imagerie a été effectuée, sont contrôlés par le signal d'horloge utilisé pour le laser à haute cadence, ainsi que par un compteur de tirs et un générateur de délai DG535, selon le schéma de la Figure 16.

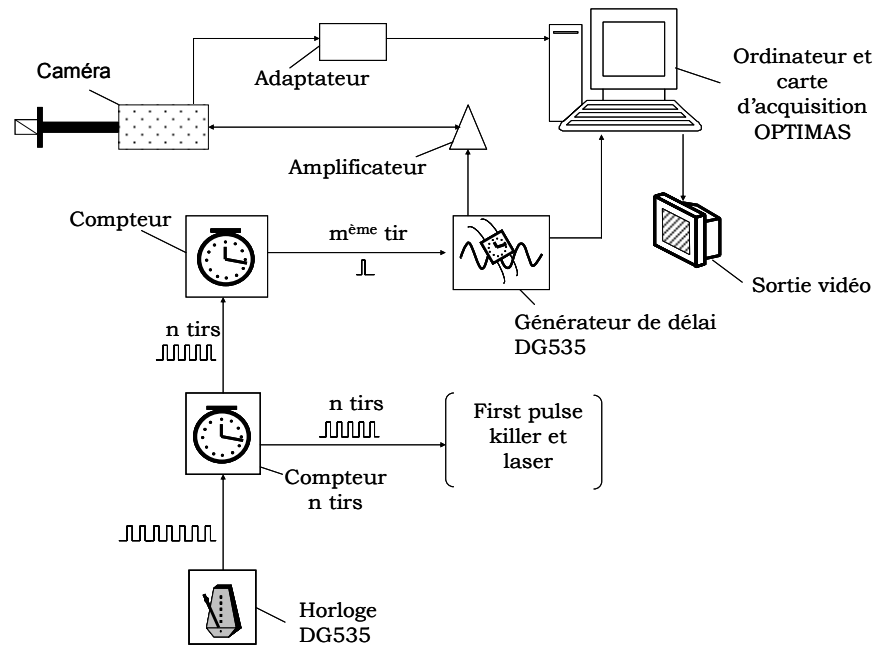


Figure 16 : Schéma de principe de l'imagerie.

Le signal capté par le système de collection peut ensuite être intégré. La dynamique de la caméra est de 8 bits. L'intégration du signal est effectuée en associant à chaque pixel une valeur comprise entre 0 (absence de lumière : pixel « noir ») et 1 (pixel « blanc ») avec un pas de $1/256$. L'intégration correspond donc à la somme de ces pixels dans une zone d'intérêt choisie, à laquelle on soustrait le bruit de fond, déterminé dans une zone où aucun signal n'est visible.

4. Pyrométrie optique

4.1. Principe

La mesure de la température de surface du matériau permet d'analyser le chauffage, en particulier dans le cas de lasers à hautes cadences, pour lesquels un effet d'accumulation de chaleur tir après tir peut intervenir sous certaines conditions (cf. chapitre 6). Le suivi de la température lors de l'interaction et entre deux tirs lasers permet alors de remonter à des phénomènes physiques importants.

L'évolution de la température par chauffage laser est décrit dans de nombreuses références [4, 5, 6, 7, 8]. Les mesures de température par pyrométrie optique appliquées au chauffage par laser ont été détaillées dans la référence [9], et dans les références [10] et [11], où les cas des chauffages modulés et impulsionnels sont discutés. La pyrométrie optique de peintures chauffées par un laser à azote ($\lambda = 337 \text{ nm}$) a été réalisée dans la référence [12] afin de caractériser les modifications de propriétés thermiques lors du vieillissement des peintures.

La pyrométrie optique repose sur l'analyse du rayonnement du matériau. La luminance spectrale d'un corps noir est définie par le terme I_{λ}^0 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$), et correspond au flux radiatif par unité de largeur spectrale, par unité d'angle solide et par unité de surface. Selon la relation de Planck, la luminance spectrale émise par un corps noir est donnée par (voir par exemple la référence [13]) :

$$I_{\lambda}^0(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right)} \quad (4)$$

avec :

$$C_1 = 2hc^2 = 1,19106 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$$

$$C_2 = hc/k = 1,4388 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$$

La Figure 17 présente la luminance spectrale d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde d'émission et de la température du corps noir.

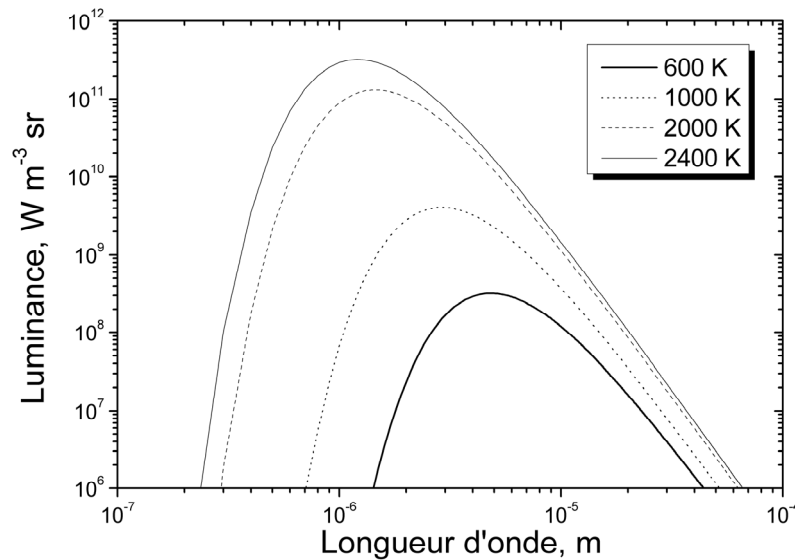


Figure 17 : Luminance spectrale d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde et de sa température.

En général, les corps « réels » n'émettent pas comme un corps noir idéal. L'émissivité $\varepsilon_{\lambda, T}$ d'un matériau est le rapport entre sa luminance spectrale et celle d'un corps noir. L'émissivité dépend, en règle générale, de la longueur d'onde, de la température, et de l'état de surface du matériau. La luminance spectrale d'un corps « réel » est alors donnée par la relation :

$$I_{\lambda}(\lambda, T) = \varepsilon_{\lambda, T} \frac{C_1}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right)} \quad (5)$$

Dans les gammes de température et de longueur d'onde utilisées (500 K - 2000 K), cette relation peut se simplifier en supposant $\lambda T \ll C_2$, et donne la relation de Wien :

$$I_\lambda(\lambda, T) = \varepsilon_{\lambda, T} \frac{C_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad (6)$$

La puissance totale Φ émise d'une surface dS , et mesurée par le capteur dans la gamme de longueur d'onde $d\lambda$ et dans l'angle solide $d\Omega$ est :

$$\Phi = \iiint \varepsilon_{\lambda, T} I_\lambda^0 d\lambda d\Omega dS \quad (7)$$

La puissance émise est indépendante de l'angle d'émission pour un corps noir. dS représente la surface d'émission projetée selon l'axe normal à la surface. On néglige ici l'influence de la réflexion du flux radiatif de l'atmosphère ambiant sur la surface de l'échantillon, qui a été développée en détail dans les références [9, 11], car la température de l'atmosphère ambiante est bien inférieure à celle de la surface. La puissance émise dans la gamme de longueur d'onde $[\lambda_{\min} - \lambda_{\max}]$, en considérant une émissivité constante, est donc :

$$\Phi = \Omega S \varepsilon_{\lambda, T} C_1 \left[e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \left(\frac{T}{C_2 \lambda^3} + \frac{3T^2}{C_2^2 \lambda^2} + \frac{6T^3}{C_2^3 \lambda} + \frac{6T^4}{C_2^4} \right) \right]_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \quad (8)$$

4.2. Description du pyromètre et configuration expérimentale

Le pyromètre utilisé est un pyromètre de marque Impac Kleiber- C-LWL, sensible dans la gamme 1,58 - 2,2 μm . La gamme de température s'étend de 300 à 2300 °C, et le temps de réponse du système est de 15 μs (données constructeur). Un objectif de focale $f = 41$ mm permet d'imager une zone de diamètre 500 μm à l'entrée d'une fibre de longueur 1,5 m. La sortie de la fibre est ensuite imagée sur le capteur. L'étalonnage a été réalisé avec un corps noir CI- System SR-70-32. L'acquisition est réalisée avec une carte National Instrument NI 5112, et un programme de traitement des données sous Labview a été écrit (Figure 18). Le déclenchement de l'acquisition est réalisé avec le même compteur que celui utilisé pour l'imagerie rapide (2nde voie de sortie). On choisit, en général, un déclenchement sur le premier tir d'une rafale.

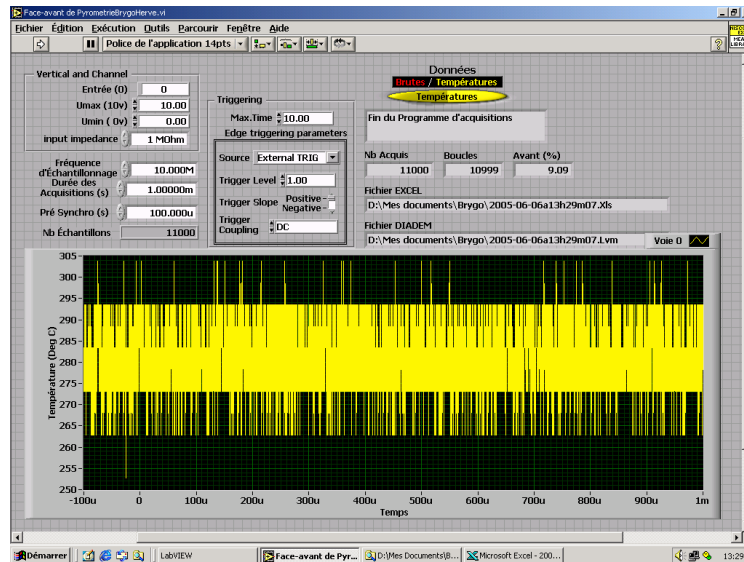


Figure 18 : Vue du système d'acquisition du pyromètre réalisé sous LabView.

Le temps de réponse du système a été vérifié à l'aide d'un obturateur mécanique Stanford Model SR540. Il s'agit d'un disque percé tournant à grande vitesse. Celui-ci est placé devant le corps noir et, par rotation du système, on mesure alternativement la température de surface de l'obturateur (température ambiante), et la température du corps noir fixée à 750 °C. Compte tenu du diamètre de la zone imagée (500 µm), le temps nécessaire pour passer de la mesure de la surface de l'obturateur à la surface du corps noir est de $18 \pm 2 \mu s$. La réponse temporelle du système est présentée sur la Figure 19.

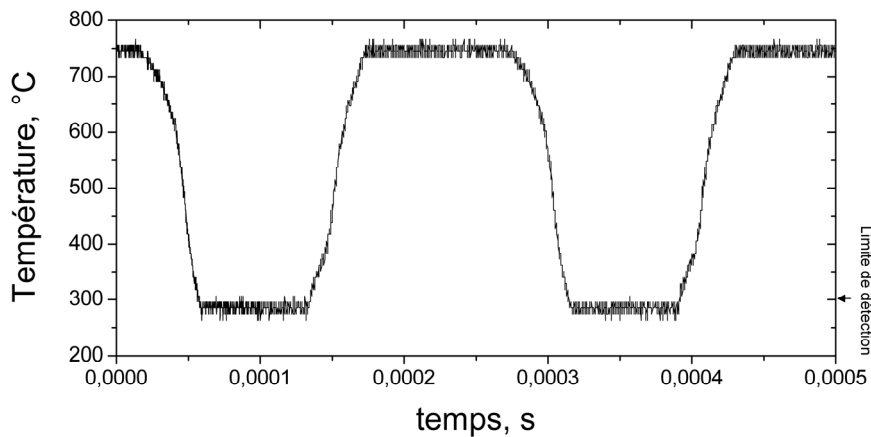


Figure 19 : Evolution temporelle de la température donnée par le pyromètre.

Selon la Figure 19, et si on ne prend pas en compte l'évolution temporelle de la température lors de la rotation de l'obturateur ($18 \mu s$), le temps de réponse du système est mesuré aux alentours de $30 \mu s$, ce qui est supérieur à la donnée du constructeur. Le pyromètre sera placé par la suite à proximité de la zone d'interaction selon le schéma de la Figure 31.

4.3. Détermination de l'émissivité

L'émissivité du matériau est le paramètre le plus difficile à connaître. Elle peut, en effet, varier selon la longueur d'onde, l'état de surface, la température et l'angle de mesure. Il existe des catalogues répertoriant les émissivités de certains matériaux, généralement pour une gamme de température ou de longueur d'onde assez restreinte (voir par ex. [14]). Par exemple, l'émissivité moyenne de différentes peintures est donnée dans la référence [15] : pour une laque, entre 0,85 et 0,95 à 300 K ; pour une peinture à l'huile : 0,96 à 300 K ; pour un revêtement clair siliconé, entre 0,66 et 0,75 à 530 K. En général, d'après la référence [16], l'émissivité des peintures à $\lambda = 2 \mu\text{m}$ est proche de 0,8 à température ambiante.

La Figure 20 présente l'erreur sur la température $T_{\text{vraie}} / T_{\text{mesurée}}$ en fonction de la température de la surface, pour une erreur de 10 %, 20 % et 50 % sur l'émissivité, et entre 500 K et 2500 K.

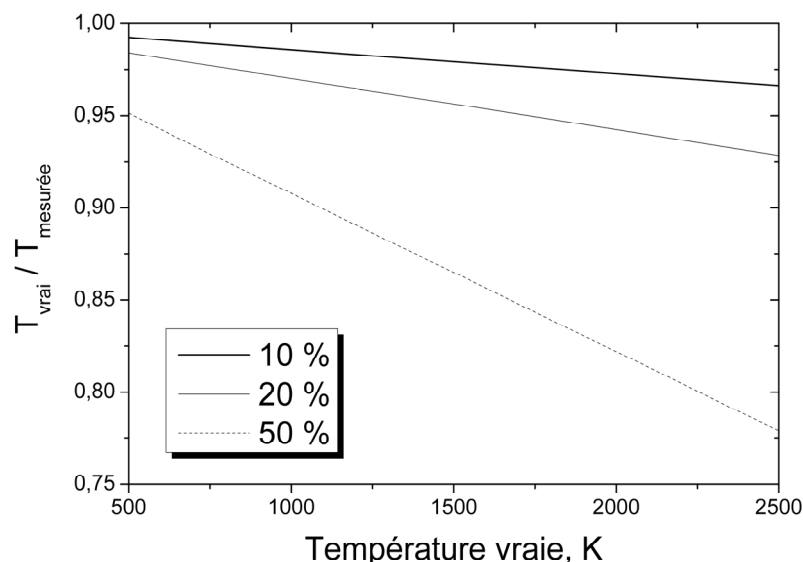


Figure 20 : Erreur sur la température $T_{\text{vraie}} / T_{\text{mesurée}}$ en fonction de la température de la surface du milieu pour différentes erreurs sur l'émissivité : 10 %, 20 %, 50 % ($= 1 - \varepsilon_{\text{imposée}} / \varepsilon_{\text{vraie}}$), dans la gamme 1,58 – 2,2 μm .

On constate d'après la Figure 20 que, pour la gamme de température étudiée (500 K - 2500 K), l'erreur sur l'émissivité entraîne une erreur relativement faible (5 à 10 % à 1000 K) sur la mesure de la température.

Afin de quantifier l'émissivité de la peinture étudiée, un faisceau laser ayant des durées d'impulsion de quelques millisecondes, et de faible puissance, est utilisé pour chauffer le matériau. Des mesures de pertes de masse en fonction de la température seront présentées au chapitre 3, et montreront que l'évaporation de la peinture devient importante aux alentours de 420 °C. Cette évaporation est liée à une saturation de la température : la matière ayant atteint cette température de dégradation va s'évaporer, et la surface reste ainsi continûment à la température de dégradation. On estime donc l'émissivité en ajustant cette température de saturation à 420 °C. L'émissivité est donc estimée à $\varepsilon = 0,8$, ce qui correspond d'ailleurs à l'émissivité moyenne des peintures proposées dans la littérature. On suppose qu'elle est constante entre 300 et 420 °C.

4.4. Influence du faisceau laser lors d'une mesure

Bien que le capteur infrarouge intègre le signal thermique dans une gamme spectrale éloignée de l'impulsion laser, il paraît nécessaire de quantifier l'influence de la diffusion d'une impulsion de très forte intensité sur les mesures de température. On a utilisé pour cela un verre dépoli, qui absorbe peu le faisceau laser (et donc chauffe peu), mais le diffuse fortement. La mesure de température a été réalisée en émettant plus d'une centaine de tirs à 10 kHz sur le verre dépoli, pour une fluence de $0,7 \text{ J cm}^{-2}$ (cf. Figure 21). $t = 0 \text{ s}$ correspond au premier tir émis.

On observe un signal de la 2^{ème} à la 5^{ème} impulsion. Par la suite, aucun signal n'est mesurable. Le premier tir émis est très faible, ce qui justifie l'absence de signal. La présence d'un signal pour les quelques tirs suivants, décroissant tir après tir, et *l'absence de signal par la suite* ne peuvent pas être associées à la diffusion du faisceau laser. Ce signal est associé à un nettoyage de surface du matériau : les poussières présentes à la surface absorbent le rayonnement, chauffent, et sont éjectées par les premiers tirs. Lorsque la surface a été nettoyée, il n'y a plus de signal visible. La diffusion du faisceau laser n'interfère donc pas avec les mesures de température.

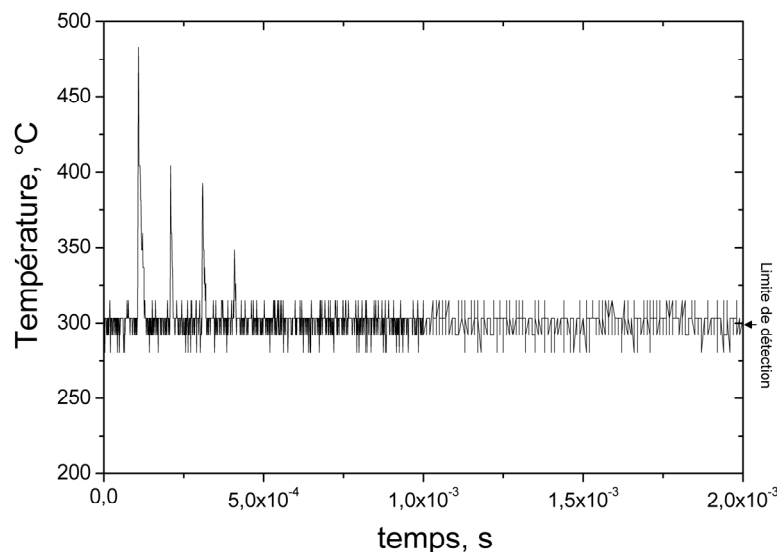


Figure 21 : Evolution de la température sur verre dépoli. $F = 0,7 \text{ J cm}^{-2}$, 10 kHz

5. Profilométrie

Le *volume de matière ablatée* (mm^3), permet de quantifier l'efficacité de l'interaction laser - matière. Ce paramètre est relié à l'*efficacité d'ablation* η ($\text{mm}^3 \text{ J}^{-1}$), dont on donnera la définition par la suite. Nous avons utilisé un profilomètre - perthomètre MAHR pour mesurer la topographie de surface des échantillons, et ainsi remonter au volume de matière éjecté.

Le système de mesure est constitué d'une pointe diamantée possédant un rayon de courbure de $2 \mu\text{m}$ (palpeur MFW 250 $\times 2$) avec l'unité d'avancement PGK 20. Le palpeur est

un balancier relié à la pointe diamantée à une extrémité, et à une bobine à l'autre extrémité. Le balayage de la pointe diamantée sur la surface déplace la position de la bobine. Par induction, le déplacement de la bobine permet de quantifier le déplacement de la pointe. On obtient ainsi une topographie de la surface du matériau. Compte tenu de la dimension du support de la pointe, il n'est pas possible de mesurer des profondeurs importantes sur des diamètres faibles. La pente limite a été mesurée à 36° . La limite en profondeur δ des cratères correspond donc à des diamètres minima $\varnothing \approx 1,5 \times \delta$. De plus, la dynamique verticale maximale du système est de $\pm 500 \mu\text{m}$. Le système est étalonné avec des cales étalons. La sensibilité verticale maximale selon le constructeur est de $0,4 \text{ nm}$.

La Figure 22 ci-dessous représente quelques exemples de profils de cratère obtenu avec plusieurs configurations lasers. *En homogénéisant le profil d'intensité du faisceau, on obtient des cratères à fond plat, avec des bords droits, et dont le diamètre correspond au diamètre du faisceau.*

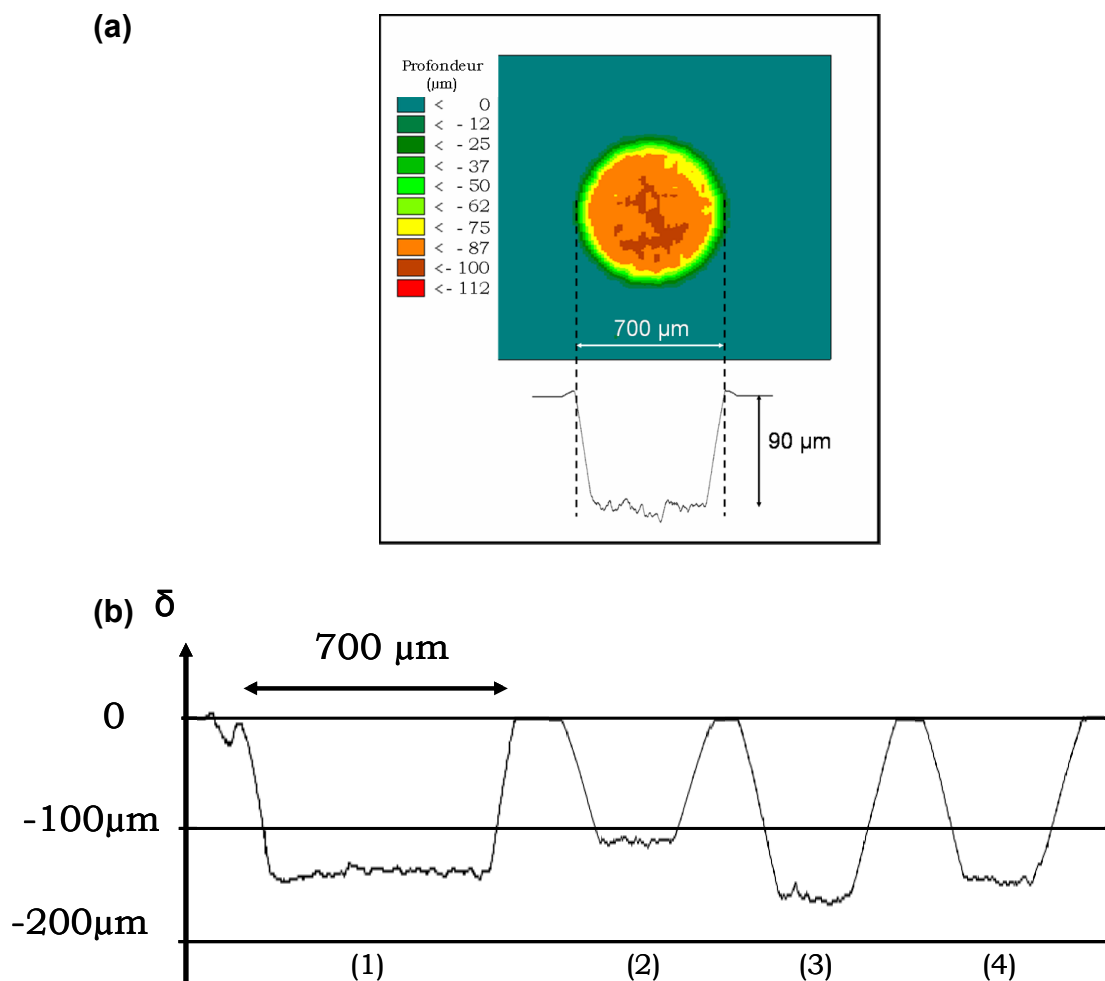


Figure 22 : Cratères caractéristiques (a) : Vue de dessus et de profil, 10 kHz, 100 ns (b) Vue de profil (1) 20 Hz, 5 ns (2) 20 Hz, 90 ns (3) 10 kHz, 100 ns avec un balayage d'air (4) 10 kHz, 100 ns sans balayage d'air.

Sur la Figure 22, les bords des cratères sont associés à l'image du support de la pointe. La profondeur des cratères est mesurée en faisant une moyenne sur toute la surface du fond des cratères. La faible rugosité du fond des cratères montre que l'on peut limiter l'incertitude des mesures à quelques micromètres. Aucun rebord autour des cratères n'est visible, comme le montre la Figure 22. La présence de rebords est, en général, associée à la présence d'une phase liquide, qui a été éjectée ou repoussée en dehors du cratère, et s'est redéposée et solidifiée sur les bords. Le volume du cratère est donc directement donné par la profondeur \times surface du faisceau. L'efficacité η de l'ablation ($\text{mm}^3 \text{J}^{-1}$) est donnée par la relation simple :

$$\eta = \frac{\delta}{n \times F} \quad (9)$$

avec δ la profondeur, n le nombre de tir, F la fluence (d'une seule d'impulsion).

6. Mesure de diffusion avec une sphère intégrante

Les sphères intégrantes sont couramment utilisées pour les mesures de flux lumineux, et notamment pour caractériser les propriétés optiques de couches diffusantes [17, 18], par exemple de peintures (cf. chapitre 4). Le principe général d'une sphère intégrante est d'uniformiser un faisceau incident, en homogénéisant son intensité sur la paroi interne de la sphère. Par sa géométrie, la quantité de lumière reçue par le capteur est indépendante de l'angle d'incidence du flux.

La sphère intégrante utilisée est de marque Labsphere. Elle possède un revêtement diffusant « Spectrafect ». Différentes ouvertures peuvent être appliquées dans la sphère, soit pour positionner un capteur, soit comme entrée / sortie du faisceau. Les principales caractéristiques de la sphère sont données dans le Tableau 1 ci-dessous. Elle est équipée d'une cloison qui sépare la zone de première réflexion du faisceau et le détecteur. De cette façon, le faisceau mesuré par le capteur a subi plusieurs réflexions avant d'être mesuré par la photodiode.

Tableau 1 : Propriétés de la sphère intégrante et du capteur.

Référence de la sphère intégrante	Labsphere
Type de revêtement	Spectrafect
R (532 nm)	Entre 96 % et 99 %
Rayon de la sphère	25,4 mm
Surface maximale des ports	4 ouvertures circulaires de rayon $r = 6,35$ mm
Référence du capteur	Centronic TO5 OSI 510M 10K
Temps de réponse	20 μs
Dimension de la matrice sensible	35 mm^2

Le revêtement « Spectralect » est à base de sulfate de baryum [19], réputé pour donner un profil angulaire de diffusion proche d'une réflexion lambertienne. Le coefficient de réflexion est donné aux alentours de 96 - 99 % initialement, mais peut diminuer avec le temps, notamment si la sphère est polluée par des poussières. Ce paramètre de réflexion des parois internes intervient de façon critique dans les mesures d'intensité lumineuse, c'est pourquoi il est nécessaire de faire un étalonnage de la sphère avant son utilisation.

6.1. Définition de la luminance

La luminance L exprime le flux du rayonnement, par unité d'angle solide et de surface, à l'intérieur de la sphère intégrante ($W m^{-2} sr^{-1}$). Elle est donnée par :

$$L = \frac{\Phi_i}{\pi A_s} M_s \quad (10)$$

où Φ_i décrit la puissance lumineuse incidente (W), A_s la surface de la sphère intégrante et M_s le coefficient multiplicateur de la sphère. Ce dernier dépend des propriétés de réflexion de la sphère et des ouvertures présentes.

Facteur M_s

Le facteur M_s décrit l'augmentation de la luminance associée aux réflexions multiples dans la sphère. Il prend en compte les pertes de flux dues aux ouvertures de la sphère. Il est donné par :

$$M_s = \frac{R_{inc}}{1 - R_s \left(1 - \sum_{i=0}^n f_i \right) - \sum_{i=0}^n R_i f_i} \quad (11)$$

avec R_{inc} la réflexion initiale du faisceau incident dans la sphère, R_s la réflexion de la paroi interne de la sphère, R_i les réflexions des différentes ouvertures i et $f_i = A_i / A_s$, avec A_i la surface de l'ouverture i .

Capteur et angle solide de mesure

La réponse du capteur en fonction de l'intensité lumineuse incidente a été mesurée, et reste linéaire dans une gamme très large d'intensité (toute la gamme d'utilisation). Son positionnement va intervenir dans l'angle solide de mesure tel qu'il est schématisé sur la Figure 23. Dans notre configuration, une ouverture de surface $A_d = 125 \text{ mm}^2$ est utilisée pour positionner le capteur. Celui-ci possède une surface active de surface $A_a = 35 \text{ mm}^2$. Le contour du capteur est noir, et on suppose que la réflexion de l'ensemble de ce port est nulle. Le capteur est proche de la sortie de la sphère intégrante : l'angle solide est mesuré comme étant $\Omega_m = 1,79 \text{ sr}$.

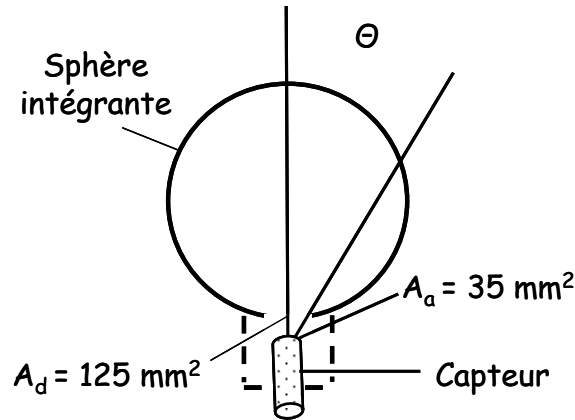


Figure 23 : Schéma du positionnement du capteur par rapport au port de sortie.

6.2. Etalonnage de la sphère intégrante

L'étalonnage consiste à mesurer la réflexion de la paroi interne de la sphère R_s . Un laser He : Ne à $\lambda = 543,5$ nm incident sur la paroi interne est utilisé. L'intensité V recueillie par le capteur est mesurée, en faisant varier les diamètres des ouvertures des ports, soit de l'entrée, soit d'une autre ouverture dans la sphère. Cette intensité est ramenée à celle mesurée lorsque le faisceau est directement incident sur la photodiode V_i .

Dans cette configuration, le signal mesuré est :

$$\frac{V}{V_i} = \frac{1}{\pi A_s} \frac{R_s}{1 - R_s \left(1 - \frac{A + A_d}{A_s} \right)} \Omega_m A_a \quad (12)$$

avec A la somme des surfaces des différents ports que l'on a imposés. Il n'y a aucune distinction dans le positionnement des ouvertures, c'est pourquoi la surface A inclut celle du port d'entrée, comme celles que l'on peut ajouter sur la sphère. Le rapport V / V_i dépend de la somme des surfaces des ports que l'on a appliquées. En faisant varier la surface A , on peut étalonner notre système. La courbe d'étalonnage est présentée sur la Figure 24, avec différentes réflexions de la sphère R_s selon les équations précédentes.

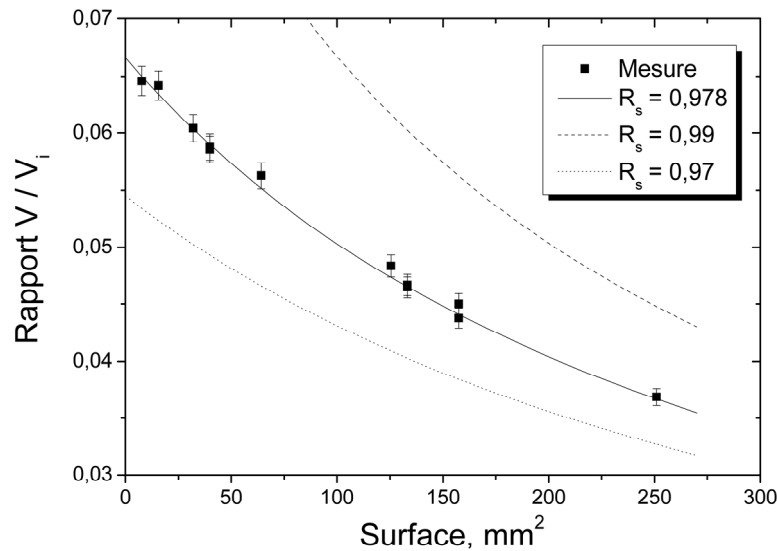


Figure 24 : Etalonnage de la sphère intégrante. Rapport V / V_i en fonction de la surface des ports.

Par ajustement paramétrique, on peut constater, sur la Figure 24, qu'un très bon accord est obtenu entre les mesures et la relation (12) avec un coefficient de réflexion interne $R_s = 0,978$.

6.3. Utilisation de la sphère intégrante pour les mesures de propriétés optiques

Il est possible, avec la sphère intégrante, de mesurer la transmission d'un faisceau à travers une couche mince diffusante, ou la réflexion d'un faisceau par un matériau diffusant. On présente ici les méthodes qui seront utilisées pour caractériser les peintures.

Application aux mesures de transmissions

On considère un faisceau laser traversant une couche absorbante et diffusante, et pénétrant dans la sphère intégrante. La surface de la couche diffusante est égale à la surface du port d'entrée A_e . On souhaite mesurer la transmission T_{cd} et la réflexion R_{cd} de la couche diffusante et absorbante.

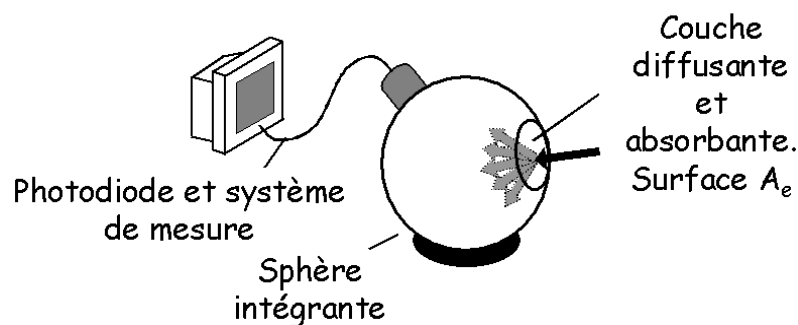


Figure 25 : Schéma de mesure de la transmission d'une couche diffusante.

Le signal de référence est donc $V_i' = T_{cd} \times V_i$. Le signal V_{mes-T} mesuré par le capteur s'exprime alors par :

$$V_{mes-T} = \frac{T_{cd} V_i}{\pi A_s} \frac{R_s}{1 - R_s \left(1 - \frac{A_e + A_d}{A_s} \right) - \frac{R_{cd} A_e}{A_s}} \Omega_m A_a \quad (13)$$

Le signal mesuré dépend donc de la transmission *et* de la réflexion du matériau diffusant. Pour s'affranchir des paramètres d'angle solide de mesure, de dimension du capteur, et de signal de référence V_i , on peut faire le rapport entre ce signal et un signal V_{ref} mesuré en l'absence de cette couche diffusante et absorbante, tel que :

$$V_{ref} = \frac{V_i}{\pi A_s} \frac{R_s}{1 - R_s \left(1 - \frac{A_e + A_d}{A_s} \right)} \Omega_m A_a \quad (14)$$

Le rapport des signaux $T_{mes} = V_{mes-T} / V_{ref}$ est donc :

$$T_{mes} = T_{cd} \frac{1 - R_s \left(1 - \frac{A_e + A_d}{A_s} \right)}{1 - R_s \left(1 - \frac{A_e + A_d}{A_s} \right) - \frac{R_{cd} A_e}{A_s}} \quad (15)$$

soit :

$$T_{mes} = T_{cd} \left(\frac{g}{g - \frac{R_{cd} A_e}{A_s}} \right) \quad (16)$$

avec :

$$g = 1 - R_s \left(1 - \frac{A_e + A_d}{A_s} \right) \quad (17)$$

Le paramètre g dépend des conditions expérimentales et peut être facilement connu. La transmission T_{cd} du matériau s'écrit donc :

$$T_{cd} = T_{mes} \left(\frac{g - \frac{R_{cd} A_e}{A_s}}{g} \right) \quad (18)$$

Comme on l'avait précisé, cette transmission dépend de la réflexion de la couche diffusante R_{cd} , dont la mesure sera détaillée au paragraphe suivant. Le paramètre A_s , qui représente la surface de la sphère, est souvent beaucoup plus grand que $R_{cd} A_e$, qui est la surface du port d'entrée multipliée par son coefficient de réflexion (réflexion de la couche diffusante). Si on a $g \gg R_{cd} A_e / A_s$, alors $T_{mes} \approx T_{cd}$.

Application aux mesures de réflexion R_{cd}

La configuration de la mesure est la suivante (cf. Figure 26) :

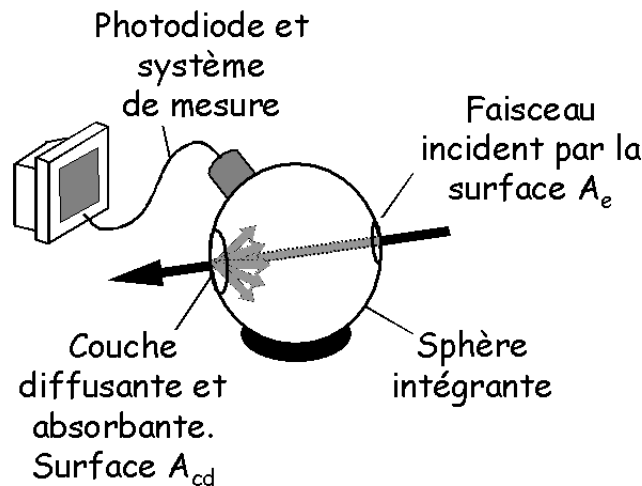


Figure 26 : Schéma de mesure de la réflexion d'une couche diffusante.

La surface d'entrée A_e possède cette fois-ci une réflexion nulle. Le signal mesuré V_{mes-R} s'écrit :

$$V_{mes-R} = \frac{V_i}{\pi A_s} \frac{R_{cd}}{1 - R_s \left(1 - \frac{A_d + A_e + A_{cd}}{A_s} \right) - \frac{R_{cd} A_{cd}}{A_s}} \Omega_m A_a \quad (19)$$

A nouveau, on s'intéresse au rapport entre ce signal mesuré avec la couche diffusante R_{cd} , et celui mesuré en refermant la face arrière de la sphère intégrante, c'est-à-dire avec $R_{cd} = R_s$ et $A_{cd} = 0$, soit V_{ref} . On a dans ce cas $R_{mes} = V_{mes-R} / V_{ref}$:

$$R_{mes} = \frac{R_{cd}}{R_s} \frac{1 - R_s \left(1 - \frac{A_e + A_d}{A_s} \right)}{1 - R_s \left(1 - \frac{A_d + A_e + A_{cd}}{A_s} \right) - \frac{R_{cd} A_{cd}}{A_s}} \quad (20)$$

En minimisant la surface de sortie A_{cd} , on tend vers une valeur $R_{mes} = R_{cd} / R_s$.

La Figure 27 ci-dessous donne quelques exemples de R_{mes} en fonction de la surface d'un milieu diffusant et pour différentes réflexions R_{cd} , avec $R_s = 0,978$.

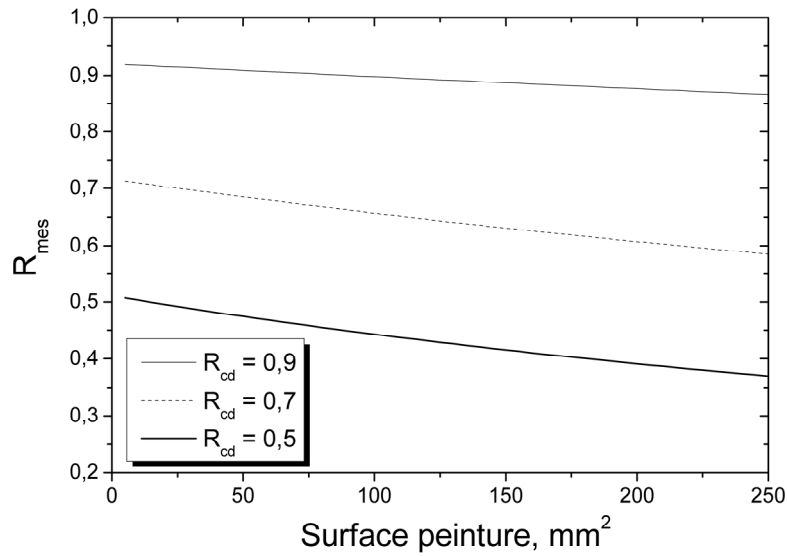


Figure 27 : Exemple de mesure de R_{mes} en fonction de la réflexion du milieu R_{cd} et de sa surface.

La réflexion R_{cd} s'écrit donc :

$$R_{cd} = \frac{R_s R_{mes} \left(1 - R_s \left(1 - \frac{A_d + A_e + A_{cd}}{A_s} \right) \right)}{1 - R_s \left(1 - \frac{A_e + A_d}{A_s} \right) + \frac{R_s R_{mes} A_{cd}}{A_s}} \quad (21)$$

Autre méthode de mesure de la réflexion diffuse

La réflexion diffuse peut être aussi déterminée par l'intégration du profil angulaire de diffusion. La mesure de la réflexion diffuse est effectuée en plaçant une sphère intégrante à une distance connue L , et avec une direction et un angle solide connu θ_m . Par exemple, dans le cas particulier d'une source de diffusion lambertienne, chaque unité de surface émet dans une direction donnée proportionnellement au cosinus de l'angle normal à la surface. La mesure de la réflexion diffuse à un endroit déterminé, puis l'intégration du signal sur tout le demi-espace, permet de remonter à la réflexion diffuse.

Dans le cas particulier d'une source lambertienne, le flux diffus I_d dans tout le demi-espace est :

$$I_d = \int_0^{\pi/2} I_0 \cos \theta \frac{2\pi L \sin \theta L d\theta}{L^2} = \pi I_0 \quad (22)$$

avec I_0 le flux diffus perpendiculairement à la surface. Le signal I_m reçu dans un angle solide Ω est :

$$I_m = 2\pi I_0 \cos \theta_m (1 - \cos \theta_s) \quad (23)$$

avec $\theta_s = \tan^{-1}(\phi/2L)$. ϕ est le diamètre d'entrée de la sphère intégrante. On calcule I_0 à partir des mesures I_m . La réflexion diffuse est donc le rapport des flux : $R_d = I_d / I_{inc}$, avec I_{inc} le flux incident directement dans la sphère intégrante.

Conclusion : bancs expérimentaux

Ce chapitre a ainsi permis de présenter les différents diagnostics mis en oeuvre pour l'analyse de l'interaction laser – matière. Les figures suivantes présentent les photographies et schémas des bancs expérimentaux.

Le premier banc expérimental regroupe le laser Nd : YAG à basse cadence de tir et courte durée d'impulsion (10 Hz - 20 Hz, $\tau_L = 5$ ns), avec le système d'homogénéisation par imagerie d'un diaphragme. L'ensemble des diagnostics utilisés (mesure de l'énergie, du profil spatial et du profil temporel) sont présentés sur les Figure 28 et Figure 29. Un déplacement motorisé de l'échantillon permet d'ajuster la position de la cible.

Le second banc expérimental mis en place est utilisé pour les lasers possédant des impulsions plus longues, avec des cadences de tirs variables (entre 20 Hz et 10 kHz, $\tau_L \approx 90$ ns). Il regroupe les diagnostics d'imagerie du plasma / de la matière éjectée, et la mesure de température par pyrométrie optique. Les faisceaux lasers sont transmis vers la cible et homogénéisés avec la fibre multimode de 20 m (Figure 30 et Figure 31).

Le troisième banc expérimental a été réalisé à Prétoria (Afrique du Sud). Il est utilisé pour le laser TEA - CO₂. L'échantillon est positionné sur une table motorisée, et le faisceau est focalisé sur la cible avec un miroir de focal $f = 1000$ mm. La fluence déposée est étalonnée en fonction de la distance miroir – échantillon (Figure 32 et Figure 33).

Banc laser à courte durée d'impulsion

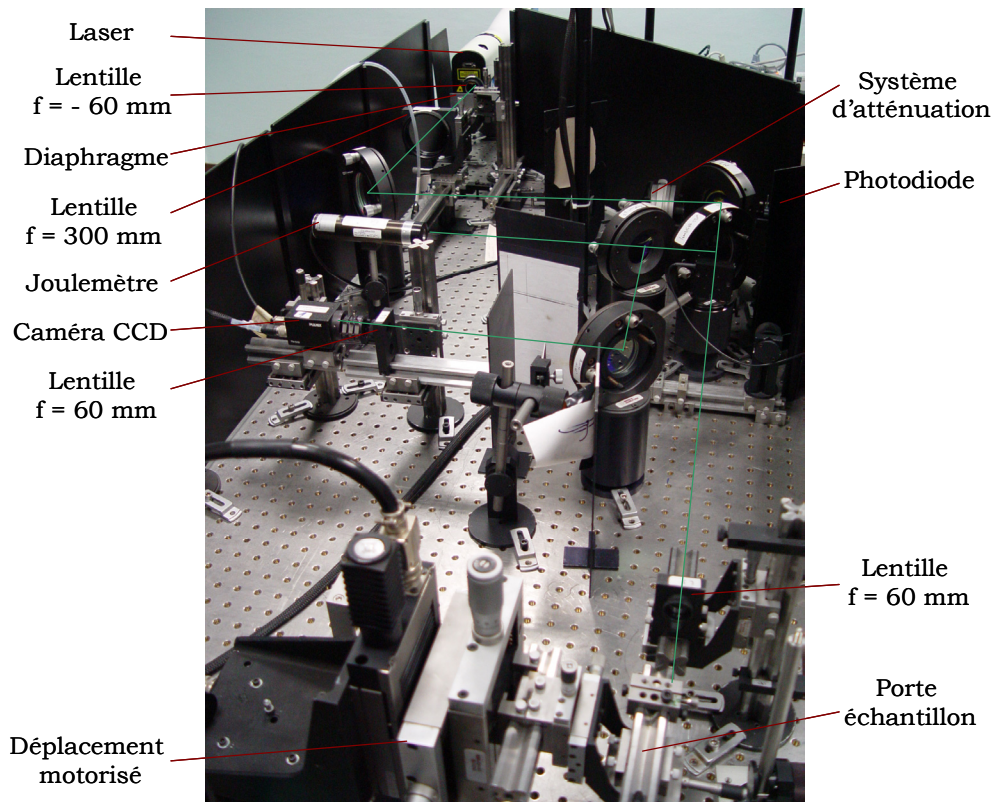


Figure 28 : Photographie du montage expérimental

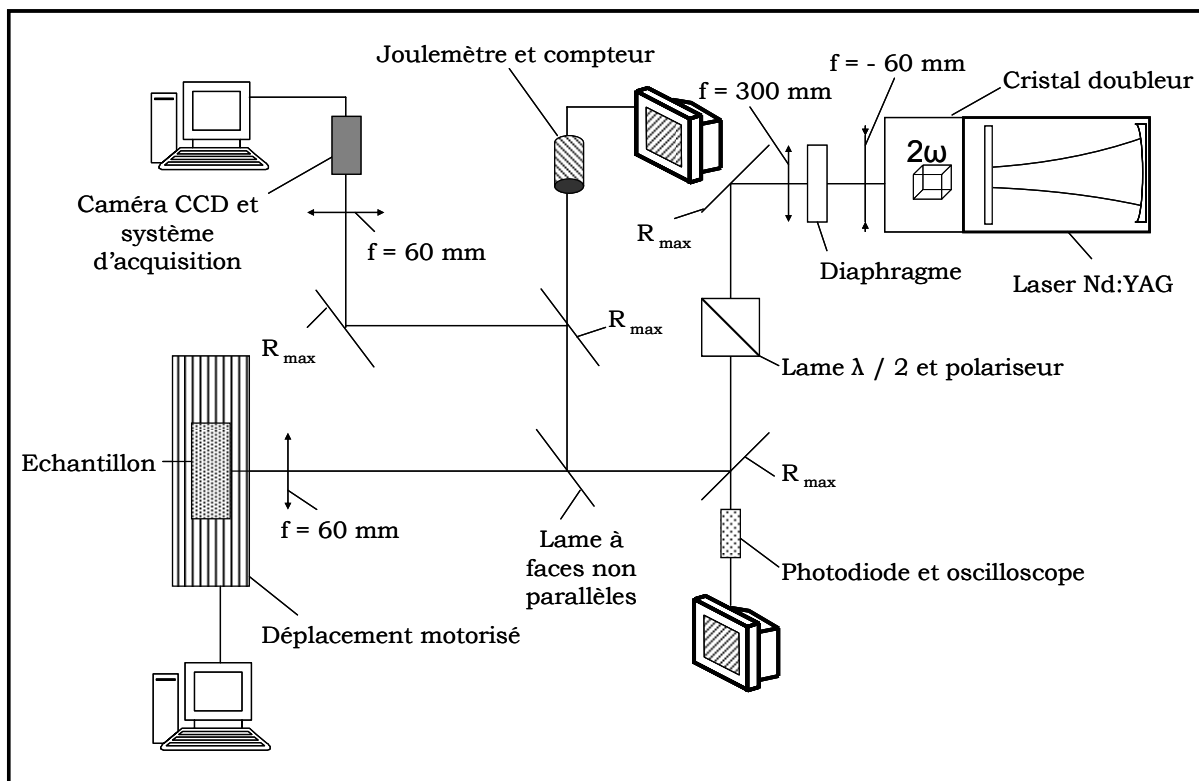


Figure 29 : Schéma du banc expérimental à courte durée d'impulsion.

Banc laser à longue durée d'impulsion et cadence de tir variable

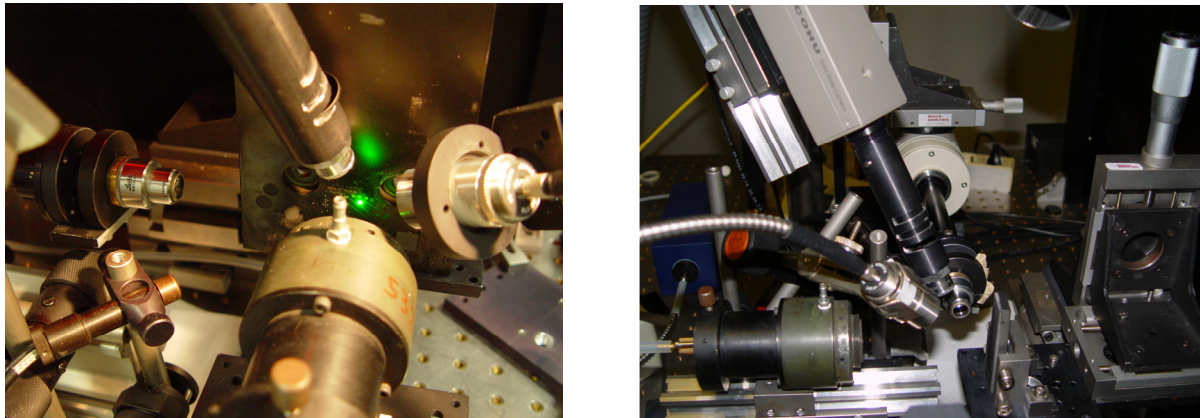


Figure 30 : Photographies du montage

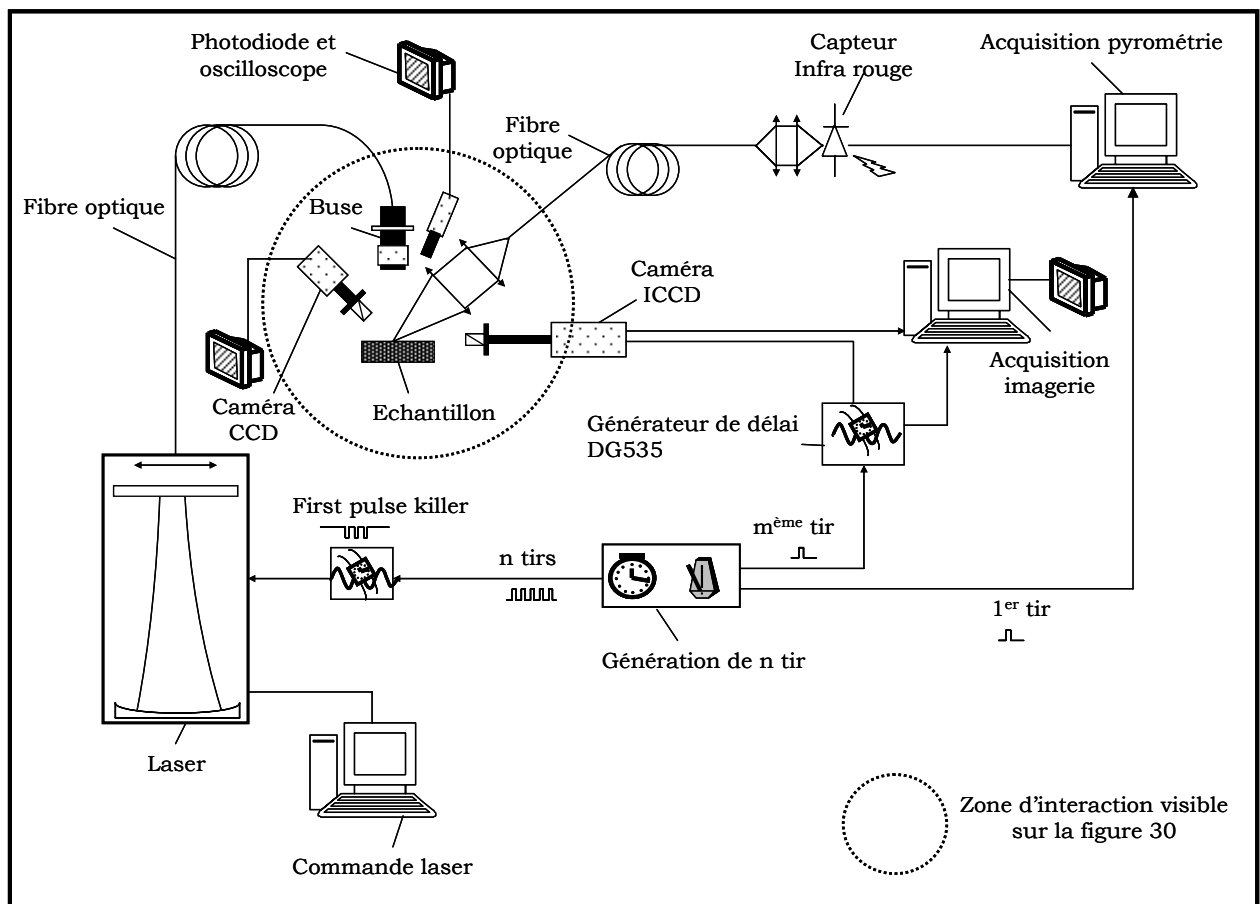


Figure 31 : Schéma du banc expérimental avec le laser à cadence de tir variable, $\tau_L = 90$ ns.

Banc laser TEA - CO₂

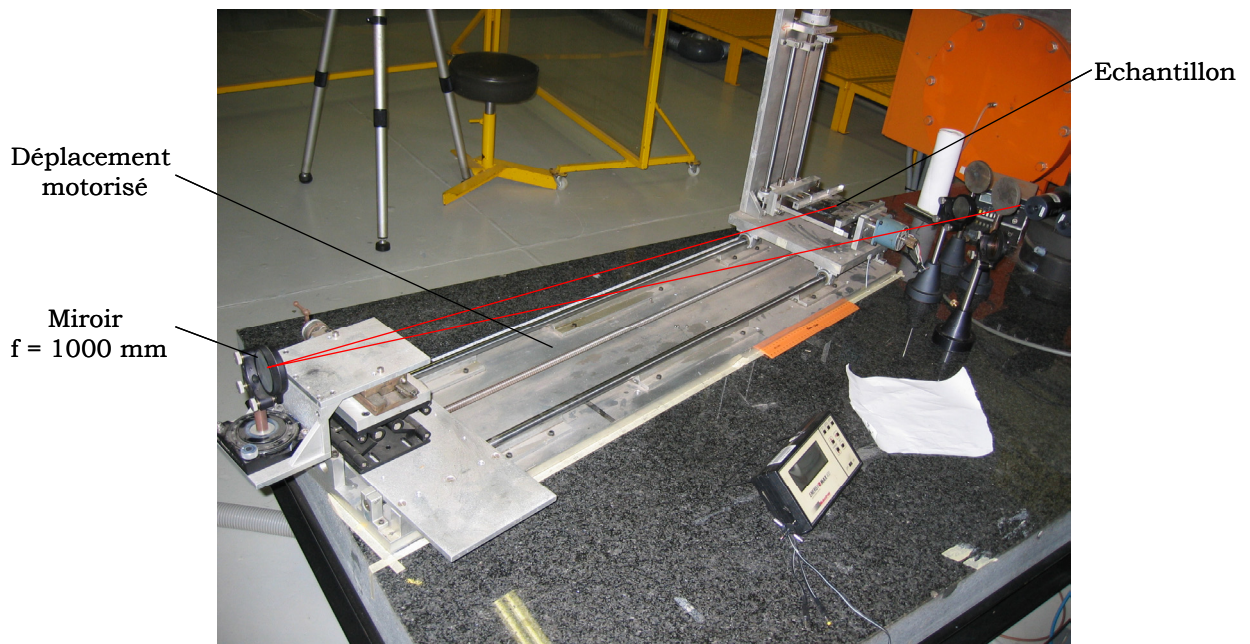


Figure 32 : Photographie du banc expérimental avec le laser TEA - CO₂

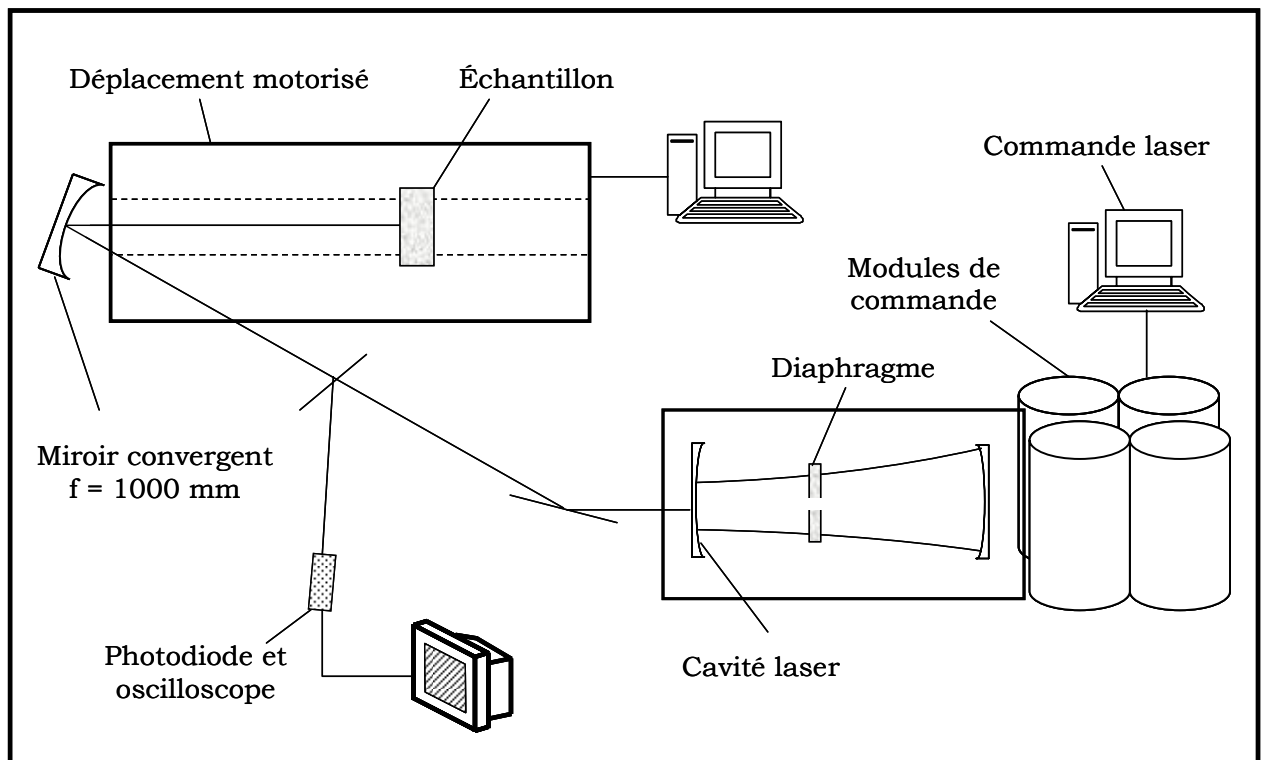


Figure 33 : Schéma du banc expérimental avec le laser TEA - CO₂

Références bibliographiques

- [1] Les lasers. D. Dangoisse, D. Hennequin, V. Zehnlé-Dhaoui. Ed. Dunod (1998).
- [2] Nettoyage laser : intégration du procédé dans l'ingénierie des surfaces métalliques. F. Brygo. Rapport CNRS. Projet N° 15487 (2004).
- [3] Tête optique fibrée pour traitement de surface par LVC- Etude optique. J.M. Weulersse, G. Cheymol. Note technique /S/535/EJ/711/DE/0001/ (1995).
- [4] Theory of laser heating of solids : metals. M. Sparks, J. Appl. Phys. Vol 47, N°3, 837 - 849 (1976).
- [5] Temperature rise induced by a laser beam. M. Lax, J. Appl. Phys. Vol 48, N°9, 3919 - 3924 (1977).
- [6] Effect due to absorption of laser radiation. Ready J.F. J. Appl. Phys. Vol 36, N°2, 462 - 468 (1965).
- [7] Temperature rise induced by a laser beam (II), the non linear case. M. Lax, Appl. Phys. Lett. Vol 33, N°8, 786 - 788 (1977).
- [8] Analytical solutions for laser heating and burnthrough of opaque solid slabs. R.J. Harrach, J. Appl. Phys. Vol 48, N°6, 2370 - 2383 (1977).
- [9] Surface temperature measurements during pulsed laser action on metallic and ceramic materials M.B. Ignatiev, I.Yu. Smurov, G. Flamant, V.N. Senchenko. Appl. Surf. Science 96 - 98, 505 - 512 (1996).
- [10] Noncontact surface measurement by means of a modulated photothermal effect. T. Loarer, J.J. Greffet, M. Huetz-Aubert. Appl. Optics. Vol 29, N°7, 979 - 987 (1990).
- [11] Mesure de température de surface par effet photothermique modulé ou impulsionnel. T. Loarer. Thèse de doctorat, Ecole central Paris (1989).
- [12] Opto-thermal monitoring of paint degradation. R.E. Imhof, D.J.S. Birch, F.R. Thornley, J.R. Gilchrist, T.A. Strivens. J. Phys. D: Appl. Phys. 18, L103 - L106 (1985).
- [13] Radiation pyrometry and its underlying principles of radiant heat transfer. T.R. Harrison. Ed. Wiley, New-York (1960).
- [14] CRC Handbook of chemistry and physics, D.R. Lide, 83rd Edition (2002 - 2003).
- [15] Pyrométrie optique. Mesure de la température sans contact. CIAME, Commission industrie-administration pour la mesure. Paris (1984).
- [16] Thermal radiative properties- Coatings. Y.S. Touloukian, D.P. DeWitt, R.S. Hemicz. The TPRC Data series Vol 9. IFI/ Plenum, New-York-Washington (1972).
- [17] Handbook of Optics. Vol 3, Classical, vision, and X-Ray optics. M. Bass, J.M. Enoch, E.W. Van Stryland, W.L. Wolfe. 2nd Edition (2001).
- [18] A guide to integrating sphere radiometry and photometry. Labsphere Techguide (1998).
- [19] A guide to reflectance coatings and materials. Labsphere Techguide (1998).

Chapitre 3. Propriétés physico-chimiques des peintures

1. Caractéristiques des peintures utilisées	74
2. Composition physico-chimique de la peinture grise Novasol TPE-PR2	76
2.1 Analyse de la peinture.....	76
2.2 Conclusion sur la composition de la peinture grise	80
2.3 Analyse de l'homogénéité de la peinture	84
3. Composition physico-chimique des autres peintures	86
4. Propriétés thermiques des peintures	86
4.1 Conductivité thermique et chaleur spécifique.....	86
4.2 Pyrolyse des peintures	87
Conclusion	88

Résumé

Les peintures sont constituées d'une matrice polymérique, de pigments et de charges. La composition d'une peinture a été analysée par LIBS, GDMS et MEB - EDS. Celle-ci est essentiellement composée d'un polymère époxy, avec des pigments sous forme de particules micrométriques de dioxyde de titane, de noir de carbone, de sulfate de baryum et des charges de quartz. Son homogénéité en profondeur a été étudiée. Sa diffusivité thermique, sa conductivité thermique et sa chaleur spécifique ont été calculées. Enfin, les pertes de masse de différentes peintures par pyrolyse ont été mesurées.

Les peintures sont des milieux complexes, composées d'une base polymérique et de particules qui modifient les propriétés mécaniques et optiques du polymère. Afin de comprendre les mécanismes d'ablation, il est nécessaire de connaître la composition des peintures et leurs propriétés thermiques. Différentes peintures sont présentes sur le site de COGEMA / La Hague. Nous avons choisi d'étudier quatre d'entre-elles : trois peintures murales colorées (jaune, verte et bleue), et une peinture de sol grise. C'est cette dernière qui sera la plus étudiée car, d'une part, sa rugosité est faible, facilitant ainsi les mesures de profondeur ablatée, et, d'autre part, elle peut être réalisée avec des épaisseurs importantes (3 mm).

Une peinture est constituée essentiellement de trois éléments [1, 2, 3] :

- Un *liant*, qui est la base polymérique de la peinture. Le séchage est réalisé soit par l'évaporation d'un *solvant*, soit par l'ajout d'un *durcisseur*, qui va réagir avec le liant et qui va permettre la réticulation de celui-ci, afin de former un réseau tridimensionnel stable. Ce processus est appelé « polyaddition » [4, 5, 6].
- Des *pigments*, qui sont présents soit sous une forme minérale, par des particules de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres de diamètre, soit sous une forme organique (molécules de colorants).
- Des *charges*, qui peuvent intervenir dans une proportion très élevée pour certaines peintures, notamment les revêtements de sol (> 60 % en masse). Contrairement aux pigments, l'objectif principal des charges dans une peinture n'est pas de modifier les propriétés optiques du milieu, mais ses propriétés thermiques ou mécaniques. Un taux important de silice permet, par exemple, d'augmenter la résistance mécanique de la peinture. Elles peuvent permettre aussi d'augmenter la conductivité thermique afin de favoriser l'évacuation de la chaleur issue de la réticulation du liant (réaction exothermique), qui pourrait entraîner une fissuration de la peinture. Enfin, un taux massique important de charge permet de réduire le coût de mise en œuvre car les charges sont, généralement, de faible coût.

D'autres éléments peuvent être ajoutés pour des propriétés spécifiques telles que les *diluants* qui permettent de réduire la viscosité du mélange ou les *additifs* : flexibilisateurs, plastifiants ou anti-oxydants.

1. Caractéristiques des peintures utilisées

La peinture la plus étudiée est un mortier époxydique servant de revêtement de sol (peinture grise). Deux autres peintures sont à base de résines époxy. Ces trois premières peintures sont utilisées avec un durcisseur. La dernière est à base de copolymère acrylique et s'applique sans ajout d'élément, c'est-à-dire avec l'évaporation d'un solvant. Le Tableau 1 récapitule les noms et caractéristiques des peintures étudiées.

Tableau 1 : Noms et caractéristiques des peintures utilisées

Nom	Système concerné ¹	Couleur	Type	Application	Type de séchage	Epaisseur caractéristique
Novasol TPE-PR2	SB3.1	Gris / bleue moyen clair ²	Mortier époxydique autolissant	Sol	Durcisseur	3 mm
Hydrocentrifugon	SB4	Jaune	Epoxy polyamide	Mur	Durcisseur	40 µm ³
Hydrocentrifugon	HB21	Bleue	Epoxy polyamide	Mur	Durcisseur	40 µm ³
Aquavigor 130	HB11	Verte	Copolymère acrylique	Mur	Solvant	35 µm ³

Les peintures sont appliquées sous la forme de « systèmes », mentionnés dans le tableau ci-dessus par les termes « SB3.1, SB4, HB21 et HB11 ». Le système donne une information sur la peinture et sur l'enduit utilisé par l'industriel. Nous ne regarderons plus par la suite l'influence de l'enduit, car nous ne travaillerons que sur la peinture.

Aucune information sur la composition des peintures, en dehors de celles mentionnées dans le Tableau 1 et dans le Tableau 2, ne nous avait, à l'origine, été communiquée, car celles-ci relèvent du secret industriel. C'est pourquoi des analyses élémentaires sur la composition des peintures ont été réalisées. Les résultats de ces analyses ont, par la suite, été validés par le fabricant de peinture.

Les peintures époxy

Le terme *époxy* définit les composés dans lesquels un atome d'oxygène est directement lié à deux atomes de carbone, reliés entre eux directement ou non. Le terme *résine époxy* définit toutes les molécules comportant plus d'un groupe époxy capable d'être converti en une forme thermorésistante [5].

Les résines époxy sont utilisées dans de très nombreux domaines d'application [5, 6]. Leurs principales applications sont dans l'industrie aéronautique et automobile, l'industrie électrique, l'électronique, l'outillage, les stratifiés et composites ou les revêtements résistants aux agents chimiques. Un des avantages majeurs de ces résines est leur résistance aux attaques chimiques, notamment aux acides. Dans le cadre des peintures, ces résines sont adaptées pour la protection anticorrosion, par exemple dans les canalisations, les citernes, ou dans des atmosphères agressives. Elles présentent, de plus, une bonne adhérence sur le substrat [4] et une bonne résistance au choc [6].

¹ Nom utilisé par le fabricant. Le « système » regroupe la peinture et l'enduit

² Selon la norme Afnor NF X 08-002

³ Pour une seule couche de peinture

Les peintures à base de copolymère acrylique

Les copolymères sont constitués d'une chaîne de monomères différents (à l'inverse des homopolymères). Elles possèdent un groupe acrylique CHO ou l'un de ses dérivés.

2. Composition physico-chimique de la peinture grise Novasol TPE-PR2

La peinture grise Novasol TPE-PR2 est le revêtement de sol utilisé notamment dans les zones chaudes et les sas de COGEMA La Hague. L'épaisseur moyenne du revêtement est de 3 mm. Ce système contient un taux important d'éléments minéraux (~ 60 % en masse). La peinture est « auto-lissante », ce qui lui confère une rugosité faible. Cette caractéristique, ainsi que l'épaisseur importante de la couche, facilitent les études paramétriques sur l'efficacité de l'ablation, et notamment les mesures de profondeurs de cratères. En effet, il est possible avec ce système d'effectuer un nombre de tirs important sans traverser la couche, et tout en restant dans une zone relativement homogène en composition, comme on le verra par la suite. De plus, sa faible rugosité permet de mesurer précisément les profondeurs ablatées. C'est pourquoi nous avons choisi cette peinture comme système principal pour nos études.

Tableau 2 : Composition physico-chimique de la peinture grise Novasol TPE PR2

Base	31,1 % Liant (en masse) 68,9 % Charges minérales (en masse)
Durcisseur	12,3 % (amine, en masse)
Masse volumique (g / cm³)	1,75 ¹ - 1,65 ²

2.1. Analyse de la peinture

Morphologie de la surface de la peinture

Afin de connaître la composition d'une peinture, la première approche consiste à observer son aspect en microscopie optique : la peinture est grise avec des reflets bleutés. On constate la présence de particules bleutées, de dimensions très variables s'échelonnant de quelques micromètres à plus de 100 µm de diamètre. La distance caractéristique entre deux particules est d'environ 50 µm. La peinture est constituée d'un réseau très dense de grains de dimensions sub-micrométriques, dont la granulométrie précise ne peut pas être déterminée avec un microscope. Parmi ces particules, des grains noirs espacés d'environ 5 - 10 µm sont visibles.

Comme on a pu le voir, le taux massique en charge minérale de cette peinture est très important. La Figure 2 a été obtenue après solubilisation de la peinture et filtration avec un tamis de 0,45 µm. La partie solide ainsi recueillie représente environ 60 % de la masse de peinture prélevée. Compte tenu du prélèvement hétérogène qui a été effectué pour cette

¹ Donnée du fabricant pour l'ensemble de la peinture

² Mesure pour une couche superficielle

analyse, cette teneur est à considérer comme un ordre de grandeur, mais s'approche de la concentration massique des charges donnée par le fabricant. L'observation au microscope optique montre une disparité de la taille des grains, s'échelonnant de 5 à 400 μm .

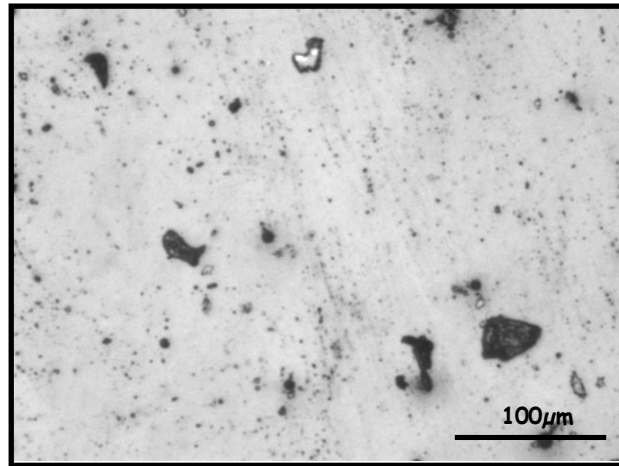


Figure 1 : Photographie de la surface de la peinture grise

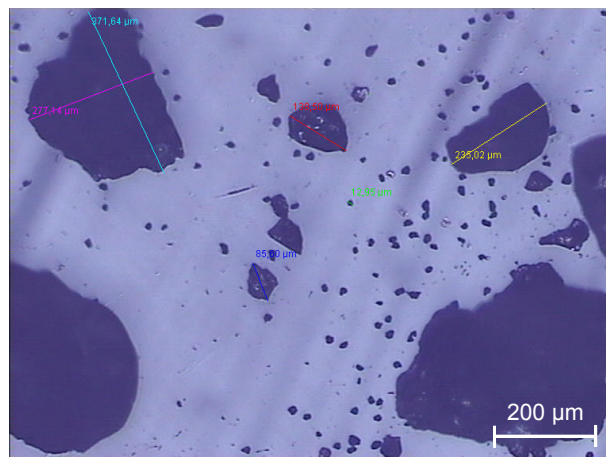


Figure 2 : Photographie par microscope optique des particules filtrées

Analyse élémentaire de la peinture

3 méthodes ont été utilisées pour l'analyse de la composition de la peinture :

1. L'analyse par décharge lumineuse couplée avec un spectromètre de masse - Glow Discharge Mass Spectroscopy (GDMS).
2. L'analyse spectroscopique de l'émission d'un plasma créé par laser - Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).
3. L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage, couplée à une spectroscopie X à dispersion d'énergie – Energy Dispersion Spectroscopy (MEB- EDS).

Analyse par GDMS

On utilise la méthode GDMS afin de connaître la composition majoritaire des charges minérales utilisées dans cette peinture. La méthode GDMS est une technique d'analyse élémentaire. Elle consiste à ioniser l'échantillon par un plasma d'argon créé par une décharge radiofréquence. La nature des ions est ensuite analysée avec un spectromètre de masse.

L'analyse qualitative par GDMS de ces grains filtrés et présentés sur la Figure 2 révèle la présence majoritaire de *silicium*, avec de l'*aluminium*, du *calcium* et du *zirconium*. Des traces de *fer* ont aussi été détectées.

Une analyse qualitative par GDMS de l'échantillon global (charges minérales et peinture) a été réalisée après minéralisation par H_2SO_4 , HNO_3 puis ajout de HF. Après la mise en solution complète, le mélange est amené à sec. Le résidu ainsi obtenu a été broyé puis mélangé avec un liant conducteur (Cu) afin d'obtenir une électrode. L'élément majoritaire qui a été détecté reste le *silicium*. Les autres éléments présents en grande quantité sont le *titane*, le *baryum*, le *calcium*, l'*aluminium*. Des traces de *fer* et de *chrome* sont aussi détectées. On note qu'il n'est pas possible de distinguer le soufre éventuellement présent dans le milieu du soufre ajouté pour la minéralisation.

Analyse par LIBS

La méthode LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste à focaliser une impulsion laser de forte intensité sur une cible afin de créer un plasma de matière ablatée (cf. chapitre 1). L'émission de ce plasma est caractéristique de la composition élémentaire de l'échantillon. La détection de ce rayonnement, et son analyse, sont utilisées comme technique d'analyse du matériau [7].

Un exemple de spectre d'émission obtenu avec une fluence de 10 J cm^{-2} (durée de l'impulsion : 5 ns) sur une peinture est donnée sur la Figure 3. Le spectre présenté est une somme de 10 spectres obtenus avec un spectromètre à échelle Andor ME5000, un délai de 400 ns par rapport à l'impulsion et une porte d'intégration de 5 μs .

Cette méthode permet de retrouver les résultats obtenues par l'analyse par GDMS : les éléments majeurs qui ont été détectés sont le *titane* et le *silicium*. Les autres éléments, présents en plus faible quantité, sont l'*aluminium*, le *baryum*, le *calcium*, le *magnésium*, le *sodium*, le *potassium* et le *fer*.

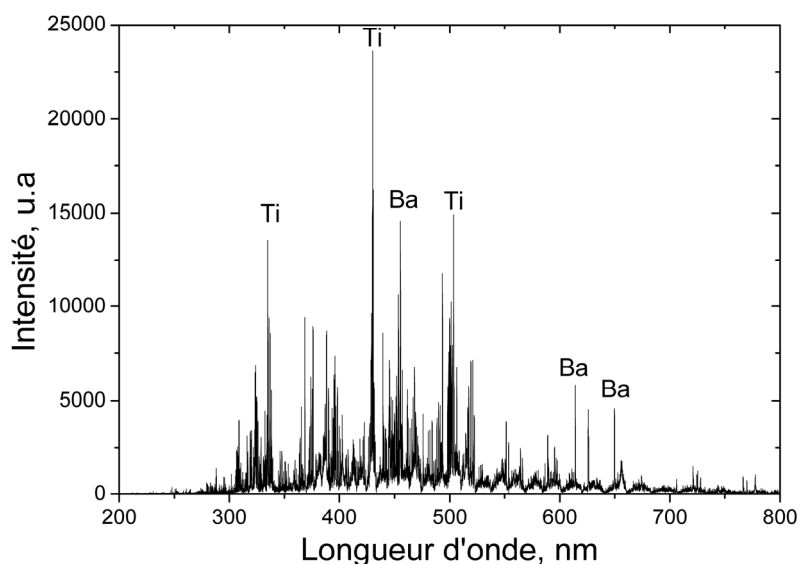


Figure 3 : Spectre de l'émission optique du plasma obtenu avec des impulsions de 10 J cm^{-2} , 5 ns (somme de 10 spectres). Délai par rapport à l'impulsion : 400 ns, porte d'intégration : 5 μs .

Analyse MEB-EDS

Les analyses en Microscopie Electronique à Balayage nous permettent de mieux cerner la taille des grains. La surface de la peinture a été métallisée avec un dépôt carboné. Une sonde EDS permet d'analyser la composition chimique des éléments qui sont visualisés. La surface de l'échantillon est bombardée avec des électrons de plusieurs keV qui excitent les atomes. La relaxation de ceux-ci, accompagnée d'une émission X, permet d'identifier les éléments présents (voir par exemple [8]). Compte tenu de la présence du dépôt carboné réalisé pour la métallisation, un signal de carbone est toujours visible. De plus, pour l'analyse de petits éléments, une contribution de la matrice polymérique est visible car la dimension de la sonde est d'environ $1 \mu\text{m}^3$ ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$). Deux images de la surface sont données sur la Figure 4.

D'une façon générale, on distingue toujours dans la matrice du *titane*, du *silicium*, de *l'oxygène* et du *chlore* (cf. Figure 6). Quatre classes de particules ont été visualisées :

1. De nombreuses particules de taille inférieure au micron, (environ 200 - 500 nm). Ces particules sont parfois regroupées en amas de quelques microns. Elles représentent la majorité numérique des particules visibles sur la Figure 4, et sont présentées aussi sur la Figure 5 (a). Ces particules contiennent essentiellement du *titane* et de *l'oxygène*. Un signal de *chlore* et de *silicium* est aussi détectable. Ces particules étant de petites dimensions, l'analyse par EDS englobe aussi une contribution de la matrice.
2. Des particules dont la taille varie entre 500 nm et 3 μm , qui contiennent essentiellement du *soufre*, du *baryum* et de *l'oxygène*. Ces particules sont en quantité moins importante que les petites particules riches en titane citées précédemment.
3. Des particules riches en *silicium* et en *oxygène* de quelques micromètres de diamètre (1 - 5 μm), dont la quantité est moins importante que celle des petites particules.

4. Quelques plus grosses particules de l'ordre de 5 - 20 μm -cf. Figure 5 (b), présentes en faible quantité et contenant principalement du chlore, du potassium, de l'oxygène, du sodium, du soufre, du silicium, ainsi que du calcium, de l'aluminium, du magnésium et des traces de fer et de zirconium.

Cartographie réalisée par EDS

Un exemple de composition de la peinture est donné sous forme d'une cartographie de la surface de la peinture (cf. Figure 7). Nous avons suivi 3 éléments : le silicium, le titane et le soufre. Le spectre du baryum est identique à celui du soufre.

2.2. Conclusion sur la composition de la peinture grise

Outre le carbone et l'oxygène, qui ne sont pas pris en compte ici car présents sur l'ensemble de l'échantillon, nous récapitulons dans le Tableau 3 les différents éléments identifiés, la méthode d'analyse associée, les dimensions caractéristiques des particules, et enfin leur proportion. Compte tenu de la résolution spatiale des analyses ($\sim 1 \mu\text{m}^3$), il n'est pas possible de distinguer les éléments présents dans les petites particules de ceux de la matrice.

Tableau 3 : Liste des éléments détectés dans la peinture selon le type d'analyse, avec leurs dimensions caractéristiques et leurs proportions.

Eléments	Type d'analyse	Dimension des particules concernées	Proportion
Si	GDMS, LIBS, MEB	Matrice ; 200 nm - 10 μm^1	Majoritaire
Ti	GDMS, LIBS, MEB	Matrice ; 200 nm - 500 nm ¹	Forte concentration
Cl	MEB	Matrice ; 200 nm - 20 μm^1	Minoritaire % (Si, Ti)
Ba	GDMS, LIBS, MEB	0,5 - 3 μm	Minoritaire % (Si,Ti)
S	MEB	0,5 - 3 μm ; 5 - 20 μm	Minoritaire % (Si,Ti)
Al	GDMS, LIBS, MEB	Grains 5 - 20 μm	Minoritaire % (Si,Ti)
Ca	GDMS, LIBS, MEB	Grains 5 - 20 μm	Minoritaire % (Si,Ti)
Zr	GDMS, MEB	Grains 5 - 20 μm	Minoritaire % (Si, Ti)
Mg	LIBS, MEB	Grains 5 - 20 μm	Minoritaire % (Si,Ti)
Na	LIBS, MEB	Grains 5 - 20 μm	Minoritaire % (Si,Ti)
K	LIBS, MEB	Grains 5 - 20 μm	Minoritaire % (Si,Ti)
Fe	GDMS, LIBS, MEB	Grains 5 - 20 μm	Traces
Cr	GDMS	< 5 μm	Traces

¹ On ne peut pas distinguer la matrice des petites particules.

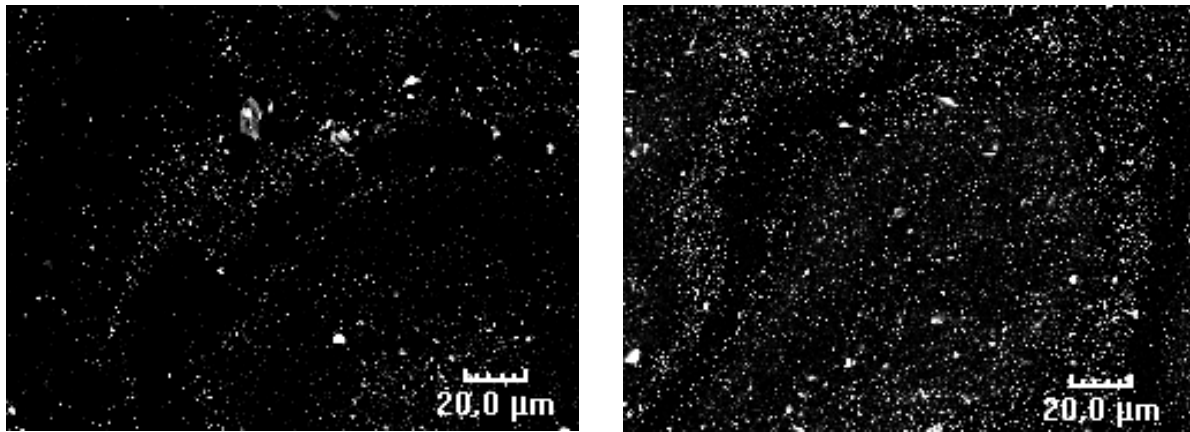


Figure 4 : Images réalisées par MEB de la surface de la peinture grise à deux endroits différents. Les points blancs correspondent aux éléments les plus lourds.

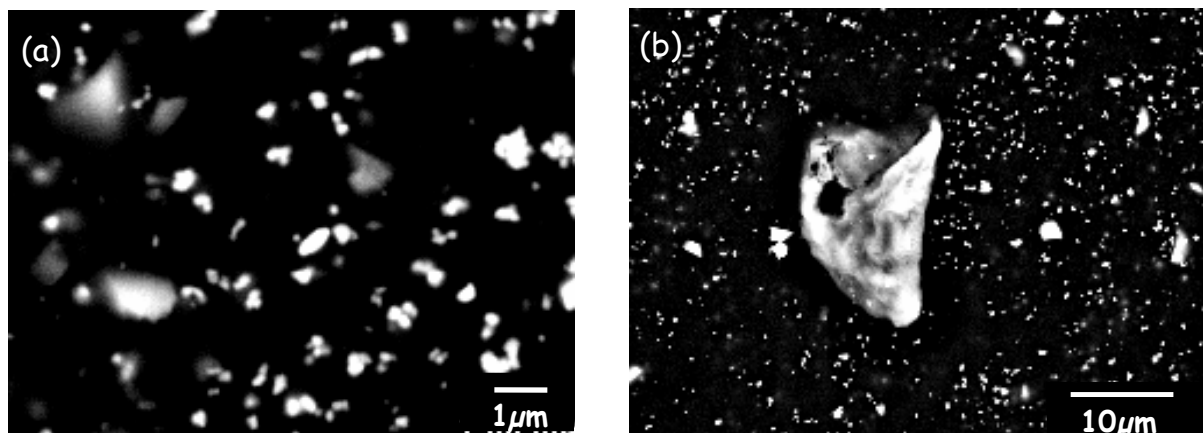


Figure 5 : Images réalisées par MEB de la surface de la peinture grise. (a) Petites particules constituées majoritairement de Ti et O. (b) Particule de 10 μm visible en surface.

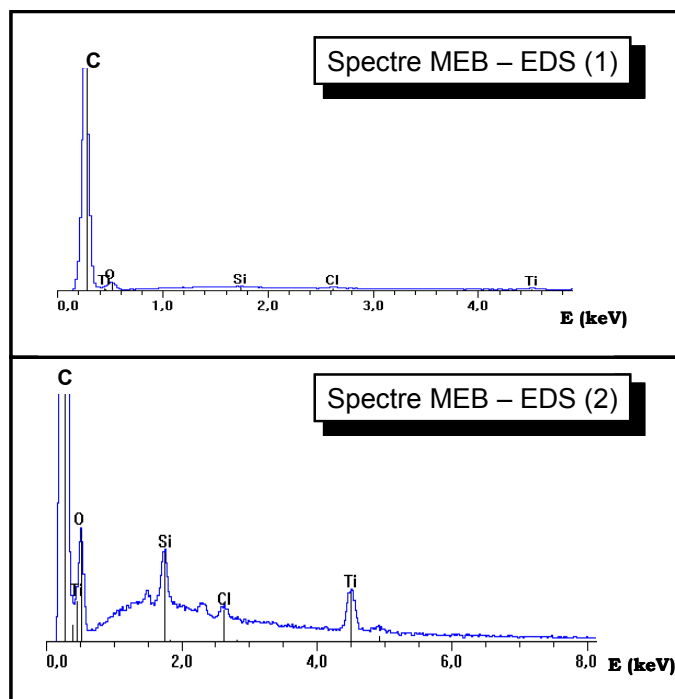


Figure 6 : Spectres réalisés par MEB-EDS de la peinture sur deux zones différentes

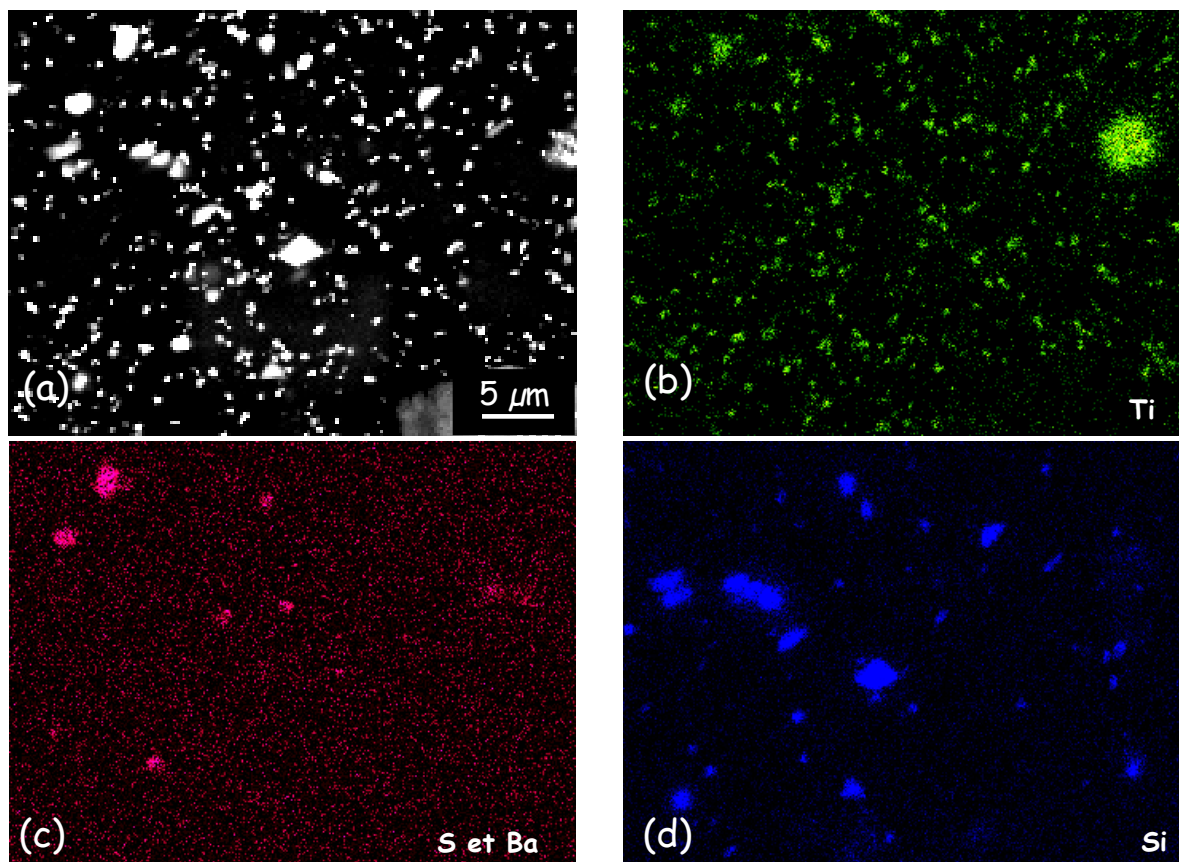


Figure 7 : Cartographie de la surface de l'échantillon sur $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$. (a) Imagerie MEB de surface. (b) Cartographie du titane sur cette surface. (c) Cartographie du soufre et du baryum sur cette surface. (d) Cartographie du silicium sur cette surface.

Pigments utilisés [9, 10, 11]

A partir du tableau précédent et des différentes observations effectuées, une description microscopique du milieu est proposée :

- La résine époxy la plus courante est la DGEBA, qui représente 95 % du tonnage mondial [4]. Elle est à base de bisphénol A et d'épichlorhydrine. La résine est réalisée en faisant réagir ces deux composants en présence de soude. Le mélange entraîne la formation de sel de sodium, le chlore provenant de l'épichlorhydrine. Le chlore visible dans l'analyse MEB- EDS pourrait provenir de ces éléments, et serait donc une contribution de la matrice de la peinture.
- L'élément majoritaire en masse de la peinture provient du silicium, se présentant sous la forme de dioxyde de silicium SiO_2 . Ces particules se retrouvent dans toute la gamme de taille dans la peinture, depuis des particules sub-micrométriques jusqu'à des particules de plusieurs micromètres. La silice est une charge très couramment utilisée dans les peintures époxy [12]. Elle est utilisée pour sa résistance à la chaleur, à l'abrasion, aux agents chimiques et pour augmenter la conductivité thermique du milieu. Les analyses pyrométriques, qui seront présentées au chapitre 6, vont montrer que la diffusivité thermique de cette peinture est proche de $0,03 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette diffusivité thermique n'est envisageable que si les particules de SiO_2 sont du quartz, et non de la silice vitreuse. Cette caractéristique a été confirmée par le fabricant.
- La présence de soufre et de baryum dans les mêmes particules de masse élevée (particules plus claires en microscopie MEB) peut être clairement associée à des charges de sulfate de baryum BaSO_4 . Ce sont des charges de couleur blanche (le sulfate de baryum est aussi utilisé comme revêtement des sphères intégrantes), assez courantes dans l'industrie de la peinture, qui permettent d'augmenter la densité, la résistance chimique, la résistance au frottement, et jouent un rôle d'absorbant phonique.
- Les petites particules riches en titane peuvent être naturellement reliées au dioxyde de titane. Etant très diffusantes, elles donnent l'opacité de la peinture et sont les pigments « élémentaires » des peintures. Nous décrivons par la suite la diffusion de la lumière par ces pigments dans la peinture (chapitre 4). Le pic de silicium, visible lors de la caractérisation de la composition de ces particules, est associé à la forte concentration en silice de ce milieu et à la dimension importante de la zone d'analyse. A la suite de ces analyses, le fabricant a dévoilé la concentration massique dans le milieu de ces pigments comme étant 2,1 %.
- Les « grosses » particules composées essentiellement de K, Na, Si, O avec Al, Ca, S, Mg, Zr et Fe sont mises en relation avec les particules bleutées visibles en microscopie. Elles sont associées à des impuretés, et leur faible concentration volumique permet de ne plus les prendre en compte par la suite.

Ces analyses montrent que la peinture est essentiellement constituée de particules blanches. Les particules noires qui étaient visibles en microscopie ne peuvent pas être reliées aux éléments précédents. Ces pigments noirs pourraient être associés à des

pigments à base de carbone, tel que le noir de carbone, qui ne peuvent pas être distingués du dépôt carboné réalisé en MEB. La couleur grise de la peinture provient alors simplement d'un mélange de blanc et de noir. Cette hypothèse a été confirmée par la suite par le fabricant, qui donne une concentration massique de noir de carbone de 0,02 %.

On a pu voir que les particules de quartz étaient majoritaires en masse dans la peinture. En considérant une masse volumique pour le quartz $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$ et pour le polymère seul $\rho_{\text{époxy}} = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ (on néglige les autres éléments), la proportion volumique de quartz est donc proche de 40 %.

L'observation d'une coupe transverse de la peinture au microscope optique (cf. Figure 8), montre que les particules les plus lourdes se situent à des profondeurs importantes. La surface (épaisseur < 500 μm) semble relativement homogène. La notion d'homogénéité en profondeur est importante car des modifications de structures en profondeur vont inévitablement modifier les efficacités d'ablation lors du creusement par ablation laser. C'est pourquoi nous allons détailler cette étude en utilisant la méthode de micro-ablation couplée à la spectroscopie d'émission optique (micro-LIBS), afin de connaître la composition en profondeur le long d'un profil de la Figure 8.

2.3. Analyse de l'homogénéité de la peinture

On utilise la micro-ablation couplée avec une spectroscopie d'émission optique pour analyser, sur une tranche de peinture, l'homogénéité de la peinture. La résolution latérale minimale est de 5 μm [13]. Trois domaines spectraux ont été utilisés afin d'assurer le suivi simultané des différents éléments d'intérêt. Un premier domaine spectral centré sur 250 nm est observé à l'aide d'un monochromateur d'un mètre de focale, équipé d'un réseau de 2400 traits / mm. Celui-ci permet le suivi des éléments de carbone et de silicium. Deux autres domaines spectraux, centrés respectivement sur 385 nm et 499 nm, sont utilisés à l'aide d'un monochromateur d'un mètre de focale équipé d'un réseau de 1200 traits / mm. Ceux-ci permettent le suivi des éléments d'aluminium, de silicium, de calcium, et de magnésium. La largeur d'appareil des systèmes de détection est de 13 et 26 pm à mi-hauteur de pic.

L'analyse consiste à cartographier, le long d'une tranche telle que celle présentée sur la Figure 8, la composition en aluminium, silicium, magnésium et calcium de la peinture. Ces éléments sont représentatifs des charges de dimensions importantes, et permettent donc de mettre en avant des modifications importantes de structures du matériau. Les résultats sont présentés sur la Figure 9, qui montre que les plus grosses particules chargées en silicium sont présentes majoritairement sur des profondeurs supérieures au millimètre. Les profondeurs inférieures au millimètre sont relativement homogènes.

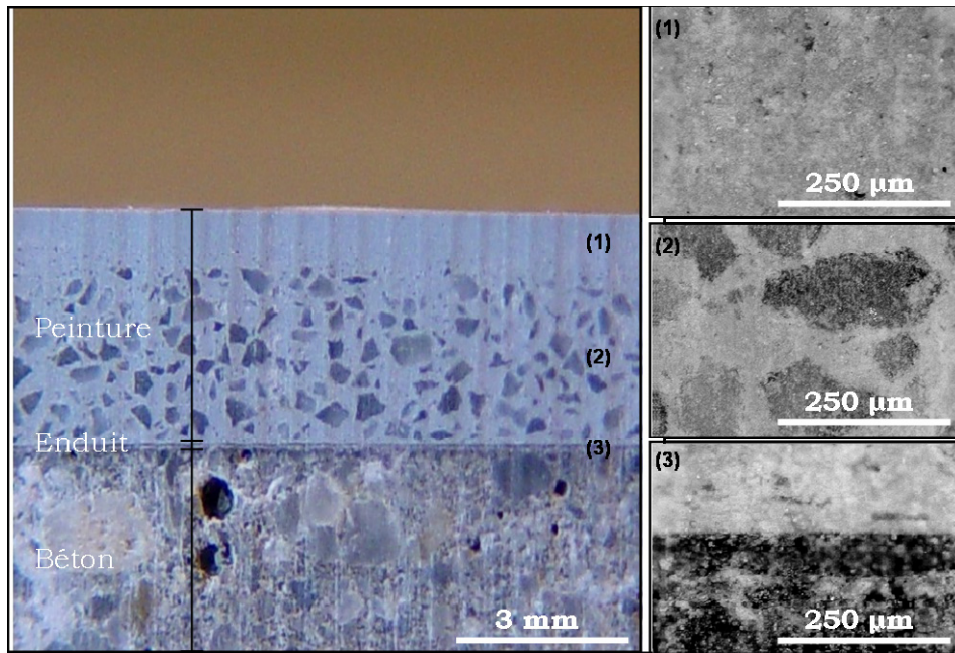


Figure 8 : Photographie d'une coupe transverse de la peinture grise.

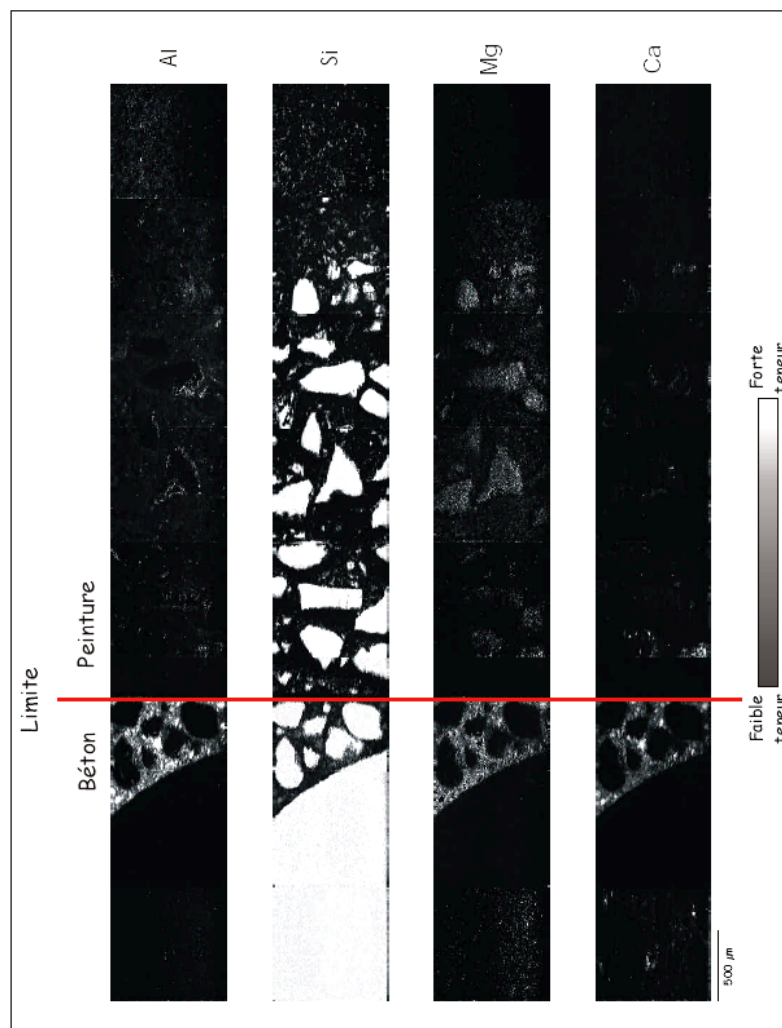


Figure 9 : Analyse par micro-LIBS de la composition de la peinture en Al, Si, Mg et Ca le long d'une tranche.

3. Composition physico-chimique des autres peintures

A nouveau, aucune information technique n'a pu être obtenue pour les autres peintures auprès du fabricant, en dehors de leur masse volumique donnée dans le Tableau 4. Les analyses par MEB – EDS ont montré que la répartition des pigments était plus dense sur ces peintures, et en particulier sur les peintures jaunes et vertes, que sur la peinture grise. Les éléments qui ont été identifiés avec la sonde EDS pour chacune des peintures sont donnés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Masse volumique et composition des peintures jaune, verte et bleue.

Peinture	Masse volumique	Eléments visualisés majoritaires	Eléments visualisés minoritaires
Jaune	1,27 g cm ⁻³	Ti, Al, Si, O, (C)	Na
Verte	1,23 g cm ⁻³	Ti, Al, O, (C)	Na
Bleue	1,27 g cm ⁻³	Ti, Al, Si, O, (C)	Co, Cr, K

4. Propriétés thermiques des peintures

4.1. Conductivité et chaleur spécifique

Les propriétés thermiques des peintures peuvent être estimées à partir des analyses précédentes et de données bibliographiques. Pour le polymère époxy DGEBA, la conductivité thermique κ est aux alentours de 0,2 W m⁻¹ K⁻¹ [14]. Sa chaleur spécifique est aux alentours de 1,2 kJ kg⁻¹ K⁻¹, et sa masse volumique est proche de 1,2 g cm⁻³ [15]. Pour la peinture grise, la très grande concentration de particules de silice va modifier ces paramètres. La masse volumique qui a été mesurée est proche de 1,65 g / cm³.

On peut estimer la conductivité thermique par une simple loi des mélanges, en considérant que le milieu est composé de 30 à 40 % en volume de quartz selon l'endroit où on se situe. La diffusivité thermique D est alors comprise entre 0,027 et 0,035 cm² s⁻¹. D'après la référence [6], la chaleur spécifique d'une résine époxy chargée en silice est aux alentours de $c_p = 1$ kJ kg⁻¹ K⁻¹. On obtient donc, pour $D = 0,03$ cm² s⁻¹, une conductivité thermique $\kappa = 4,95$ W m⁻¹ K⁻¹. Ces données ne sont bien évidemment que des approximations. Elles permettent cependant d'obtenir un ordre de grandeur des paramètres thermiques du matériau, qui sont en général des informations difficiles à obtenir.

Ces paramètres vont dépendre de la température du milieu. Selon la référence [5], la chaleur spécifique de l'époxy va augmenter avec la température jusqu'à 160 °C (température maximale de la mesure) d'un facteur 1,5 à 2 selon le type de résine. Selon la référence [14], la conductivité thermique augmente avec la température jusqu'à environ 150 °C, puis diminue de la même quantité jusqu'à sa dégradation. La densité diminue avec la température. La proportion importante d'oxyde de silicium va tendre à diminuer les modifications de propriétés thermiques avec la température. Selon la référence [16], la chaleur spécifique du quartz

augmente légèrement avec la température (environ $\times 1,4$), et la conductivité thermique diminue légèrement ou reste constante, selon les références.

Avec ces données, nous avons considéré en première approximation que les propriétés thermiques sont constantes avec la température : l'élévation de la chaleur spécifique sera compensée par la diminution de la masse volumique, et la présence des charges tendra à diminuer les gradients. Ces paramètres thermiques seront utilisés au chapitre 6 portant sur le chauffage à haute cadence, et notamment sur les mesures de température. Le bon accord qui sera obtenu entre les prévisions et les résultats expérimentaux laisse penser que ces paramètres *moyens* sont proches de la réalité.

4.2. Pyrolyse des peintures

Les pertes de masse associées à la pyrolyse des peintures ont été mesurées dans une atmosphère d'azote (flux de $5 \text{ cm}^3 / \text{min}$). 5 mg de peinture ont été placées sur une microbalance, puis chauffées jusqu'à $650 \text{ }^\circ\text{C}$. La vitesse de chauffage est de $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{minute}$. Les pertes de masse ($1 - \text{masse restante} / \text{masse initiale}$) en fonction de la température, pour différentes peintures, sont données sur la Figure 10.

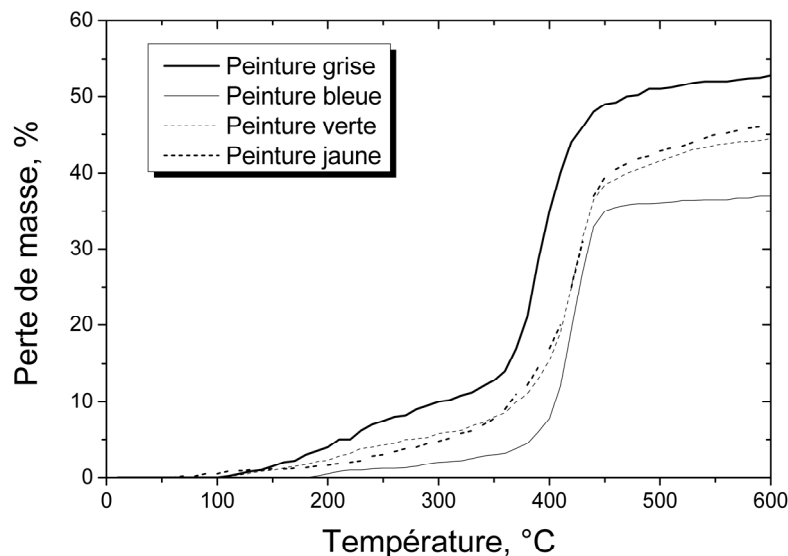


Figure 10 : Pyrolyse des peintures : Pertes de masse en fonction de la température

Il n'existe pas de fusion pour la DGEBA. La perte de masse est essentiellement située aux alentours de $400 - 420 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour les époxy, cette valeur correspond à celle donnée par Lee *et al* [5] pour la DGEBA. Dans toutes les configurations, il existe toujours de la matière non évaporée à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, qui est associée aux pigments et charges dont les températures d'évaporation sont plus élevées : 2500 K pour le SiO_2 , vers 3000 K pour le TiO_2 .

Conclusion

Ce chapitre a ainsi permis de caractériser les propriétés physiques et thermiques de notre système principal : une peinture époxy grise, possédant une concentration importante de charges sous forme de particules de quartz.

Ces propriétés sont récapitulées dans le tableau ci-dessous. Les proportions volumiques du TiO_2 , du noir de carbone et du quartz sont ajoutées à partir des proportions massiques mentionnées ci-dessus, et des masses volumiques des éléments. La densité du noir de carbone est assimilée à celle du graphite : le graphite cristallin possède une masse volumique de $2,2 \text{ g cm}^{-3}$, alors que le graphite « technique » possède une porosité élevée, et donc une masse volumique plus faible, proche de $1,7 \text{ g cm}^{-3}$. La proportion volumique est donc donnée pour ces deux valeurs.

Tableau 5 : Résumé des propriétés physiques et thermiques de la peinture grise

ρ g cm^{-3}	D $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	κ $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	C_p $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$T_{\text{dégradation}}$ $^{\circ}\text{C}$	Prop. vol. TiO_2 %	Prop. vol. noir de carbone %	Prop. vol. quartz %
1,65	0,03	4,95	1	420	0,8	$0,015^1 - 0,02^2$	30 - 40

¹ Avec $\rho = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$

² Avec $\rho = 1,7 \text{ g cm}^{-3}$

Références bibliographiques

- [1] Chimie des peintures vernis et pigments. Vol 1. G. Champetier, H. Rabaté. Ed. Dunod. (1956).
- [2] Protection et décoration par peinture. J. C. Laout. Technique de l'ingénieur M 1505 (1999).
- [3] Colorants et pigments. A. Bondoux. Technique de l'ingénieur AM 3234 (2003).
- [4] Résines époxydes. Mise en œuvre et applications. P. Bardonnnet. Technique de l'ingénieur A 3466 (1992).
- [5] Handbook of epoxy resins. H. Lee, K. Neville. Ed. McGraw-Hill New York (1982).
- [6] Résines époxydes. Composants et propriétés. P. Bardonnnet. Technique de l'ingénieur A 3465 (1992).
- [7] Investigation of laser plasma for solid element composition microanalysis. V. Detalle, J.L. Lacour, P. Mauchien, A. Semerok. Appl. Surf. Science 138 - 139, 299 - 301 (1999).
- [8] Electron beam X-Ray Microanalysis. H. Kurt. Ed. Van Nostrand Reinhold Company (1981).
- [9] Chimie des peintures vernis et pigments. Vol 2. G. Champetier, H. Rabaté. Ed. Dunod. (1956).
- [10] Particle sizing in the paint industry. Rawle, European coatings journal, 4, 195 - 198 (1996).
- [11] Pigment handbook. T.C. Patton, Ed. Wiley. New-York (1973).
- [12] Charges. C.A. Naudin, C. Clozza. Technique de l'ingénieur A 3220 (1987).
- [13] Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples. D. Menut, P. Fichet, J.L. Lacour, A. Rivoallan, P. Mauchien. Applied Optics, 42, 30, 6063 - 6071 (2003).
- [14] Properties of polymers. Van Krevelen. 3rd Edition, Elsevier (1990).
- [15] Phase separation in epoxy resin-reactive dendritic hyperbranched polymer blends. C.J.G. Plummer, R. Mezzenga, L. Boogh, J.-A. Manson. Polymer Engineering and science, Vol 41, N°1 (2001).
- [16] Handbook of thermophysical properties of solid materials. Vol 3. The MacMillan Company, New-York (1961).

Chapitre 4. Propriétés optiques des milieux diffusants

1. Propagation d'un faisceau lumineux dans un milieu diffusant et absorbant	93
1.1 Définition de la fonction de phase	93
1.2 Diffusion simple et multiple	95
1.3 Diffusion cohérente et incohérente.....	96
1.4 Modèles de diffusion multiple incohérente	96
2. Le modèle de Kubelka Munk	98
3. Le modèle à 3 ou 4 flux	100
3.1 Définitions	100
3.2 Conditions aux limites	102
3.3 Réflexion et transmissions	103
3.4 Calcul et relation entre les coefficients d'absorption et de diffusion	104
3.5 Exemples de flux.....	106
3.6 Comparaison avec le modèle de l'approximation de la diffusion.....	107
4. Bilan sur le flux et dépôt d'énergie dans le milieu	108
5. Mesure des propriétés optiques des peintures	110
5.1 Mesure de la réflexion sur des couches épaisses (milieu semi-infini)	110
5.2 Mesure des propriétés optiques sur des couches minces.....	114
6. Discussions et dépôts d'énergie	120
7. Sensibilité des paramètres	122
Conclusion	124
Annexe 4.1 : Diffusion de la lumière par une particule sphérique et homogène	125

Résumé

Les peintures sont constituées de pigments absorbants et de pigments diffusants. Ces derniers imposent des dépôts d'énergie différents de ceux obtenus dans les milieux homogènes. Le modèle de diffusion multiple par transferts radiatifs permet de décrire la propagation de la lumière dans ces milieux, et d'en déduire le dépôt d'énergie. Les propriétés optiques (coefficient d'absorption, coefficient de diffusion et anisotropie de la diffusion), nécessaires pour décrire la propagation du faisceau, peuvent être obtenues à partir de mesures de réflexion et de transmission d'un faisceau laser à travers une peinture. Pour effectuer ces mesures, des couches minces de peinture ont été réalisées. Les mesures valident le modèle, et permettent de calculer les dépôts d'énergie pour différentes peintures.

Les peintures sont donc des milieux complexes, composées d'une matrice polymérique et de nombreuses particules ayant des formes, des tailles et des compositions différentes. Dans le cas de nos peintures, ce sont ces particules qui définissent majoritairement les propriétés optiques du milieu, en terme d'absorption et de diffusion/réflexion. En effet, la présence de nombreuses particules, possédant un indice de réfraction n différent de celui de la matrice polymérique, va entraîner une diffusion du champ électromagnétique : le champ électromagnétique incident va induire une oscillation des charges dans le matériau. Ces charges oscillantes vont elles-mêmes induire l'émission d'un champ électromagnétique, dont les propriétés en terme d'intensité, de direction et de polarisation vont dépendre de la géométrie du milieu, des caractéristiques des particules et de la longueur d'onde de la lumière incidente [1].

Dans le cadre de nos études sur l'ablation, il est nécessaire de connaître le *dépôt d'énergie* $M(z)$ du faisceau laser dans le système (cf. définition au chapitre 1, page 20). Il va dépendre des propriétés d'absorption et de diffusion des pigments. A partir de l'analyse de la peinture grise, on peut ordonner trois classes principales de composants dans ce système :

- Des *particules absorbantes*, telles que le noir de carbone.
- Une concentration élevée de *particules diffusantes*, telle que le dioxyde de titane. Ces particules sont très diffusantes car leur indice de réfraction est très élevé par rapport à celui de la matrice ($n_{\text{TiO}_2} \approx 2,7$; $n_{\text{polymère}} \approx 1,5$ [2]). L'absorption du TiO_2 peut être considérée comme étant nulle pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm [4]. Le dioxyde de silicium ($n_{\text{SiO}_2} \approx 1,46$) absorbe peu aux longueurs d'onde 532 nm et 1,064 μm . Son indice de réfraction étant proche de celui de la matrice, la diffusion par ces éléments est négligeable devant celle du TiO_2 .
- Une matrice époxy qui est peu absorbante et peu diffusante aux longueurs d'onde $\lambda = 532$ nm et $\lambda = 1,064$ μm par rapport aux pigments.

La diffusion de la lumière va dépendre de la *concentration*, de la *dimension*, et de la *nature* des particules diffusantes. Dans un milieu regroupant une gamme assez large en taille et en nature de particules, qui sont parfois agglomérées sur quelques microns, la description de la diffusion est complexe. Des études portant sur la diffusion de faisceau par des pigments rouges ou par des particules de TiO_2 sont rapportées par Neil et French [3, 4]. Dans ce domaine, bien que les propriétés optiques des peintures soient souvent caractérisées dans le cadre d'analyse d'œuvres d'art [5, 6], de panneaux solaires [7, 8, 9, 10], ou d'études de vieillissement de peintures dans l'espace [11], aucune étude à ma connaissance ne porte sur la caractérisation du dépôt d'énergie.

Les études portant sur le dépôt d'énergie dans des milieux absorbants et diffusants sont plus fréquentes dans le domaine de l'ablation de tissus [12, 13]. Dans ces études, on montre que la diffusion de la lumière peut avoir une influence non négligeable sur le profil de dépôt d'énergie du faisceau laser, et ainsi sur le profil de température. Le chemin optique du faisceau dans le milieu devient en effet plus complexe, notamment par la prise en compte du

rayonnement diffus qui se propage dans le sens *inverse* au faisceau incident. L'absorption ne peut alors plus être simplement représentée par la relation de Beer - Lambert. Ainsi, Jacques et Prahl [13], dans leur étude sur l'absorption d'un faisceau laser (Argon) dans de la peau de souris, ont montré que le maximum du dépôt d'énergie pouvait ne pas être situé à la surface mais à *l'intérieur* du milieu. Ce maximum de dépôt d'énergie est associé à des sur-intensités, qui ont été prédites par les différentes approches de modélisation de la diffusion multiple [12]. Des sur-intensités à l'intérieur du milieu ont d'ailleurs été visualisées expérimentalement par Karabutov *et al* [14], dans une étude sur la distribution spatiale d'un faisceau laser dans un milieu aqueux de billes de polystyrène.

Cette partie est donc dédiée à l'étude de la diffusion et de l'absorption de la lumière dans un milieu absorbant et diffusant. L'objectif étant de corréler les propriétés optiques de ce milieu avec le dépôt d'énergie d'un faisceau laser se propageant dans celui-ci.

1. Propagation d'un faisceau lumineux dans un milieu diffusant et absorbant. Modèles de diffusion multiple

Une onde électromagnétique qui se propage dans un milieu peut subir deux formes de perturbation :

- 1) Une absorption, usuellement décrite par la loi de Beer - Lambert.
- 2) Une réflexion / diffusion, si le milieu change d'indice de réfraction.

La diffusion à une interface est appelée *diffusion de surface*. Elle intervient, par exemple, pour les milieux possédant une rugosité élevée, et donne un aspect mat au matériau. Dans le cas d'une surface optiquement plane, c'est-à-dire si la rugosité du milieu est très inférieure à la longueur d'onde, la diffusion de la surface est monodirectionnelle dans le sens opposé à l'angle d'incidence. On parle alors de *réflexion spéculaire*. Si le milieu n'est pas plan, on utilise le terme général de diffusion.

Si la diffusion provient de nombreux centres diffusants localisés dans le volume du matériau, on parle alors de *diffusion volumique*, ce qui est le cas pour le faisceau laser se propageant dans la peinture.

1.1. Définition de la fonction de phase

Afin de décrire la diffusion par une particule ou un ensemble de particules, on utilise couramment la *fonction de phase* $p(\vec{u}, \vec{u}')$ (exprimée en sr^{-1}). Cette approche permet de mettre simplement en évidence le profil angulaire de diffusion d'une particule, et décrit la quantité de lumière diffusée dans la direction \vec{u} pour une lumière incidente provenant de la direction \vec{u}' .

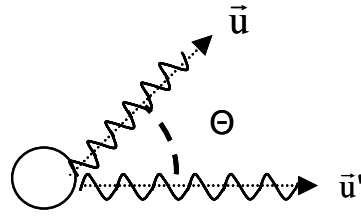


Figure 1 : Diffusion d'un faisceau incident selon \vec{u}' et diffusé selon \vec{u}

Si on considère que cette particule n'absorbe pas (ce qui est le cas pour nos particules diffusantes), cette grandeur est normalisée par :

$$\int_{4\pi} p(\vec{u}, \vec{u}') d\Omega = 4\pi \quad (1)$$

avec $d\Omega$ un angle solide élémentaire.

La fonction de phase peut être décrite en fonction de l'angle θ entre les deux directions \vec{u} et \vec{u}' . La condition de normalisation précédente s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 p(\cos \theta) d(\cos \theta) = 1 \quad (2)$$

On peut développer la fonction de phase $p(\cos \theta)$ en série de polynômes de Legendre tel que :

$$p(\cos \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n P_n(\cos \theta) \quad (3)$$

où g_n sont les moments de Legendre d'ordre n de la fonction de phase :

$$g_n = (n + \frac{1}{2}) \int_{-1}^1 p(\cos \theta) P_n(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (4)$$

avec $g_0 = 1$ par normalisation.

La fonction de phase dépend du système étudié. Pour une diffusion isotrope, on a $p(\cos \theta) = 1$. Van de Hulst [15] propose un ensemble de fonction de phase couramment utilisé dans les processus de diffusion.

1.2. Diffusion simple et multiple

La diffusion par une particule sphérique ayant des dimensions proches de la longueur d'onde peut être décrite par le modèle de Mie (cf. Annexe 4.1- [16, 24]). La Figure 2 présente la fonction de phase pour des particules de TiO_2 sphériques et homogènes, un diamètre respectif de 200 et 500 nm (diamètres caractéristiques de nos pigments), dans un milieu d'indice 1,5, et en fonction de l'angle de diffusion. Le TiO_2 étant biréfringent, on a choisi comme indice $n_{\text{TiO}_2} = (2n_o + n_e)/3$ pour la partie réelle, et $k_{\text{TiO}_2} = (2k_o + k_e)/3$ pour la partie imaginaire de l'indice de réfraction, ou o signifie « ordinaire » et e « extraordinaire ». Selon la référence [17], on a donc les paramètres $n_{\text{TiO}_2} = 2,74$ et $k_{\text{TiO}_2} \approx 0$ pour $\lambda = 532$ nm.

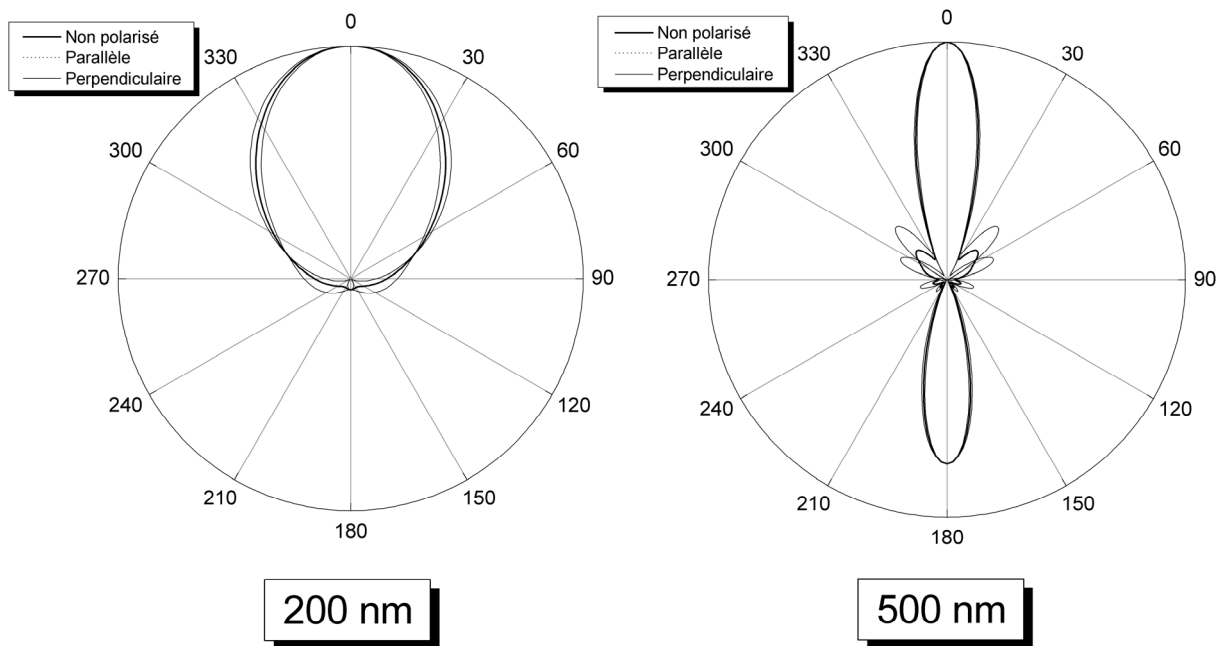


Figure 2 : Indicatrice de diffusion avec $n_{\text{TiO}_2} = 2,74$ et $k_{\text{TiO}_2} = 0$ pour $\lambda = 532$ nm. Le faisceau incident se propage dans la direction $180^\circ \rightarrow 0^\circ$

Comme le montre la Figure 2, la diffusion par une particule dépend fortement de sa dimension, et reste majoritairement vers l'avant. Si la distance entre deux particules est importante, la probabilité pour que la lumière diffusée par une particule interagisse avec une seconde particule est faible, on est alors en présence d'une *diffusion simple*. Dans ce cas, l'intensité diffuse est proportionnelle au nombre de particules diffusantes dans le milieu. Si la lumière est diffusée plusieurs fois avant de sortir du milieu ou d'être absorbée, on parle alors de *diffusion multiple*.

Selon les images réalisées en microscopie électronique à balayage, une proportion volumique importante de centres diffusants (particules de TiO_2) est présente dans la peinture grise, et avoisine les 0,8 %. La proportion volumique des centres absorbants (pigments de noir de carbone) est, par contre, bien inférieure, environ 0,015 %. La dimension exacte de ces deux types de pigments est inconnue, mais leur taille caractéristique est comparable. A partir de ces données, nous pouvons conclure que le faisceau lumineux entrera en interaction de

nombreuses fois avec les particules diffusantes avant d'être absorbé. *La diffusion au sein de notre peinture est donc multiple.*

1.3. Diffusion cohérente et incohérente

Si les centres diffusants sont proches les uns des autres, la diffusion par une particule peut ne pas être indépendante de celle de la particule voisine. On parle alors de diffusion *cohérente*. Dans cette approche, la description de la diffusion doit tenir compte des interférences entre les ondes électromagnétiques. Les références [18, 19] ont décrit la diffusion de particules de TiO_2 dans un milieu non absorbant, et ont montré que les particules commençaient à interagir entre elles lorsque leur distance surface à surface était égale à la longueur d'onde du faisceau dans le milieu λ / n . Dans notre cas, bien que la répartition des pigments d'une zone à l'autre puisse être très aléatoire, la distance moyenne entre deux centres diffusants peut être estimée comme étant proche de quelques micromètres. De plus, la dimension caractéristique des pigments est d'environ 200 - 500 nm, et l'indice du milieu, qui sera mesuré par la suite, est proche de 1,5. Ces considérations nous permettent de conclure que la diffusion dans ce milieu peut être considérée comme étant une diffusion *incohérente*. Nous ne prendrons donc pas en compte les effets d'interférences entre les faisceaux diffusés par différentes particules.

1.4. Modèles de diffusion multiple incohérente

La diffusion de la lumière dans notre peinture est donc multiple et incohérente. Nous allons maintenant détailler le choix du modèle utilisé pour décrire la propagation du faisceau lumineux dans le matériau.

En travaillant sur un milieu « réel », nous sommes confrontés à une très grande variété de tailles, d'espèces et de répartitions de particules. Le milieu est ainsi complexe, et apparaît difficile à caractériser précisément. Le choix du modèle se fera donc en grande partie par sa simplicité et le nombre limité de données portant sur le milieu. Un modèle macroscopique, qui permet d'utiliser des propriétés moyennes du milieu, apparaît ainsi plus adéquat.

Trois approches sont couramment utilisées pour décrire la diffusion multiple : une approche statistique de la diffusion, la méthode de l'approximation de la diffusion, et la méthode de transfert radiatif :

La méthode de Monte Carlo. Dans cette approche statistique, on génère aléatoirement des rayons diffusés dans un angle solide et dans une direction donnée, selon une loi de probabilité connue donnée par la fonction de phase. Plus le nombre de rayons utilisés est important, plus la précision des résultats est importante. Cette approche n'est cependant pas couramment utilisée car elle demande un temps de calcul important [20, 21].

La méthode de l'approximation de la diffusion. On peut montrer [24] que le flux diffusé satisfait une équation de diffusion telle que :

$$(\nabla^2 - \kappa_d^2)I_d(\vec{r}) = -Q(\vec{r}) \quad (5)$$

où κ_d est un paramètre de diffusion dépendant du milieu. $Q(\vec{r})$ représente le terme source de photons diffus, qui peut englober l'anisotropie de la diffusion. Il dépend de la section efficace d'absorption et de la section efficace de diffusion. Dans cette méthode, on décrit donc l'expansion du flux diffus sous la forme d'une équation de diffusion. La méthode de l'approximation de la diffusion est souvent utilisée, notamment pour la diffusion de la lumière dans les tissus. Ce modèle présente cependant des problèmes de conditions aux interfaces, car il ne permet pas de distinguer aisément la partie du faisceau qui sort du matériau sous forme diffuse.

La méthode de transfert radiatif. On effectue ici un bilan de flux dans le milieu et sur une épaisseur élémentaire dz . Les flux se différencient par leur direction de propagation et leur nature : diffus ou collimaté(s) (ce(s) dernier(s) représentant le(s) faisceau(x) laser(s)). Ces différents flux sont couplés par des termes d'échange. Cette approche permet d'obtenir une résolution analytique des équations, d'autant plus simple que le nombre de flux considéré est faible.

La théorie de Kubelka – Munk, établie en 1931 [22], considère uniquement deux flux : un flux diffus qui se propage vers l'avant et un flux diffus qui se propage vers l'arrière. Par cette très grande simplicité, ce modèle est très fréquemment utilisé, tant pour la caractérisation des peintures que pour les tissus organiques [6, 7, 9, 10, 12]. Cette approche est cependant limitée pour nos applications, car elle ne permet pas de prendre en compte la présence d'un faisceau laser (faisceau collimaté), qui a des propriétés d'absorption et de diffusion différentes des faisceaux diffus. La simplicité de la démarche est cependant très intéressante, notamment par le fait que ce modèle repose sur des propriétés macroscopiques du milieu. Nous avons donc choisi d'utiliser une extension possible de ce modèle, développée par Mudgett et Richards [23], qui permet de prendre en compte un flux collimaté.

Mudgett et Richards ont exposé le modèle à N flux en 1971, qui permet, si nécessaire, de discriminer les différentes directions de diffusion, et ainsi de décrire la diffusion selon sa dépendance angulaire. Plus le nombre de flux est important, plus le nombre de paramètres de couplages entre les différentes directions est évidemment important, augmentant ainsi considérablement le nombre de variables. Cependant, Mudgett et Richards ont montré que la discrimination des flux sur de nombreuses directions différentes (26) n'apportait pas d'amélioration sur les prévisions et sur l'analyse des transferts de flux, par rapport à une discrimination sur 4 flux. Nous avons choisi de décrire la diffusion par une méthode de transfert radiatif ne prenant en compte que trois flux : 2 flux diffus avant et arrière, et un flux collimaté représentant le faisceau laser. Cette approche nous permet d'obtenir une résolution analytique des équations de transfert radiatif, et reste ainsi très attrayante pour expliquer et comprendre le dépôt d'énergie dans un matériau comme la peinture.

Nous allons ainsi décrire ici les deux modèles de diffusion sous forme de transferts radiatifs. Le premier modèle est celui de Kubelka- Munk. Cette première approche permet

d'aborder simplement l'influence de la diffusion sur la propagation de la lumière. La seconde approche est celle utilisée pour nos expériences, et repose sur le modèle à 3 flux.

2. Le modèle de Kubelka Munk [22, 23, 24, 25, 26]

Ce modèle permet de décrire les propriétés de réflexion diffuse et d'absorption d'un milieu illuminé par une source diffuse semi-isotrope. Il repose sur l'hypothèse d'une diffusion isotrope de la lumière dans le milieu.

On considère deux flux I et J se propageant dans tous les demi-espaces définis par les directions + z et - z respectivement. I et J sont couplés par l'intermédiaire d'un coefficient S, qui représente l'échange d'un flux vers un autre (cf. Figure 3). Les flux peuvent aussi être absorbés dans le milieu. Cet effet est décrit par l'intermédiaire d'un coefficient K.

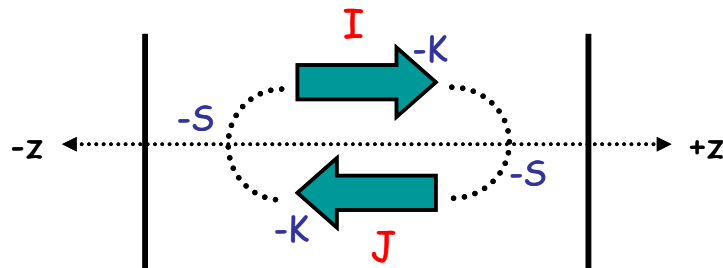


Figure 3 : Modèle de transfert radiatif à 2 flux (Kubelka- Munk)

Les équations de transferts radiatifs s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dz} &= -(K + S)I + SJ \\ -\frac{dJ}{dz} &= -(K + S)J + SI \end{aligned} \quad (6)$$

La résolution de ces équations est donnée dans les références [12, 23, 24, 25]. On ne détaillera donc pas ici les calculs. D'une façon générale, la résolution du système d'équations précédent dépend des conditions aux limites imposées, c'est-à-dire ici des transmission et réflexion aux interfaces. Si on définit les paramètres de transmission et de réflexion :

$$\begin{aligned} T &= I_t / I_0 \\ R &= I_r / I_0 \end{aligned} \quad (7)$$

avec I_0 le faisceau (diffus) incident, I_r le faisceau qui sort par l'interface avant, et I_t le faisceau qui sort par l'interface arrière. Ces paramètres R et T sont fonctions de 4 variables : K, S, L (épaisseur du milieu) et R_g (coefficient de réflexion à l'interface $z = L$). Les solutions générales de ces équations différentielles sont :

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{S + K}{S} \\
 b &= \sqrt{a^2 - 1} \\
 R &= \frac{1 - R_g (a - b \operatorname{Coth}(bSL))}{a - R_g + b \operatorname{Coth}(bSL)} \\
 T &= \frac{b}{a \operatorname{Sinh}(bSL) + b \operatorname{Cosh}(bSL)}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Dans le cas d'un milieu ayant une épaisseur $L \gg 1 / K$, le système peut être considéré comme ayant une épaisseur infinie. Les équations suivantes sont alors simplifiées et on obtient :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \tag{9}$$

Soit $R = a - b$.

Exemple : influence de la diffusion. La Figure 4 présente la transmission et la réflexion d'une lumière diffuse, initialement incidente sur la face avant, à travers une couche d'épaisseur $L = 1 / K$ en fonction de S / K . On analyse l'évolution des deux flux aux interfaces de sortie du milieu. Pour simplifier la présentation, on suppose qu'il n'y a pas de réflexion aux interfaces.

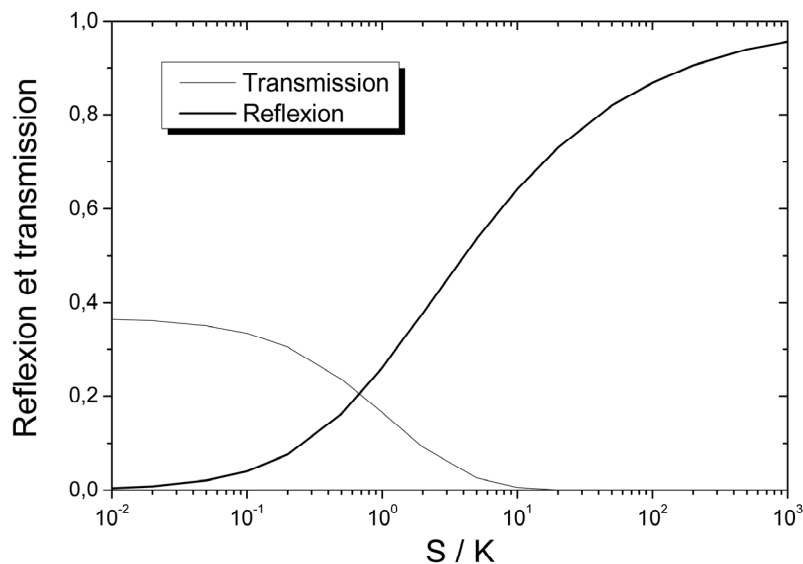


Figure 4 : Evolution de la transmission et de la réflexion dans un milieu d'épaisseur $1 / K$ en fonction du paramètre S / K . $R_g = 0$.

Pour une diffusion très faible, le faisceau qui ressort par la face avant est négligeable devant le faisceau transmis, comme on pouvait le prévoir. La transmission est donc simplement $1 / e \approx 0,37$ (Beer - Lambert). Dans un cas extrême où la diffusion est très importante, la réflexion est proche de 1 : le milieu est si diffusant que le faisceau a une probabilité importante de ressortir par la face avant.

Si on considère la présence d'un ou plusieurs faisceaux collimatés, le modèle à deux flux n'est plus valable, car il ne prend pas en compte l'existence de flux collimaté. Le coefficient d'absorption K , notamment, n'est défini que pour des faisceaux diffus.

3. Le modèle à 3 ou 4 flux [23, 24]

3.1. Définitions

Dans nos applications, il est nécessaire de prendre en considération la présence du faisceau collimaté, indépendamment des faisceaux diffus. On prend en compte alors 3 ou 4 flux : 1 ou 2 flux collimatés se propageant dans les directions $\pm z$, et 2 flux diffus se propageant dans les demi-espaces définis par les directions $+z$ et $-z$ respectivement. Cependant, on verra par la suite que le milieu est très diffusant, et tend à atténuer rapidement le flux collimaté lors de sa propagation sur les premiers micromètres de couche de peinture. De plus, la réflexion spéculaire du faisceau collimaté est faible à l'interface peinture / air ($\sim 5\%$). C'est pourquoi, lors de la mesure des propriétés optiques de nos peintures sur des couches minces, on ne mesurera pas, ou très peu, de faisceau collimaté traversant la couche de peinture (direction $+z$). La contribution du faisceau collimaté qui se propage dans la direction inverse au faisceau incident (direction $-z$), et qui provient de la réflexion du faisceau collimaté à l'interface $z = \text{épaisseur}$, est donc négligeable. C'est pourquoi on peut ne considérer que 3 flux : 1 flux collimaté se propageant dans la direction $+z$, et 2 flux diffus se propageant vers l'avant et l'arrière ($\pm z$).

L'absorption et la diffusion du faisceau collimaté et des faisceaux diffus sont *a priori* différentes, notamment parce que les chemins optiques de ces faisceaux sont différents. Les variables et les paramètres sont les suivants :

- F_1 : le flux collimaté dans le sens $+z$.
- F_2 : le flux diffusé dans le sens $+z$.
- F_3 : le flux diffusé dans le sens $-z$.

- k : l'absorption du flux collimaté.
- K : l'absorption des flux diffus.

- S_1 : la diffusion du flux collimaté vers $+z$.
- S_2 : la diffusion du flux collimaté vers $-z$.
- S : la diffusion d'un flux diffusé dans une direction vers l'autre direction.

Les coefficients S_i sont les coefficients d'échanges entre les différents flux : le faisceau collimaté peut être diffusé vers l'avant ou l'arrière, les faisceaux diffusés avant et arrière peuvent être diffusés dans le sens inverse. On ne considère pas ici qu'un faisceau diffusé peut être transféré en faisceau collimaté. La Figure 5 présente un schéma du système.

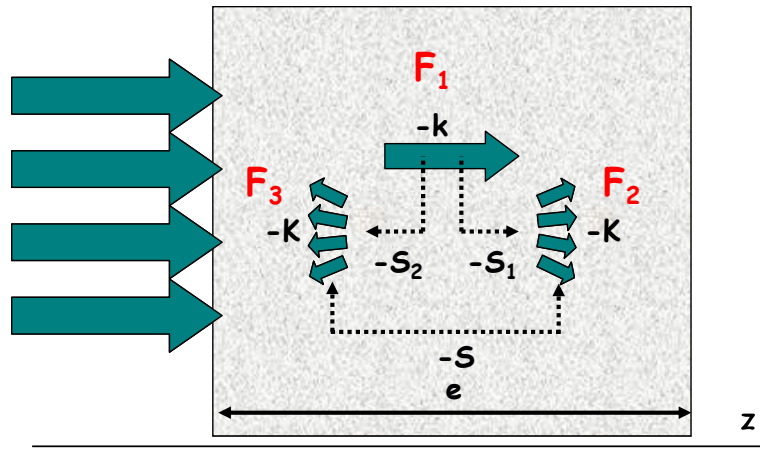


Figure 5 : Schéma des transferts radiatifs dans le modèle à 3 flux

A partir de la Figure 5, les équations de transferts radiatifs s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{dF_1}{dz} &= -(k + S_1 + S_2)F_1 \\ \frac{dF_2}{dz} &= S_1F_1 - (K + S)F_2 + SF_3 \\ -\frac{dF_3}{dz} &= S_2F_1 + SF_2 - (K + S)F_3 \end{aligned} \tag{10}$$

Une condition sous-entendue dans ces équations monodimensionnelles, est que la dimension caractéristique du faisceau incident est bien plus grande que les longueurs caractéristiques d'interaction, soit $1 / S$ ou $1 / k$ pour les longueurs caractéristiques de diffusion et d'absorption respectivement.

Cet ensemble d'équations peut être écrit sous une forme matricielle dont on calcule les valeurs propres. On obtient, après calculs, les 3 valeurs propres λ et $\pm \sigma$ suivants :

$$\begin{aligned} \lambda &= k + S_1 + S_2 \\ \pm \sigma &= \pm \sqrt{K(K + 2S)} \end{aligned} \tag{11}$$

Les flux sont donnés par :

$$\begin{aligned} F_1 &= C_1 e^{-\lambda z} \\ F_2 &= C_1 A_1 e^{-\lambda z} + C_2 (1 + \beta) e^{-\sigma z} + C_3 (1 - \beta) e^{\sigma z} \\ F_3 &= C_1 A_2 e^{-\lambda z} + C_2 (1 - \beta) e^{-\sigma z} + C_3 (1 + \beta) e^{\sigma z} \end{aligned} \tag{12}$$

Expressions dans lesquelles on a introduit :

$$\begin{aligned}
A_1 &= \frac{SS_2 + (K + S + \lambda)S_1}{\sigma^2 - \lambda^2} \\
A_2 &= \frac{SS_1 + (K + S - \lambda)S_2}{\sigma^2 - \lambda^2} \\
\beta &= \sqrt{\frac{K}{K + 2S}}
\end{aligned} \tag{13}$$

Les coefficients C_1 , C_2 et C_3 sont à déterminer à partir des conditions aux limites.

3.2. Conditions aux limites

Une attention particulière est donnée aux choix des conditions aux limites afin de définir les paramètres C_i :

Paramètre C_1

En $z = 0$, F_1 est le flux qui pénètre dans le matériau, C_1 représente la proportion du flux qui est introduit dans le milieu. La réflexion spéculaire à l'entrée n'est pas considérée ici, on suppose que l'intégralité du faisceau entre dans le matériau. Cette contribution sera ajoutée par la suite pour les modélisations thermiques, indépendamment du dépôt d'énergie calculé ici. Dans notre cas, on impose par normalisation :

$$C_1 = 1 \tag{14}$$

Paramètres C_2 et C_3

Les paramètres C_2 et C_3 sont définis par les conditions aux limites des flux diffusés. Bien que l'on n'ait pas pris en compte la réflexion du faisceau collimaté à l'interface de sortie ($z = e$), car le flux collimaté sera très fortement atténué à cette interface, et que sa réflexion est négligeable, on ne peut pas négliger la réflexion des faisceaux diffusés aux interfaces. La réflexion devient, en effet, importante aux angles rasants. Ce coefficient va dépendre des conditions expérimentales (conditions aux interfaces), et sera expliqué dans la partie 5. On définit pour l'instant R_0 comme le coefficient de réflexion du flux diffus à l'interface $z = 0$, et R_e le coefficient de réflexion du flux diffus à l'interface $z = e$. Les conditions aux limites décrivent donc que le flux diffusé vers l'avant F_2 , à l'interface $z = 0$, est égal à la réflexion du flux diffusé vers l'arrière F_3 à cette interface. De même, on a l'équivalent à l'interface $z = e$:

$$\begin{aligned}
R_0(A_2 + C_2(1 - \beta) + C_3(1 + \beta)) &= A_1 + C_2(1 + \beta) + C_3(1 - \beta) \\
R_e(A_1 e^{-\lambda e} + C_2(1 + \beta)e^{-\sigma e} + C_3(1 - \beta)e^{\sigma e}) &= A_2 e^{-\lambda e} + C_2(1 - \beta)e^{-\sigma e} + C_3(1 + \beta)e^{\sigma e}
\end{aligned} \tag{15}$$

On obtient ainsi :

$$C_2 = \frac{-(1+\beta+(\beta-1)R_e)(A_1 - R_0 A_2) + e^{-\lambda e - \sigma e}(R_e A_1 - A_2)(\beta - 1 + R_0 + R_0 \beta)}{(1+\beta+(\beta-1)R_e)(1+\beta+(\beta-1)R_0) - e^{-2\sigma e}(\beta - 1 + R_e + \beta R_e)(\beta - 1 + R_0 + \beta R_0)}$$

$$C_3 = \frac{(\beta - 1 + R_e + \beta R_e)(R_0 A_2 - A_1) - e^{\sigma e - \lambda e}(A_2 - A_1 R_e)(1+\beta+(\beta-1)R_0)}{e^{2\sigma e}(1+\beta+(\beta-1)R_e)(1+\beta+(\beta-1)R_0) - (\beta - 1 + R_e + \beta R_e)(\beta - 1 + R_0 + \beta R_0)}$$
(16)

Dans le cas particulier où les réflexions aux interfaces sont négligeables, on a :

$$C_2 = \frac{A_2 e^{-\lambda e + \sigma e}(\beta - 1) + A_1 e^{2\sigma e}(1 + \beta)}{(1 - \beta)^2 - e^{2\sigma e}(1 + \beta)^2}$$

$$C_3 = \frac{-A_2(1 + \beta)e^{-\lambda e} + A_1(1 - \beta)e^{-\sigma e}}{-(1 - \beta)^2 e^{-\sigma e} + (1 + \beta)^2 e^{\sigma e}}$$
(17)

Dans le cas d'un milieu semi-infini ($e \rightarrow \infty$), $R_e = 0$, on a :

$$C_2 = \frac{-A_1 + R_0 A_2}{(1 + \beta) + (\beta - 1)R_0}$$

$$C_3 = 0$$
(18)

Les expressions précédentes nous donnent donc 5 inconnues : K , S_1 , S_2 , k et S pour 3 mesures possibles : la réflexion diffuse, la transmission diffuse et la transmission collimatée à une épaisseur donnée e .

3.3. Réflexion et transmissions

Si on néglige les coefficients de réflexion aux interfaces R_0 et R_e , la réflexion diffuse R_{diffus} est alors directement égale au flux F_3 à l'interface $z = 0$ et, de même, la transmission diffuse T_{diffus} et la transmission collimatée $T_{\text{collimatée}}$, sont directement égales à $F_2(e)$ et $F_1(e)$ respectivement. Par contre, si on considère que les réflexions aux interfaces ne sont pas nulles, la réflexion diffuse est égale au flux F_3 à l'interface $z = 0$, à laquelle on soustrait la partie qui se réfléchit à l'interface : $F_2(0)$. On a donc :

$$R_{\text{diffus}} = F_3(0) - F_2(0)$$
(19)

et, de façon équivalente :

$$T_{\text{diffus}} = F_2(e) - F_3(e)$$

$$T_{\text{collimatée}} = F_1(e)$$
(20)

3.4. Calcul et relation entre les coefficients d'absorption et de diffusion

Le modèle à 3 flux permet de n'introduire que peu de paramètres sur le milieu, ce qui le rend intéressant à utiliser pour un milieu dont on a peu d'informations. Cependant, une difficulté sous-jacente est dans le choix des 5 paramètres inconnus : S_1 , S_2 , S , k et K . Nous allons expliciter quelques approximations qui ont été faites pour calculer ces paramètres inconnus. L'idée générale de ces approximations est de réduire le nombre de variable en trois paramètres : un paramètre décrivant la diffusion, un paramètre décrivant l'absorption, et un paramètre décrivant l'anisotropie de la diffusion.

1. L'absorption : k et K

Le coefficient k représente l'absorption du faisceau laser (l'atténuation de ce flux est donnée par le terme $k + S_1 + S_2$). Le coefficient K représente l'absorption des flux diffus. Mudgett et Richards [23] ont montré que l'absorption des faisceaux diffus était près de deux fois plus importante que l'absorption du flux collimaté : $K \approx 2 k$. Cette différence étant associée à un chemin optique plus grand pour le faisceau diffus, que pour le flux collimaté selon l'axe z .

Kortüm [27] a démontré cette expression dans le cas d'une diffusion isotrope. La Figure 2 a montré que la diffusion par une seule particule de TiO_2 était fortement anisotrope. Cependant, dans cette même référence, il est montré que la *diffusion multiple* tend à rendre la diffusion moyenne *isotrope*, c'est-à-dire que, dans un milieu possédant une densité importante de particules diffusantes, chaque particule se comporte comme un centre diffusant isotrope. En effet, plus le nombre de centres diffusants est important, plus la notion d'anisotropie associée à *une seule* particule tend à disparaître. Une diffusion isotrope se caractérise, entre autre, par un flux diffusé dans une direction par unité de surface ($\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$) proportionnel au cosinus de l'angle de mesure par rapport à la normale à la surface (diffusion lambertienne). On verra par la suite que cette proportionnalité est bien vérifiée pour toutes les peintures lors des mesures de réflexions diffuses, ce qui conforte cette hypothèse. Cette relation sera donc utilisée par la suite.

2. La diffusion : S , S_1 et S_2 . Calcul à partir de la fonction de phase

Les coefficients S_1 et S_2 décrivent la diffusion du faisceau collimaté vers le flux diffus avant et le flux diffus arrière. Ces paramètres sont en relation directe avec la fonction de phase décrite auparavant. Si on introduit le paramètre s comme étant le coefficient de diffusion total du milieu, celui-ci est la somme de S_1 et S_2 :

$$s = S_1 + S_2. \quad (21)$$

Le coefficient S_1 exprime la diffusion vers l'avant, c'est-à-dire l'ensemble de la lumière diffusée par une particule se propageant dans le demi espace avant. On a donc :

$$S_1 = \frac{s}{2} \int_0^1 p(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (22)$$

et, de même pour le demi-espace arrière :

$$S_2 = \frac{s}{2} \int_{-1}^0 p(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (23)$$

En décrivant la fonction de phase sous la forme de polynômes de Legendre, on obtient alors :

$$S_1 = \frac{s}{2} \left(1 + \frac{g_1}{2} - \frac{g_3}{8} + \dots \right) \quad (24)$$

Si le faisceau laser est diffusé autant vers l'avant que vers l'arrière, les paramètres S_1 et S_2 sont alors identiques : $S_1 = S_2 = 0,5 s$. C'est, par exemple, le cas d'une diffusion isotrope pour laquelle la fonction de phase est très simple : $p(\cos \theta) = 1$. Dans le cas d'une diffusion anisotrope, g_1 est différent de 0. On s'arrêtera par la suite au premier ordre du développement de l'équation précédente, c'est-à-dire qu'on ne considèrera que le paramètre g_1 , car les autres termes sont négligeables devant lui. Ce coefficient représentatif de l'anisotropie fera partie des paramètres qui seront déduits des mesures expérimentales. On note que cette anisotropie *concerne uniquement la diffusion du faisceau incident collimaté*. Il ne concerne pas les diffusions des flux F_2 et F_3 qui sont considérés comme *multiples* et donc *isotropes* .

Le paramètre s représente le coefficient de diffusion totale, qui correspond à toute perturbation issue de l'interaction entre l'onde électromagnétique et une particule. Le paramètre S , en revanche, représente un terme d'échange dans lequel on ne compte que la diffusion pour laquelle les flux changent de direction $\pm z$.

De la même façon que pour les paramètres S_1 et S_2 , il est possible d'obtenir une relation entre le coefficient s et le coefficient S . A partir du modèle de Mie, Mudgett et Richards ont développé différentes fonctions de phase en polynômes de Legendre. La diffusion est ensuite décomposée sur un système de 26 canaux, correspondant à 26 directions différentes. Puis, les auteurs recherchent le paramètre S de la méthode de transfert radiatif qui permet d'obtenir les mêmes résultats. Ils ont ainsi montré qu'une relation simple pouvait approximer le coefficient de diffusion S à partir de la fonction de phase et du paramètre s tel que :

$$S = s (3 g_0 - g_1) / 4 \quad (25)$$

avec $g_0 \equiv 1$. Si la diffusion est isotrope, on a donc :

$$S = 3 s / 4$$

(26)

La relation (25) sera utilisée par la suite. Le bon accord qui sera obtenu entre les mesures expérimentales et le modèle nous confortera dans ce choix.

Ainsi, à partir des 5 coefficients initiaux, nous n'avons plus que 3 coefficients inconnus : le paramètre d'absorption k , le paramètre de diffusion s et, si nécessaire, un paramètre lié à l'anisotropie, représenté par le moment de Legendre à l'ordre 1 : g_1 .

3.5. Exemples de flux

On présente dans ce paragraphe deux exemples de profil de flux pour une diffusion isotrope, le premier pour un milieu aussi absorbant que diffusant, le second pour un milieu très diffusant et peu absorbant. Afin de simplifier l'étude, on a supposé ici que les réflexions R_0 et R_e étaient nulles.

Milieu absorbant et diffusant :

Dans cet exemple, on choisit les paramètres $s = k = 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. L'épaisseur du milieu est définie comme étant $10 \text{ }\mu\text{m}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.

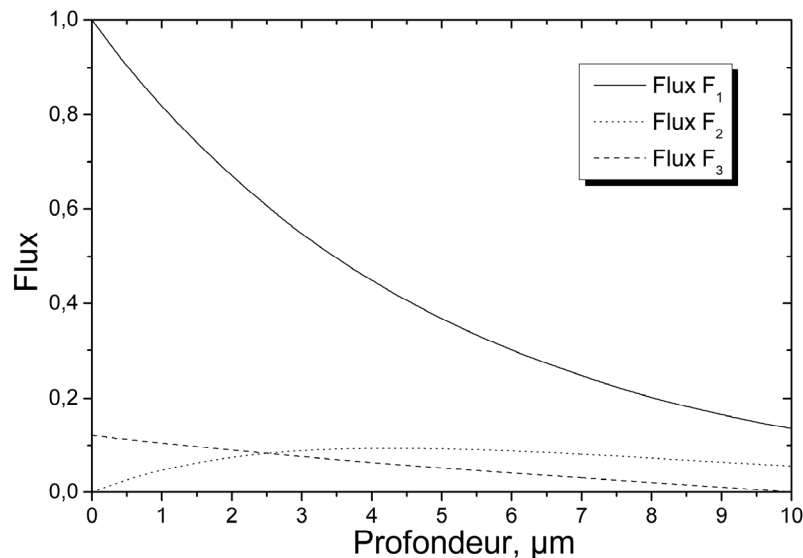


Figure 6 : Profil des flux avec $k = s = 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$.

Le flux collimaté F_1 est normalisé à 1 à l'interface $z = 0$. Sa décroissance est toujours exponentielle, comme l'a montrée l'équation (12). Elle est associée, d'une part, à l'absorption du flux dans le milieu, et, d'autre part, à l'échange vers les flux diffusés avant et arrière. Le flux diffusé avant (F_2) est nul à l'interface $z = 0$, et va augmenter par l'intermédiaire de l'échange flux collimaté - flux diffusé (terme S_1), diminuer par son absorption (paramètre K), et subir des échanges flux diffusé arrière- flux diffusé avant (terme S). Le flux $F_3(0)$ représente ce qui ressort du milieu sous la forme d'une réflexion diffuse.

Dans cet exemple, près de 12 % du flux incident va ressortir par la face avant sous forme diffuse, 15 % en face arrière en flux collimaté, et 5 % en face arrière sous forme diffuse.

Milieu absorbant et très diffusant :

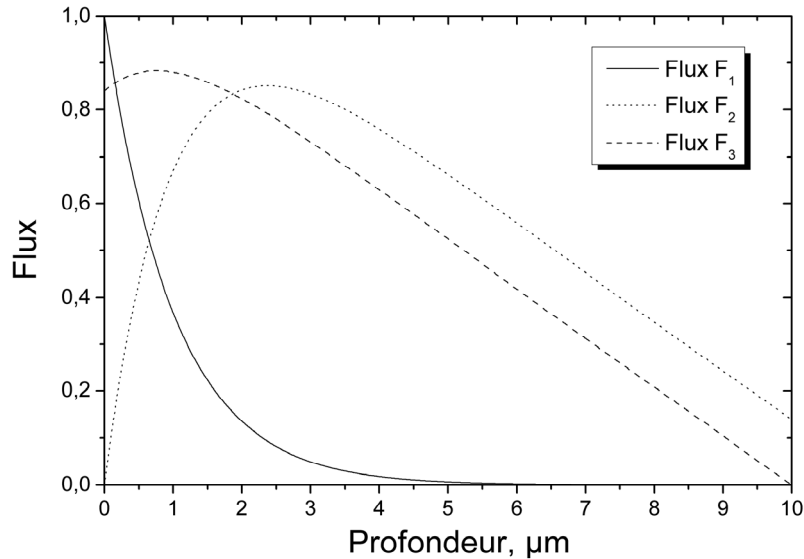


Figure 7 : Profil des flux pour un milieu très diffusant et peu absorbant. $k = 1 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$, $s = 1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$.

Si la diffusion est très importante devant l'absorption, les flux diffus avant et arrière sont importants, et notamment la diffusion arrière au niveau de l'interface $z = 0$. Dans l'exemple de la Figure 7, près de 85 % du flux incident sort en face avant, et 15 % en face arrière sous forme diffuse. L'absorption est donc ici quasiment nulle.

Enfin, si le milieu est peu diffusant et très absorbant (non représenté), les flux diffus sont évidemment très faibles. On retrouve, dans ce cas, une atténuation du flux collimaté sous forme exponentielle (loi de Beer - Lambert), représentant l'absorption.

3.6. Comparaison avec le modèle de l'approximation de la diffusion

Afin de confirmer les prévisions de notre modèle, nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus par Jacques et Prah [13]. Les auteurs ont utilisé la méthode de résolution de l'équation de diffusion pour décrire l'absorption de faisceau dans de la peau de souris. On considère ici que la diffusion est isotrope. Nous avons choisi un coefficient de réflexion des faisceaux diffus aux interfaces de $R_e = R_0 = 0,14$, compte tenu de leurs données sur l'indice de réfraction.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1. On remarque qu'un très bon accord est obtenu dans les prévisions de ces deux modèles.

Tableau 1 : Comparaison entre les prévisions de Jacques et Prah, et le modèle à 3 flux. Diffusion isotrope.

$k \text{ (m}^{-1}\text{)}$	100	300	1000	3000	10000
$s \text{ (m}^{-1}\text{)}$	24100	23900	23200	21200	14200
R_{Jacques}	~0,55	~0,52	~0,44	~0,31	~0,12
$R_{\text{diffus}} - 3 \text{ flux}$	0,58	0,55	0,48	0,34	0,14
T_{Jacques}	~0,40	~0,37	~0,31	~0,20	~0,09
$T_{\text{diffus}} + T_{\text{collimatée}} - 3 \text{ flux}$	0,40	0,38	0,32	0,21	0,10

4. Bilan sur le flux et dépôt d'énergie dans le milieu

Compte tenu de la propagation de flux dans le sens inverse au flux incident, il est important de distinguer la *somme des flux* et le *bilan sur les flux*. La *somme des flux* s'exprime simplement par :

$$\sum_i F_i(z) = F_1(z) + F_2(z) + F_3(z) \quad (27)$$

Cette quantité exprime l'ensemble des flux se propageant dans le milieu. Elle tient compte des allers-retours d'un même photon dans le milieu (de la même façon que pour un résonateur). C'est pourquoi la somme des flux peut être supérieure au flux initial à certains endroits, notamment si l'absorption est faible et la diffusion importante.

Par contre, le *bilan sur les flux* est exprimé par :

$$F(z) = \sum_i F_i = F_1(z) + F_2(z) - F_3(z) \quad (28)$$

soit :

$$F(z) = e^{-\lambda z} (1 + A_1 - A_2) + 2C_2\beta e^{-\sigma z} - 2C_3\beta e^{\sigma z} \quad (29)$$

C'est lui qui interviendra dans le dépôt d'énergie.

Dépôt d'énergie

Le dépôt d'énergie $M(z)$ permettra de déterminer la température du milieu lors de l'absorption du faisceau laser. Il intervient dans le terme source $Q(r, t)$ de l'équation de la chaleur tel que $Q(r, t) = I(r, t) \times M(z)$ (cf. chapitre 1) avec :

$$M(z) = -\sum_i \frac{d\bar{F}_i}{dz} = -\left(\frac{dF_1}{dz} + \frac{dF_2}{dz} - \frac{dF_3}{dz}\right) \quad (30)$$

et $I(r,t)$ l'intensité du faisceau ($W m^{-2}$)¹.

A partir de (10), on obtient directement :

$$M(z) = kF_1 + KF_2 + KF_3 \quad (31)$$

On représente ci-dessous (Figure 8) le profil de dépôt d'énergie pour 3 configurations différentes : 1) Milieu très absorbant, 2) Milieu très diffusant, 3) Milieu aussi absorbant que diffusant, en fonction d'une profondeur normalisée $z \times (k + s)$, avec $k + s = 2 \times 10^5 m^{-1}$.

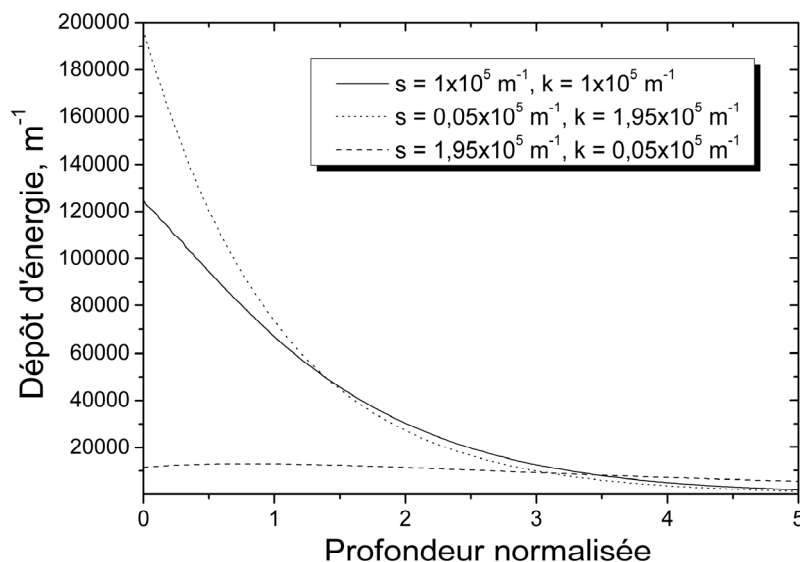


Figure 8 : Profil de dépôt d'énergie en fonction de la profondeur normalisée $z \times (k + s)$. Milieu semi-infini sans réflexion à l'interface d'entrée.

On constate, sur la Figure 8, que certains des profils de dépôt d'énergie sont différents de ceux décrits par la loi de Beer - Lambert, tout particulièrement pour les milieux présentant une diffusion comparable ou supérieure à l'absorption. Dans le cas d'une diffusion très importante, le dépôt d'énergie est plus faible que dans les autres configurations, car une grande partie du faisceau est ressortie par la face avant. *Le point remarquable est que le dépôt d'énergie pour les milieux très diffusants n'est pas maximal à la surface, mais présente un maximum à l'intérieur du milieu.*

¹ Note : Ici, $M(z)$ n'est pas normalisé tel que $\int_0^{\infty} M(z) dz = 1$, contrairement au chapitre 1, car ce dépôt d'énergie englobe une réflexion diffuse. La condition de normalisation précédente représente donc le *maximum* accessible.

Avec une absorption constante (k constant), l'augmentation de la diffusion va tendre à *diminuer* la quantité globale d'énergie réellement absorbée, à *confiner* le dépôt d'énergie près de la surface, et à *augmenter* le maximum du dépôt. Ainsi, on présente sur la Figure 9 les dépôts d'énergie avec $k = 10^4 \text{ m}^{-1}$, pour différents coefficients d'absorption $s = 10^4 \text{ m}^{-1}$, $s = 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $s = 10^6 \text{ m}^{-1}$ ($g_1 = 0$, milieu semi-infini, $R_0 = 0$).

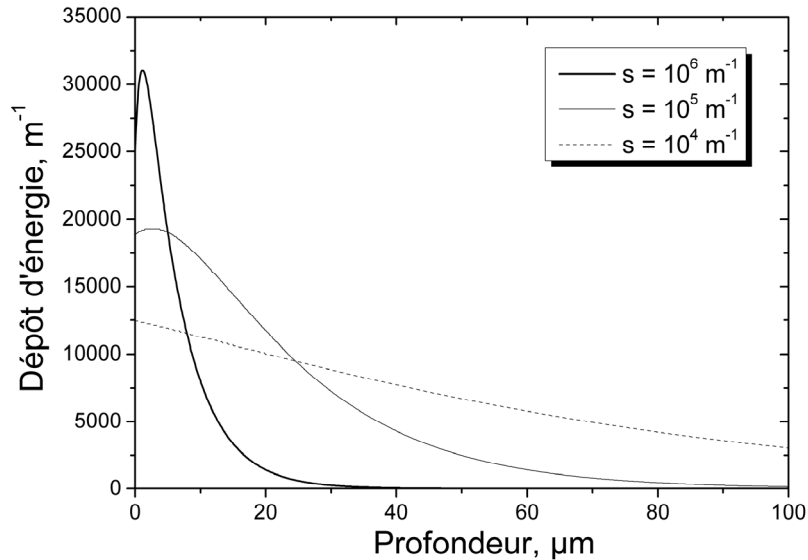


Figure 9 : Dépôts d'énergie avec $k = 10^4 \text{ m}^{-1}$ pour différents coefficients d'absorption : $s = 10^4 \text{ m}^{-1}$, $s = 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $s = 10^6 \text{ m}^{-1}$ ($g_1 = 0$, milieu semi-infini, $R_0 = 0$).

5. Mesure des propriétés optiques des peintures

On souhaite maintenant caractériser les propriétés optiques de nos peintures, à partir du modèle à 3 flux décrit ci-dessus, et de mesures de réflexion diffuse, transmission diffuse, et transmission collimatée. Il s'agit donc de déterminer les coefficients d'absorption K et k , et les coefficients de diffusion s , S et S_i .

Dans un premier temps, nous présentons une mesure de la réflexion totale des peintures. Cette réflexion englobe la réflexion à la *surface* du matériau et la réflexion diffuse *en volume*, telle qu'elle a été décrite précédemment, pour des milieux semi-infinis. Il n'est pas possible, dans ces mesures, de distinguer la diffusion volumique et la diffusion de surface, mais on verra qu'il est cependant possible d'estimer la contribution des effets de surfaces. Une approximation de la réflexion diffuse pourra ainsi être mesurée pour ces systèmes. Par la suite, les mesures des propriétés optiques sur des couches minces (quelques dizaines de micromètres) sont présentées et comparées avec le modèle.

5.1. Mesure de la réflexion sur des couches épaisses (milieu semi-infini)

Mesure de la réflexion spéculaire et diffusion de surface

La réflexion en surface du matériau englobe la *réflexion spéculaire*, c'est-à-dire la partie qui est réfléchiée avec l'angle opposé à l'angle d'incidence, et la *réflexion diffuse de*

surface. Pour un milieu dont la rugosité est faible devant la longueur d'onde, la réflexion de surface totale est égale à la réflexion spéculaire. On décrit alors cette réflexion par les lois de Fresnel et les lois de Snell - Descartes. Dans le cas de la peinture grise, la surface possède une rugosité très faible, ce qui lui confère un aspect brillant. A l'opposé, dans le cas de la peinture jaune, la rugosité est importante.

Pour distinguer les effets de surface, la réflexion spéculaire des différentes peintures a été mesurée, et comparée avec les prévisions données par les lois de Fresnel. Ces données permettront de savoir si les effets de surface peuvent être assimilés uniquement à une réflexion spéculaire, ou s'il faut tenir compte de réflexion diffuse de surface.

On peut trouver dans la littérature des ordres de grandeurs des indices de réfraction des peintures époxydiques. Les valeurs données sont comprises entre 1,55 et 1,61 [28]. Dans le cas de nos peintures, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales afin de déterminer leur indice de réfraction :

- La première méthode consiste à mesurer l'angle de Brewster (angle d'extinction de la réflexion polarisée parallèlement au plan d'incidence). Un laser He : Ne émettant à 543,5 nm (faisceau vert, proche de la longueur d'onde du faisceau utilisé pour l'ablation $\lambda = 532$ nm) a été utilisé pour les mesures. On détermine son angle d'incidence sur le milieu et sa polarisation afin d'obtenir une extinction totale du faisceau réfléchi. Cet angle est directement associé à l'indice réel du milieu n_2 par [29] :

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (32)$$

avec $n_1 = 1$ dans l'air.

- La seconde méthode consiste à mesurer la réflexion spéculaire à des angles d'incidence connus. Les réflexions spéculaires du champ électrique ayant une polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence sont respectivement données par :

$$\begin{aligned} r_{//} &= \frac{\tan(\theta_2 - \theta_1)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)} \\ r_{\perp} &= \frac{\sin(\theta_2 - \theta_1)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} \end{aligned} \quad (33)$$

avec $R = |r|^2$

Les mesures de réflexions ont été effectuées pour trois angles d'incidence, et des polarisations différentes : 1) $\theta = \theta_B$ (R_{\perp}), 2) $\theta = 45^\circ$ ($R_{//}$), 3) $\theta = 45^\circ$ (R_{\perp}), avec une sphère intégrante positionnée à 20 cm de la surface. L'ouverture du port d'entrée de la sphère intégrante est de $\varnothing = 12,6$ mm. Cette configuration permet de mesurer majoritairement la

réflexion spéculaire, ainsi que la réflexion diffuse proche de la réflexion spéculaire. Cette réflexion diffuse est supposée négligeable devant la réflexion spéculaire. Chacune de ces trois valeurs permet d'obtenir un indice de réfraction n_2 selon les expressions précédentes, et les relations de Snell - Descartes dans l'air ($n_1 = 1$).

Par la suite, la réflexion spéculaire normale à la surface est calculée à partir de l'indice du milieu. La réflexion perpendiculaire à la surface est donnée par :

$$R = \frac{(n_2 - 1)^2 + k^2}{(1 + n_2)^2 + k^2} \quad (34)$$

avec k la partie imaginaire de l'indice optique du milieu, directement proportionnelle au coefficient d'absorption α tel que $\alpha = 2\omega k/c$. Les estimations du coefficient d'absorption de la peinture sont entre $1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, soit k compris entre 4×10^{-2} et 4×10^{-3} . On le négligera donc par la suite par rapport à la partie réelle de l'indice n_2 , et on supposera $R = (n_2 - 1)^2 / (1 + n_2)^2$. Les résultats des mesures d'indice, pour la peinture grise, sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Indice de réfraction mesuré par l'angle de Brewster et indices de réfraction associés aux différentes mesures de réflexion.

n_2 Brewster	n_2 ($R_{\perp(B)}$)	n_2 ($R_{\parallel(45^\circ)}$)	n_2 ($R_{\perp(45^\circ)}$)
1,57	1,53	1,55	1,55

On constate, pour cette peinture, que les différentes mesures de réflexion donnent un indice de réfraction proche de celui obtenu par l'angle de Brewster. La valeur moyenne de l'indice est donc $\langle n_2 \rangle = 1,55$, ce qui correspond à une réflexion normale $R_{(0^\circ)} = 0,05$. Ces mesures confirment l'idée que la surface de ce milieu est optiquement plane (rugosité faible devant la longueur d'onde), et que la réflexion de surface peut n'être associée qu'à une réflexion spéculaire.

Pour les peintures jaunes et vertes, par contre, il n'a pas été possible de distinguer l'angle de Brewster. La réflexion spéculaire est difficilement discernable. La réflexion de surface n'est associée qu'à une réflexion diffuse, qu'il est difficile de distinguer de la diffusion volumique.

Mesure de la réflexion diffuse

Pour mesurer la réflexion diffuse globale, nous utilisons la seconde méthode présentée au chapitre 2, qui consiste à mesurer à un angle solide donné la réflexion diffuse avec une sphère intégrante. Si on connaît le profil angulaire de la diffusion (indicatrice de diffusion), il est alors possible d'extrapoler cette mesure à tout le demi-espace. Cette mesure sera ensuite comparée avec celles obtenues sur les couches minces, qui ont été réalisées en mesurant la réflexion totale avec une sphère intégrante.

Afin de connaître le profil angulaire de l'intensité diffuse, des mesures d'intensités diffuses pour différents angles θ par rapport à la normale ont été réalisées. Le laser He : Ne émettant à 543,5 nm, incident normalement sur une surface de peinture, est utilisé. Les mesures de réflexions ont été effectuées à l'aide d'une photodiode que l'on fait tourner autour du point d'impact du faisceau, en conservant une distance échantillon - photodiode constante.

On mesure ainsi l'intensité réfléchie en fonction de l'angle de mesure. Les indicatrices représentent la distribution angulaire de la diffusion. Elles sont représentées pour les différentes peintures jaune, verte et grise sur la Figure 10. Les mesures de diffusion ont été réalisées pour des angles variant entre 10° et 90° par rapport à la normale à la surface. Les résultats expérimentaux obtenus sont symétrisés par rapport à l'axe $\theta = 0$, pour faciliter la lecture des indicatrices. L'intensité de la diffusion (rayon de l'indicatrice) est en unité arbitraire, les valeurs ne sont donc pas représentées. Les cercles sur la Figure 10 représentent la diffusion lambertienne la plus proche des résultats expérimentaux.

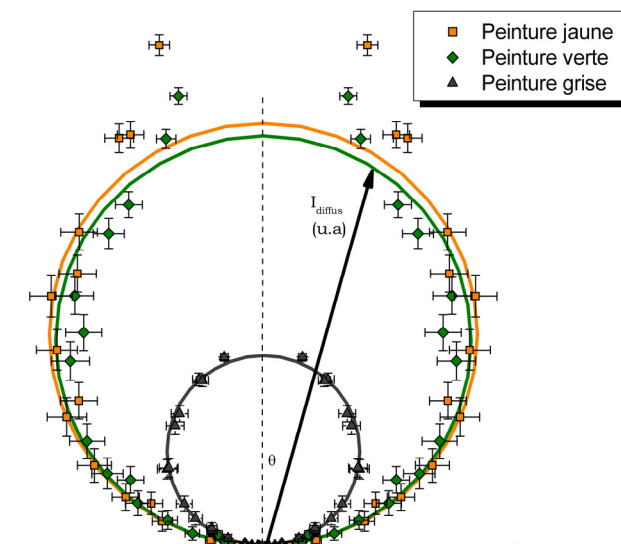


Figure 10 : Indicatrice de diffusion des peintures jaune (en orange), grise (en noir) et verte (en vert). Carrés, losanges et triangles : résultats expérimentaux. Cercles : diffusions lambertiennes les plus proches des résultats expérimentaux.

On constate que la diffusion de la peinture grise est bien approximée par une diffusion lambertienne, pour des angles de 10° à 90° . Pour les peintures jaunes et vertes, la réflexion diffuse est beaucoup plus importante que celle de la peinture grise. On peut estimer, à partir de ces courbes, le rapport des réflexions diffuses entre les peintures, qui est donné par le rapport des diamètres des indicatrices. On estime ainsi que les réflexions des peintures jaunes et vertes sont près de 2,2 fois plus importantes que la réflexion de la peinture grise, sans prendre en compte les réflexions proches de la réflexion spéculaire. Par contre, l'approximation de diffusion lambertienne n'est plus vraie pour les petits angles (entre 10° et 20°), pour les deux peintures jaune et verte. On observe un lobe de diffusion important près de la réflexion spéculaire.

La réflexion diffuse a été quantifiée selon la méthode décrite au chapitre 2 avec une sphère intégrante : celle-ci est positionnée à 10 cm de la surface afin d'intégrer le signal diffus.

Cette mesure est réitérée pour plusieurs angles solides différents. Il faut rappeler que ces mesures dépendent de la distance de mesure, qui est difficile à définir précisément. Ces mesures permettent donc d'obtenir un ordre de grandeur de la réflexion, mais l'erreur sur la mesure est importante. L'erreur donnée sur les résultats est celle associée à l'erreur de mesure de la distance échantillon - port d'entrée de la sphère intégrante. On a supposé ici, même pour les peintures jaune et verte, que la diffusion est approximée par une loi lambertienne.

Tableau 3 : Coefficient de réflexion diffuse pour les différentes peintures

Type de peinture	Gris	Jaune	Vert
R_d	$0,34 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,07$	$0,73 \pm 0,07$

Bien que les incertitudes soient importantes, il est possible de donner une estimation de la réflexion pour les différentes peintures. Comme on pouvait le prévoir, la diffusion globale d'un faisceau vert ($\lambda = 543,5$ nm) est beaucoup plus important sur une peinture verte et jaune que pour la peinture grise. On retrouve par ailleurs le rapport 2,2 avec ces mesures.

5.2. Mesure des propriétés optiques sur des couches minces

Nous souhaitons maintenant mesurer les paramètres optiques de diffusion, absorption, et d'anisotropie de la diffusion (s , k et g_1). Ces paramètres peuvent être déduits de la transmission collimatée, de la transmission diffuse, et de la réflexion diffuse d'un faisceau laser à travers une couche de peinture. Afin de mesurer ces transmissions et réflexion, il est nécessaire de réaliser des *couches minces de quelques dizaines de micromètres*, et de caractériser précisément ces épaisseurs. De plus, la couche doit être homogène sur toute la surface de mesure (~ 1 mm²). Ces couches minces ont été réalisées par la méthode de « spin coating ». Cette méthode consiste à faire tourner un substrat à grande vitesse, sur lequel une goutte de peinture est placée. La goutte va alors s'étaler de façon relativement homogène. Un support transparent de lexan est utilisé comme substrat, car il permet une bonne adhérence de la peinture, et il est transparent à $\lambda = 543,5$ nm. Il est possible ainsi d'obtenir des épaisseurs variant entre 10 et 80 μ m, dépendantes de la peinture et de la vitesse de rotation du procédé.

Pour la peinture grise, les nombreuses charges minérales de grandes dimensions (quelques dizaines de micromètres) gênent le procédé. Pour réaliser nos couches minces, nous avons donc filtré les charges les plus grosses (> 10 μ m). Ces particules ne sont pas situées à la surface de la peinture, comme on a pu le voir sur la coupe transverse au chapitre 3. Elles ne sont donc pas rencontrées lors de nos études d'interaction laser- matière, car nos tests se feront sur des épaisseurs inférieures à celles pour lesquelles on commence à voir ces particules. La peinture est ensuite diluée avec de l'éthanol pour augmenter sa fluidité, étape nécessaire pour obtenir une couche mince avec cette peinture, et enfin étalée par « spin coating » sur le substrat transparent.

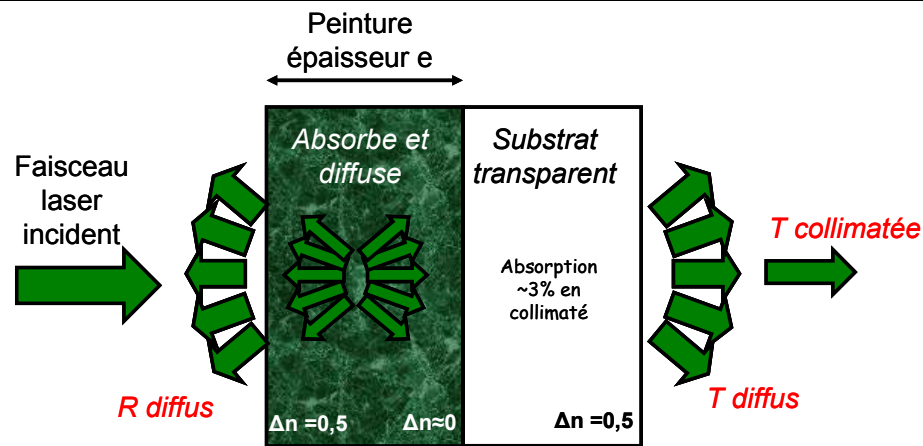


Figure 11 : Schéma du système pour la mesure de la réflexion diffuse des peintures.

Un schéma du système est présenté sur la Figure 11. Selon le procédé de mesure décrit au chapitre 2, ce schéma correspond à la mesure de la réflexion diffuse avec une sphère intégrante. Pour les mesures des transmissions, nous inversons le système : le faisceau laser incident traverse d'abord le substrat transparent, avant de traverser la couche de peinture. Cette inversion est réalisée afin de s'assurer que la peinture soit directement plaquée contre la paroi de la sphère intégrante, pour éviter qu'une partie du faisceau ne sorte de la sphère intégrante par la tranche du substrat. C'est pourquoi les coefficients de réflexions R_e et R_0 n'ont pas été détaillés auparavant, car ils dépendent des conditions expérimentales.

Conditions de mesures et approximations utilisées :

Nous récapitulons ci-dessous les différentes conditions de mesures expérimentales (1 - 2 - 3), et de modélisations (4 - 5) utilisées :

1. La réflexion spéculaire à l'interface air / peinture a été prise en compte avec $R = 5 \%$, et soustraite à l'intensité du faisceau incident. Cette réflexion n'intervient donc pas dans le modèle, mais sera ajoutée pour la modélisation thermique aux chapitres suivants.
2. Les réflexions à l'interface peinture - lexan sont négligées, car la différence d'indice est très faible.
3. L'absorption du faisceau dans le substrat a été mesurée aux alentours de 2 - 3 % pour un faisceau se propageant perpendiculairement aux interfaces. On choisit une absorption moyenne de 4 % du faisceau diffus dans le substrat, pour tenir compte du chemin optique plus long dans ce substrat pour ce faisceau.
4. Le coefficient de réflexion à l'interface peinture / air, pour les faisceaux diffus, est calculé de la façon suivante : il correspond à une valeur moyenne de la réflexion pour des angles d'incidence compris entre 0 et $\pi / 2$. Compte tenu de la différence d'indice, il est donc calculé comme étant $R_{\text{peinture/air}} = 0,155$.

5. Le coefficient de réflexion substrat / air doit tenir compte de l'absorption du faisceau lors de son passage dans le substrat. On néglige ici les effets de réflexions multiples devant la réflexion directe, car la différence d'indice entre le substrat et la peinture est proche de 0. Le coefficient de réflexion à cette interface correspond donc à $R = (1 - 0,04)^2 \times 0,155 = 0,143$.

Mesure des réflexions et transmissions

3 paramètres doivent être mesurés : la *réflexion diffuse*, la *transmission collimatée* et la *transmission diffuse*. Nous utilisons les méthodes de mesure de transmission et de réflexion de flux avec une sphère intégrante telles qu'elles ont été décrites au chapitre 2. Les transmissions et réflexions sur chaque zone sont mesurées plusieurs fois, pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les paramètres de la simulation de transfert de flux sont ensuite ajustés afin de faire correspondre ceux-ci aux résultats expérimentaux. Pour les différentes peintures, nous présentons ci-dessous :

- 1) Un profil caractéristique des couches minces réalisées.
- 2) Les mesures de réflexions et de transmissions pour les différentes épaisseurs de couches minces, avec les paramètres s , k , et g_1 permettant de faire correspondre les résultats expérimentaux avec le modèle à 3 flux.
- 3) Un paramètre α , qui correspond à une absorption *effective*, calculée comme une décroissance exponentielle de l'intensité du faisceau dans le milieu : $1/\alpha = -\ln(T)/e$, avec $T = I_{\text{transmis}} / (1 - R_{\text{diffus}}) I_{\text{laser}}$.

Peinture grise

Un profil caractéristique d'une couche mince est donné sur la Figure 12.

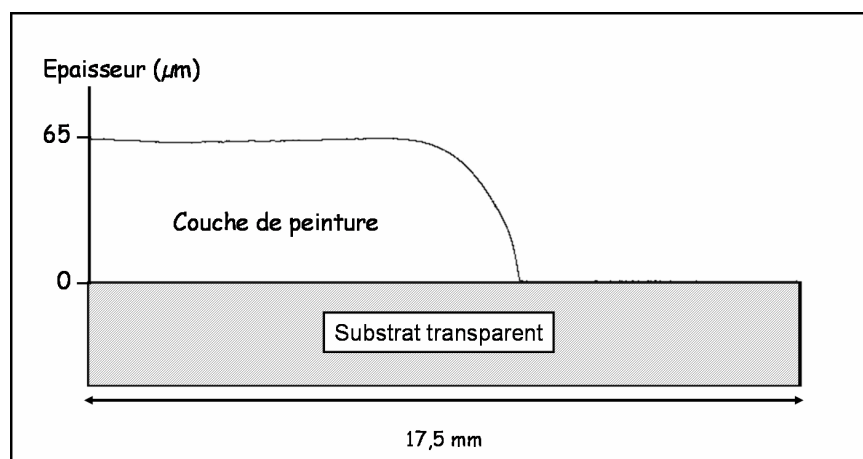


Figure 12 : Profil caractéristique de couche mince sur la peinture grise.

Les résultats de mesures de réflexion diffuse, de transmission diffuse et de transmission collimatée pour plusieurs épaisseurs, ainsi que le coefficient d'absorption α correspondant, sont donnés dans le Tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4 : Peinture grise : réflexion diffuse, transmission diffuse et transmission collimatée pour différentes épaisseurs de couches minces, avec le paramètre d'absorption effective α .

Zone	Épaisseur (μm)	R_{diffus}	T_{diffus}	$T_{\text{collimatée}}$	$1/\alpha$ (μm)
1	40,3 \pm 2	0,30 \pm 0,03	0,087 \pm 0,010	< 0,001	19
2	30 \pm 2	0,28 \pm 0,03	0,116 \pm 0,010	< 0,001	17
3	36 \pm 6	0,30 \pm 0,03	0,117 \pm 0,010	< 0,001	20
4	41,3 \pm 2	0,31 \pm 0,03	0,104 \pm 0,010	< 0,001	22
5	86,7 \pm 2	0,33 \pm 0,03	0,008 \pm 0,010	< 0,001	19
6	72,7 \pm 1	0,33 \pm 0,03	0,029 \pm 0,010	< 0,001	23
7	75 \pm 1,1	0,33 \pm 0,03	0,021 \pm 0,010	< 0,001	22
8	55,6 \pm 0,8	0,33 \pm 0,03	0,050 \pm 0,010	< 0,001	21
9	32,7 \pm 0,6	0,31 \pm 0,03	0,115 \pm 0,010	0,001	18
10	33,2 \pm 0,5	0,31 \pm 0,03	0,118 \pm 0,010	0,001	19
11	24,7 \pm 0,5	0,29 \pm 0,03	0,151 \pm 0,010	0,002	16
12	65,7 \pm 1,2	0,33 \pm 0,03	0,032 \pm 0,010	< 0,001	22
13	61 \pm 1,1	0,32 \pm 0,03	0,034 \pm 0,010	< 0,001	20
14	19,7 \pm 5,3	0,24 \pm 0,03	0,236 \pm 0,010	0,010	18

A partir des résultats précédents, il n'a pas été possible de faire correspondre des paramètres d'absorption k et de diffusion s avec une diffusion isotrope. En particulier, les paramètres qui donnent des transmissions et des réflexions diffuses proches des résultats expérimentaux, prévoient une transmission du faisceau collimatée, à travers la couche mince, qui devrait pouvoir être mesurée ($> 0,001$). Or, on peut remarquer, dans le Tableau 4, que dans la majorité des cas, la transmission collimatée est nulle.

Il est alors nécessaire de faire intervenir une diffusion anisotrope, en introduisant le second coefficient de Legendre (paramètre au premier ordre g_1) non nul. La Figure 13, qui présente les transmissions et réflexion en fonction de l'épaisseur de la couche mince, montre alors qu'on peut obtenir un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle développé, avec les paramètres $s = 1,8 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, $k = 1,2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, $g_1 = 1,45$; ce qui entraînent $S_1 = 0,86 s$ et $S_2 = 0,14 s$, soit une diffusion vers l'avant beaucoup plus importante que la diffusion vers l'arrière.

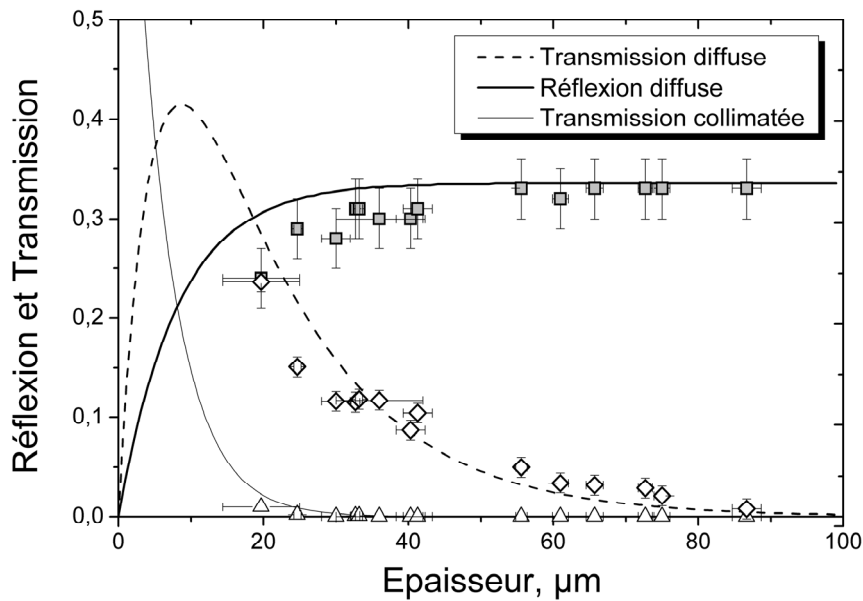


Figure 13 : Transmission collimatée, transmission diffuse et réflexion diffuse du milieu pour différentes épaisseurs. Paramètres : $s = 1,8 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $k = 1,2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, $S = 0,3875 \text{ s}$, $S_1 = 0,86 \text{ s}$, $S_2 = 0,14 \text{ s}$. Symboles : résultats expérimentaux des mesures de transmissions et de réflexion

La peinture grise est notre système d'étude principal. Pour les peintures verte et jaune, nous essayons d'obtenir un *ordre de grandeur* des paramètres optiques. C'est pourquoi l'analyse est réalisée pour un nombre de couches minces moins important que pour la peinture grise. De plus, il est nécessaire, pour ces peintures, de réaliser des couches plus minces que pour la peinture grise ($< 10 \mu\text{m}$), car celles-ci sont plus diffusantes, ce qui est difficilement accessible avec nos moyens expérimentaux.

Peinture verte

Un profil caractéristique des couches minces sur la peinture verte est donné Figure 14.

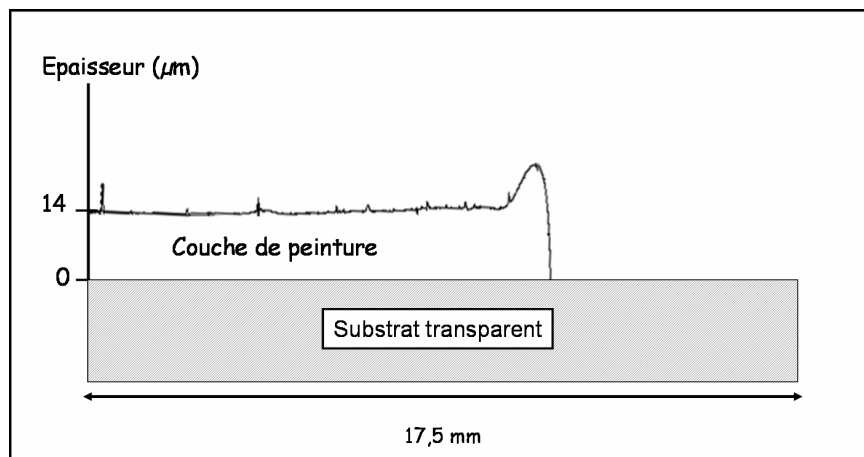


Figure 14 : Profil caractéristique des couches minces réalisées avec la peinture verte.

Les résultats de mesures de transmissions et de réflexion pour quatre épaisseurs différentes sont donnés au Tableau 5.

Tableau 5 : Peinture verte : réflexion diffuse, transmission diffuse et transmission collimatée pour différentes épaisseurs de couches minces, avec le paramètre d'absorption effective α . Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle avec $s = 7,7 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $k = 1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$.

Épaisseur (μm)	R_{diffus}	T_{diffus}	$T_{\text{collimatée}}$	$1/\alpha$ (μm)	$R_{3\text{flux}}$	$T_{3\text{flux}}$	$T_{\text{collimatée} - 3 \text{ flux}}$
13,3	0,71	0,068	< 0,001	9	0,69	0,072	< 0,001
13,9	0,72	0,063	< 0,001	10	0,69	0,070	< 0,001
17,2	0,73	0,040	< 0,001	9	0,70	0,040	< 0,001
17,8	0,73	0,039	< 0,001	9	0,70	0,046	< 0,001

Il est possible d'obtenir un bon accord entre ces mesures et le modèle de diffusion en prenant en compte une diffusion isotrope, avec $s = 7,7 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $k = 1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$.

Peinture jaune

Un profil caractéristique de couches minces sur la peinture jaune est donné Figure 15.

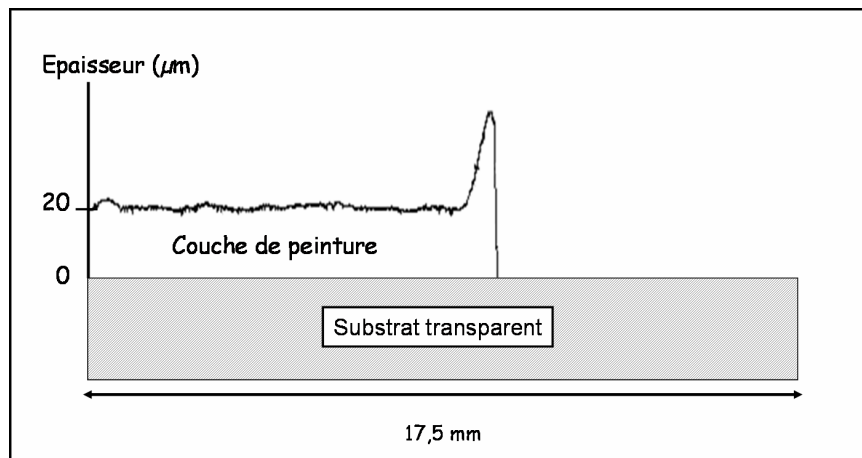


Figure 15 : Profil caractéristique d'une couche mince de peinture jaune

On présente à nouveau les résultats de mesures de transmissions et de réflexion pour quatre épaisseurs différentes sur le Tableau 6.

Tableau 6 : Peinture jaune : réflexion diffuse, transmission diffuse et transmission collimatée pour différentes épaisseurs de couches minces, avec le paramètre d'absorption effective α . Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle avec $s = 5,2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $k = 6,3 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$.

Épaisseur (μm)	R_{diffus}	T_{diffus}	$T_{\text{collimatée}}$	$1/\alpha$ (μm)	$R_{3\text{flux}}$	$T_{3\text{flux}}$	$T_{\text{collimatée-3 flux}}$
$27,6 \pm 2$	0,68	0,035	< 0,001	13	0,71	0,034	< 0,001
$29,5 \pm 1$	0,72	0,032	< 0,001	14	0,71	0,028	< 0,001
20 ± 1	0,66	0,065	< 0,001	12	0,70	0,073	< 0,001
$25,5 \pm 2$	0,68	0,043	< 0,001	13	0,71	0,042	< 0,001

De la même façon que la peinture verte, il est possible d'obtenir un bon accord entre ces mesures et le modèle de diffusion en utilisant une diffusion *isotrope*, avec $s = 5,2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ et $k = 6,3 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$.

6. Discussions et dépôts d'énergie

Selon le modèle de Mie (cf. annexe 4.1), la diffusion par une seule particule de dioxyde de titane sphérique de 200 ou 500 nm est anisotrope, avec une contribution vers l'avant beaucoup plus importante que celle vers l'arrière. A $\lambda = 543 \text{ nm}$, le coefficient de diffusion est $s \approx 2,6 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ pour des particules de 200 nm et $s \approx 6 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ pour des particules de 500 nm.

Pour la peinture grise, si on suppose que la diffusion est proportionnelle à la densité de centres diffusants, une proportion volumique de 0,8 % de TiO_2 (cf. chapitre 3) donne un coefficient de diffusion $s \approx 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ pour une particule de 200 nm, et $s \approx 5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ pour une particule de 500 nm. La contribution vers l'avant est de 90,4 % pour une particule de 200 nm et de 65 % pour une particule de 500 nm. Le coefficient de diffusion obtenu ($s = 1,8 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$) est donc proche de ces valeurs théoriques. Le coefficient est notamment comparable à celui donné par une particule ayant un diamètre de 350 nm : $s \approx 1,6 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$.

On peut, de même, comparer le coefficient k avec un paramètre d'absorption estimé pour la peinture grise. Cependant, le manque d'information sur le milieu complexifie l'analyse. On se contentera donc ici d'un *ordre de grandeur*, afin de vérifier que le paramètre mesuré est physiquement crédible :

On peut supposer que l'absorption du noir de carbone est identique à celle du graphite. Celle-ci va varier considérablement selon sa structure. Selon les références et le type de graphite, l'absorption moyenne est de l'ordre de $3,4 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Compte tenu de cette donnée, on considère que les pigments sont totalement opaques au rayonnement. Un coefficient absorption effectif d'un faisceau collimaté, se propageant dans un milieu constitué de billes opaques, est alors donné par la section efficace de l'absorption, multipliée par la densité de particules (nombre de particules par m^3). On estime la densité de particules de noir de carbone à $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, ce qui signifie que chaque particule est isolée sur une sphère de 5 μm de rayon. La section efficace est donnée par la dimension des pigments, qui est inconnue. On

peut, en faisant le raisonnement inverse, estimer que la dimension caractéristique des pigments, à partir du coefficient $k = 1,2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, serait d'environ $1 \text{ }\mu\text{m}$. Cet *ordre de grandeur* est tout à fait crédible pour une peinture.

Ainsi, il est possible de calculer les paramètres optiques du milieu, ou tout du moins d'obtenir une estimation de ceux-ci, à partir de la concentration de particules diffusantes, de particules absorbantes, et de la réponse de celles-ci à un champ électromagnétique. Ce résultat est important, car on verra par la suite que les propriétés optiques sont liées à l'efficacité de l'ablation, et il peut être nécessaire d'estimer l'efficacité d'ablation d'un matériau sans avoir à créer systématiquement des couches minces pour effectuer les mesures optiques précédentes.

Une diffusion isotrope permet d'expliquer les transmissions et réflexions du faisceau à travers les couches minces pour les peintures vertes et jaunes. Par contre, il est nécessaire de faire intervenir une diffusion anisotrope pour la peinture grise. En réalité, il n'est pas possible de savoir si la diffusion est isotrope ou non pour les peintures vertes et jaunes, car l'absence de faisceau collimaté en transmission ne nous permet d'appréhender que deux paramètres sur les trois inconnues. Mais il faut souligner que la présence d'une anisotropie, même importante, modifie peu le dépôt d'énergie. On présentera par la suite l'influence d'une forte anisotropie sur la diffusion dans les peintures jaunes et vertes, et on montrera que les dépôts d'énergie sont similaires.

De plus, pour les peintures jaunes et vertes, la contribution de la diffusion de surface n'a pas pu être mesurée, contrairement à la peinture grise. Pour cette dernière, la diffusion de surface est uniquement donnée par une réflexion spéculaire. La réflexion diffuse englobe donc les effets de surface et de volume pour ces deux peintures. Cette incertitude doit être prise en compte dans les dépôts d'énergie.

A partir des coefficients d'absorption, de diffusion et l'isotropie / anisotropie de la diffusion que nous avons présentés précédemment, il est possible de calculer les *dépôts d'énergie* associés aux différentes peintures. Ceux-ci sont présentés sur la Figure 16 dans le cas de milieux semi-infinis. On y représente aussi un dépôt d'énergie de la forme Beer - Lambert, qui s'approche de celui de la peinture grise, en considérant une réflexion à l'interface d'entrée R importante ($R = 0,32$). Cette approximation sera utilisée au chapitre 6.

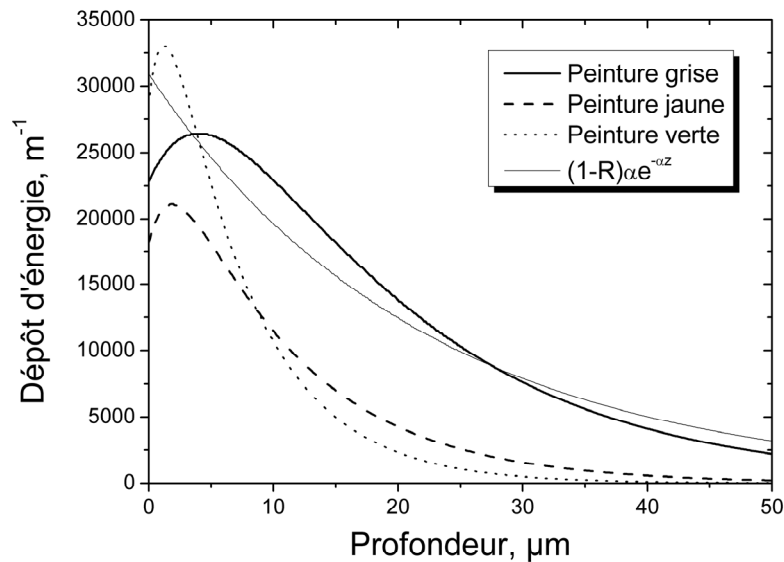


Figure 16 : Dépôt d'énergie associé aux différentes peintures, et dépôt d'énergie de la forme $(1-R) \alpha \exp(-\alpha z)$, avec $R = 0,32$ et $\alpha = 4,5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$

Pour ces différentes peintures, le dépôt d'énergie n'est pas maximal à la surface de la peinture. De plus, la profondeur de pénétration de la lumière est plus importante pour la peinture grise, que pour les autres peintures.

7. Sensibilité des paramètres

Les paramètres s , k et g_1 , donnés précédemment, sont les paramètres qui permettent d'obtenir le meilleur accord entre les expériences et le modèle. Afin d'estimer la sensibilité de ces paramètres sur le dépôt d'énergie, on considère un écart de $\pm 20\%$ du paramètre de diffusion s sur la peinture grise. Les transmissions, réflexions, et dépôts d'énergie qui en résultent sont donnés sur la Figure 17.

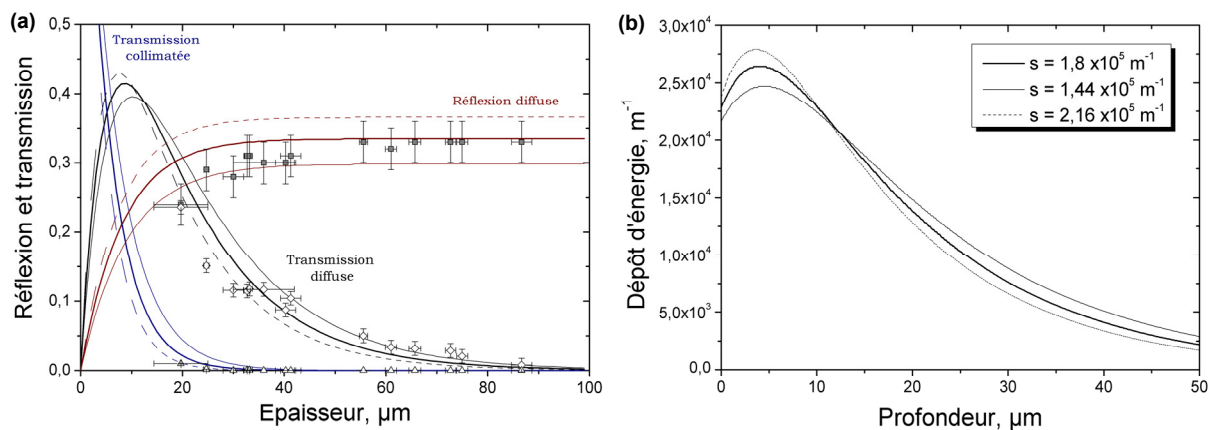


Figure 17 : Sensibilité du paramètre s avec $k = 1,2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ et $g_1 = 1,45$. (a) Sur les transmissions et réflexions (b) Sur le dépôt d'énergie. Trait plein épais : $s = 1,8 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Trait discontinu : $s = 2,16 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Trait plein fin : $s = 1,44 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$

En imposant cet écart, et bien que les prévisions du modèle s'accordent moins bien avec les résultats expérimentaux, le dépôt d'énergie reste sensiblement identique à celui donné par le paramètre initial.

Cas d'une diffusion anisotrope pour les peintures jaunes et vertes

On a supposé que la diffusion était isotrope pour les peintures vertes et jaunes, afin d'expliquer les résultats expérimentaux. Il n'est cependant pas possible de savoir si la diffusion est isotrope ou anisotrope, car il manque une information sur le flux collimaté transmis, qui n'est pas mesurable pour ces épaisseurs de peintures. Cependant, on montre ici que l'anisotropie possible de la diffusion dans ces peintures, modifie peu le dépôt d'énergie, qui est la quantité qui nous intéresse *in fine* : on suppose ici que la diffusion possède la même anisotropie que la peinture grise, c'est-à-dire une anisotropie importante ($g_1 = 1,45$). Les paramètres S et K ne doivent pas être modifiés, car ils permettent d'expliquer les mesures des faisceaux diffus (donc isotropes). En imposant $g_1 \neq 0$, on va pourtant modifier le coefficient S , c'est pourquoi nous diminuons de la même proportion le paramètre s soit :

$$S = \frac{3}{4}s = \frac{s'(3-g_1)}{4} \quad (35)$$

et donc :

$$s' = \frac{3s}{3-g_1} \quad (36)$$

Avec ces paramètres, nous comparons le dépôt d'énergie obtenu précédemment en diffusion isotrope, et celui obtenu en diffusion anisotrope sur la Figure 18.

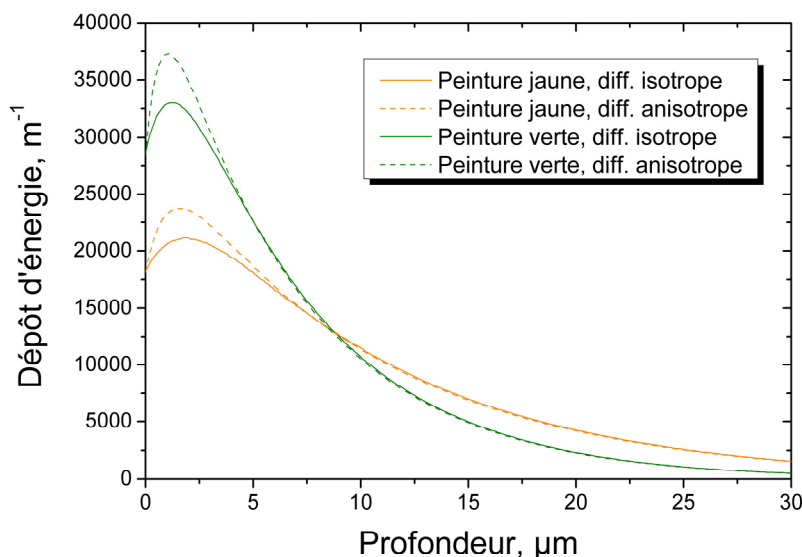


Figure 18 : Dépôt d'énergie pour les peintures verte et jaune, et pour une diffusion isotrope et anisotrope, avec $g_1 = 1,45$.

On constate ainsi, sur la Figure 18, que l'anisotropie modifie peu le dépôt d'énergie sur ces deux peintures, même en imposant une forte anisotropie. Avec une anisotropie importante, le dépôt d'énergie maximal est supérieur à celui de la diffusion isotrope.

Conclusion

Ce chapitre a ainsi permis d'aborder les problèmes de diffusion multiple et de dépôt d'énergie au sein d'un milieu absorbant et diffusant. Le modèle de diffusion utilisé permet de bien expliquer les résultats expérimentaux portant sur la réflexion diffuse, la transmission diffuse et la transmission du faisceau laser, à travers une couche mince de peinture. Le Tableau 7 résume les propriétés optiques qui ont été mesurées sur les différentes peintures.

Tableau 7 : Résumé des caractéristiques optiques des peintures

Type de peinture	$1/s$ (μm)	$1/k$ (μm)	$1/(s+k)$ (μm)	Albédo $s/(k+s)$	Type de diffusion	Position du maximum de dépôt d'énergie (μm)	$1/\alpha$ (μm)
Jaune	1,9	160	1,9	0,99	Isotrope	~ 1,8	~ 13
Verte	1,3	100	1,3	0,99	Isotrope	~ 1,2	~ 10
Grise	5,6	83	5,2	0,94	Anisotrope $g_1 = 1,45$	~ 4,1	~ 20

A partir de ces paramètres optiques, le dépôt d'énergie a été calculé. Celui-ci sera notamment exploité pour l'analyse de l'efficacité de l'ablation au chapitre 5, et sur l'influence de la longueur d'onde au chapitre 7.

Annexe 4.1

Diffusion de la lumière par une particule sphérique et homogène.

La diffusion d'une onde plane par une particule sphérique et homogène est un problème résolu depuis de nombreuses années. La description de ce problème est couramment appelée « modèle de Mie ». Le détail des calculs peut être trouvé dans la littérature, par exemple dans la référence [24] ou dans la référence [30].

On suppose une onde plane incidente sur une particule de rayon a . A partir de l'équation d'onde, les solutions générales des champs électriques et magnétiques sont décrites avec une géométrie sphérique, pour l'onde électromagnétique incidente, l'onde électromagnétique se propageant dans la sphère et l'onde électromagnétique se propageant en dehors de la sphère. Les conditions aux limites expriment la continuité du champ électrique et de l'excitation magnétique tangentiels à l'interface de la particule. Les sections efficaces de diffusion C_{sca} et d'extinction C_{ext} sont définies par :

$$\begin{aligned} W_{\text{sca}} &= C_{\text{sca}} I_i \\ W_{\text{abs}} &= C_{\text{abs}} I_i \\ C_{\text{ext}} &= C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} \end{aligned} \quad (37)$$

Avec W_{sca} la puissance totale diffusée par la particule, I_i l'irradiance incidente (W m^{-2}), et C_{abs} la section efficace d'absorption. A partir des considérations précédentes, elles sont données par :

$$\begin{aligned} C_{\text{sca}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \\ C_{\text{ext}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \end{aligned} \quad (38)$$

avec k le vecteur d'onde dans le milieu (en dehors de la particule), a_n et b_n définis par :

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\psi_n(\alpha)\psi_n'(\beta) - m\psi_n(\beta)\psi_n'(\alpha)}{\xi_n(\alpha)\psi_n'(\beta) - m\psi_n(\beta)\xi_n'(\alpha)} \\ b_n &= \frac{\psi_n(\alpha)\psi_n'(\beta) - m\psi_n(\beta)\psi_n'(\alpha)}{\xi_n(\alpha)\psi_n'(\beta) - \psi_n(\beta)\xi_n'(\alpha)} \end{aligned} \quad (39)$$

$\alpha = ka$, $\beta = kma$, m est l'indice de la particule, $\xi_n(x)$ et $\psi_n(x)$ sont les fonctions de Riccati-Bessel.

La *fonction de phase* correspond à la section efficace de diffusion normalisée :

$$p = \frac{1}{C_{\text{sca}}} \frac{dC_{\text{sca}}}{d\Omega} \quad (40)$$

Le *coefficient de diffusion* s d'une particule est défini par $s = C_{\text{sca}} / V$, avec V le volume de la particule. Pour un milieu constitué d'un ensemble de particules diffusantes isolées, le coefficient de diffusion du milieu est donné par s multiplié par la proportion volumique de particules diffusantes.

Références bibliographiques

- [1] Handbook of Optics. Vol 3, Classical, vision, and X-Ray optics. M. Bass, J.M. Enoch, E.W. Van Stryland, W.L. Wolfe. 2nd Edition (2001).
- [2] CRC Handbook of chemistry and physics, D.R. Lide, 83rd Edition (2002 - 2003).
- [3] Light scattering from red pigment particles : Multiple scattering in a strongly absorbing system. L.E. McNeil, R.H. French. J. Appl. Phys. 89, 1, 283 - 293 (2001).
- [4] Multiple scattering from rutile TiO₂ particles. L.E. McNeil, R.H. French. Acta Mater, 48 4571 - 4576 (2000).
- [5] Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide. L. Simonot. Thèse de doctorat (2002).
- [6] A note on the transfert of light into and out of paintings. S.R. Jones. Studies in conservation 38, 174 - 179 (1993).
- [7] Absorption and scattering of light by pigment particles in solar-absorbing paints. M.K. Gunde, Z.C. Orel. Appl. Optics, 39, 4 (2000).
- [8] The influence of paint dispersion parameters on the spectral selectivity of black-pigmented coatings. M.K. Gunde, Z.C. Orel, M.G. Hutchins. Solar Energy materials and solar cells 80, 239 - 245 (2003).
- [9] Optical characterization and modelling of black pigments used in thickness-sensitive solar-selective absorbing paints. Tesfamichael *et al.* Solar Energy 69 (suppl) 35 - 43 (2000).
- [10] Optical properties of black and green selective paints: stability studies of black painted spectrally selective coatings. Z.C. Orel, M.K. Gunde, B. Orel, M. Köhl. EuroSun'96, 500 - 504 (1996).
- [11] Four- Flux model for a multilayer, plane absorbing and scattering medium: application to the optical degradation of white paint in a space environment. C. Tonon, C. Rozé, T. Girasole, M. Dinguirard. Applied Optics, 40, 22, 3718 - 3725 (2001).
- [12] Laser-Tissue interactions. Fundamentals and Applications. M. Niemz. Ed. Springer (1996).
- [13] Modeling optical and thermal distributions in tissue during laser irradiation. S.L. Jacques, S.A. Prahl. Lasers in surgery and medicine 6, 494 - 503 (1987).
- [14] Direct measurement of the spatial distribution of light intensity in a scattering medium. A. A. Karabutov, I.M. Pelivanov, N. B. Podymova, S. E. Skipetrov. JETP Letters. 70, 3, 183 - 188 (1999).
- [15] Multiple Light Scattering. Tables, Formulas and Applications. Vol. 2. H.C. Van de Hulst. Academic Press (1980).
- [16] Beitrage zur optik truber medien speziell kolloidaler metallosungen. G. Mie. Ann Phys. 25 377 - 445 (1908).
- [17] Orientation dependence in near-field scattering from TiO₂ particles. L.E. McNeil, A.R. Hanuska, R.H. French. Appl. Optics, 40, 22 (2001).
- [18] E.S. Thiele, R.H. French. J Am. Ceram. Soc. 81, 469 (1998).
- [19] Computation of light scattering by anisotropic spheres of rutile titania. E.S. Thiele, R.H. French. Advanced Materials. 10, 15 1271 - 1276 (1998).

-
- [20] Atmospheric scattering of middle UV radiation from an internal source. R.R. Meier, J.S. Lee, D.E. Anderson *Appl. Opt.* 17, 3216 - 3225 (1978).
- [21] Monte Carlo modeling of optical coherence tomography systems. M.H. Frosz, T.M. Jorgensen, A. Tycho, L. Thrane, H.T. Yura, P.E. Andersen, *Proceedings of the SPIE*, 5316(1), 214 - 219 (2004).
- [22] Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Kubelka P. Munk F. *Zeitschrift für technische Physik* 12, 593 - 601 (1931).
- [23] Multiple scattering calculations for technology. P.S. Mudgett, L.W. Richards, *Appl. Optics*, 10, N° 7, 1485 - 1502 (1971).
- [24] Wave propagation and scattering in random media. A. Ishimaru. Academic Press (1978).
- [25] Inversion methods from Kubelka-Munk analysis. Vargas, J. *optics. A* 4, 452 - 456 (2002).
- [26] P. Kubelka. *J. Opt. Soc. Amer.* 38, 448, 1067 (1948).
- [27] Reflectance Spectroscopy. G. Kortüm. Springer Ed. (1969).
- [28] Propriétés thermo-optiques. Michel Chatain, P. Hervé. *Technique de l'ingénieur A* 3145.
- [29] Electromagnétisme, fondements et applications. J.P. Pérez, R. Carles, R. Fleckinger. Masson (1990).
- [30] Absorption and scattering of light by small particles. C.F. Bohren, D.R. Huffman. Wiley Science Paperback Series, ed. Wiley New York (1998).

Partie II

Etude de l'efficacité de l'ablation

Chapitre 5. Influence du nombre de tirs, de la fluence et de la durée d'impulsion

1. Profondeurs ablatées et structures des cratères avec des impulsions de 5 ns et de 100 ns	131
1.1 Etude de l'efficacité.....	131
1.2 Etude des cratères.....	135
1.3 Ablation de peinture sur lame de verre	139
1.4 Le redépôt	140
2. Expansion de la matière et régime de haute fluence	140
2.1 Conditions de mesure.....	140
2.2 Signal thermique et signal diffus	141
2.3 Comparaison entre les fluences	147
2.4 Evolution aux temps longs	148
2.5 Energie cinétique de l'éjection	148
3. Discussion sur les mécanismes d'ablation. Modèles décrivant l'ablation et prévision de la profondeur ablatée	149
3.1 Ordre de grandeur de la profondeur ablatée par tir	150
3.2 La fluence seuil.....	151
3.3 Le régime de haute fluence	153
3.4 Quantification de l'ablation.....	153
Conclusion	155
Annexe 5.1 : Expansion de la matière éjectée	156

Résumé

L'influence de l'énergie, de la taille du faisceau, du nombre de tirs, et de la durée de l'impulsion sur l'efficacité de l'ablation est analysée. En dessous d'une fluence « seuil », l'ablation est pratiquement inexistante. En augmentant la fluence, la profondeur ablatée par tir augmente jusqu'à atteindre une saturation. La fluence seuil et le niveau de saturation dépendent de la durée de l'impulsion et de la peinture. L'imagerie rapide de l'interaction permet de visualiser deux plumes de matière éjectée : une première plume qui émet de la lumière, et qui se propage rapidement, est suivie par une seconde plume qui diffuse le faisceau laser. Une discussion sur les régimes d'ablation est proposée.

Parmi les paramètres du laser entrant en jeu dans les mécanismes d'ablation et dans les efficacités de l'ablation, l'énergie, la taille du faisceau, la durée de l'impulsion et le nombre de tirs appliqués, sont des paramètres critiques. Ces paramètres ont déjà été étudiés de façon intensive [1, 2, 3], notamment dans le cadre de l'ablation de polymères. Des règles générales portant sur l'influence de ces paramètres peuvent ainsi être énoncées, permettant de cibler les régimes d'interaction :

Influence de l'énergie et de la taille du faisceau

L'énergie de l'impulsion et la taille du faisceau sont regroupées en un paramètre : la fluence (J cm^{-2}). Trois régimes d'interaction sont généralement décrits selon la fluence appliquée :

- Un régime de faible fluence, pour lequel il n'y a pas d'ablation « macroscopique ». Dans ce régime, l'énergie apportée par l'impulsion n'est pas suffisante pour éjecter de la matière.
- Un régime de fluence intermédiaire, pour lequel l'ablation devient efficace. Dans cette gamme de fluence, il est possible de mesurer macroscopiquement un volume ablaté.
- Un régime de haute fluence, caractérisé par la présence d'un plasma dense. Celui-ci va absorber une partie du faisceau, et réduire ainsi l'efficacité de l'ablation.

Influence de la durée d'impulsion

L'influence de la durée de l'impulsion est généralement rapportée à la longueur de diffusion thermique pendant cette impulsion. Une durée d'impulsion longue va augmenter la longueur de diffusion thermique dans le milieu. Ainsi, les impulsions longues vont augmenter la profondeur de chauffage mais diminuer la température maximale atteinte à la surface.

Pour l'ablation de peinture par laser Nd : YAG, D.E. Roberts [4] a montré qu'un gain en efficacité d'ablation d'un facteur 3 à 10 a été obtenu, selon la peinture, en passant d'impulsions millisecondes à des impulsions nanosecondes (0,5 - 8 ms, 50 μs et 7 ns). Pour des impulsions millisecondes, le re-dépôt de matière est plus important que pour des impulsions nanosecondes.

En régime nanoseconde, et pour des milieux peu conducteurs, on peut atteindre un régime de chauffage « volumique », aussi appelé « régime de confinement thermique », si la longueur de diffusion thermique est inférieure à la profondeur d'absorption de la lumière dans le solide (cf. chapitre 1). Dans ce régime, et sans prendre en compte des phénomènes non-linéaires, aucune influence de la durée d'impulsion n'est attendue. Pour la peinture grise, la longueur de diffusion thermique est de 0,12 μm pendant 5 ns et de 0,55 μm pendant 100 ns (chapitre 3). Le dépôt d'énergie se fait sur plusieurs dizaines de micromètres (chapitre 4). Le régime de chauffage est donc un régime de confinement thermique.

Influence du nombre de tirs

La profondeur ablatée est, en général, une fonction linéaire du nombre de tirs appliqués. On peut cependant observer pour certains matériaux, et notamment pour certains polymères, la création de défauts et de centres absorbants tir à tir. Dans ce cas, les premiers tirs servent à créer les défauts, mais ne sont pas efficaces pour l'ablation [1, 3, 5]. On parle généralement de phénomène d'incubation dans le matériau.

Si le nombre de tirs devient important, et si la profondeur du cratère devient du même ordre de grandeur que le diamètre du faisceau, le transport de la matière éjectée en dehors du cratère peut devenir moins efficace, et un écrantage de la surface par les particules peut intervenir.

Bien que ces règles générales permettent une première approche des mécanismes d'ablation, l'ablation par laser relève d'un ensemble de mécanismes bien plus complexes, combinant des phénomènes variés liés à l'optique, les sciences du matériau, la chimie, la physique des plasmas et la physique des aérosols. *Il est donc extrêmement difficile de prévoir le comportement d'un matériau face à une élévation brutale de température*, et tout particulièrement le comportement d'un matériau aussi complexe que la peinture. C'est pourquoi une étude sur l'influence des différents paramètres laser est nécessaire. Cette étude a été réalisée sur différentes peintures, et a porté sur l'efficacité de l'ablation, la structure des cratères, et la cinétique des particules éjectées lors de l'ablation. A partir de ces résultats, une discussion sur les mécanismes d'ablation est possible, et sera abordée en dernière partie.

1. Profondeurs ablatées et structures des cratères avec des impulsions de 5 ns et de 100 ns

1.1 Etude de l'efficacité

Les profondeurs ablatées et les efficacités d'ablation pour différentes peintures, avec une fluence comprise entre 0 et 10 J cm⁻², et pour des durées d'impulsions de 5 ± 1 ns et de 80 ± 10 ns, sont présentées dans ce paragraphe. On rappelle que tous les essais présentés dans ce chapitre ont été réalisés à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. D'autres longueurs d'onde seront présentées au chapitre 7.

Le premier paramètre étudié est l'influence du nombre de tirs appliqués pour ces configurations. La Figure 1 présente la profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs pour les fluences $F = 1,6$ J cm⁻², 5 ± 1 ns et $F = 4,8$ J cm⁻², 80 ± 10 ns. On observe que la profondeur ablatée est directement proportionnelle au nombre de tirs appliqués dans la gamme utilisée (entre 3 et 300 tirs). Le comportement pour un nombre de tirs inférieur n'a pas été étudié, afin de conserver une profondeur suffisante pour les mesures. Ces résultats sont représentatifs du comportement général obtenu pour toute la gamme de fluence, et pour une profondeur ablatée allant jusque 500 μm. Ce comportement ne sera pas identique

dans le cas d'un régime d'ablation à haute cadence (10 kHz), qui sera discuté au chapitre suivant. Nous pouvons ainsi définir, d'une façon générale, la *profondeur ablatée par tir*, et cette donnée nous permet, sans perte d'informations, d'augmenter la précision des mesures en appliquant le nombre de tirs nécessaires.

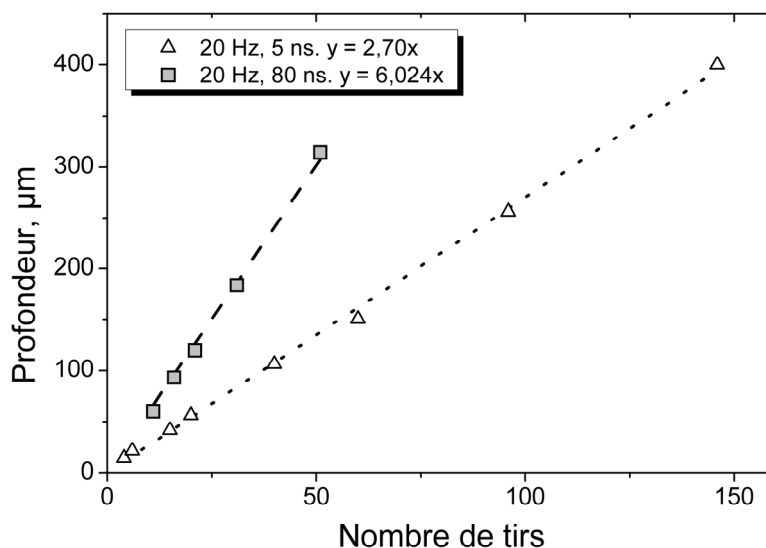


Figure 1 : Profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs à 20 Hz. $F = 1,6 \text{ J cm}^{-2}$, $\tau_L = 5 \text{ ns}$ et $F = 4,8 \text{ J cm}^{-2}$, $\tau_L = 80 \text{ ns}$.

On souligne que, dans toute la gamme de profondeur étudiée (jusqu'à 500 μm), les cratères conservent un profil spatial plat à bords nets, dont les images présentées au chapitre 2 (profilométrie) sont représentatives.

L'influence de la fluence sur la profondeur ablatée par tir pour des impulsions de $5 \pm 1 \text{ ns}$ a été étudiée pour les quatre peintures décrites au chapitre 3. Elle est présentée sur la Figure 2. Ces résultats ont été obtenus pour des nombres de tirs variant entre 20 et 50, pour une cadence de tirs de 1, 10 et 20 Hz, et pour différentes tailles de faisceau comprises entre 0,7 et 1,3 mm. Aucune influence de ces paramètres (nombre de tirs, cadence de tir et taille de faisceau) sur la profondeur ablatée par tir n'a été détectée.

Un comportement similaire est obtenu pour l'ensemble de ces peintures : on observe à partir d'une certaine fluence (*fluence seuil*) une augmentation, plus ou moins rapide, de la profondeur ablatée. Une *saturation* de la profondeur des cratères est ensuite visible à partir d'une certaine fluence. Dans la gamme de nombre de tirs appliqués, et compte tenu de l'épaisseur de la peinture, *cette saturation n'est pas associée à l'influence du substrat*, et intervient quelque soit le nombre de tirs appliqués. La peinture grise est celle qui est le plus efficacement ablatée (environ 5 fois plus efficacement que la peinture jaune). La surface de cette peinture est lisse, ce qui facilite les mesures des profondeurs ablatées, et qui peut expliquer le faible écart d'une mesure à une autre pour les mêmes fluences. Les autres peintures ont des surfaces rugueuses et ondulées, qui ne permettent pas une mesure précise de la profondeur, et qui expliquent la plus grande dispersion des résultats expérimentaux.

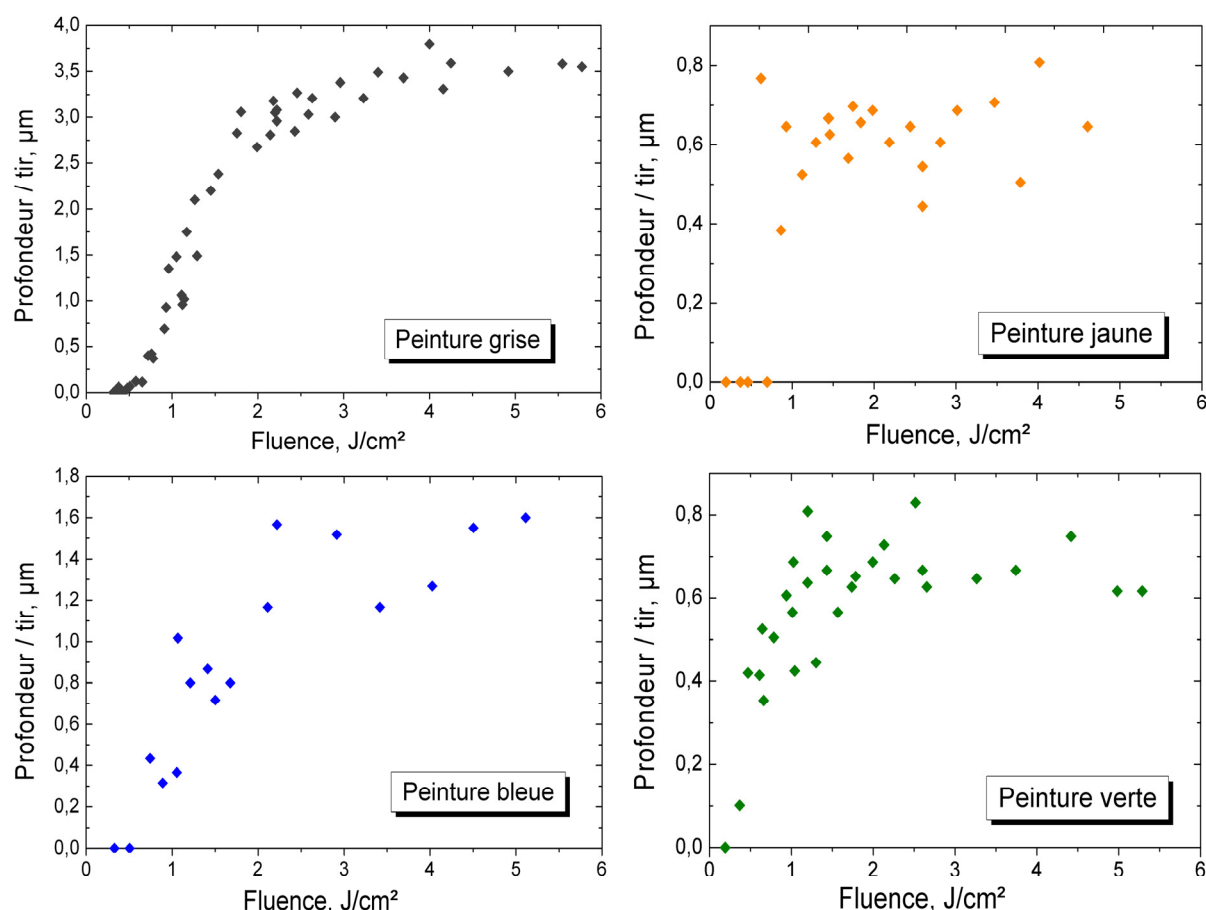


Figure 2 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence pour quatre peintures, 1 - 10 - 20 Hz, $\tau_L = 5$ ns.

La fluence seuil est définie comme la fluence à partir de laquelle une ablation *efficace* est obtenue [1, 6]. On la mesure expérimentalement en extrapolant l'évolution quasi-linéaire de la profondeur ablatée en fonction de la fluence, pour des fluences faibles, jusqu'à la profondeur nulle. La fluence seuil est différente pour chacune des peintures. On souligne notamment que celle de la peinture verte est plus faible que celle des autres peintures : aux alentours de $0,3 \text{ J cm}^{-2}$, en comparaison à $0,5 - 0,6 \text{ J cm}^{-2}$ pour les autres peintures.

On observe assez rapidement une saturation de la profondeur ablatée par tir en augmentant la fluence. Cette évolution peut être très brutale, comme pour la peinture jaune pour laquelle on passe quasi instantanément de la fluence seuil ($F_s \sim 0,6 \text{ J cm}^{-2}$) à une saturation de la profondeur, qui est mesurée pour une fluence d'environ $F_{\text{sat}} \sim 1 \text{ J cm}^{-2}$. Pour la peinture grise ou la peinture bleue, la transition entre le régime d'augmentation de la profondeur ablatée et le régime de saturation est moins rapide. Ces résultats sont cohérents avec les mesures d'ablation de peintures de Galantucci *et al* [7], qui avaient montré, avec un laser à excimère, qu'au dessus du seuil d'ablation, la profondeur ablatée augmentait rapidement puis saturait assez vite (vers $1,5 \text{ J cm}^{-2}$). Des résultats similaires ont aussi été obtenus par Costela *et al* [11] sur des peintures acryliques. Ces derniers auteurs obtiennent, de plus, une relation logarithmique entre la profondeur ablatée et la fluence, dans la gamme de fluence étudiée ($0,6 - 2,7 \text{ J cm}^{-2}$), qui sera discutée par la suite.

Afin de confirmer la saturation de la profondeur ablatée par tir à haute fluence, des essais d'ablation ont été réalisés sur la peinture grise pour des fluences plus élevées, jusqu'à 10 J cm^{-2} ($\tau_L = 5 \text{ ns}$). Ces essais confirment la saturation de la profondeur ablatée par tir, avec une profondeur par tir $\delta \approx 3,9 \mu\text{m} / \text{tir}$.

Dans la mesure où l'on observe une saturation de la profondeur ablatée, l'efficacité (volume ablaté par joule laser) de l'ablation passe par un maximum. Ce maximum, et la fluence associée, sont donnés pour les différentes peintures dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Efficacité maximale et fluence associée, fluence seuil, et profondeur / tir maximale (saturation), mesurées pour les différentes peintures.

Type de peinture	Efficacité maximale ($\mu\text{m cm}^2 \text{ J}^{-1}$)	Fluence correspondante (J cm^{-2})	Fluence seuil (J cm^{-2})	Profondeur/ tir à 5 J cm^{-2} ($\mu\text{m tir}^{-1}$)
Grise	$1,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	3,6
Jaune	$0,50 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	0,6
Bleue	$0,65 \pm 0,10$	$1,5 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,2$	1,4
Verte	$0,65 \pm 0,15$	$0,9 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	0,65

L'influence de la durée d'impulsion sur la profondeur ablatée par tir est présentée sur la Figure 3. On compare, dans cette étude, la profondeur ablatée par tir, entre les résultats précédents à $\tau_L = 5 \pm 1 \text{ ns}$, et une durée d'impulsion $\tau_L = 80 \pm 10 \text{ ns}$. Ces tests ont été effectués sur la peinture grise, pour un nombre de tirs variable entre 10 et 50 au même endroit.

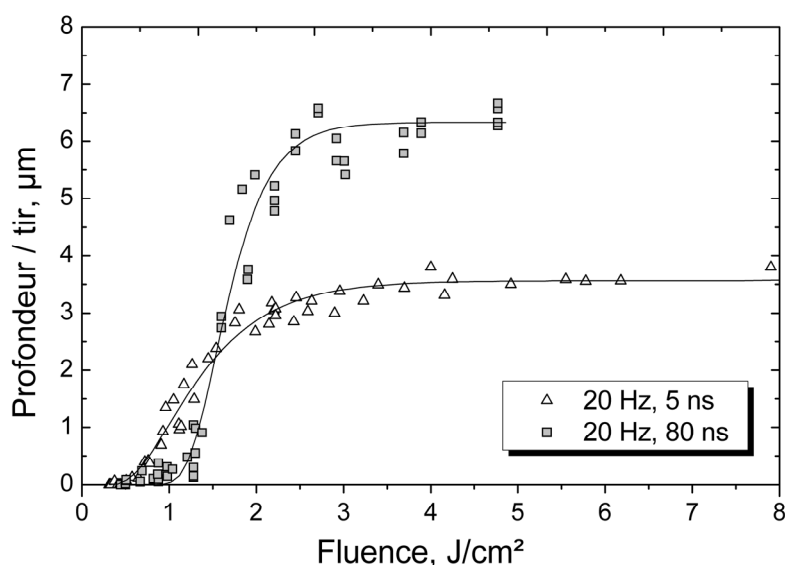


Figure 3 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence à 20 Hz, $\tau_L = 5 \text{ ns}$ et 80 ns, peinture grise.

Le même comportement général est obtenu pour les deux durées d'impulsion (80 ns et 5 ns). On observe l'existence d'une fluence seuil, au dessus de laquelle la profondeur ablatée augmente rapidement. Pour des fluences élevées, la profondeur ablatée par tir

atteint un régime de saturation. La plus grande dispersion des résultats en dessous de $1,2 \text{ J cm}^{-2}$, pour les impulsions longues, est associée à une modification de la surface du matériau, pour laquelle on mesure une profondeur moyenne, mais *qui n'évolue pas avec le nombre de tirs appliqués*.

L'évolution de la profondeur ablatée avec la fluence est similaire entre les deux durées d'impulsion. Cependant, les valeurs des seuils d'ablation sont différentes. Bien que les seuils d'ablation soient une quantité difficile à mesurer précisément, la fluence seuil est estimée, pour les impulsions courtes, à $0,6 \text{ J cm}^{-2}$, et, pour les impulsions longues, à $1,2 \text{ J cm}^{-2}$. *Cette différence de seuil d'ablation n'était pas attendue, car nous avons souligné auparavant que la longueur de diffusion thermique dans la peinture est faible en comparaison avec la profondeur de l'absorption*. Dans ce régime de « confinement thermique », la durée de l'impulsion ne joue pas de rôle sur l'élévation de température du matériau.

Au dessus de la fluence seuil, la pente décrivant l'évolution de la profondeur ablatée avec la fluence est plus importante pour les impulsions de 80 ns que pour les impulsions de 5 ns. Bien que le seuil d'ablation soit plus important pour les impulsions « longues », l'efficacité maximale d'ablation avec ces dernières impulsions est supérieure à celui des impulsions courtes.

1.2 Etude des cratères

La surface de la peinture est fortement altérée à la suite de l'interaction, et présente des caractéristiques différentes selon la durée de l'impulsion. Bien que la mise en forme du faisceau permette d'obtenir des cratères macroscopiquement cylindriques ou en pavés (cf. chapitre 2 – profilométrie 3D), le fond du cratère n'est pas plan à l'échelle micrométrique. La rugosité du milieu augmente après l'interaction. La Figure 4 présente des profils caractéristiques de fonds de cratères pour les deux durées d'impulsions 5 ns et 80 ns, et pour des fluences comprises entre $1,5$ et 2 J cm^{-2} et pour 20 tirs. Le profil de la surface non ablatée possède une rugosité très faible ($\ll 1 \mu\text{m}$).

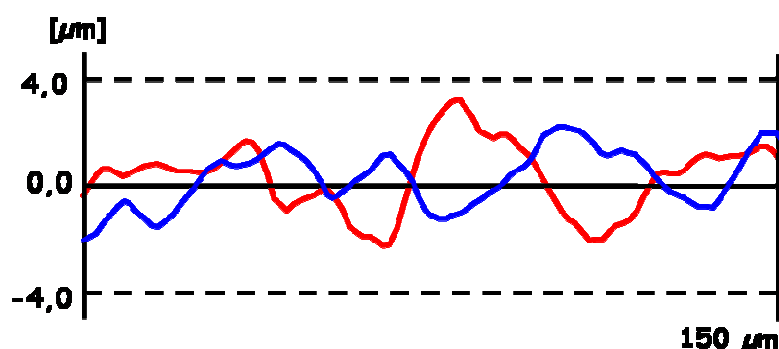


Figure 4 : Profil caractéristique du fond des cratères de la peinture grise pour les fluences $1,5 - 2 \text{ J cm}^{-2}$. Rouge : 80 ns, 20 Hz. Bleu : 5 ns, 20 Hz.

A cette échelle, il n'est pas possible d'observer de différences significatives entre les deux durées d'impulsions. L'aspect des cratères est cependant visuellement différent d'une configuration à l'autre. On montre des photographies des cratères sur la Figure 5. Les traits

verticaux visibles sur les photographies sont issus du palpeur mécanique. La profondeur de ces traits a été mesurée avec un profilomètre optique et correspond à $0,2 \mu\text{m}$. On considère donc que la modification de surface, issue de la mesure, ne modifie pas les profondeurs mesurées.

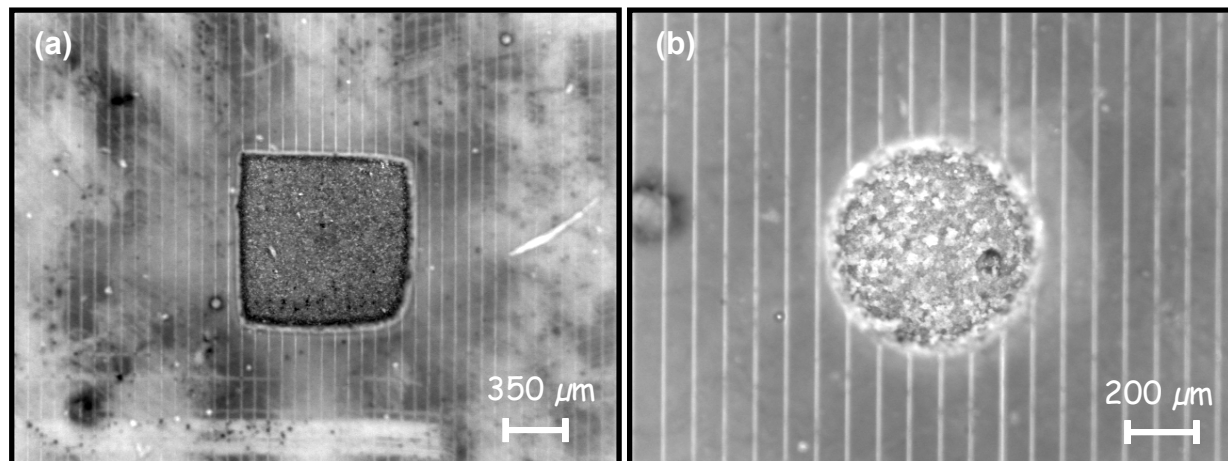


Figure 5 : Photographies des cratères. (a) 20 Hz, $\tau_L = 5 \text{ ns}$, $F = 5,5 \text{ J cm}^{-2}$, 20 tirs, $\delta = 72 \mu\text{m}$. (b) 20 Hz, $\tau_L = 80 \text{ ns}$, $F = 4,8 \text{ J cm}^{-2}$, 11 tirs, $\delta = 60 \mu\text{m}$.

L'aspect des cratères est clairement différent pour ces deux configurations. L'ablation à courte durée d'impulsion est caractérisée macroscopiquement par des *cratères noirs*, composés de micro-structures, alors que, pour les impulsions longues, les cratères sont *blanchâtres* et des particules de dimensions microscopiques sont visibles au fond du cratère. Le noircissement après l'interaction avec des impulsions de 5 ns a été visualisé pour les quatre peintures étudiées. A nouveau, l'observation de ces cratères semble être en contradiction avec une image simple de l'interaction laser - matière en régime de confinement thermique.

L'imagerie par MEB a été utilisée afin d'obtenir une résolution spatiale plus fine de l'interaction. Des images caractéristiques des cratères formés par des impulsions de 5 ns et de 80 ns sont données Figure 6 et Figure 7.

Pour les deux configurations, on retrouve au fond des cratères des pigments micrométriques, nettement visibles sur la dernière image de la Figure 7. Il est difficile de distinguer des différences nettes entre les deux morphologies. Cependant, les cratères obtenus avec des impulsions courtes présentent des microstructures isolées prononcées, moins présentes avec des impulsions plus longues. On observe dans ce dernier cas un réseau où des liaisons blanchâtres sur l'imagerie sont plus importantes que pour les impulsions courtes.

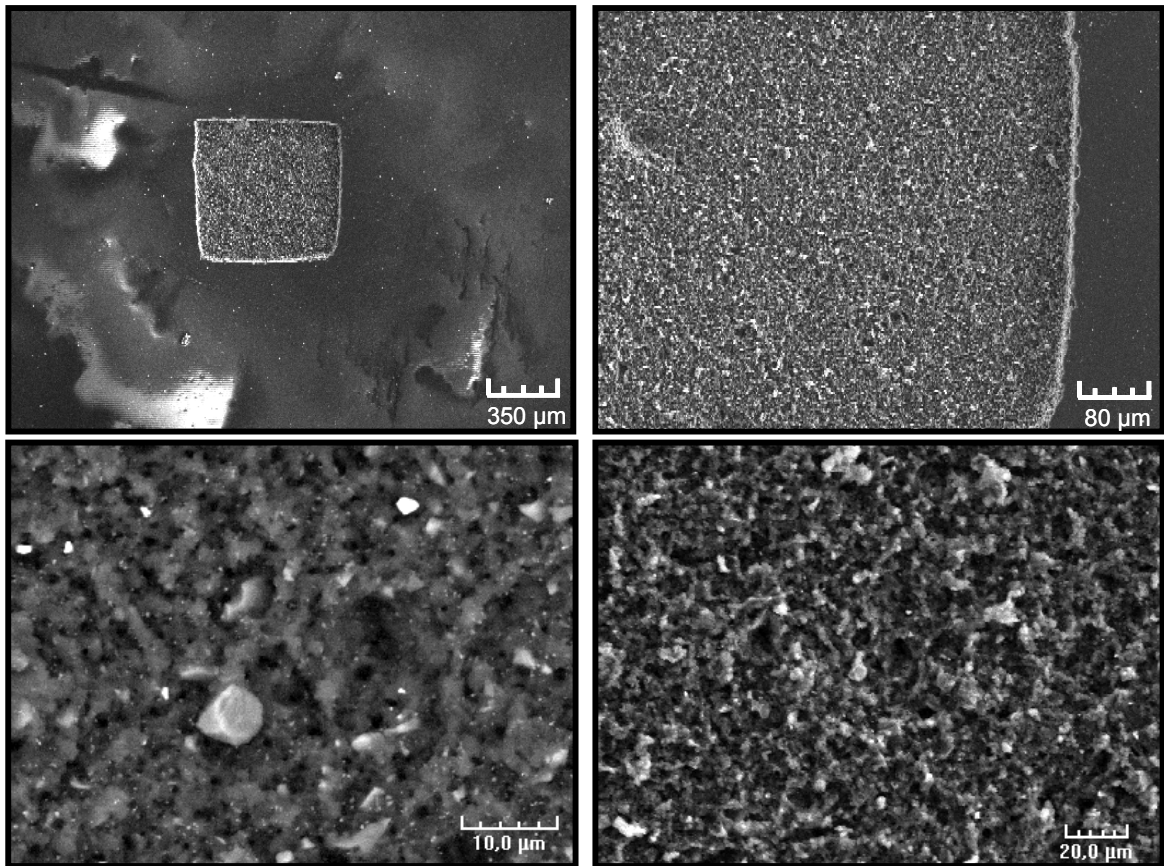


Figure 6 : Imageries MEB caractéristiques des cratères formés par des impulsions courtes, $F \approx 5 \text{ J cm}^{-2}$

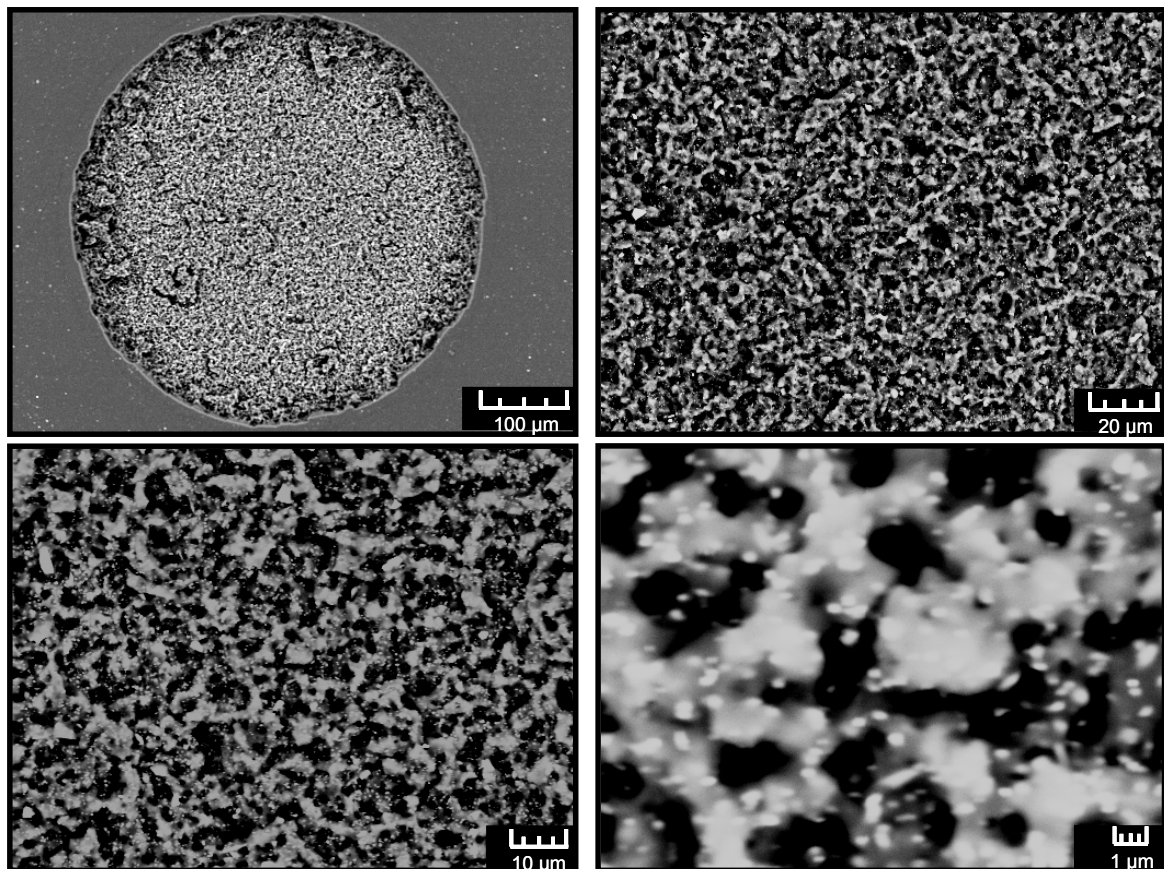


Figure 7 : Imageries MEB caractéristiques des cratères formés par des impulsions longues, $F \approx 2,5 \text{ J cm}^{-2}$

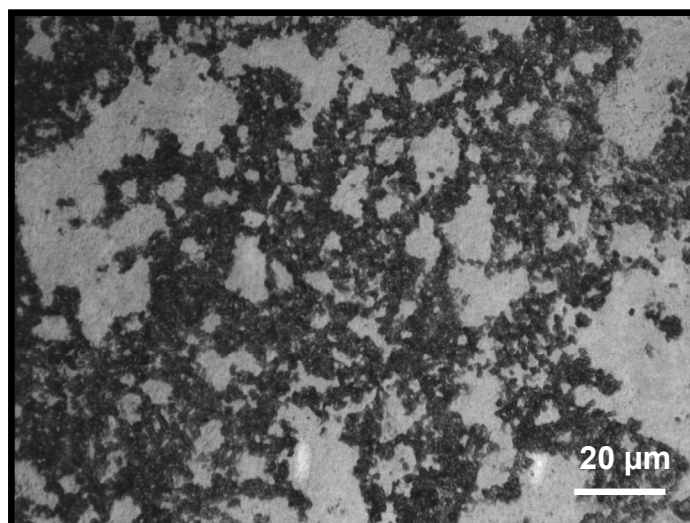


Figure 8 : Photographie de la surface de la lame de verre après ablation de la couche de peinture. Peinture grise, 5 ns, $F = 3 \text{ J cm}^{-2}$.

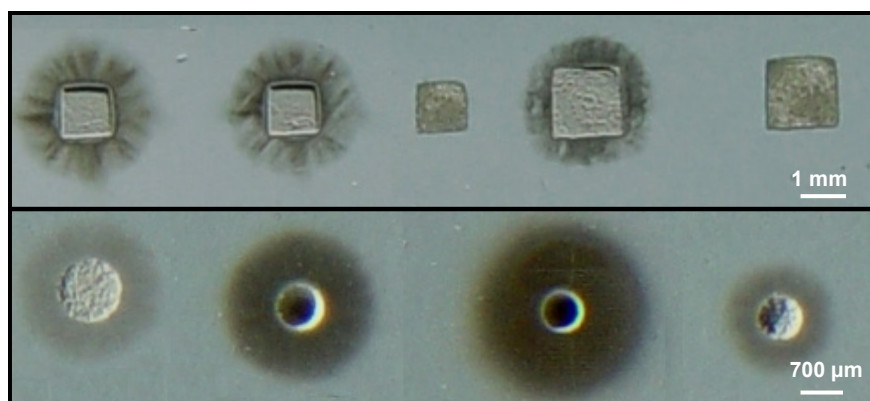


Figure 9 : Photographie des cratères avec leur redépôt. En haut : 5 ns, F variable entre 0,4 et 2,6 J cm^{-2} . En bas : 80 ns, F variable entre 1,4 et 4 J cm^{-2} .

La composition chimique élémentaire des fonds des cratères a été analysée avec la sonde EDS du microscope électronique à balayage. Le spectre est donné Figure 10 (b), en comparaison avec le spectre réalisé sur une zone non ablatée Figure 10 (a). La raie de carbone est associée au polymère, et en grande partie au dépôt carboné réalisé pour rendre conducteur le matériau. Le spectre donné sur la Figure 10 (b) montre clairement que le rapport des éléments Si / C, Ti / C et Ba / C est plus important dans le cratère que sur la peinture.

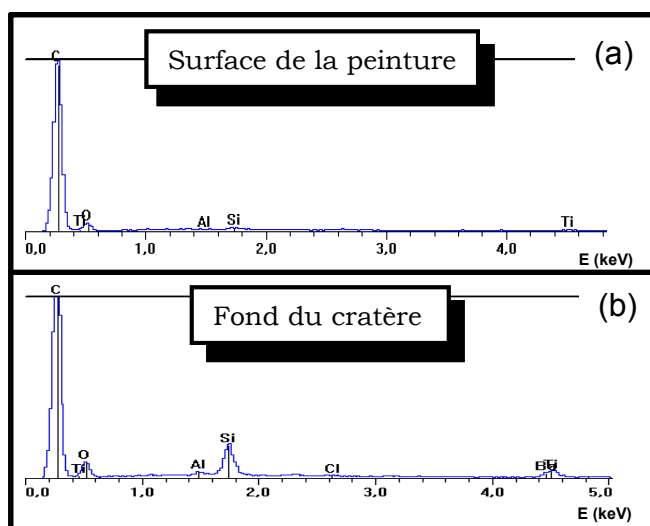


Figure 10 : Composition élémentaire par sonde EDS (a) de la surface de la peinture grise, (b) du fond d'un cratère $F \approx 5 \text{ J cm}^{-2}$.

Les spectres de la Figure 10 montrent que certains éléments ne sont pas efficacement ablatés au cours de l'interaction. Ainsi, la matrice polymérique, comprenant majoritairement des composés carbonés, serait ablatée préférentiellement, alors que les pigments et charges, présents sous forme d'oxyde ou de phases plus réfractaires, seraient moins efficacement éjectés.

1.3 Ablation de peinture sur lame de verre

On s'intéresse ici à l'efficacité de l'ablation d'une fine couche de peinture sur un substrat transparent, afin de mettre en évidence les résidus de l'ablation.

Trois peintures sont appliquées sur un substrat en verre. Les peintures jaune et verte avec des épaisseurs de $15 \mu\text{m}$, et la peinture grise avec une épaisseur de $500 \mu\text{m}$. Sur cette dernière peinture, aucun filtrage de particules n'a été réalisé, c'est-à-dire que les charges de quartz présentes en grande quantité, notamment en profondeur (cf. chapitre 3), sont ici visibles à la surface de la peinture. On essaie d'ablater la totalité de la couche de peinture à une fluence $F = 3 \text{ J cm}^{-2}$, avec des impulsions de 5 ns et de 80 ns. A cette fluence, le verre n'est pas endommagé. *En apparence, il n'y a aucune difficulté à ablater totalement les couches fines de peintures jaune et verte.* Par contre, la peinture grise peut être ablatée *entièrement* avec des impulsions courtes, mais les impulsions longues sont *inefficaces* à

partir d'un certain nombre de tirs. On voit nettement au fond du cratère les particules de quartz.

Avec des impulsions de 80 ns et une fluence de 3 J cm^{-2} , il apparaît donc que les particules réfractaires de grandes dimensions ne peuvent pas être efficacement ablatées.

Enfin, bien que la couche de peinture semble entièrement ablatée, on observe, pour les deux durées d'impulsions, de la matière résiduelle sur la surface en verre (cf. Figure 8). *Une partie de la peinture reste donc à la surface du substrat.*

Ainsi, pour cette fluence et ces deux durées d'impulsions, il est possible d'ablater une couche épaisse de peinture. *Cependant, la présence de particules réfractaires de dimensions importantes peut être problématique.* Si la peinture possède des éléments piégés de grandes dimensions, ceux-ci ne seront pas efficacement éjectés au cours de l'ablation. De plus, *bien que la couche de peinture semble être totalement ablatée, il reste en surface des éléments résiduels.*

1.4 Le redépôt

Le redépôt de matière autour du cratère est clairement visible. La Figure 9 montre quelques photographies caractéristiques du redépôt, pour différentes configurations du laser. Plus la fluence est élevée, plus le redépôt est éloigné de la zone d'interaction. Les essais réalisés pour des fluences importantes ($> 5 \text{ J cm}^{-2}$, 5 ns) ont montré que le redépôt est moins visible que pour les fluences plus faibles (avec la même quantité de matière ablatée). Il ne semble pas y avoir de différences significatives entre les impulsions longues et les impulsions courtes. On verra par la suite que le redépôt est différent selon la cadence de tir utilisée (chapitre 6). Pour l'ablation de large surface, ce redépôt peut être retiré par un second passage du faisceau laser.

2. Expansion de la matière et régime de haute fluence.

Les Figure 2 et Figure 3 ont montré qu'un régime de saturation de la profondeur ablatée par tir est rapidement atteint lorsqu'on augmente la fluence laser. Cette saturation de la profondeur ablatée entraîne une diminution en efficacité (mm^3 ablatée par joule laser). Ce comportement a été fréquemment relaté dans la littérature [1, 3]. Il est, en général, associé à l'écrantage de la surface du matériau par un plasma dense, ou par la matière éjectée. Afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons mis en place un système d'imagerie rapide permettant d'imager le signal émis par la plume de matière éjectée et la diffusion du faisceau laser par celle-ci au cours de son expansion.

2.1 Conditions de mesure

Le signal est intégré avec un retard (délai) variable, jusqu'à plusieurs microsecondes après le début de l'impulsion laser. Un temps d'intégration de 100 ns a été choisi afin d'obtenir une intensité suffisante pour l'imagerie. La durée de l'impulsion laser est d'environ

80 ns à mi-hauteur, mais la base de l'impulsion s'étale sur des temps beaucoup plus longs, de l'ordre de 600 ns. La répartition énergétique de l'impulsion, présentée au chapitre 2 (figure 8, page 45), montre que 92 % de l'énergie de l'impulsion est située pendant les 200 premières nanosecondes.

Un filtre passe bande est utilisé pour couper le faisceau laser ($\lambda = 532$ nm), et pour transmettre les grandes longueurs d'onde (> 600 nm, cf. Figure 11). Le spectre de sensibilité de la caméra et du système d'amplification est compris entre 350 et 800 nm. D'après le spectre de la Figure 11, et nos caractérisations du filtre passe bande, l'atténuation à la longueur d'onde du faisceau laser est supérieure à $10^{4,6}$ (atténuation = Intensité transmise sans le filtre / Intensité transmise avec le filtre).

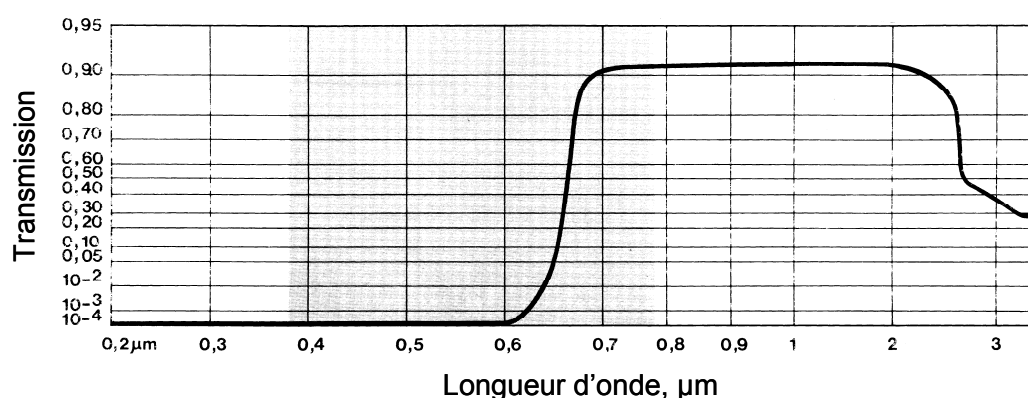


Figure 11 : Spectre en transmission du filtre passe bande utilisé pour l'imagerie rapide.

Le temps initial « $t = 0$ » est défini comme le premier instant où le faisceau laser est visible avec le système d'imagerie au gain maximal, et avec une porte de 20 ns. Il est mesuré comme étant à un délai de 200 ns avant le maximum de l'impulsion.

Afin d'ajuster le profil temporel de l'impulsion aux délais imposés, une surface diffusante, sur laquelle est émise une impulsion, est imagée. Le signal reçu est intégré, en soustrayant le bruit de fond de la caméra. Le résultat de l'intégration est ensuite multiplié par l'atténuation qui a été choisie (avec un jeu de densités optiques DO placé devant la matrice CCD). Le gain de la caméra intensifiée a toujours été maintenu constant et maximal. A partir de ces mesures, nous pouvons reconstituer le profil de l'impulsion avec des pas temporels de 50 ns, et une porte d'intégration de 100 ns. La Figure 12 représente le profil temporel du faisceau mesuré par une photodiode rapide, et celui reconstitué par l'imagerie de la surface diffusante. L'encart en haut à droite donne la même évolution avec une échelle d'intensité logarithmique, permettant de mieux visualiser l'évolution de l'intensité pour des délais importants.

2.2 Signal thermique et signal diffus

L'imagerie de l'interaction a été réalisée sur le 4^{ème} tir d'une série à 10 kHz, pour les fluences de 4 J cm^{-2} , 2 J cm^{-2} et $1,2 \text{ J cm}^{-2}$, sur la peinture grise. Les diamètres du faisceau sur la peinture sont de $460 \mu\text{m}$, $650 \mu\text{m}$ et $820 \mu\text{m}$ respectivement. Les essais ont été

réalisés à 10 kHz, car le jitter à cette cadence de tir est très faible (< 1 ns), et permet ainsi une plus grande précision dans la mesure de l'évolution temporelle de la plume de matière éjectée. Les trois premiers tirs étant atténués par le « mode d'atténuation du premier tir », le 4^{ème} tir correspond au premier tir pour lequel le faisceau possède une énergie stable et nominale. Cette configuration permet de minimiser l'effet de la cadence de tir qui sera discutée au chapitre suivant.

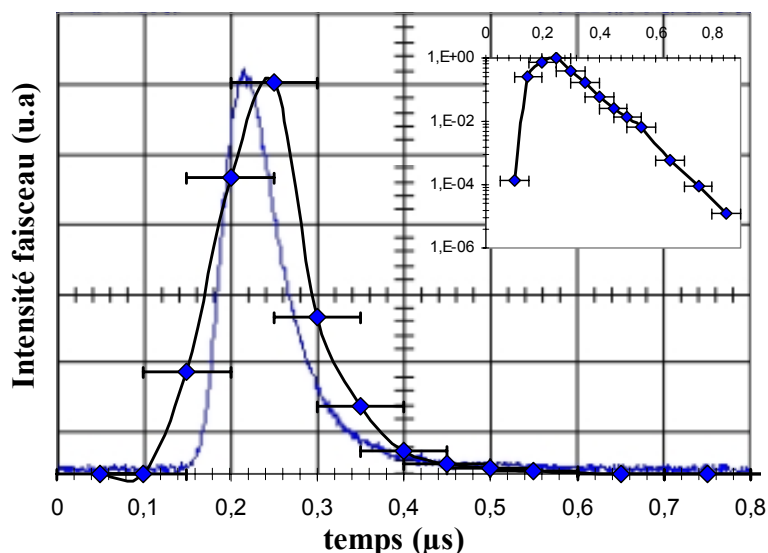


Figure 12 : Profil temporel de l'impulsion (u.a) mesuré par un oscilloscope (bleu) et reconstitué par mesure de l'intensité diffuse (losange). Encart : profil temporel de l'impulsion (u.a) en échelle logarithmique.

Nous montrerons par la suite que les particules issues de l'interaction peuvent s'accumuler devant la surface tir après tir et écranter celle-ci. L'application d'un jet d'air ne modifie pas la profondeur ablatée dans le régime de cadence de tir utilisé (cf. Chapitre 6), mais permet de s'affranchir du signal de diffusion issu des particules des tirs précédents. C'est pourquoi un jet d'air a été appliqué lors de l'interaction.

Le signal mesuré perpendiculairement à la direction du faisceau laser, en présence du filtre passe bande (signal « rouge »), et en absence du filtre passe bande (signal « total ») est présenté sur la Figure 13. *Les atténuateurs ont été modifiés, d'une acquisition à l'autre, afin de conserver toute la dynamique de la caméra.* L'atténuation correspondante est indiquée sur chaque image par le terme DO, qui correspond à l'atténuation 10^{DO} . Le temps indiqué correspond au délai appliqué par rapport au temps initial. La porte d'intégration est de 100 ns. Cinq séries de tirs au maximum ont été appliquées au même endroit (profondeur du cratère inférieure à 80 μm).

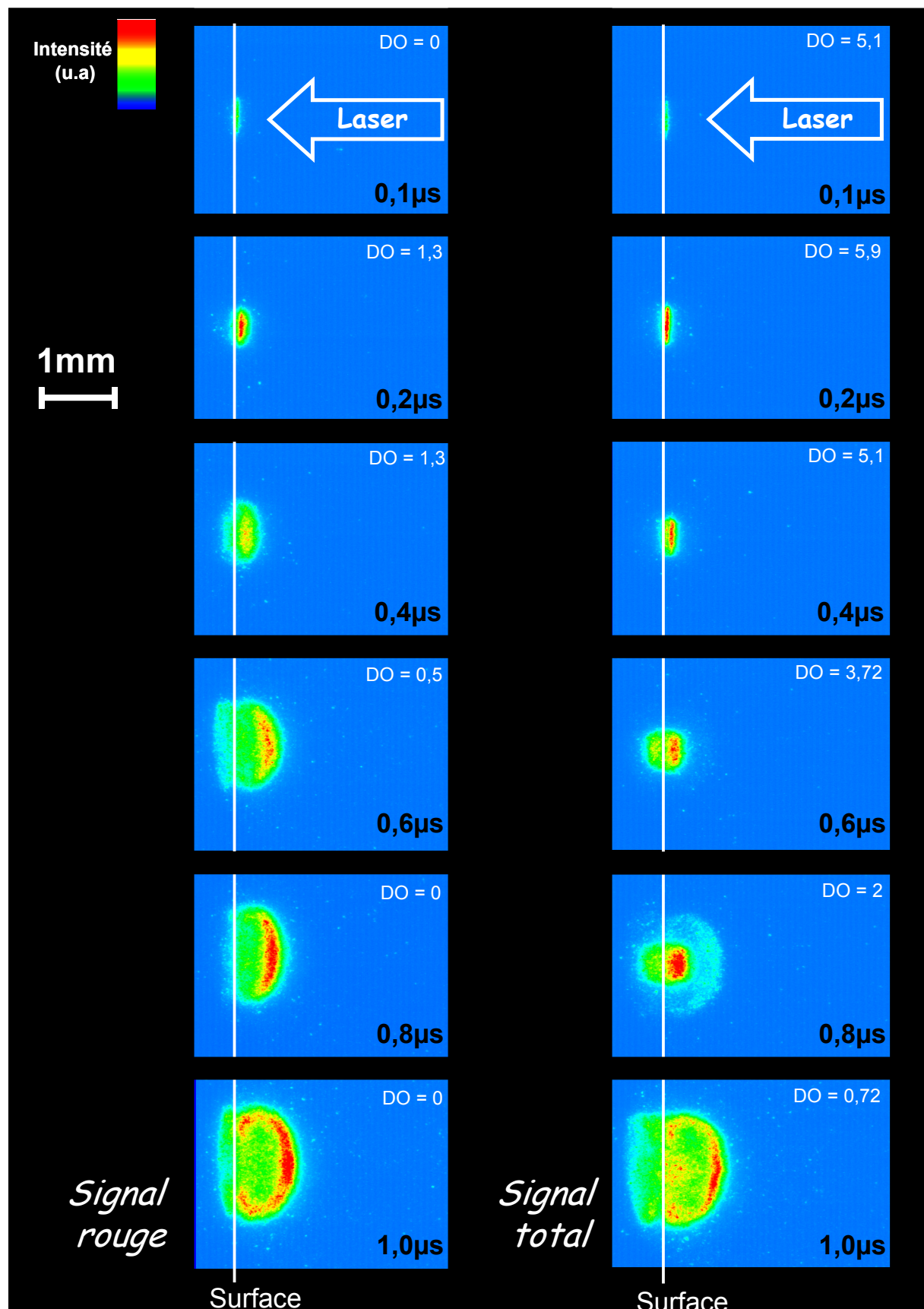


Figure 13 : Imagerie rapide de l'interaction. $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$. Diamètre du faisceau : $460 \text{ }\mu\text{m}$. Avec un balayage d'air. $\lambda = 532 \text{ nm}$.

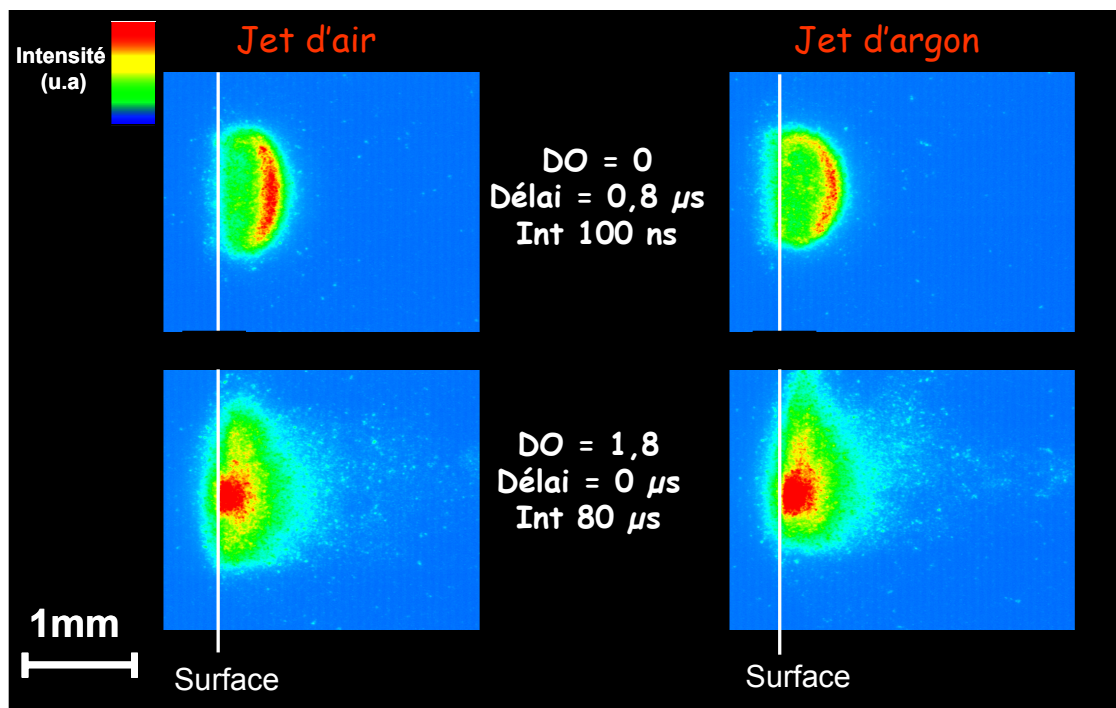


Figure 14 : Imagerie rapide : comparaison des signaux thermiques avec un jet d'air et avec un jet d'argon.

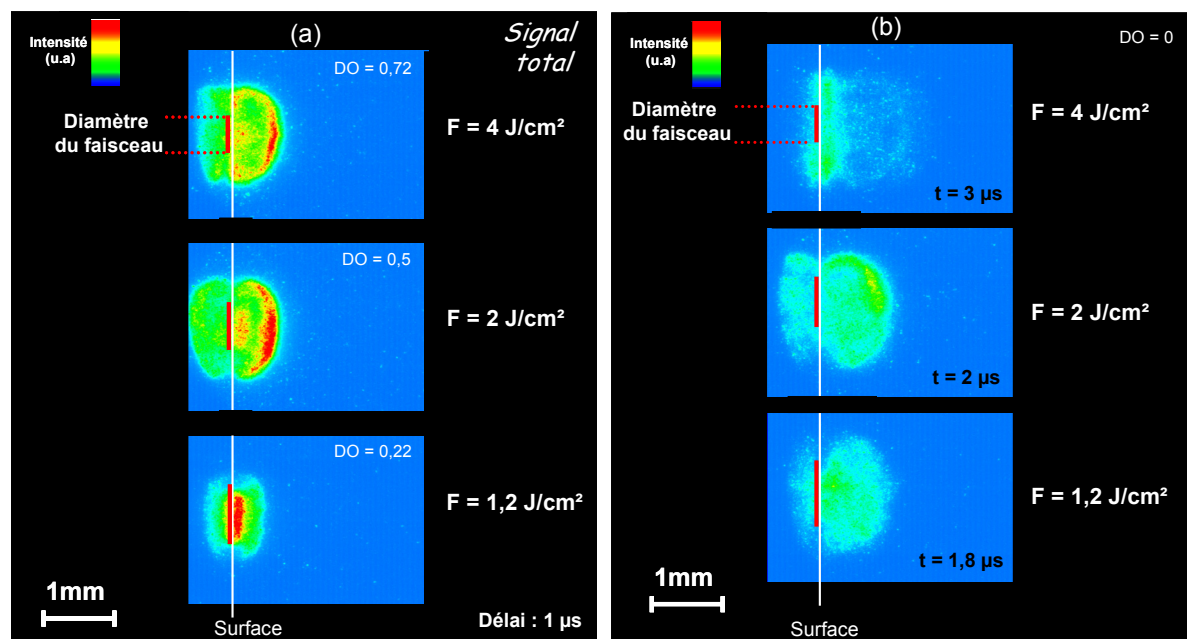


Figure 15 : (a) Signal total intégré sur 100 ns avec un délai de 1 μs pour les fluences 4 J cm^{-2} , 2 J cm^{-2} et 1,2 J cm^{-2} (b) Signal thermique aux temps longs avant la disparition du signal (entre 1,8 μs et 3 μs) pour différentes fluences

Le signal « rouge », qui est un signal *d'émission* de la matière éjectée, est très faible devant le signal total. On l'appellera par la suite « signal thermique ». Cette différence d'intensité est notamment visible lorsque l'on compare les délais courts (0,2 μ s - correspondant au maximum de l'impulsion), pour lesquels une atténuation de $10^{5,9}$ est nécessaire pour le signal total, alors qu'il faut une atténuation de $10^{1,3}$ pour le signal thermique. Bien que la bande passante de la caméra soit différente entre ces deux configurations par l'ajout du filtre passe bande, ces deux atténuations permettent d'estimer la différence d'intensité entre les deux signaux. Le signal total est donc majoritairement attribué à une *diffusion* du faisceau laser par la matière éjectée, en particulier pour les délais courts (0,1 - 0,6 μ s). Cette caractéristique a été confirmée en utilisant un filtre passe bande étroit (30 nm), centré à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm.

Pour les délais de 0,8 et 1 μ s, l'intensité de l'impulsion laser est quasiment nulle comme le montre la Figure 12. On commence alors à observer sur le signal total deux contributions : un signal à la même longueur d'onde que le faisceau laser, qui est proche de la surface, et le signal thermique que l'on retrouve pour le même délai sur la partie gauche. Il faut souligner que la contribution de la diffusion du faisceau laser dans le signal total ne peut être visible que sur le diamètre du faisceau (zone « éclairée » par le laser). Il n'est pas possible de voir la diffusion par les particules en dehors de la zone d'interaction.

On observe une différence importante entre l'évolution du signal diffusé et celui du signal thermique. L'expansion du signal thermique est remarquable : elle apparaît sous la forme d'une plume dont les bords sont plus intenses que le centre, ce qui peut être attribué soit à une température plus importante, soit à une densité de particules plus importante. Cette expansion rapide, avec un front plus intense, pourrait être associée à un freinage des particules chaudes par l'atmosphère ambiante. On observe peu de différence de signal, avec notre résolution, si on applique un jet d'argon à la place du jet d'air, tant au point de vue du *profil spatial* de l'expansion que sur *l'intensité* du signal (cf. Figure 14). Il semblerait donc que, contrairement aux études d'imageries réalisées sur le polyimide et le polyéthylène-terephthalate [8], l'interaction entre les produits volatiles et l'oxygène de l'atmosphère, qui pourrait entraîner une combustion des éléments et donc l'émission d'un signal thermique, ne semble pas significative dans notre configuration. Le signal diffusé, quant à lui, montre une plume de matière qui se propage plus lentement que la plume « thermique ».

Cette donnée est corroborée par l'évolution temporelle de l'intensité des signaux. Les évolutions temporelles et normalisées du signal thermique et du signal total ont été calculées en intégrant l'intensité visible par la caméra (selon la technique détaillée au chapitre 2), en soustrayant le bruit de fond, et en multipliant par le coefficient d'atténuation. Pour simplifier la comparaison entre les 3 signaux (thermique, total et l'impulsion laser), le maximum d'intensité de chaque signal est normalisé à 1. L'évolution temporelle des signaux est présentée sur la Figure 16.

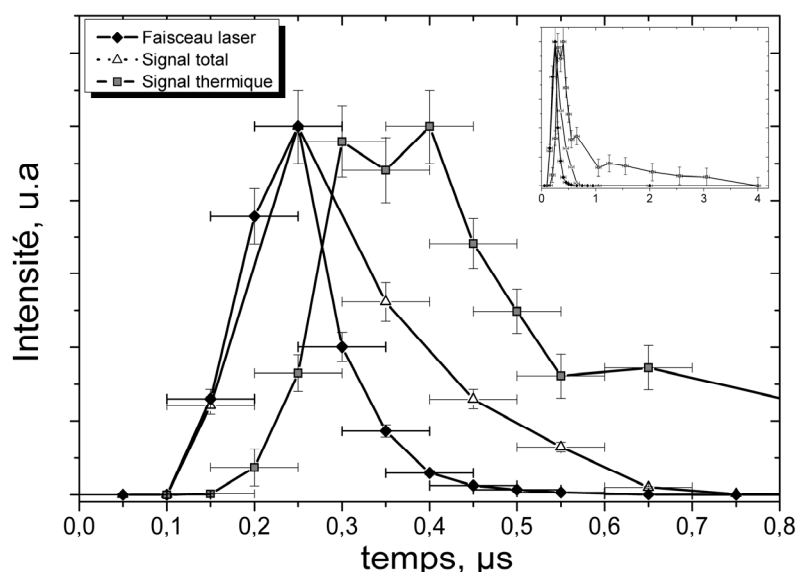


Figure 16 : Evolution temporelle de l'intensité de l'impulsion laser, du signal thermique, et du signal total (signal diffus) pour $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$

Le signal total est directement corrélé avec le profil temporel du faisceau laser lors de la montée de l'impulsion (délai 0 - 0,25 μs). Ce signal est associé à la diffusion de l'impulsion laser par la surface du matériau. Cependant, lors de la décroissance de l'impulsion, le signal diffusé ne diminue pas aussi vite que l'impulsion. Cet effet est associé, sur la Figure 13, à la diffusion du faisceau laser par des particules éjectées.

L'évolution du signal thermique, quant à lui, montre que le signal augmente jusqu'à atteindre un maximum à la fin de l'impulsion (0,3 - 0,4 μs , correspondant à environ 97 % de l'énergie de l'impulsion).

Le comportement à la fluence plus faible (2 J cm^{-2}), est similaire dans la forme de la propagation de la « plume thermique », avec cependant une vitesse d'expansion inférieure. L'expansion du signal pour la fluence proche de la fluence seuil ($\sim 1,2 \text{ J cm}^{-2}$) est difficile à quantifier, car le signal reste très proche de la surface. La Figure 15 (a) présente, pour les trois fluences, l'imagerie du signal total au délai 1 μs .

L'évolution temporelle du signal laser, du signal thermique et du signal de diffusion à 2 J cm^{-2} est donnée sur la Figure 17. On retrouve le même comportement général que celui obtenu à la fluence 4 J cm^{-2} : le maximum du signal thermique est obtenu à la fin de l'impulsion, vers un délai de 0,35 μs . Le signal de diffusion suit la même évolution que l'impulsion laser dans la gamme 0 - 0,25 μs , mais son évolution après cette gamme temporelle est différente. Sa décroissance est notamment *plus rapide* que celle qui avait été obtenue 4 J cm^{-2} . Il faut rappeler que les deux manipulations ont été effectuées avec la même énergie laser, et que la profondeur ablatée par tir est identique pour les deux fluences.

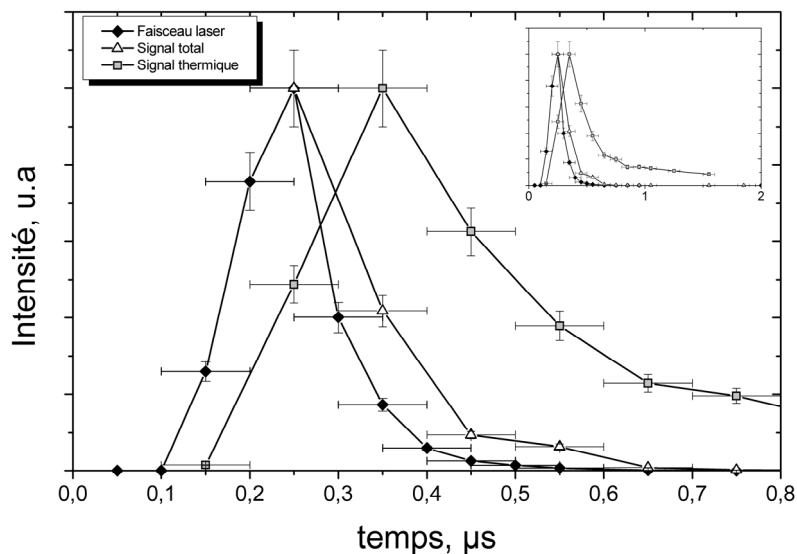


Figure 17 : Evolution temporelle de l'intensité de l'impulsion laser, du signal thermique, et du signal total (signal diffus) pour $F = 2 \text{ J cm}^{-2}$.

2.3 Comparaison entre les fluences

Pour comparer les signaux thermiques et de diffusion entre les fluences $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$ et $F = 2 \text{ J cm}^{-2}$, on représente sur la Figure 18 l'évolution temporelle du signal de diffusion, rapporté au signal laser, et l'évolution temporelle du signal thermique.

La comparaison des signaux de diffusion (dans notre angle solide de mesure, et avec un temps d'intégration de 100 ns) est réalisée en divisant l'intensité diffuse par l'intensité laser *normalisée*, et par la surface du faisceau (pour s'affranchir de la différence de taille de faisceau entre les fluences). L'intensité du laser étant normalisée, la quantité indiquée sur l'échelle des ordonnées est arbitraire (unité : $[\text{m}^{-2}]$). *Les signaux de diffusion présentés sur la Figure 18 sont comparables entre les deux fluences, car ces deux signaux sont calculés pour des profondeurs de cratères similaires ($\sim 6 \mu\text{m}$ / tir), avec la même énergie laser, et ramenés à la même surface.* La comparaison des signaux thermiques, quant à elle, se fait directement en divisant le signal mesuré avec le filtre par la surface du faisceau laser.

Le signal thermique est plus intense pour des fluences plus fortes, ce qui semble évident. Son maximum se situant à la fin de l'impulsion, ce signal correspond bien à un chauffage de la matière par l'impulsion laser.

Par contre, l'évolution temporelle du signal de diffusion est *identique* pour les deux fluences au début de l'impulsion (gamme $0,1 - 0,25 \mu\text{s}$), mais ne l'est plus au delà de ce délai, ce qui n'est *a priori* pas évident. Celui-ci augmente d'autant plus que la fluence est élevée. L'augmentation de ce signal est associée au début de l'expansion de la seconde plume de matière éjectée. Une partie de l'impulsion laser est donc diffusée par les particules, et donc ne « participe » pas à l'ablation, *et ce d'autant plus que la fluence est importante.*

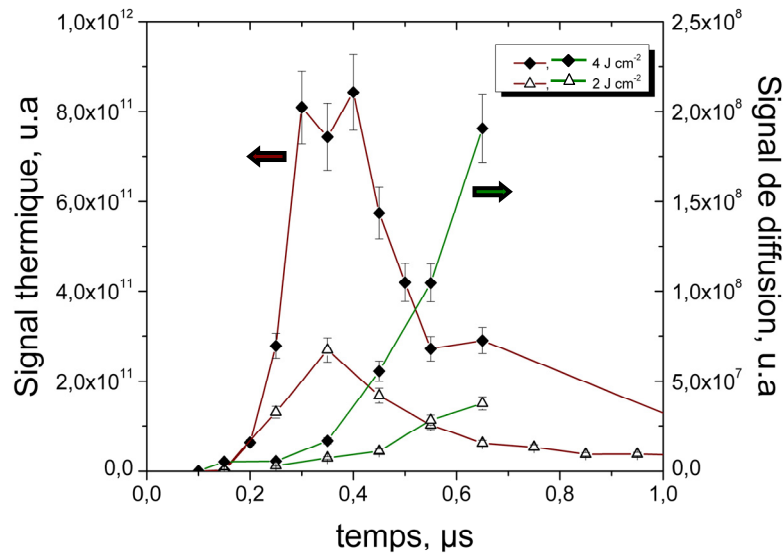


Figure 18 : Comparaison entre les deux fluences $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$ (losange noir) et $F = 2 \text{ J cm}^{-2}$ (triangle blanc). En rouge : évolution temporelle du signal thermique divisé par la surface du faisceau. En vert : évolution du signal de diffusion divisé par l'intensité laser et par la surface du faisceau.

2.4 Evolution aux temps longs

Après l'impulsion laser, la plume de matière chaude refroidit, et donc le signal émis diminue progressivement. Pour les trois fluences, et pour des délais importants (entre $1,8 \mu\text{s}$ et $3 \mu\text{s}$ selon la fluence), le signal thermique est présenté sur la Figure 15 (b). Les délais utilisés représentent les délais maximaux avant que l'émission ne soit plus visible avec notre système d'imagerie. Pour la fluence la plus importante, le signal est essentiellement visible à *la surface* du matériau, alors que pour les fluences plus faibles, le signal est essentiellement visible *devant* la surface. Les dimensions caractéristiques de cette émission sur la surface sont de $1,5 \text{ mm}$. Cette dimension correspond exactement à l'expansion du redépôt autour des cratères qui a été mesurée pour ces fluences. Dans le cas des fluences plus faibles (2 J cm^{-2} et $1,2 \text{ J cm}^{-2}$), le redépôt autour des cratères est peu prononcé.

Dans cette gamme de fluence, les fluences importantes semblent ainsi favoriser le redépôt de matière sur la surface. Ce redépôt est associé, d'après la Figure 15 (b), à cette plume chaude qui se propage rapidement.

2.5 Energie cinétique de l'éjection

Une partie de l'énergie déposée par le laser est donc transférée sous forme d'énergie cinétique. A partir des imageries rapides, la vitesse d'expansion de la matière a été calculée. L'annexe 5.1 présente en détail les mesures. Deux modèles d'expansion sont utilisés pour décrire l'éjection. Les vitesses d'expansion ont été mesurées comme étant proche de 890 m s^{-1} pour la fluence $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$ et 630 m s^{-1} pour la fluence $F = 2 \text{ J cm}^{-2}$.

Il est difficile de calculer précisément cette énergie cinétique E_c , car on ne connaît pas la quantité de matière éjectée dans la plume thermique par rapport à celle de la seconde

plume. L'hypothèse majorante est donc de supposer que la matière éjectée est intégralement comprise dans cette plume. L'énergie cinétique pour la fluence $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$ est alors $E_c = 1,4 \text{ mJ}$. Pour la fluence de 2 J cm^{-2} , l'énergie cinétique est $E_c = 1,1 \text{ mJ}$. On rappelle que l'énergie d'une impulsion est de $6,5 \text{ mJ}$.

3. Discussion sur les mécanismes d'ablation. Modèles décrivant l'ablation et prévision de la profondeur ablatée

La dégradation et l'éjection d'un matériau à la suite d'une élévation rapide de température (quelques nanosecondes), sont des phénomènes physico-chimiques complexes, et il semble *a priori* très difficile de pouvoir modéliser cette interaction. Pourtant, une estimation de la profondeur ablatée par tir, en fonction des paramètres du laser et du matériau, est une donnée intéressante à appréhender, car elle permettrait prédire l'efficacité de l'ablation d'un matériau.

Nous avons souligné auparavant que le milieu étudié était composé d'un ensemble de différents éléments physico-chimiques. Il existe, pour simplifier, trois catégories d'éléments dans la peinture : le polymère, les charges et les pigments. Ces trois éléments ne vont pas réagir de la même façon face à l'absorption et au chauffage rapide du milieu.

L'influence des pigments sur l'absorption et la diffusion du faisceau laser dans le milieu a été mise en évidence au chapitre précédent. Il est ainsi probable que l'absorption se fasse localement sur certains pigments. Cette notion d'absorption localisée sera discutée dans cette partie, et nous essayerons de mettre en évidence son influence. Les charges n'ont *a priori*, et par définition, aucune influence significative sur les propriétés optiques de la peinture.

Ainsi, si on considère l'ablation du matériau sous la forme d'une évaporation complète, l'évaporation des pigments et des charges se fait à des températures avoisinant les $2000 - 3000 \text{ °C}$. Le polymère, par contre, va se dégrader à des températures plus faibles, mesurées par pyrolyse aux alentours de 420 °C .

La teneur en particules (charges et pigments), plus importante au fond des cratères qu'à la surface, laisse ainsi supposer que ces éléments ne sont pas évaporés lors de l'interaction. On peut alors supposer que c'est le polymère qui va changer de phase, et éjecter mécaniquement les charges et les pigments.

De plus, les études paramétriques portant sur la durée de l'impulsion et la fluence ont montré des comportements singuliers. Les photographies et les imageries MEB ont dévoilé la différence de topographie des cratères selon les régimes d'interaction : dans le cas des impulsions courtes, des micro-cratères sont visibles, qui sont moins prononcés pour les impulsions longues. Les différences de fluence seuil d'ablation, de profondeur ablatée maximale et de pente décrivant l'évolution de la profondeur ablatée avec la fluence, entre les

deux durées d'impulsion, ne permettent pas de décrire l'interaction sous la forme d'un simple régime de confinement thermique.

Ces différents aspects démontrent que le régime d'interaction est relativement complexe. Nous allons tenter dans cette partie d'exposer différents points de vue afin de quantifier l'efficacité de l'ablation.

3.1 Ordre de grandeur de la profondeur ablatée par tir

Une estimation de la profondeur des cratères obtenus par tir est donnée par le maximum entre la longueur de diffusion thermique et la profondeur d'absorption [1]. La diffusion thermique pendant la durée de l'impulsion étant plus faible que la profondeur d'absorption, c'est ce dernier paramètre qui permettra d'estimer les efficacités. Ainsi, on relève, sur le tableau suivant (Tableau 2), les paramètres optiques des peintures : la profondeur d'absorption effective $1/\alpha$, en supposant une absorption qui suit une loi de Beer - Lambert, et la position du maximum du dépôt d'énergie (cf. tableau 7, chapitre 4), qui a été calculée avec le modèle de diffusion multiple. Ces données sont comparées avec les mesures des profondeurs ablatées par tir caractéristiques, qui ont été obtenues sur les différentes peintures, avec une durée d'impulsion $\tau_L = 5$ ns (mesurées pour $F = 5$ J cm⁻²).

Tableau 2 : Comparaison entre les propriétés optiques et les profondeurs ablatées caractéristiques pour 3 peintures ($\tau_L = 5$ ns)

Peintures	Position du maximum du dépôt d'énergie (μm)	$1/\alpha$ (μm)	Profondeur ablatée caractéristique (μm) - $\tau_L = 5$ ns
Grise	4,1	20	3,5
Jaune	1,8	13	0,60
Verte	1,2	10	0,65

Cette première donnée permet d'estimer l'ordre de grandeur de la profondeur ablatée par tir que l'on peut obtenir. On conserve un ordre logique entre les propriétés optiques des peintures et les profondeurs ablatées : les peintures vertes et jaunes, qui sont ablatées moins efficacement, possèdent une profondeur d'absorption plus faible que la peinture grise, qui est ablatée plus efficacement.

Certains auteurs ont tenté de faire correspondre ces paramètres optiques avec l'efficacité d'ablation du milieu. Récemment, Huber *et al* [9] ont mesuré les propriétés optiques de polytetrafluoroethylene agglomérées (milieu absorbant et diffusant), et tenté de faire correspondre ces données avec la profondeur ablatée par tir. Dans leur étude, les profondeurs d'absorption étaient un ordre de grandeur plus important que le maximum de profondeur ablatée par tir. La température à la surface, obtenue avec ces données optiques, était ainsi près de 10 fois plus faible que la température nécessaire pour obtenir une dégradation du polymère. Les auteurs expliquent cette différence par la possibilité d'inhomogénéité dans le milieu, créant des points chauds qui permettraient de créer des tensions localisées. Les effets de focalisation induits par l'aspect granuleux sont aussi

évoqués. On retrouve dans notre étude un comportement similaire : la profondeur d'absorption $1/\alpha$ est beaucoup plus importante que la profondeur ablatée caractéristique par tir. *Par contre, on peut observer que la position du maximum de dépôt d'énergie est relativement proche de la profondeur ablatée caractéristique (pour $\tau_L = 5$ ns).*

3.2 La fluence seuil

La fluence seuil d'ablation dépend du maximum du dépôt d'énergie, ou du dépôt d'énergie à la surface.

Dans un premier temps, nous pouvons effectuer une étude relative entre les fluences seuils des peintures. A partir des mesures des propriétés optiques, il est possible de calculer les rapports de fluences seuils, et de les comparer avec les rapports des dépôts d'énergie à la surface, pour les différentes peintures. Dans cette approche, on considère que les propriétés optiques du milieu ne sont pas modifiées au cours de l'ablation ou entre deux tirs, et que les chaleurs spécifiques et les températures de dégradation sont identiques pour toutes les peintures.

L'élévation de température à la surface est proportionnelle au terme $\rho / M(0)$ (cf. chapitre 1), où $M(0)$ est le dépôt d'énergie [m^{-1}] à la surface de l'échantillon, qui a été mesuré et présenté au chapitre 4. Le Tableau 3 ci-dessous présente une comparaison entre le rapport des fluences seuils et le rapport $\rho / M(0)$ des différentes peintures.

Tableau 3 : Comparaison entre le rapport des fluences seuils et $\rho / M(0)$ des différentes peintures. Premier terme : rapport des fluences seuils mesurées entre les peintures. Second terme : rapport des dépôts d'énergie $\rho / M(0)$ entre les peintures .

	Jaune $F_s = 0,6 \pm 0,2 \text{ J cm}^{-2}$, $\rho / M(0) = 6,7 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$	Verte $F_s = 0,3 \pm 0,1 \text{ J cm}^{-2}$, $\rho / M(0) = 4,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$	Grise $F_s = 0,6 \pm 0,1 \text{ J cm}^{-2}$, $\rho / M(0) = 7 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$
Jaune	X	0,5 ; 0,6	1 ; 1
Verte	X	X	2 ; 1,7

Dans cette approche semi-quantitative, le rapport des fluences seuils et celui de la quantité $\rho / M(0)$ montrent un bon accord. Cette approximation permet ainsi, en valeur relative, de comprendre et de prédire l'évolution du seuil d'ablation en fonction de la peinture. Ainsi, par exemple, *le seuil d'ablation de la peinture verte, plus faible que celui des autres peintures, est bien expliqué par ses propriétés optiques : le dépôt d'énergie en surface est plus important sur cette peinture que pour les autres peintures.*

Dans une seconde approche, la fluence seuil absolue peut être calculée à partir de la relation $F_s = \Delta T \rho C_p / M(0)$. ΔT est l'élévation de température nécessaire pour commencer à ablater le matériau. On considère que $\Delta T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ et $C_p = 1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dans le Tableau 4, on regroupe les fluences seuils qui sont calculées à partir des propriétés optiques mesurées, les fluences seuils qui ont été mesurées avec une durée d'impulsion $\tau_L = 5$ ns, et, enfin, la

température théoriquement atteinte ($\Delta T + 20$ °C de température ambiante) à la surface avec ces fluences seuils expérimentales :

Tableau 4 : Comparaison entre les fluences seuils et les températures atteintes avec les fluences seuils expérimentales

Peinture	Jaune	Verte	Grise
F seuils calculées (J cm⁻²)	2,7	1,6	2,8
F seuils mesurées, 5 ns (J cm⁻²)	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
T (F_s), (°C)	110	93	105

Les fluences seuils calculées sont ainsi bien supérieures à celles mesurées expérimentalement. Les températures atteintes avec les fluences seuils mesurées sont assez faibles et, selon les mesures de pertes de masse par pyrolyse présentées au chapitre 3, le matériau reste thermiquement stable à ces températures.

De nombreux auteurs évoquent la possibilité de modification du coefficient d'absorption au cours de l'interaction. Une augmentation du coefficient d'absorption entraînerait une diminution du seuil d'ablation, et pourrait être une explication de cette différence.

L'absorption initiale est réalisée par le noir de carbone pour la peinture grise. L'évolution de l'absorption du noir de carbone (assimilé à du graphite) au cours d'une irradiation n'est pas connue, elle est cependant considérée comme négligeable par les auteurs ayant travaillé sur l'ablation de graphite [10]. Cependant, en considérant cette étape « initiale », on ne prend pas en compte la présence éventuelle d'autres centres absorbants qui pourraient se créer au cours de l'interaction.

Notamment, la présence d'une couche noire sur la surface de l'échantillon, visible dans certaines configurations, pourrait fortement modifier l'absorption. Cette couche, assimilable à une couche de carbone, va en effet augmenter l'absorption et permettre son éjection. Là encore, il y a une certaine difficulté dans l'analyse, car cette couche n'est pas toujours présente selon le régime d'interaction et selon la peinture, et il est difficile de savoir sur quelle épaisseur et dans quelle proportion cette couche noire va influencer sur l'interaction. On pourrait en effet imaginer un processus d'ablation dans lequel il est nécessaire de modifier tout d'abord les propriétés optiques du matériau, par exemple en le chauffant, afin de créer des défauts sous forme de produits carbonés. Par la suite, l'interaction du faisceau laser avec cette couche permet son éjection. Cette couche superficielle devrait avoir une épaisseur de plusieurs micromètres pour la peinture grise et de moins d'un micromètre pour les peintures jaunes et vertes. La différence de seuil d'ablation entre les durées d'impulsions serait alors allouable à une modification du régime de chauffage, qui ne serait plus volumique, et pour lequel la durée de l'impulsion serait importante.

Cependant, l'absence de couche noire sur les cratères obtenus avec des impulsions de 80 ns ne confirme pas nettement cette hypothèse. De plus, l'élévation en température d'une couche de peinture à 150°C pendant 2 h, c'est-à-dire au dessus de la température

atteinte pendant le chauffage, n'a montré aucune modification mesurable des propriétés optiques. Ce mécanisme ne semble donc pas prépondérant pour cette peinture.

3.3 Le régime de haute fluence

La diminution de l'efficacité de l'ablation à haute fluence est généralement attribuable à une absorption du faisceau par un plasma ou par de la matière éjectée.

L'imagerie rapide de l'interaction a montré la présence de deux plumes de matière : une plume de matière ayant une vitesse proche de 900 m s^{-1} , et émettant un signal (plume « thermique »), et une plume ayant une vitesse d'expansion plus faible, émettant peu de signal, mais diffusant le faisceau laser.

L'émission de la plume thermique est faible en comparaison à la diffusion du faisceau laser par les particules éjectées. Son évolution temporelle n'est pas influencée par la fluence déposée. Son maximum est toujours situé à la fin de l'impulsion.

L'évolution temporelle du signal de diffusion, quant à elle, dépend de la fluence déposée. La fin de l'impulsion (temps $> 0,25 \mu\text{s}$ sur la Figure 16) montre ainsi une augmentation importante du signal de diffusion comparativement au signal laser, d'autant plus importante que la fluence est importante.

Une partie de l'énergie de l'impulsion est donc transférée en énergie cinétique de matière éjectée. Cependant, compte tenu de la forte intensité du signal de diffusion par rapport au signal thermique, *la diffusion du faisceau laser par les particules éjectées pourrait être l'un des mécanismes prépondérants dans la diminution de l'efficacité de l'ablation*. Pour quantifier cette diffusion, il serait nécessaire d'intégrer ce signal sur tout le demi-espace, ce qui n'est pas réalisable directement avec notre configuration expérimentale. Cette singularité sur l'ablation de ces matériaux, particulièrement intéressante, serait à analyser en perspective.

3.4 Quantification de l'ablation

Les discussions précédentes ont permis de montrer la complexité de la modélisation en terme de prévision des profondeurs ablatées.

Costela *et al* [11] ont utilisé le modèle logarithmique (cf. chapitre 1) pour décrire l'ablation de différentes peintures avec un laser Q-Switched Nd : YAG à 532 nm (entre $0,6$ et $2,7 \text{ J cm}^{-2}$). Dans leur modèle, ils ne considèrent donc pas les dépôts d'énergie particuliers des milieux diffusants que nous avons présentés au chapitre 4. Ce modèle n'est donc pas utilisable en considérant ces dépôts d'énergie. De plus, le comportement général pour une gamme de fluence plus importante n'est pas associé à une évolution logarithmique. Dans la gamme de fluence utilisée par Costela, il serait en effet possible d'obtenir un bon accord entre ce modèle et les résultats expérimentaux pour la peinture grise, si on considère que la fluence seuil et la pente décrivant l'évolution de la profondeur

sont des paramètres empiriques. Le meilleur paramètre d'absorption est alors donné avec un coefficient d'absorption dix fois plus important que celui donné dans le Tableau 2. Mais cette faible gamme de fluence ne permet pas de conclure sur la validité de cette approche. De plus, il n'est pas possible de décrire l'évolution de la profondeur ablatée avec une relation logarithmique pour les peintures jaunes et vertes.

Si on considère maintenant les dépôts d'énergie calculés, par exemple pour la peinture grise, le maximum de dépôt d'énergie est situé à une profondeur proche de 5 μm . Selon le modèle logarithmique, la profondeur ablatée est directement corrélée avec le dépôt d'énergie. Si on adapte cette loi à nos dépôts d'énergie, l'évolution de la profondeur ablatée avec la fluence est différente d'une loi logarithmique : le maximum de dépôt d'énergie se situant à l'intérieur du milieu, un saut brutal de profondeur ablatée devrait être obtenu. Pour la peinture grise, le saut serait de 10 μm si on considère que la fluence seuil est celle qu'il faut atteindre en surface du matériau, ou de 4 μm si on considère que la fluence seuil est celle qui est obtenue au maximum du dépôt d'énergie. Dans cette dernière configuration, on suppose alors l'éjection d'une couche complète de matière transparente d'après ce modèle.

Cette éjection globale de matière ne permet pas d'expliquer l'évolution de la profondeur ablatée pour les fluences faibles, ni d'expliquer l'influence de la durée d'impulsion pour la peinture grise. Par contre, un saut net entre la fluence seuil et la profondeur maximale est visible pour certaines peintures (jaune et verte).

Afin de comprendre l'influence de la durée de l'impulsion sur l'ablation de la peinture, une hypothèse serait de considérer la nature des centres absorbants. L'absorption du faisceau laser se fait sur certains pigments, celle-ci est donc inhomogène. Si on considère la diffusion thermique « macroscopique », le régime de chauffage est un régime de confinement thermique. Cependant, à l'échelle micrométrique, on ne peut plus négliger la diffusion thermique d'un pigment à un autre. La longueur de diffusion thermique autour des pigments est de 0,55 μm pendant 100 ns, et de 0,12 μm pendant 5 ns. L'absorption inhomogène signifie donc que la température atteinte autour des pigments sera beaucoup plus élevée que celle obtenue dans un milieu homogène. Les mesures de température qui seront effectuées par pyrométrie optique et présentées au chapitre suivant confirment cette hypothèse de « sur-chauffage ».

Le régime d'ablation pourrait alors être similaire à celui démontré pour les tissus organiques : c'est le chauffage inhomogène et le changement de phase localisé dans le milieu qui seraient à l'origine de l'éjection de la matière. Les différences de structure des cratères visualisés par MEB pourraient confirmer cette hypothèse. Cette approche permettrait, de plus, d'expliquer la diminution des seuils d'ablation par rapport aux prédictions du Tableau 4. En effet, dans cette approche, seule une partie de la matière est chauffée, de façon à éjecter le reste de la matière. Bien évidemment, l'élévation de température très importante autour des pigments, qui est envisagée dans ce modèle, complexifie l'interaction, car une température très élevée modifiera sans aucun doute le coefficient d'absorption du faisceau, notamment si une partie de la matière a changé de

phase dans le volume du polymère, mais n'a pas exercé une pression assez forte pour éjecter de la matière.

Conclusion

L'influence de l'énergie, de la taille du faisceau, de la durée de l'impulsion et du nombre de tirs a donc été analysée sur plusieurs peintures, à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. Les paramètres optimaux du laser, afin d'obtenir la meilleure efficacité de l'ablation, ont été mesurés.

L'ablation semble ainsi guidée à la fois par la diffusion multiple du faisceau laser dans le matériau et son absorption inhomogène.

La diffusion du faisceau laser par les pigments, dans le volume du matériau, influe sur l'efficacité de l'ablation : si le rayonnement laser est diffusé par les pigments, une partie de l'énergie ressort du milieu, et ne participe donc pas à l'interaction. Le chapitre 7 donnera une étude comparative de l'ablation à une autre longueur d'onde, qui permet de diminuer la diffusion du faisceau laser. Cette étude permettra une comparaison entre les efficacités de l'ablation.

L'absorption inhomogène de l'impulsion permet de réduire le seuil d'ablation, par rapport à celui donné pour un échauffement global du solide. Le seuil d'ablation, et l'efficacité de l'ablation, sont ainsi dépendants de la durée de l'impulsion.

Dans cette gamme de fluence ($0 - 5 \text{ J cm}^{-2}$), une diffusion importante du faisceau laser par la matière éjectée est visible. Celle-ci est d'autant plus importante que la fluence est importante. Ce mécanisme est un paramètre limitant de l'interaction.

Annexe 5.1**Expansion de la matière éjectée**

L'expansion de la matière dans un gaz ambiant est généralement décrite par deux modèles selon le temps / pression de la vapeur [12].

1.1. Modèle de l'onde de choc (shock wave model)

L'expansion du panache de matière est parfois décrite en terme de propagation d'une onde de choc. Dans ce modèle, on considère que l'énergie apportée par le laser est déposée instantanément dans le milieu, et provoque une explosion, qui crée une onde de choc. La propagation de la plume de matière est alors décrite comme la propagation de cette onde de choc, tant que la distance de propagation est supérieure à $(M_p / \rho_0)^{1/3}$ avec ρ_0 la masse spécifique de l'air et M_p la masse de la plume, et tant que la distance de propagation est inférieure à $(E / p)^{1/3}$, avec E l'énergie laser et p la pression du gaz ambiant. En dessous de cette limite basse, la plume de matière est assimilée à une expansion libre, où l'atmosphère ne joue aucun rôle, et au-delà de cette limite haute, la pression à l'intérieur de la plume est comparable à la pression atmosphérique, et le régime de validité de l'expansion n'est plus rempli [1]. Le rayon de l'onde de choc va dépendre de la symétrie de la propagation, de l'énergie du laser, de la pression, et de la nature de l'atmosphère [13]. Pour une propagation possédant une symétrie sphérique, la distance de propagation du front de l'onde R est donnée par :

$$R = \xi_0 \left(\frac{E}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5} = K t^{2/5} \quad (1)$$

avec $\xi_0 \approx 1$ dans l'air à pression atmosphérique. Ce modèle permet notamment d'expliquer l'expansion de la matière pour les fortes énergies laser et pour les plasmas denses.

1.2. Modèle de forces de viscosité (drag force model)

On considère dans ce modèle que les produits éjectés subissent une force de freinage proportionnelle à sa vitesse dans le gaz ambiant (frottements visqueux) [14]. On obtient alors simplement, par l'équation fondamentale de la dynamique, la vitesse de l'interface :

$$v = v_0 \exp(-\beta t), \quad (2)$$

avec β le coefficient de freinage et v_0 la vitesse initiale. On a donc :

$$x = x_f (1 - e^{-\beta t}), \quad (3)$$

avec $x_f = v_0/\beta$, qui représente la distance de la cible à laquelle l'expansion de la matière s'arrête, à la suite des collisions avec le gaz ambiant. Ce modèle est généralement appliqué lorsque la pression derrière l'onde de matière est comparable à la pression du gaz ambiant.

L'évolution spatio-temporelle du front thermique présentée sur la Figure 13 peut être mesurée. Sur la Figure 19, nous représentons la position du *maximum* d'émission du front chaud, en fonction du délai imposé, pour les fluences $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$ et $F = 2 \text{ J cm}^{-2}$. La mesure de l'expansion sur le *bord* du front chaud, en prenant par exemple comme critère que le bord correspond à l'intensité maximale du front chaud divisée par dix, comme il l'a été proposé dans la référence [15], donne la même évolution, mais décalée spatialement. Le front chaud tend à ralentir, à s'étaler, et à disparaître avec le temps. Les mesures réalisées pour des délais importants ($> 1 \mu\text{s}$) possèdent donc des incertitudes plus importantes que celles pour les temps courts, car le maximum devient difficile à caractériser. De même, le début de l'expansion est difficile à mesurer, car là aussi un maximum d'intensité ne peut pas être facilement défini.

La propagation de l'onde de matière pour les deux fluences est présentée sur la Figure 19. Les deux modèles de propagation (modèle de l'onde de choc et modèle des forces de viscosité) sont donnés avec les meilleurs paramètres empiriques.

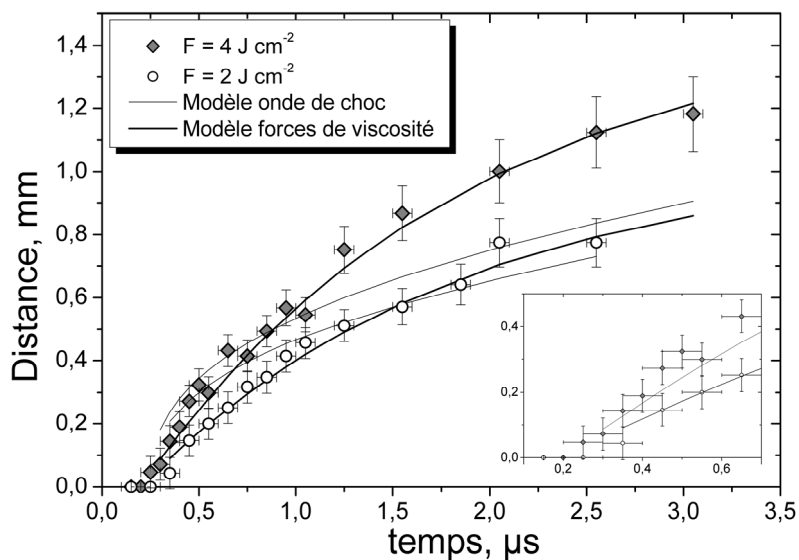


Figure 19 : Evolution du front chaud en fonction du temps pour différentes fluences et simulation avec le modèle de l'onde de choc et le modèle des forces de viscosité. $K (4 \text{ J cm}^{-2}) = 0,6$; $K (2 \text{ J cm}^{-2}) = 0,52$; $\beta = 0,6$; $v_0 (4 \text{ J cm}^{-2}) = 890 \text{ m s}^{-1}$, $v_0 (2 \text{ J cm}^{-2}) = 630 \text{ m s}^{-1}$; temps initial : $0,2 \mu\text{s}$. Encart : zoom sur les temps courts avec le modèle des forces de viscosité.

Les vitesses initiales ont été mesurées comme étant proche de 890 m s^{-1} pour la fluence 4 J cm^{-2} , et 630 m s^{-1} pour $F = 2 \text{ J cm}^{-2}$.

L'évolution spatio-temporelle est bien décrite par le modèle des forces de viscosité. Dans ce modèle, la pente initiale et la distance finale de l'expansion sont des paramètres empiriques. Le même coefficient de viscosité β a été utilisé pour les deux fluences ($\beta = 0,6$).

Références bibliographiques

- [1] Laser Processing and Chemistry. D. Bauerle. Edition Springer. 3^{ème} édition (2000).
- [2] Laser ablation and Desorption. J.C. Miller, R.F. Haglund. Experimental methods in the physical science Vol 30. Academic Press (1998).
- [3] Polymers and light. Volume Editor: T. Lippert. Ed. Springer (2004).
- [4] Laser surface effects on concrete : Report 2. D.E. Roberts, rapport NLC-SME17-REP-007 (2004).
- [5] Ultraviolet laser ablation of organic polymers. R. Srinivasan, B. Braren. Chem. Rev. 89 1303 -1316 (1989).
- [6] Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes. L.V. Zhigilei, B.J. Garrison. J. Appl. Phys. 88, 3, 1281 (2000)
- [7] An experimental study of paint-stripping using an excimer laser. L.M. Galantucci, A. Gravina, G. Chita, M. Cinquepalmi. Polymers and Polymer composites. Vol 5, N° 2, 87 (1997).
- [8] Spectroscopic and fast photographic studies of excimer laser polymer ablation. P.E. Dyer, J. Sidhu. J. Appl. Phys. 64, 9 (1988).
- [9] Pulsed-laser ablation of polytetrafluoroethylene (PTFE) at various wavelengths. N. Huber, J. Heitz, D. Bäuerle. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 25, 33 - 38 (2004).
- [10] Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion. N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov. Appl. Phys. A 73, 199 - 208 (2001)
- [11] Cleaning graffitis on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd :YAG laser : a comparative study. A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, O. Caballero, R. Sastre. Appl. Surf. Science 207, 86 - 99 (2003).
- [12] Interaction laser- matériau, aspects thermiques/non thermiques, photoablation et transport de la matière éjectée. A. Catherinot. Ecole thématique du CNRS sur l'ablation laser, Garchy (1995).
- [13] Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena. Y.B. Zel'dovich, Y.P. Raizer. Academic press, New-York (1966).
- [14] Fast intensified CCD photography of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ laser ablation in vacuum and ambient atmosphere. D.B. Geohegan. Appl. Phys. Lett. 60, 2732 (1992).
- [15] Laser plasma limiting effects at nanosecond laser microablation. B. Sallé, M.N. Libenson, P. Mauchien, G. Petite, A. Semerok, J.F. Wagner. Proceedings of the SPIE, Vol 3822, 56 - 67 (1999)

Chapitre 6. Influence de la cadence de tir et modèle thermique

1. Evolution de l'efficacité de l'ablation avec la cadence de tir : résultats expérimentaux	162
1.1 Influence de l'environnement	162
1.2 Evolution de l'efficacité avec la cadence de tir	165
1.3 Influence du nombre de tirs à haute cadence	166
1.4 Influence de la fluence à haute cadence	168
1.5 Analyse des cratères.....	171
2. Proposition d'un modèle thermique : chauffage à haute cadence	171
2.1 Résolution de l'équation de la chaleur : influence de la cadence de tir	172
2.2 Cas particulier des régimes de chauffages surfaciques et volumiques	174
2.3 Exemples de chauffage.....	174
2.4 Vérification du modèle et limite de validité du chauffage unidimensionnel.....	176
3. Comparaison entre le modèle développé et les mesures pyrométriques	176
3.1 Chauffage du cuivre	177
3.2 Chauffage de ciment	178
4. Comparaison entre le modèle développé et les mesures de température sur la peinture	179
4.1 Comparaison entre les températures mesurées et le modèle	179
4.2 Influence du soufflage	181
5. Evolution du seuil d'ablation à haute cadence	182
6. Evolution de la température pendant l'ablation	184
Conclusion	185

Résumé

Le chauffage de la peinture à haute cadence de tir permet d'augmenter l'efficacité de l'ablation, et de réduire les fluences seuils. Si la conductivité thermique du matériau est faible, celui-ci n'a pas le temps de refroidir entre deux tirs. L'accumulation de chaleur tir à tir qui en résulte est décrite par un modèle thermique. Des mesures de température de surface permettent de valider ce modèle. Sur la peinture, le chauffage inhomogène dans le volume du matériau induit des sur-chauffages visibles en pyrométrie. Cependant, en régime de basse fluence, et sans prendre en compte ces points chauds, le modèle permet la prévision des fluences seuils d'ablation. L'accumulation de particules tir à tir devant la surface peut cependant entraîner un écrantage, qui peut être évité en appliquant un balayage d'air.

Le développement de nouvelles sources laser solides pompées par diodes, ou de lasers à fibre, permet d'obtenir des cadences de tirs pouvant atteindre plusieurs dizaines de kilohertz. Ces lasers, qui ont atteint une maturité industrielle, sont nécessaires pour obtenir une vitesse de décontamination suffisante. C'est pourquoi, nous nous intéressons à l'influence de la cadence de tir sur l'efficacité de l'ablation.

Parmi les paramètres du laser pouvant influencer sur l'efficacité et les mécanismes de l'ablation, la cadence de tir du laser a été relativement peu étudiée [1, 2, 3]. Un résultat couramment évoqué, notamment pour l'ablation de polymère, est l'augmentation de l'efficacité de l'ablation avec la cadence de tir. Ainsi, Roberts a mesuré une efficacité d'ablation de peinture plus importante avec un laser TEA - CO₂ à 1,5 kHz qu'à 1 Hz [1]. Une diminution du seuil d'ablation sur des polymères en u.v entre 10 Hz et 300 Hz est observée par Burns et Cain [3]. L'hypothèse généralement évoquée, pour expliquer ces effets, est une accumulation thermique dans le matériau : le temps entre deux impulsions successives est inférieur au temps nécessaire pour refroidir le milieu. Cette accumulation de chaleur permettrait de diminuer le seuil d'ablation, et ainsi d'augmenter l'efficacité de l'ablation.

En terme de modélisation, Haba *et al* ont développé un modèle thermique décrivant le chauffage à haute cadence d'un alliage Manganèse - Zinc [4]. Récemment (2005), Dyer *et al* [5] ont calculé l'effet cumulatif de chaleur sur du polyimide à 20 kHz, pour un faisceau de petite dimension (micro-ablation). Il n'existe pas, à ma connaissance, d'étude décrivant simultanément l'influence de la cadence de tir sur le seuil d'ablation, et des mesures de température du système. Les différentes études expérimentales réalisées ont pourtant montré que son effet pouvait être intéressant pour augmenter les vitesses d'ablation, ou pour diminuer les fluences utilisées. Si l'ablation reste efficace, on pourrait alors envisager d'ablater un matériau à très faible fluence, évitant ainsi l'endommagement de son substrat.

Ce chapitre est ainsi consacré à l'influence de la cadence de tir sur le chauffage du milieu, et au lien entre ce chauffage et les seuils d'ablation.

1. Evolution de l'efficacité de l'ablation avec la cadence de tir : résultats expérimentaux

1.1. Influence de l'environnement

Lors de l'ablation de la peinture grise à fluence modérée, près de 5 µm de peinture (~ 0,005 mm³ pour notre configuration) sont éjectées de la surface à chaque tir (cf. chapitre 5). En utilisant un laser à haute cadence, une quantité importante de matière est donc éjectée en peu de temps, et reste au voisinage de la zone d'interaction. La diffusion du faisceau laser sur cette matière éjectée est visible par imagerie rapide de l'interaction :

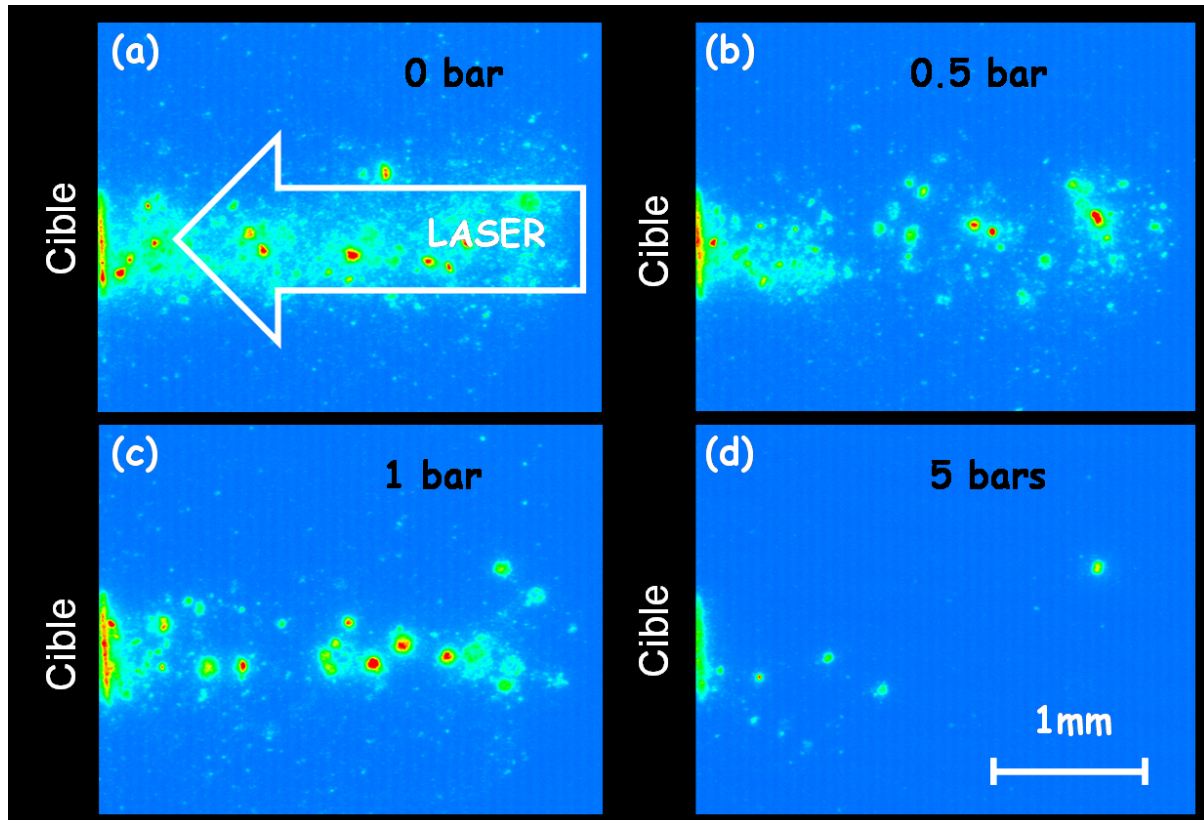


Figure 1 : Imagerie rapide de l'interaction en fonction de la pression d'un soufflage appliqué à 2 cm de la zone d'interaction. Temps d'intégration : 1 μ s, 50^{ème} tir à 10 kHz, $F = 1,5 \text{ J cm}^{-2}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$. Peinture grise. (a) Sans soufflage (b) Soufflage de 0,5 bar (c) Soufflage de 1 bar (d) Soufflage de 5 bars.

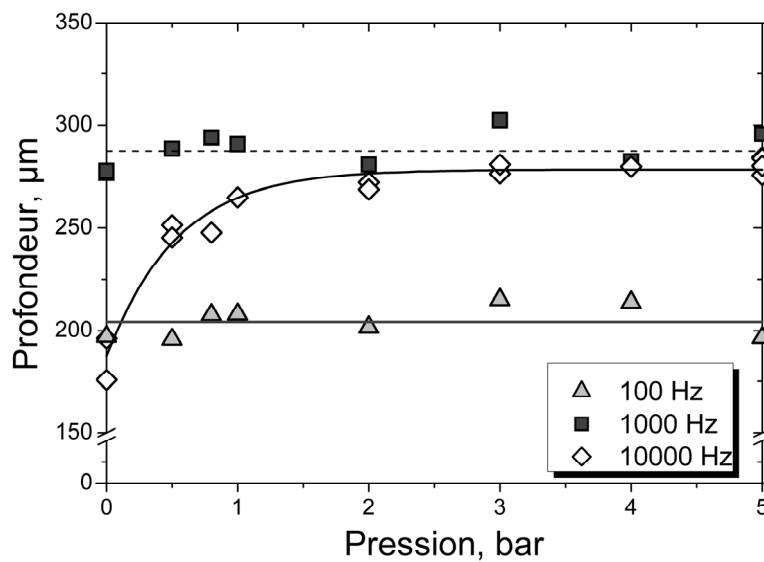


Figure 2 : Profondeur des cratères en fonction de la pression du soufflage avec $F = 1,5 \text{ J cm}^{-2}$ et 50 tirs. Trois configurations : 1) 100 Hz, 2) 1 kHz, 3) 10 kHz. Peinture grise.

La Figure 1 (a) présente une imagerie rapide des particules devant la surface. Le temps d'intégration a été fixé à 1 μs , et englobe l'intégralité de la 50^{ème} impulsion d'une série à 10 kHz, à la fluence $F = 1,5 \text{ J cm}^{-2}$.

La surface est à gauche de l'image (remarquable par une surintensité). Le signal visible sur la Figure 1 est associé très majoritairement à un signal de diffusion du faisceau laser par les particules (soit à la longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$). C'est pourquoi seules les particules situées sur le trajet du faisceau laser sont visibles, sur un diamètre proche de 1 mm.

Le signal visible sur la Figure 1 (a) est dû à l'accumulation de particules issues de l'interaction par les tirs *précédents*. Si on applique un balayage d'air à proximité de la surface (2 cm), avec une pression variable entre 0 et 5 bars dans le système de soufflage (diamètre de 4 mm), on peut constater une diminution de signal sur les Figure 1 (b), (c), (d). Cette diminution s'accompagne d'une augmentation de l'efficacité de l'ablation. La profondeur ablatée en fonction de la pression de l'air est représentée sur la Figure 2.

La profondeur ablatée avec 50 tirs, à 10 kHz, et sans soufflage, est d'environ 180 μm . En augmentant la pression du balayage d'air, la profondeur ablatée est mesurée aux alentours de 280 μm , dès que la pression atteint 1 bar. La profondeur ablatée n'évolue plus par la suite entre 1 bar et 5 bars. Ces mesures, en relation avec les imageries de la Figure 1, laissent penser que les particules issues de l'ablation à haute cadence ne sont pas efficacement évacuées tir à tir de la zone d'interaction, et écrantent une partie du faisceau. L'énergie qui est *effectivement* absorbée dans le milieu est donc réduite. Cet écrantage est évité si on applique un soufflage. Pour les plus basses cadences de tir (100 Hz et 1 kHz), *il n'y a pas d'évolution mesurable de l'efficacité de l'ablation* avec la pression. Ces dernières mesures montrent que le jet d'air, en dehors du balayage des particules, ne modifie pas l'efficacité de l'ablation. Par la suite, un soufflage important sera toujours appliqué lors des expériences d'ablation à haute cadence, afin de s'affranchir de cet effet d'écrantage.

La Figure 2 montre, de plus, que les efficacités d'ablation à 1 kHz et à 10 kHz sont plus importantes que celles obtenues à 100 Hz (aux alentours de 200 μm pour 50 tirs à 100 Hz, et 280 μm pour 50 tirs à 1 kHz et à 10 kHz). Cet effet est décrit au paragraphe suivant.

1.2. Influence de la cadence de tir

Afin de mesurer l'influence de la cadence de tir sur l'efficacité de l'ablation, 100 tirs sont appliqués au même endroit, en faisant varier la cadence de tirs de 20 Hz à 10 kHz. La fluence de chaque tir est fixée à $F = 0,7 \text{ J cm}^{-2}$, avec un balayage d'air, c'est-à-dire en dessous de la fluence seuil d'ablation qui a été mesurée à 20 Hz. La profondeur ablatée par tir en fonction de la cadence de tir est présentée sur la Figure 3.

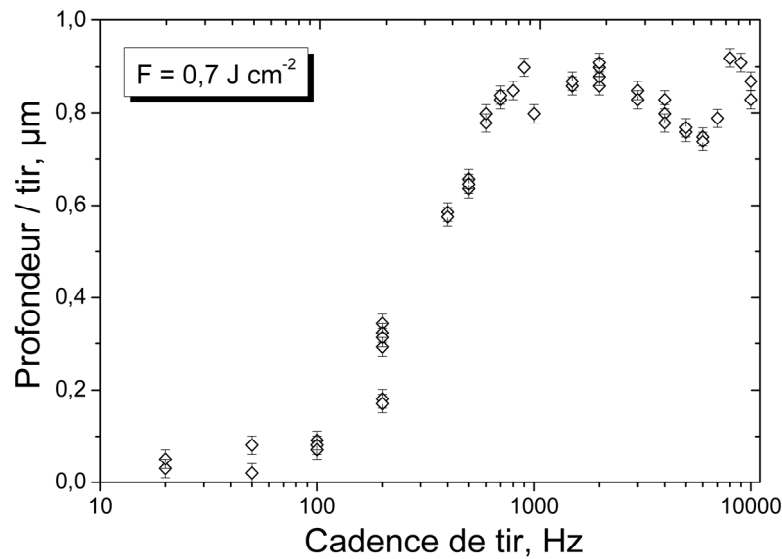


Figure 3 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la cadence de tir, avec un balayage d'air (a) $F = 0,7 \text{ J cm}^{-2}$, 100 tirs, peinture grise.

Une augmentation importante de l'efficacité en fonction de la cadence de tir est visualisée sur la Figure 3. Il n'y a pas, ou très peu, d'ablation à 20 Hz, ce qui est en accord avec le seuil d'ablation qui avait été mesuré aux alentours de $1,2 \text{ J cm}^{-2}$ au chapitre 5. Il n'y a pas d'évolution de la profondeur ablatée lorsqu'on augmente la cadence de tir entre 20 Hz et 100 Hz. Cependant, lorsque la cadence de tir atteint 100 Hz, la profondeur ablatée augmente jusqu'à la cadence 1 kHz. Par la suite, celle-ci reste quasiment constante entre 1 kHz et 10 kHz.

On retrouve le même comportement général pour des fluences supérieures à $0,7 \text{ J cm}^{-2}$. En particulier, aucune différence d'efficacité d'ablation n'est mesurée entre les cadences 1 kHz et 10 kHz. Cette caractéristique sera utilisée pour le chapitre 7.

1.3. Influence du nombre de tirs à haute cadence

Le *nombre de tirs* appliqués et la *cadence de tir* sont des paramètres interdépendants lorsque l'on décrit l'ablation à haute cadence. A 10 kHz, la profondeur ablatée, pour des fluences supérieures à $1,2 \text{ J cm}^{-2}$, est proportionnelle au nombre de tirs, dans une gamme de tirs comprise entre 3 et 100 (cf. Figure 4). Cette relation nous permet ainsi de simplifier les comparaisons en introduisant la profondeur ablatée par tir. On note, par ailleurs, que la linéarité de la profondeur ablatée avec le nombre de tirs est conservée jusqu'à des profondeurs proches de $600 \mu\text{m}$.

Par contre, pour des fluences plus faibles, la profondeur ablatée n'est pas directement proportionnelle au nombre de tirs appliqués. Par exemple, pour une cadence de tir de 3 kHz, avec une fluence $F = 0,6 \text{ J cm}^{-2}$, c'est-à-dire inférieure à la fluence seuil d'ablation à 20 Hz, on constate qu'il n'est possible d'obtenir une ablation macroscopique du milieu que si le nombre de tirs est supérieur à 20 (cf. Figure 5). Les premiers tirs ne sont pas efficaces, un certain nombre de tirs sont nécessaires pour obtenir une ablation efficace du

milieu. Dans le régime d'ablation (nombre de tirs > 20), on retrouve une relation linéaire entre la profondeur ablatée et le nombre de tirs.

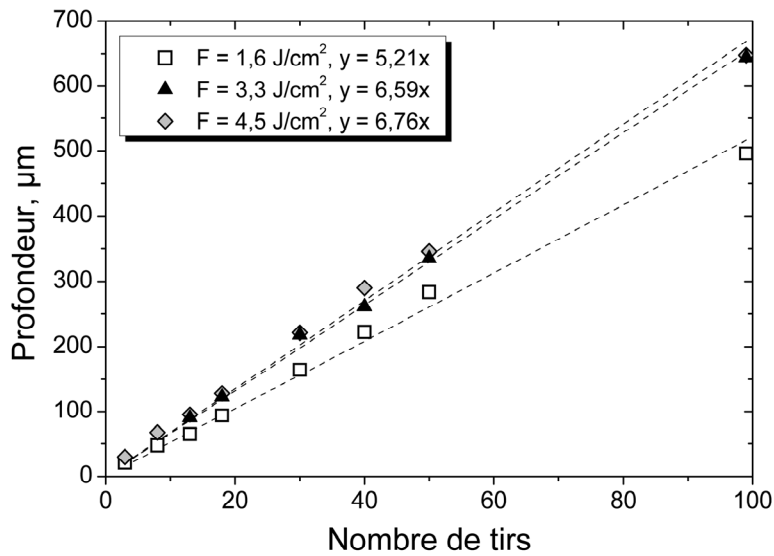


Figure 4 : Profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs. Peinture grise, 10 kHz, $F = 1,6 \text{ J cm}^{-2}$, $F = 3,3 \text{ J cm}^{-2}$ et $F = 4,5 \text{ J cm}^{-2}$.

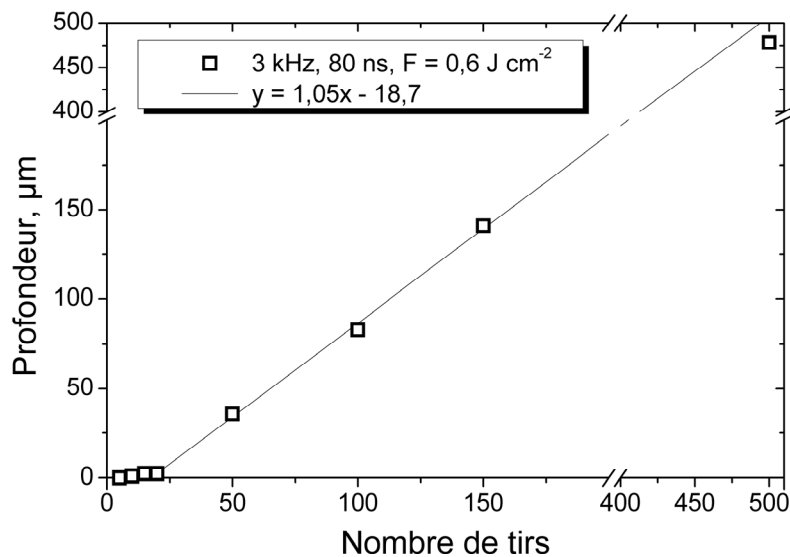


Figure 5 : Profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs. Peinture grise, 3 kHz, $F = 0,6 \text{ J cm}^{-2}$.

Les Figures 3 et 5 montrent ainsi qu'il est possible d'obtenir une ablation efficace du milieu, pour des fluences inférieures à la fluence seuil d'ablation à 20 Hz. Il apparaît ainsi que le chauffage du milieu avec une cadence de tir élevée permet de réduire le seuil d'ablation du système, en terme de « *fluence seuil* ».

1.4. Influence de la fluence à haute cadence

Afin de confirmer cette hypothèse, les évolutions de la profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence à 10 kHz et à 20 Hz sont comparées sur la Figure 6. A 10 kHz, le nombre de tirs est fixé à 50, pour les fluences inférieures à $1,2 \text{ J cm}^{-2}$ (fluence seuil à 20 Hz). Au dessus de $1,2 \text{ J cm}^{-2}$, et pour toute la gamme de fluence pour l'ablation à 20 Hz, le nombre de tirs est variable entre 20 et 100, dans la mesure où la profondeur ablatée par tir reste inchangée¹.

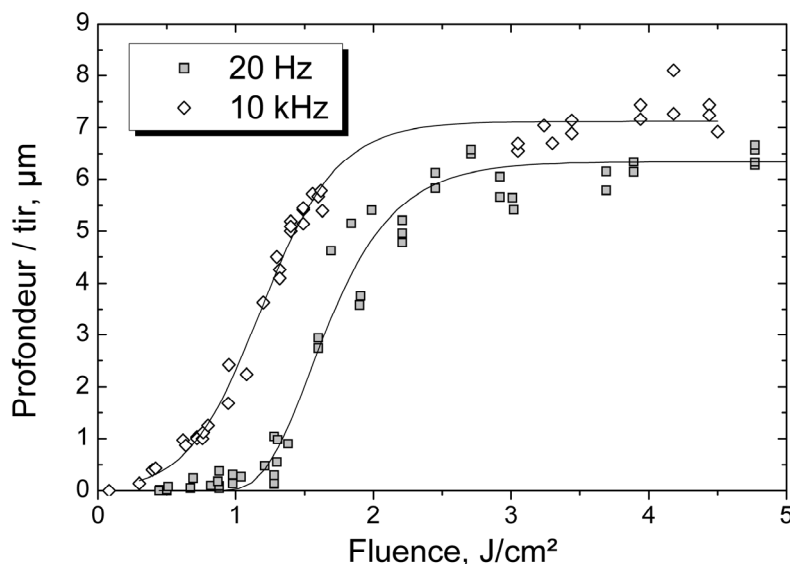


Figure 6 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence à 20 Hz et 10 kHz, durée d'impulsion : $90 \pm 10 \text{ ns}$. Peinture grise.

Les deux courbes d'ablation ont des formes similaires, mais la courbe à 10 kHz est décalée vers les basses fluences. On constate notamment que le seuil d'ablation à 10 kHz est très inférieur à celui obtenu à 20 Hz : la fluence seuil d'ablation à 20 Hz avait été estimée à $1,2 \pm 0,1 \text{ J cm}^{-2}$, le seuil d'ablation à 10 kHz est proche de $0,3 \text{ J cm}^{-2}$.

Le Tableau 1 résume les efficacités d'ablation² obtenues avec trois configurations d'impulsions différentes sur la peinture grise.

Tableau 1 : Fluence seuil, profondeur maximale ablatée et efficacité de l'ablation pour différentes configurations. Peinture grise

Configuration	Fluence seuil (J cm^{-2})	Profondeur maximale ($\mu\text{m tir}^{-1}$)	Efficacité maximale ($\mu\text{m. cm}^2 \text{ J}^{-1}$) - Fluence correspondante
20 Hz, 5 ns	$0,6 \pm 0,1$	3,5	$1,6 \pm 0,1 - 1,5 \pm 0,3 \text{ J cm}^{-2}$
20 Hz, 80 ns	$1,2 \pm 0,1$	6,5	$2,5 \pm 0,3 - 2,2 \pm 0,5 \text{ J cm}^{-2}$
10 kHz, 50 tirs, 90 ns	$0,3 \pm 0,1$	7,5	$3,6 \pm 0,1 - 1,5 \pm 0,1 \text{ J cm}^{-2}$

¹ Si on reporte les résultats de la figure 2 sur la figure 6 à 10 kHz, soit $\delta = 3,6 \mu\text{m} / \text{tir}$, sans soufflage, à $F = 1,5 \text{ J cm}^{-2}$, on remarque alors que l'écrantage par les particules, avec 50 tirs, correspond à une atténuation de 20 % de l'énergie du faisceau.

² Cf. définition au chapitre 2 (profilométrie)

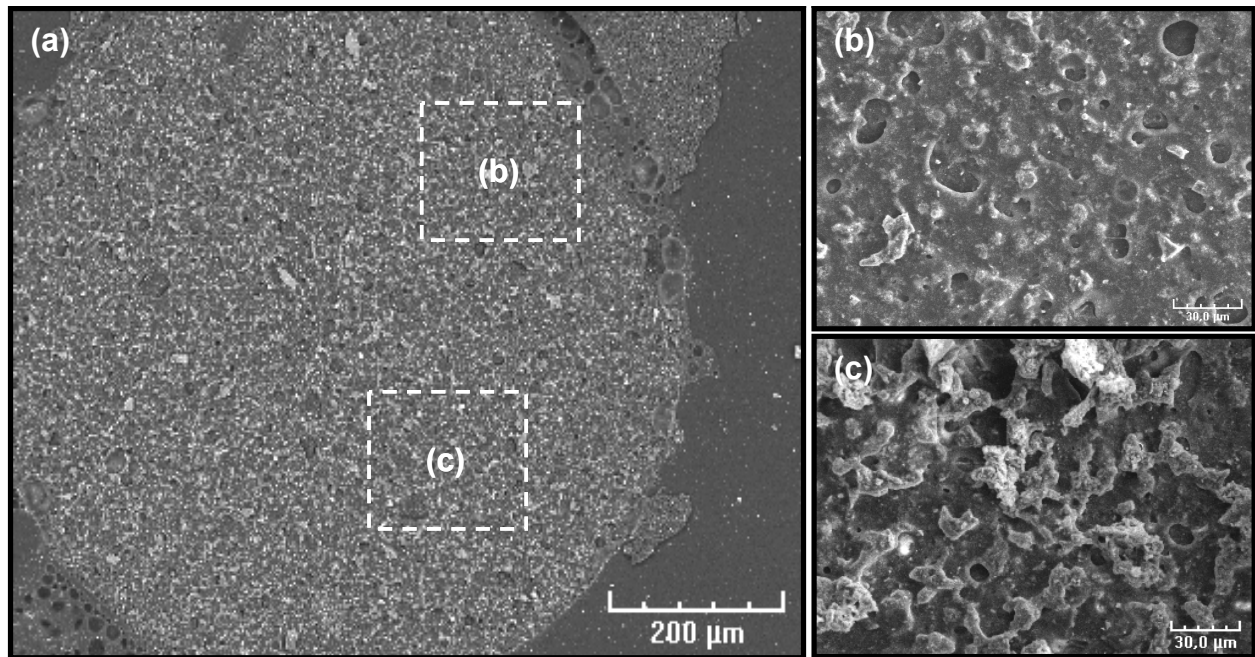


Figure 7 : Imagerie MEB d'un cratère type à 10 kHz, 90 ns, $F = 0,7 \text{ J cm}^{-2}$. (a) : vue d'ensemble du cratère. (b) et (c) : zoom sur certaines parties.

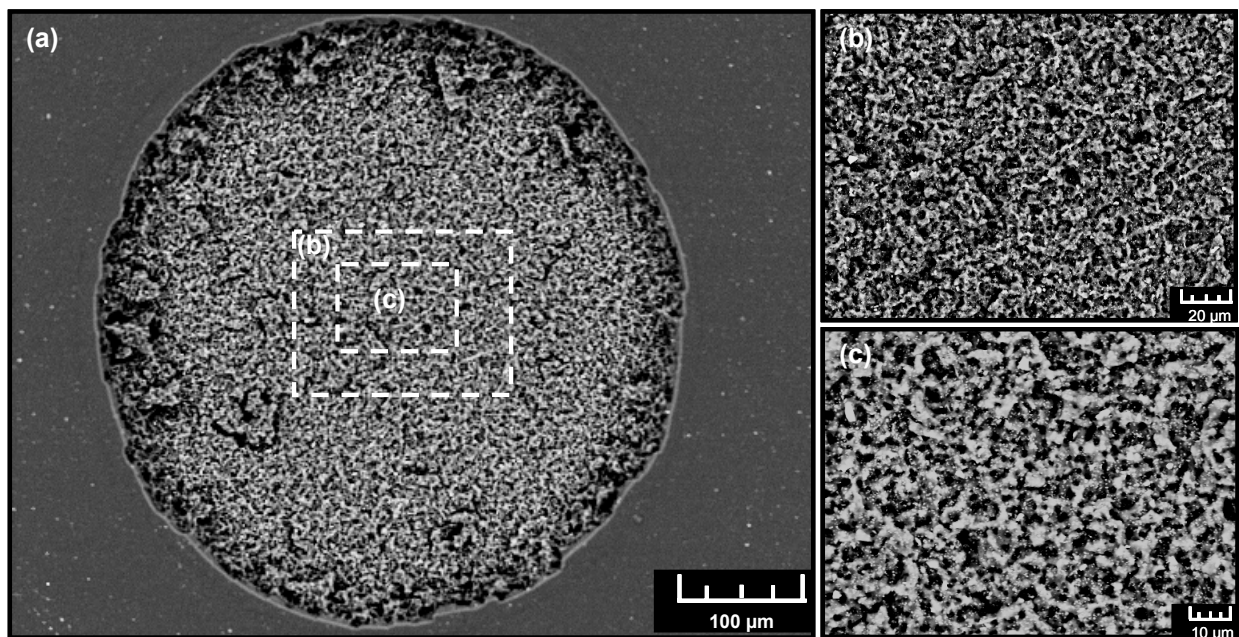


Figure 8 : Imagerie MEB d'un cratère type à 20 Hz, 90 ns, $F = 2,5 \text{ J cm}^{-2}$. (a) : vue d'ensemble du cratère. (b) et (c) : zoom sur certaines parties.

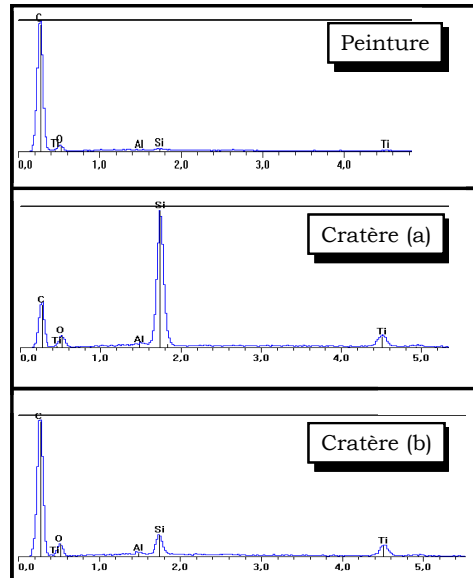


Figure 9 : Spectre EDS. Spectre de la peinture et spectres de l'intérieur du cratère de la Figure 7, à différents endroits : (a) Sur une zone gris clair, (b) Sur une zone gris foncé.

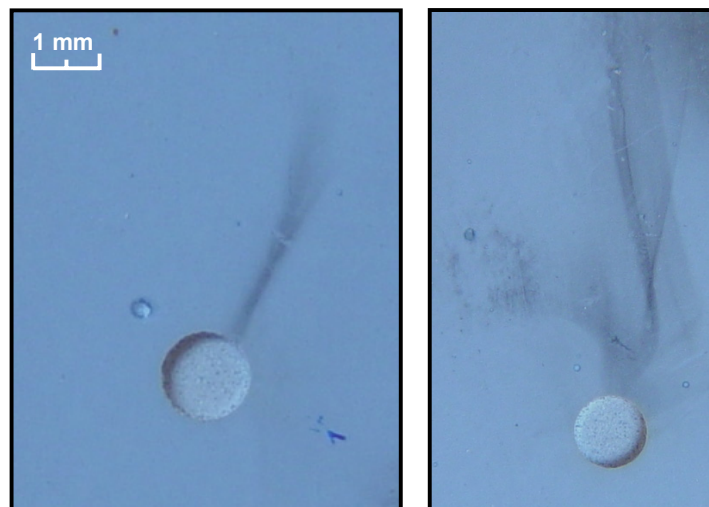


Figure 10 : Photographie de deux cratères obtenus à basse fluence ($0,7 \text{ J cm}^{-2}$), 10 kHz, avec leur redépôt sous forme de fumée épaisse. Peinture grise. $\delta \approx 80 \text{ }\mu\text{m}$.

L'utilisation d'un laser à haute cadence permet ainsi *d'augmenter l'efficacité de l'ablation*, et de *diminuer le seuil d'ablation*. Afin de comprendre et de prédire l'évolution du seuil d'ablation, un modèle thermique et des mesures de température du matériau ont été réalisés. Nous les détaillerons à partir de la partie 2.

1.5. Analyse des cratères

Des images obtenues par microscope électronique à balayage de deux cratères, l'un obtenu à 20 Hz, le second à 10 kHz, sont présentées sur les Figure 7 et Figure 8.

Le cratère obtenu avec une cadence de tir de 20 Hz a été réalisé avec une fluence de $2,5 \text{ J cm}^{-2}$. Il est représentatif de tous les cratères obtenus à cette cadence de tir dans toute la gamme de fluence. C'est la même imagerie qui a été présentée au chapitre 5. Le cratère obtenu à 10 kHz a été réalisé à une fluence en dessous de la fluence seuil d'ablation à basse cadence de tir. Il est remarquable par sa structure visible sur l'image (b) : contrairement au cratère précédent, le fond du cratère présente une structure plus homogène. Les microstructures visibles sur les Figure 8 (b) et (c) sont beaucoup moins prononcées sur les Figure 7 (b) et (c). Un aspect « fondu » semble prédominant pour cette cadence de tir.

L'analyse élémentaire (Figure 9) du fond du cratère obtenu à 10 kHz sur différentes zones montre que la proportion des charges et pigments au fond du cratère est beaucoup plus importante que celle à la surface de la peinture.

Le redépôt

Le redépôt est similaire, pour les hautes fluences, à celui visualisé lors de l'ablation à basse cadence de tir (cf. chapitre 5). Cependant, on observe pour les basses fluences une contribution importante, voir unique, de fumée épaisse, qui se redépose selon la configuration du soufflage. Contrairement aux fortes fluences, où le soufflage influe très peu sur le redépôt, celui visible à faible fluence en est *particulièrement dépendant*.

La Figure 10 présente deux photographies du redépôt obtenu à 10 kHz, avec une fluence de $0,7 \text{ J cm}^{-2}$. On constate nettement sur ces images qu'il n'y a pas de redépôt circulaire autour du cratère, comme on avait pu le voir avec les hautes fluences (cf. chapitre 5, Figure 9), mais une traînée noire issue de la fumée épaisse.

2. Proposition d'un modèle thermique : chauffage à haute cadence

L'utilisation d'un laser à haute cadence (10 kHz) pour l'ablation de couches de peinture a mis en évidence une diminution importante du seuil d'ablation. Un facteur quatre entre les seuils d'ablation basse cadence / haute cadence est ainsi mesuré d'après la Figure 6.

Cette différence de seuil pourrait être expliquée par une accumulation de chaleur dans le milieu tir à tir. Selon cette hypothèse, la température du milieu augmente pendant l'absorption du faisceau laser et diminue entre deux tirs, mais n'a pas le temps de diminuer jusqu'à la température initiale si la diffusion thermique du matériau est faible. Dans ce cas, le second tir réchauffe à nouveau le milieu à partir d'une température initiale supérieure à la température ambiante, et entraîne ainsi une augmentation moyenne de la température dans le solide.

Afin de décrire l'influence de la cadence de tir sur le chauffage et l'ablation, nous proposons dans ce paragraphe un modèle thermique de chauffage par laser haute cadence. Les résultats sont présentés sous une forme analytique afin de distinguer aisément l'influence de chacun des paramètres mis en jeu.

2.1. Résolution de l'équation de la chaleur : influence de la cadence de tir

Le chapitre 1 a présenté un modèle thermique décrivant l'élévation de température due à une impulsion. Les mesures de dépôt d'énergie et de propriétés thermiques ont montré que l'absorption du faisceau laser se fait dans un régime de chauffage volumique, avec une profondeur d'absorption de quelques dizaines de micromètres. La faible diffusivité thermique du matériau et la haute cadence de tir permettent d'imaginer une accumulation de chaleur à haute cadence.

L'accumulation de chaleur tir après tir peut être présentée de différentes manières :

1. On peut effectuer un calcul approché, donnant l'élévation de température issue d'un chauffage continu, en considérant une intensité moyenne $\langle I(t) \rangle$ telle que :

$$\langle I(t) \rangle = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\tau_c} I(t) dt \quad (1)$$

avec la cadence de tir $\nu_c = 1/\tau_c$.

2. On peut effectuer un calcul exact de l'évolution de la température, grâce à la linéarité de l'équation de la chaleur¹. Avec cette notion, il est possible de décomposer la température du milieu en une somme de températures provenant d'impulsions ayant des intensités successivement positives, pendant l'absorption du faisceau, et négatives, pendant le refroidissement. A partir des calculs présentés au chapitre 1, on considère alors la température sous forme de somme d'intégrales, dont les bornes d'intégration dépendent de la cadence de tir et de la durée d'impulsion. Elles représentent le retard associé aux impulsions d'intensité positive et négative par rapport à la première impulsion.

¹ Les conditions nécessaires sont rappelées au chapitre 1.

Calcul de la température pendant le chauffage avec n tirs :

A partir des expressions données au chapitre 1, l'élévation de température est donc :

$$\Delta T = \frac{I_0 D \alpha}{2\kappa} \left[\int_0^t \mathfrak{S} dt' + \sum_{n \geq 2} \left(\int_0^{t-n\tau_c} \mathfrak{S} dt' - \int_0^{t-(n-2)\tau_c - \tau_L} \mathfrak{S} dt' \right) \right] \quad (2)$$

Calcul de la température pendant le refroidissement :

De la même façon, l'évolution de la température pendant le refroidissement est donnée par :

$$\Delta T = \frac{I_0 D \alpha}{2\kappa} \sum_n \left[\int_0^{t-(n-1)\tau_c} \mathfrak{S} dt' - \int_0^{t-(n-1)\tau_c - \tau_L} \mathfrak{S} dt' \right] \quad (3)$$

Avec, pour une impulsion carrée homogène :

$$\mathfrak{S} = e^{\alpha^2 Dt'} \left[e^{\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{Dt'} + \frac{z}{2\sqrt{Dt'}} \right) + e^{-\alpha z} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{Dt'} - \frac{z}{2\sqrt{Dt'}} \right) \right] \quad (4)$$

3. Enfin, on peut effectuer un calcul exact mais simplifié, qui consiste à ne calculer que la température atteinte juste après le $n+1^{\text{ème}}$ tir (ΔT_{n+1}^{\max}), et la température juste avant le $n+1^{\text{ème}}$ tir (ΔT_{n+1}^{\min}). Chaque tir augmente la température du milieu avec une température initiale non nulle définie par les tirs précédents. Par récurrence, on obtient :

$$\Delta T_{n+1}^{\max} = \Delta T_n + \Delta T(n\tau_c + \tau_L) \quad (5)$$

Soit encore :

$$\Delta T_{n+1}^{\max} = \Delta T_1 + \sum_{m=1}^n \Delta T(m\tau_c + \tau_L) \quad (6)$$

ΔT_1 définit l'élévation de température issue d'un tir, et $\Delta T(m\tau_c + \tau_L)$ définit l'évolution de la température pendant le refroidissement (cf. chapitre 1).

De la même façon, l'élévation de température avant le $n+1^{\text{ème}}$ tir est donnée par :

$$\Delta T_{n+1}^{\min} = \sum_{m=1}^n \Delta T(m\tau_c) \quad (7)$$

2.2. Cas particuliers des régimes de chauffages surfaciques et volumiques

Dans le cas particulier d'une absorption *volumique*, et pour la température en surface, on a :

$$\Delta T_1 = \frac{I_0 \alpha \tau_L}{\rho C_p} \quad (8)$$

Pour $\Delta T (m\tau_c + \tau_L, z = 0)$, et sachant que $m\tau_c \gg \tau_L$ on a :

$$\Delta T(m\tau_c + \tau_L) = \frac{I_0}{\kappa} \left(\frac{\tau_L \sqrt{D}}{\sqrt{\pi m \tau_c}} + \frac{1}{\alpha} \left[\operatorname{erfcx}(\alpha \sqrt{D(m\tau_c + \tau_L)}) - \operatorname{erfcx}(\alpha \sqrt{D m \tau_c}) \right] \right) \quad (9)$$

Avec $\operatorname{erfcx}(x) = e^{x^2} \operatorname{erfc}(x)$

On a donc :

$$\Delta T_{n+1}^{\max} = \frac{I_0 \alpha \tau_L}{\rho C_p} + \sum_{m=1}^n \frac{I_0}{\kappa} \left(\frac{\tau_L \sqrt{D}}{\sqrt{\pi m \tau_c}} + \frac{1}{\alpha} \left[\operatorname{erfcx}(\alpha \sqrt{D(m\tau_c + \tau_L)}) - \operatorname{erfcx}(\alpha \sqrt{D m \tau_c}) \right] \right) \quad (10)$$

Dans le cas d'un chauffage *surfacique*, on a :

$$\Delta T_1 = \frac{2I_0 \sqrt{D \tau_L}}{\kappa \sqrt{\pi}}$$

$$\Delta T(m\tau_c + \tau_L) = \frac{I_0 \tau_L \sqrt{D}}{\kappa \sqrt{m \tau_c} \pi} \quad (11)$$

en négligeant $\frac{1}{\alpha} \left(\operatorname{erfcx}(\alpha \sqrt{D(m\tau_c + \tau_L)}) - \operatorname{erfcx}(\alpha \sqrt{D m \tau_c}) \right)$ devant $(\tau_L \sqrt{D}) / \sqrt{\pi m \tau_c}$, soit :

$$\Delta T_{n+1}^{\max} = \frac{2I_0 \sqrt{D \tau_L}}{\kappa \sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{\sqrt{\tau_L}}{2\sqrt{\tau_c}} \sum_{m=1}^n \frac{1}{\sqrt{m}} \right) \quad (12)$$

2.3. Exemples de chauffage

On applique ces dernières expressions aux deux types de chauffage surfacique et volumique. La Figure 11 présente l'évolution de la température de surface issue d'un chauffage à haute cadence (10 kHz), avec 20 tirs, et pour deux milieux fictifs :

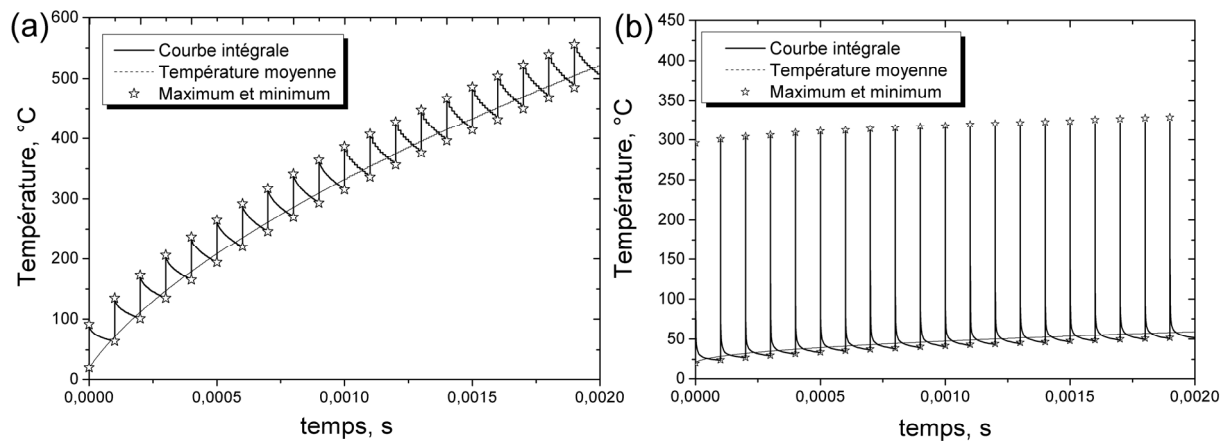


Figure 11 : Accumulation de chaleur avec 20 tirs, 10 kHz, $I = 0,1 \times 10^{11} \text{ W m}^{-2}$ (a) chauffage volumique ($\kappa = 0,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $D = 0,0025 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, $R = 0$) (b) chauffage surfacique ($\kappa = 100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $D = 0,6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, $R = 0$).

La Figure 11 (a) met ainsi en évidence la possibilité d'une accumulation de chaleur, dans un milieu ayant des propriétés optiques et thermiques proches de celles données pour exemple, si le chauffage se fait à 10 kHz. Pour la seconde configuration, pour laquelle la diffusion thermique est importante, on ne remarque que très peu d'accumulation de chaleur.

Un profil de température en profondeur dans le cas d'un chauffage volumique, et pour différents tirs, est présenté sur la Figure 12.

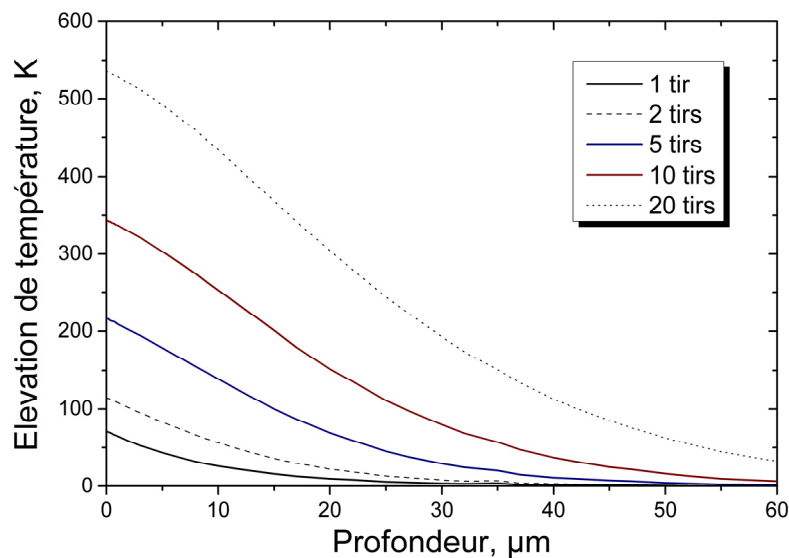


Figure 12 : Profil de température en profondeur pour différents tirs à 10 kHz, $I = 0,1 \times 10^{11} \text{ W m}^{-2}$, $\kappa = 0,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $D = 0,0025 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, $R = 0$.

De plus, pour la seconde configuration, une différence importante entre la *température moyenne* du milieu (issue d'un chauffage continu), et la *température maximale* issue d'une impulsion *courte* est visible. Dans la première configuration, des températures similaires peuvent être obtenues avec un faisceau continu et un faisceau impulsionnel.

2.4. Vérification du modèle et limite de validité du chauffage unidimensionnel

Afin de vérifier le modèle, les prévisions de celui-ci ont été comparées à ceux d'un autre modèle thermique, développé par S. Fomichev [6]. Ce modèle décrit, de la même façon, l'évolution de la température dans le milieu à l'issue de l'absorption d'un faisceau laser, mais peut tenir compte d'un régime de chauffage tridimensionnel, et de la présence de plusieurs milieux. Cependant, la résolution du problème avec ce modèle tridimensionnel est complètement numérique, ce qui implique des temps de calculs plus longs, et ne permet pas d'avoir une vision directe de l'influence de chacun des paramètres du milieu sur le chauffage.

La Figure 13 présente une comparaison entre les deux modèles pour le chauffage d'un milieu possédant les propriétés suivantes : $D = 0,0025 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\kappa = 0,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $R = 0$, $\alpha = 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, $F = 0,5 \text{ J cm}^{-2}$, $\tau_L = 100 \times 10^{-9} \text{ s}$, diamètre du faisceau = 1 mm.

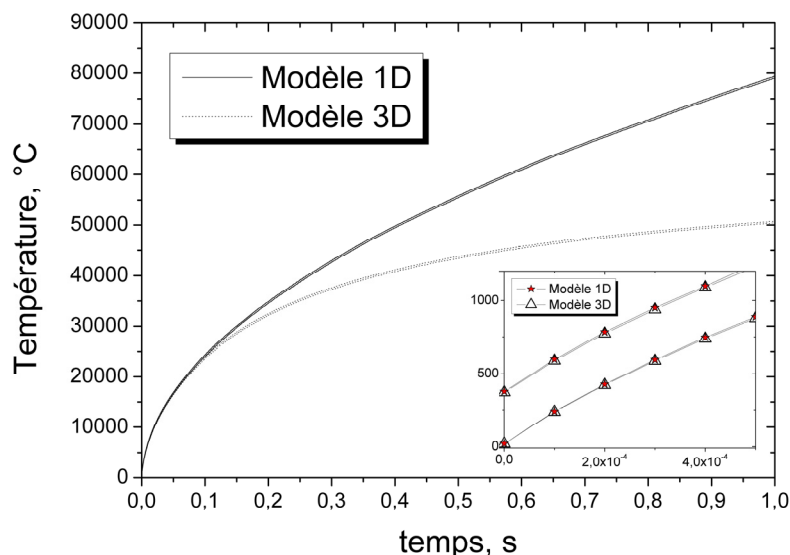


Figure 13 : Comparaison entre les deux modèles thermiques, et limite de validité du régime unidimensionnel.

Pour un nombre de tirs inférieur à 1000, les deux modèles prédisent la même température. La déviation entre les deux modèles est notable à partir d'une durée de 0,1 seconde de chauffage. Pour ce temps, la longueur de diffusion thermique est de 0,16 mm, ce qui est comparable au rayon du chauffage (0,5 mm). Pour des temps plus importants, le chauffage tridimensionnel prévoit une saturation de la température.

3. Comparaison entre le modèle développé et des mesures pyrométriques

Les températures prédites par le modèle et des mesures de températures réalisées par pyrométrie optique sont comparées pour deux cas de chauffage : un régime de chauffage surfacique, avec un échantillon de cuivre, et un régime de chauffage volumique, avec un échantillon de ciment.

3.1. Chauffage du cuivre

Le cuivre est un bon conducteur thermique ($D \approx 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), et son absorption est importante ($\alpha \approx 7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$). Il est donc un exemple de chauffage surfacique. Le système est chauffé avec plusieurs impulsions à 10 kHz, pour une fluence $F = 0,68 \text{ J cm}^{-2}$. Le modèle ne prédit aucune accumulation de chaleur. L'émissivité du cuivre est proche de 0,08 [7] dans la gamme 1,5 - 2,2 μm (valeur donnée dans une direction normale à la surface). La Figure 14 présente l'évolution de la température en fonction du temps. On rappelle que la gamme de mesure du pyromètre est 300 - 2300 °C (cf. chapitre 2).

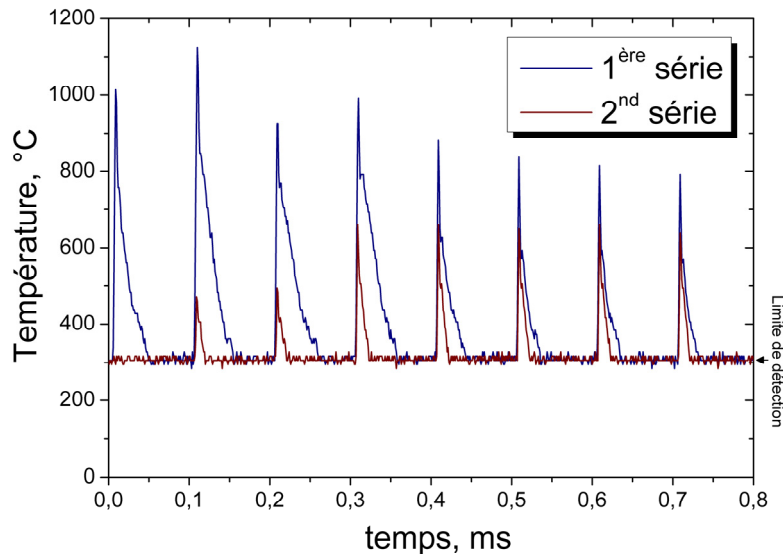


Figure 14 : Evolution de la température lors du chauffage du cuivre. $F = 0,68 \text{ J cm}^{-2}$, 10 kHz, 100 tirs (vue des 8 premiers tirs).

La Figure 14 présente deux configurations de chauffage : une première série de 100 tirs à 10 kHz au même endroit dont les 8 premiers tirs sont représentés. Les trois premiers tirs, bien que possédant une énergie faible due au système d'atténuation (cf. chapitre 2), entraînent une élévation de température importante. La décroissance de la température après le chauffage est assez rapide. *Aucune accumulation de chaleur tir à tir n'est visible au delà de 300 °C*, ce qui confirme les prévisions du modèle. La seconde série (en rouge) correspond au chauffage de la même zone, dans les mêmes conditions, mais après 2 séries de 100 tirs au même endroit. Cette fois-ci, les trois premiers tirs sont bien atténués, avec un rapport entre les températures maximales de ces premiers tirs, et les températures maximales des impulsions suivantes, proches des rapports mesurés lors de la caractérisation des impulsions (chapitre 2).

Cette différence de comportement entre les deux séries sur la Figure 14 est associée à un nettoyage de surface. Le matériau, bien qu'ayant été nettoyé à l'alcool au préalable, possède toujours des polluants à sa surface, qui sont éjectés lors du chauffage par les premières impulsions. La présence de ces poussières est visible par une déformation du profil temporel de la température par rapport au profil obtenu pour un nombre de tirs

important. D'après la Figure 14, il faut environ 6 tirs avec ces énergies pour nettoyer la surface du matériau.

Il n'est pas possible de caractériser le régime de chauffage, et de donner une valeur précise de la température maximale atteinte à chaque tir avec notre système de mesure, car celui-ci ne possède pas une résolution temporelle suffisante ($\sim 15 \mu\text{s}$). La température maximale que le cuivre devrait atteindre, en prenant les paramètres optiques et thermiques du cuivre suivant : $R = 0,6$; $D = 1,07 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\kappa = 370 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\tau_L = 90 \text{ ns}$ [8], est proche de $320 \text{ }^\circ\text{C}$. La température maximale visualisée est de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Les maxima de température sont donc deux fois plus importants que ceux donnés par le modèle. Le système de mesure n'étant pas assez rapide pour distinguer la température maximale, il n'est pas possible de donner une explication claire à cette différence. Elle pourrait cependant être associée à l'état de surface imparfait du matériau, dont les propriétés optiques peuvent être notablement différentes de celles données précédemment, notamment à cause de son oxydation.

3.2. Chauffage de ciment

Le choix du matériau représentatif d'un chauffage volumique est plus complexe, car il faut un milieu relativement homogène, assez absorbant à $\lambda = 532 \text{ nm}$, dont les propriétés optiques et thermiques sont peu modifiées pendant le chauffage, et qui ne se dégrade pas à haute température. Notamment, parmi les matériaux absorbants, on constate souvent un noircissement de leur surface à la suite du chauffage, probablement issu de la décomposition de certains pigments ajoutés dans le matériau pour le rendre absorbant. Le choix du ciment est bien adapté pour les applications de décapage car c'est un substrat susceptible d'être rencontré.

Le ciment est cependant un matériau qui va subir des modifications chimiques au cours de son élévation en température. Lors du chauffage du matériau, des pics de température élevés sont visibles, comme on a pu le voir pour le cuivre. Ces sur-intensités tendent aussi à disparaître à partir de quelques tirs au même endroit, et si la fluence est suffisante. On constate dans le même temps une modification de la surface du matériau. A partir de quelques séries de tirs au même endroit, la réponse en température du milieu n'évolue plus, la mesure est reproductible (avec notre résolution en température de $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$), et l'évolution de la température du milieu est bien décrite par le modèle. La Figure 15 présente ainsi la mesure de température, les températures minimales et maximales atteintes juste avant et après chaque tir, l'évolution moyenne de la température et, dans l'encart, l'évolution temporelle complète de la température prévue par le modèle et comparée aux résultats expérimentaux. La réflexion du milieu a été mesurée. Les autres paramètres, optiques et thermiques, ont été ajustés à partir des résultats expérimentaux, et sont proches de valeurs caractéristiques pour ces milieux

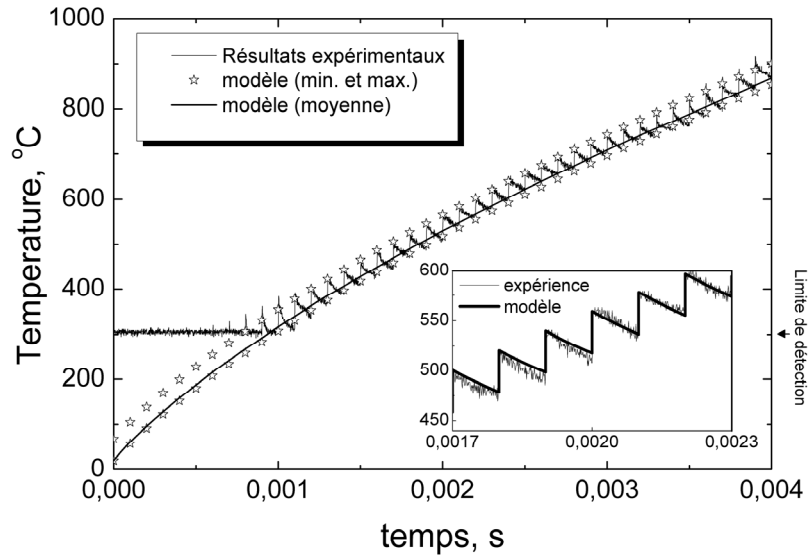


Figure 15 : Evolution de la température de surface du ciment et modélisation. 10 kHz, $F = 0,77 \text{ J cm}^{-2}$, $D = 0,0123 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\kappa = 2,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\alpha = 2,2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, $R = 0,38$. Emissivité = 0,9.

Le modèle permet ainsi de bien décrire l'évolution de la température, tant au point de vue de l'évolution moyenne, que des valeurs maximales, minimales et de la décroissance de la température entre deux tirs, comme le montre l'encart sur la figure.

4. Comparaison entre le modèle et les mesures de température sur la peinture

4.1. Comparaison entre les températures mesurées et le modèle

Après avoir validé le modèle thermique pour le chauffage du cuivre et du ciment, nous analysons maintenant l'élévation de température de la peinture.

Des mesures de température de la surface de la peinture grise sont présentées sur la Figure 16. La fluence appliquée est $F = 0,68 \text{ J cm}^{-2}$ à 10 kHz. Une accumulation de chaleur sur les premiers tirs est nettement visible dans la gamme 300 – 400 °C. A partir de 15 tirs environ pour cette fluence, la température atteint un régime de saturation à la température $T = 420 \text{ °C}$, ce qui correspond à la température de dégradation qui a été mesurée auparavant.

Afin de comparer ces résultats avec le modèle décrit ci-dessus, les deux premiers tirs ont été retirés en décalant temporellement la mesure de la température : le premier tir étant fortement atténué, on considère qu'il a peu d'influence sur le chauffage du milieu. On suppose de plus que les second et troisième tirs, qui ont une intensité égale à la moitié de l'intensité des impulsions suivantes, ont une intensité globale égale à un seul tir.

Le modèle de chauffage prend en compte les paramètres optiques et thermiques de la peinture qui ont été déterminés précédemment : $D = 0,03 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\kappa = 4,95 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$\alpha = 4,5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ et $R = 0,37$ (en prenant en compte 5 % de réflexion de surface, cf. chapitre 3 et chapitre 4). On considère donc un profil d'absorption qui suit la loi de Beer - Lambert pour simplifier l'étude. Seules les températures maximales et minimales sont représentées.

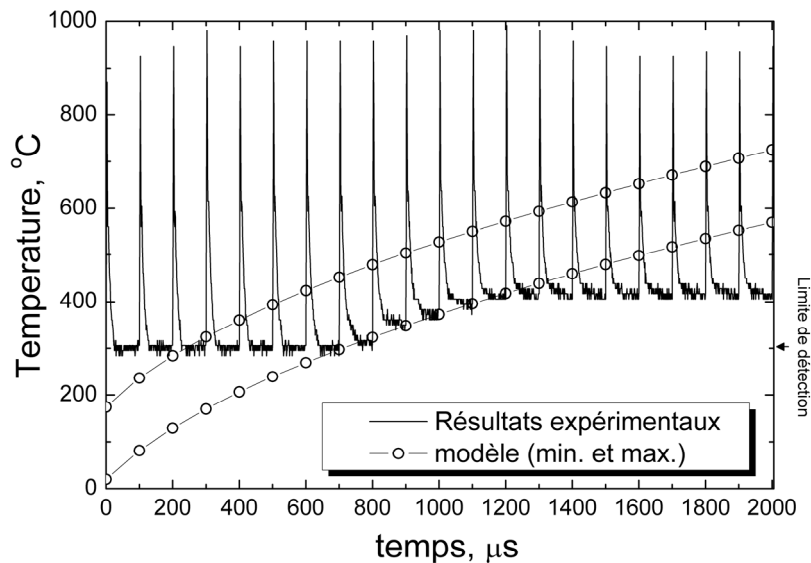


Figure 16 : Evolution de la température de surface en fonction du temps pour $F = 0,68 \text{ J cm}^{-2}$, 10 kHz. Peinture grise, émissivité = 0,8.

Le modèle thermique décrit bien la température minimale qui est atteinte avant chaque tir. Ce bon accord a été obtenu pour toutes les fluences utilisées ($0,1 - 0,7 \text{ J cm}^{-2}$), avec les mêmes paramètres optiques et thermiques. Un autre exemple est donné sur la Figure 17 avec une fluence $F = 0,4 \text{ J cm}^{-2}$.

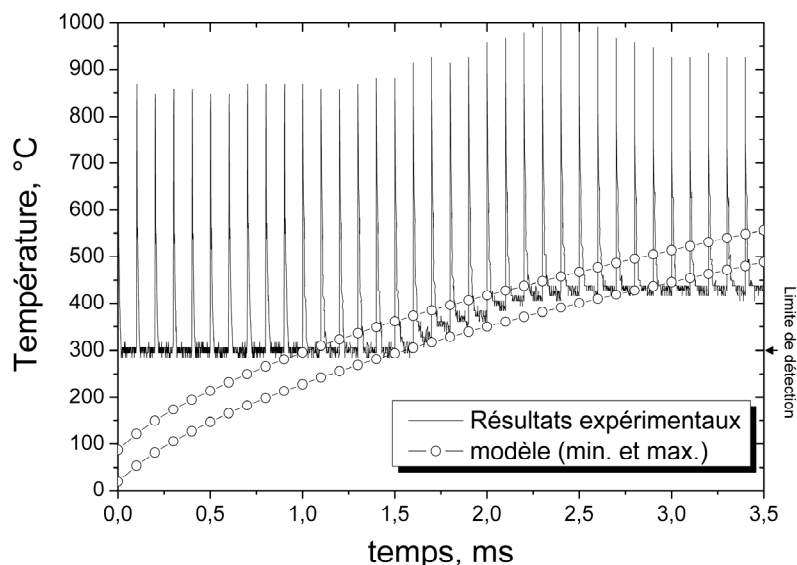


Figure 17 : Evolution de la température de surface en fonction du temps pour $F = 0,4 \text{ J cm}^{-2}$, 10 kHz. Peinture grise, émissivité = 0,8.

Cependant, bien que le régime de chauffage ne puisse pas être résolu temporellement, une différence importante est constatée entre la température maximale mesurée, et celle prédite par le modèle. Ces sur-intensités avaient déjà été visualisées

précédemment avec les autres matériaux, mais ici, contrairement au ciment ou au cuivre, elles ne disparaissent pas lors de l'application de plusieurs tirs au même endroit.

Ce sur-chauffage peut être associé à l'absorption inhomogène du faisceau qui a été évoquée au chapitre 5. L'absorption localisée de certains pigments va tendre à augmenter considérablement leur température et celle de leur environnement proche, jusqu'à des températures supérieures à la température de dégradation de la peinture. Le signal capté par le récepteur est donc une moyenne entre les photons émis par ces points chauds et les photons émis par le reste du polymère. Le nombre de photons émis n'est pas linéaire avec la température (cf. chapitre 2), mais a tendance à augmenter considérablement avec la température. La présence de points chauds va donc fortement augmenter la luminance reçue par le capteur.

Entre deux tirs, la température va s'homogénéiser dans le milieu, et le modèle de chauffage peut alors s'appliquer, ce qui explique le bon accord avec les températures minimales.

4.2. Influence du soufflage

Le modèle ne prend pas en compte l'influence des convections naturelles et forcées. Ce choix est justifié sur la Figure 18 où on compare l'évolution de la température de la surface de la peinture grise avec et sans soufflage (5 bars d'air à 2 cm de la zone d'interaction) à $F = 0,16 \text{ J cm}^{-2}$ et 10 kHz.

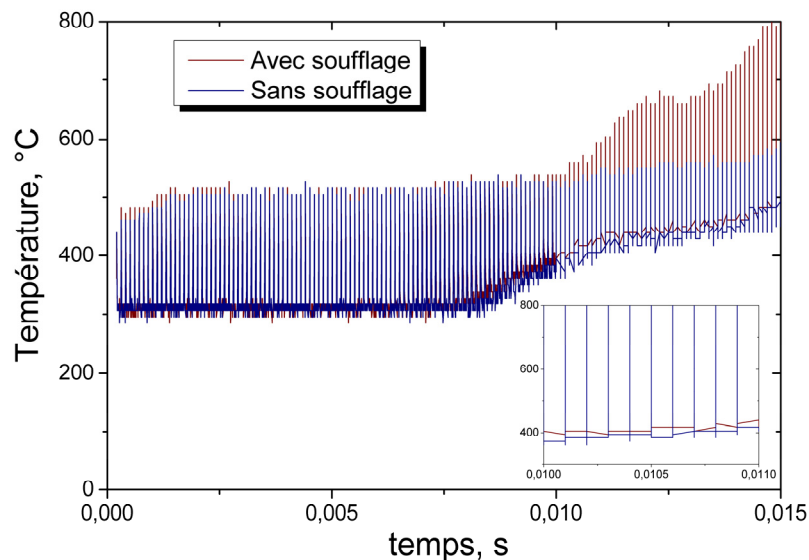


Figure 18 : Evolution de la température en fonction du temps pour $F = 0,16 \text{ J cm}^{-2}$, 10 kHz avec et sans soufflage d'air.

La Figure 18, et notamment l'encart, permet de souligner qu'aucune influence significative du soufflage sur la température n'est mesurée. L'accumulation de la chaleur devient nettement visible à partir de 80 tirs (0,008 seconde) pour les deux configurations.

5. Evolution du seuil d'ablation à haute cadence

Les mesures de températures confirment donc la validité du modèle d'accumulation de chaleur tir à tir. Il est ainsi possible d'obtenir une température élevée, par exemple une température suffisante pour obtenir une dégradation du milieu, en chauffant le milieu avec des fluences faibles à haute cadence de tir.

Pour les polymères, il n'existe pas de « température seuil de dégradation », mais on suppose, en général, une probabilité de rupture des chaînes organiques, d'autant plus importante que la température est élevée. Cette probabilité de rupture est généralement décrite par la loi d'Arrhenius. On peut cependant considérer que le seuil d'ablation est défini comme une température qu'il faut atteindre, pour laquelle la probabilité de ruptures des chaînes organiques est importante pendant nos temps d'interaction, et qui permet d'obtenir une *ablation macroscopique* du milieu [9]. Cette température est donc naturellement $T_s = 420 \text{ °C}$.

En fixant cette température, le modèle thermique décrit ci-dessus devrait pouvoir décrire l'évolution des paramètres {fluence, nombre de tirs, cadence de tir} pour atteindre cette température seuil.

Ces trois paramètres peuvent être obtenus de différentes façons. On se fixe ici à l'étude du seuil d'ablation à 10 kHz. En effet, la variation du nombre de tirs en fonction de la fluence nécessaire pour obtenir la température seuil nécessite parfois un nombre de tirs important, comme on le verra par la suite. Dans la mesure où on souhaite conserver un régime de chauffage unidimensionnel, il est nécessaire d'appliquer une cadence de tirs élevée.

La première méthode pour obtenir les deux paramètres inconnus {fluence, nombre de tirs, 10 kHz} consiste à fixer la fluence des impulsions et à faire évoluer le nombre de tirs appliqués, comme présenté sur la Figure 19 (a). En mesurant l'évolution de la profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs, on remarque que l'ablation efficace du milieu va débiter à partir du 270^{ème} tir pour cette fluence. Pour un nombre de tirs supérieur, la profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs est linéaire. On définit alors le seuil d'ablation à haute cadence comme l'extrapolation linéaire de cette zone jusqu'à la profondeur nulle. Le seuil d'ablation est ainsi l'ensemble $\{0,1 \text{ J cm}^{-2}, 270 \text{ tirs}, 10 \text{ kHz}\}$.

De la même façon, il est possible d'obtenir ces paramètres en faisant évoluer la fluence et en conservant le même nombre de tir, comme présenté sur la Figure 19 (b). On obtient les mêmes résultats que par la méthode précédente.

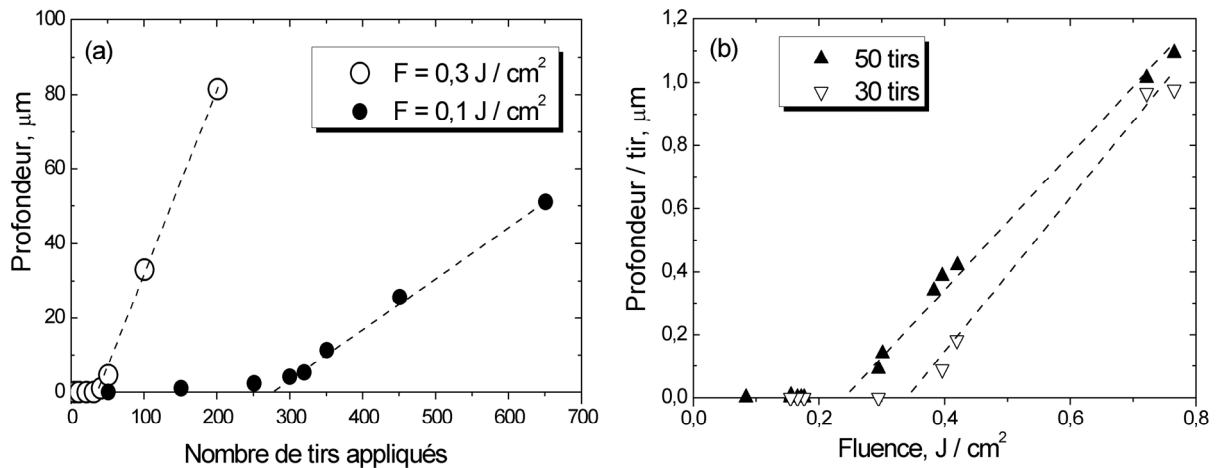


Figure 19 : Evolution du seuil d'ablation à 10 kHz. Peinture grise. (a) En faisant varier le nombre de tirs. (b) En faisant varier la fluence.

Pour décrire l'évolution théorique de ce seuil, on suppose donc que l'ablation commence lorsque la température atteinte est supérieure à $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Les mêmes paramètres optiques et thermiques de la peinture que ceux présentés précédemment sont utilisés pour décrire l'évolution. *On souligne donc que tous les paramètres sont connus, et qu'aucun d'entre eux n'est ajusté avec les résultats expérimentaux.* Les résultats sont donnés sur la Figure 20.

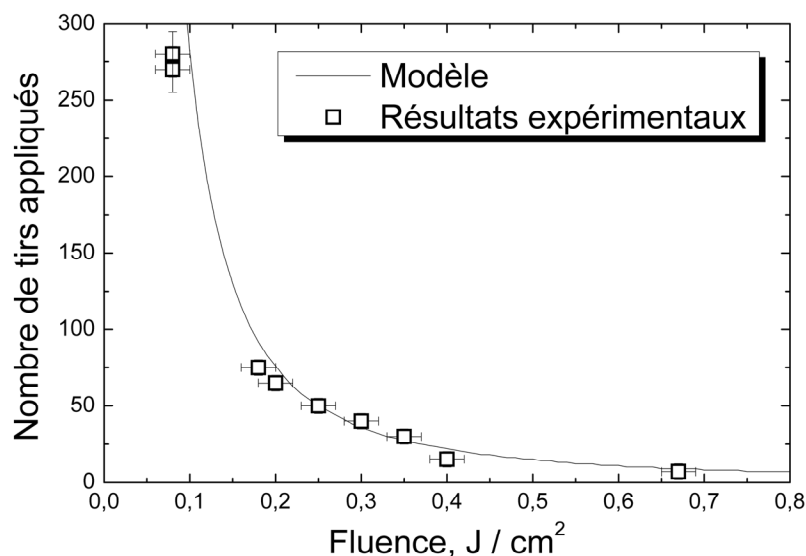


Figure 20 : Evolution du seuil d'ablation à 10 kHz : nombre de tirs nécessaires à une fluence donnée pour atteindre le seuil d'ablation. Résultats expérimentaux et modélisation.

L'évolution du seuil d'ablation est ainsi bien expliquée par le modèle thermique, qui ne prend pas en compte le sur-chauffage dans le milieu. Ce modèle suppose donc que l'ablation est réalisée uniquement par un simple changement de phase du polymère lorsque celui-ci a atteint $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Le chauffage inhomogène et les sur-intensités, qui sont utilisés pour expliquer l'évolution du seuil d'ablation à basse cadence de tir, ne sont pas introduits ici.

La possibilité de décrire l'évolution du seuil d'ablation dans ce régime de chauffage (haute cadence et faible fluence), avec un modèle thermique, laisse supposer que le régime d'ablation est différent de celui mis en évidence au chapitre 5. En effet, dans le régime de fluence plus importante et de basse cadence présenté au chapitre précédent, il n'avait pas été possible de prévoir la fluence seuil. De plus, ces résultats sont cohérents avec le re-dépôt de matière sur les bords des cratères issu d'une fumée épaisse, qui résulte de la vaporisation du polymère.

Il faut par ailleurs remarquer que le régime de chauffage à haute cadence dans ce matériau est proche de celui obtenu par un chauffage continu. En l'occurrence, la prévision des fluences seuils, donnée précédemment, est comparable à celle qui serait donnée par un chauffage continu.

L'élévation de température proposée dans le modèle est de 420 °C, ce qui est bien inférieure à la température nécessaire pour évaporer les pigments et les charges. La fusion de certains éléments visualisée au microscope électronique à balayage pourrait être due au sur-chauffage localisé. L'influence des pigments et des charges au cours de l'ablation est discutée au paragraphe suivant.

6. Evolution de la température pendant l'ablation

Pendant la phase d'ablation, l'évolution de la température est caractérisée par une saturation de la température à la température de dégradation, puis d'une seconde montée de la température comme le montre la Figure 21.

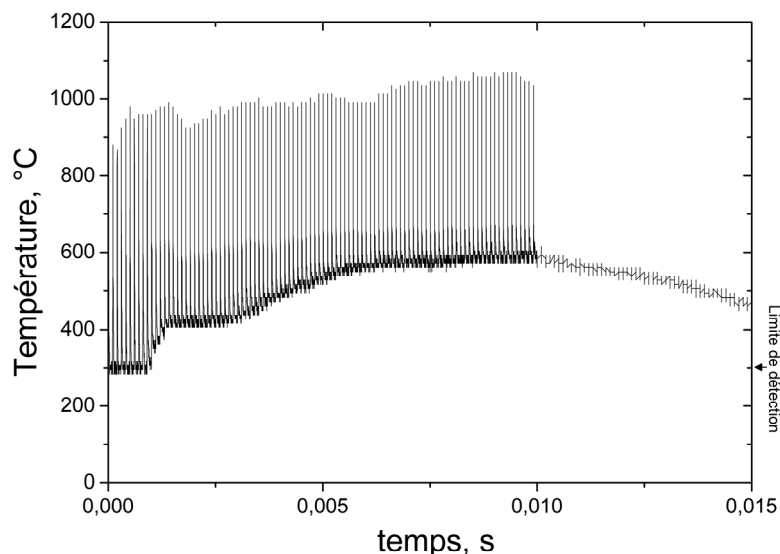


Figure 21 : Evolution de la température pour $F = 0,68 \text{ J cm}^{-2}$, 100 tirs, peinture grise, émissivité = 0,8.

La saturation de la température lors de l'ablation est un comportement bien compris qualitativement : la matière ayant une température supérieure à la température de dégradation est vaporisée. Après l'interaction, la température de la surface est proche de la

température de dégradation. Son évolution est très faible entre deux tirs (la température reste quasiment une constante), d'une part parce que la diffusion thermique est très faible, d'autre part parce que l'accumulation de chaleur tir à tir a chauffé le milieu sur une épaisseur importante. La décroissance de la température est donc beaucoup plus lente.

La seconde montée de température est, par contre, relativement surprenante de prime abord. Un nouveau régime de saturation est ensuite présent, ici aux alentours de 600 °C. Les différentes mesures effectuées sur plusieurs zones de la peinture, et à différentes profondeurs dans le milieu, montre un comportement général identique de l'évolution de la température. De plus, la profondeur ablatée reste linéaire en fonction du nombre de tirs appliqués, quelque que soit la zone dans laquelle on se place, *i.e* la première phase de saturation entre le 13^{ème} et le 30^{ème} tir, ou la seconde élévation de température pour un nombre de tirs supérieur.

Un changement de comportement est aussi notable lorsque l'on fait plusieurs séries de tirs au même endroit : la saturation issue du régime d'ablation disparaît dans cette configuration. L'élévation de température est plus brutale pour les séries suivantes par rapport à la première série de tir.

Ce comportement peut être relié aux caractéristiques physico-chimiques des cratères que l'on a présentées en début de chapitre. Les spectres EDS réalisés à l'intérieur des cratères ont montré une proportion de silicium et de titane plus élevée que ceux réalisés à l'extérieur des cratères. Ces éléments sont associés à des oxydes qui n'ont pas été éjectés lors de l'ablation de la peinture, et qui sont fondus au fond du cratère.

Ainsi, en utilisant un laser à haute cadence, et avec une faible fluence, la température atteinte est suffisante pour dégrader un corps organique, telle que la matrice de la peinture. Mais cette température est trop faible pour évaporer des oxydes comme du SiO₂ ou du TiO₂. Si la matrice de la peinture n'existe plus après son évaporation, les particules ne sont *a priori* plus liées au milieu. Dans le cas de cette peinture, qui comporte une concentration importante de charges, et notamment sous forme de particules de grandes dimensions, ces particules ne pourront pas être éjectées.

Si on chauffe le milieu à haute cadence, ces particules vont continuer à absorber le faisceau laser, ou être chauffées par conduction thermique avec le polymère. C'est pourquoi le signal pyrométrique permet de mesurer une élévation de température au dessus de la température de dégradation du polymère. On souligne par ailleurs que *la pyrométrie optique est un diagnostic très sensible pour « reconnaître » le matériau ablaté, et caractériser ses modifications de surface.*

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'influence de la cadence de tir sur l'ablation de peinture. L'ablation à haute cadence de tir permet de diminuer le seuil d'ablation et d'augmenter ainsi l'efficacité de l'ablation. Un modèle thermique reposant sur

l'accumulation de chaleur tir à tir a été proposé, validé expérimentalement par pyrométrie optique, et permet une bonne prédiction des seuils d'ablation. Contrairement aux basses cadences de tir, pour lesquelles les fluences seuils sont élevées, et où l'ablation pourrait être associée à des effets mécaniques, l'ablation *au niveau du seuil* est ici comprise comme un simple changement de phase de l'ensemble du polymère. Ce mécanisme ne permet donc pas d'éjecter efficacement les particules.

De plus, un redépôt différent de celui visualisé pour les hautes fluences est obtenu à basse fluence : celui-ci est essentiellement un dégagement de fumée épaisse, sensible aux mouvements d'air autour de la cible.

L'augmentation de l'efficacité et la rapidité du procédé entraînent un écrantage de la surface par accumulation de particules au dessus du matériau. En appliquant un jet d'air, les particules ne sont plus visibles par imagerie rapide de l'interaction, et une augmentation de l'efficacité est mesurée.

La diminution du seuil d'ablation est un point intéressant pour l'ablation de matériau similaire à la peinture sur un matériau bon conducteur thermiquement : l'accumulation de chaleur dans le matériau permettra son ablation, alors que le substrat, bon conducteur thermique, ne sera pas endommagé par le choix d'une fluence faible. Cette technique doit cependant prendre en compte l'adhérence entre le milieu que l'on veut ablater et le substrat : si un bon contact thermique existe entre ces deux milieux, il peut être difficile de retirer la « dernière couche », car la diffusion thermique entre les deux milieux compensera l'accumulation de chaleur dans la couche superficielle. Ce problème est alors à étudier pour chaque cas spécifique.

Références bibliographiques

- [1] Paint removal with a high repetition rate TEA CO₂ laser. D. Roberts. Conference on Lasers and Electro Optics Europe (2000).
- [2] Enhanced efficiency and pulse-adjacency effects in high-repetition-rate laser machining. K.M Abedin, D.W. Coutts, C.E. Webb. Appl. Phys. A 78, 737 - 740 (2004).
- [3] The effect of pulse repetition rate on laser ablation of polyimide and polymethylmethacrylate-based polymers. F.C. Burns, R.C. Cain. J. Phys. D, 29 1349 - 1355 (1996).
- [4] Temperature distribution during heating using a high repetition rate pulsed laser. B. Haba, B.W. Hussey, A. Gupta. J. Appl. Phys. 69, 5, 2871 - 2876 (1991).
- [5] Experimental studies and thermal modelling of 1064- and 532-nm Nd :YVO₄ micro-laser ablation of polyimide. P.E. Dyer, M. Pervolaraki, T. Lippert. Appl. Phys. A. 80, 3, 529-536 (2005).
- [6] Surface heating by pulsed repetition rate nanosecond lasers. A. Semerok, S.V. Fomichev, F. Brygo, J.M. Weulersse, P.Y. Thro, C. Grisolia. Proceedings of IV International Conference Laser Technologies and Lasers, LTL'2005, Plovdiv, Bulgarie, (2005).
- [7] Thermophysical properties of matter. The TPRC Data series. Vol 7. Y.S. Touloukian. D.P. DeWitt. R.S. Hertz. IFI/ Plenum (1972).
- [8] Handbook of chemistry and physics. 83rd Edition. D. R. Lide. CRC press LLC (2002 - 2003).
- [9] Microscopic mechanism of laser ablation of organics solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes. L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, J. Appl. Phys. 88, 3, 1281 - 1298 (2000).

Chapitre 7. Influence de la longueur d'onde et synthèse des résultats

1. Prévision et mesure de l'efficacité de l'ablation à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$	192
1.1 Prévision et mesure des propriétés optiques	192
1.2 Prévision des efficacités d'ablation	194
1.3 Mesure de la profondeur ablatée par tir à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$	195
1.4 Discussion.....	196
2. Mesure de l'efficacité de l'ablation à $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$	196
2.1 Influence du nombre de tirs.....	196
2.2 Influence de la fluence	197
2.3 Le redépôt autour des cratères	200
3. Synthèse des résultats : comparaison des efficacités entre les différents lasers	200

Résumé

La profondeur ablatée par tir dépend de la longueur d'onde du laser. Dans le domaine spectral du visible / infrarouge, celle-ci est une fonction des propriétés de diffusion / absorption de la lumière dans le milieu. Une comparaison entre les propriétés optiques d'une peinture pour $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ et $\lambda = 532 \text{ nm}$, et entre les profondeurs ablatées pour ces deux longueurs d'onde, valide cette hypothèse. Une prévision des profondeurs ablatées et de la fluence seuil est alors possible. Le régime d'ablation à $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ est différent de ceux vus précédemment. Cependant, peu de différences d'efficacités sont mesurables entre ces différentes longueurs d'onde. En conclusion, une synthèse des résultats expérimentaux est donnée, présentant les paramètres optimaux des lasers, et les efficacités d'ablations correspondantes.

La gamme de longueurs d'onde des lasers couramment utilisés pour l'ablation se situe entre la centaine de nanomètres (laser excimère), et la dizaine de micromètres (laser à CO₂). La longueur d'onde du faisceau peut jouer un rôle significatif sur l'efficacité de l'ablation des peintures. Pour une application de décontamination dans le domaine nucléaire, le choix de la longueur d'onde doit se faire en terme d'efficacité du procédé, de commodité d'utilisation du laser, et de son coût. Quatre grandes familles de lasers, couvrant trois domaines de longueur d'onde, sont généralement citées : les lasers à excimères émettant dans l'ultraviolet, les lasers solides tel que les lasers Nd : YAG ou les lasers à fibre émettant dans le proche infrarouge ou dans le visible et l'ultraviolet par génération d'harmoniques, les lasers à semi-conducteur (diode laser) émettant généralement dans le visible, et les lasers à CO₂ qui émettent à 10,6 µm. Chacun de ces lasers a été étudié pour l'ablation de matériau, et présentent des caractéristiques particulières :

- L'interaction entre un rayonnement u.v. et des polymères a fait l'objet de nombreuses publications [voir par exemple 1, 2, 3], mettant en évidence la possibilité de mécanismes photochimiques, pour lesquels un photon possède suffisamment d'énergie pour rompre des liaisons chimiques.
- Dans le domaine visible et infrarouge, l'ablation est essentiellement thermique, ou liée à des phénomènes thermiques et mécaniques. Le faisceau laser visible / proche infrarouge peut être transporté par fibre optique, si l'intensité de chaque impulsion n'excède pas le seuil d'endommagement des fibres. Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour la décontamination, car elle permet de transporter aisément le faisceau, et de laisser le laser loin de la surface contaminée [4]. Seule la fibre optique est alors remplacée à la fin du processus.
- Les diodes lasers sont utilisées depuis quelques années dans le traitement de surfaces. Elles sont conditionnées sous forme de barrette permettant d'obtenir une forte puissance. Pour le décapage de peinture, elles sont généralement associés à un gaz vecteur (oxygène) pour favoriser la combustion [5, 6].
- Les lasers TEA - CO₂ permettent d'obtenir des impulsions très énergétiques à haute cadence de tir. A cette longueur d'onde, le plasma généré pendant l'interaction est plus absorbant qu'à des longueurs d'onde visibles. De plus, contrairement au rayonnement visible, cette longueur d'onde est absorbée par le polymère constituant la peinture. Le régime d'absorption est donc très différent de celui rencontré jusqu'à présent. Ces lasers ont déjà démontré leur efficacité pour l'ablation de peintures [7, 8, 9, 10].

Costela *et al* [11], Schmidt *et al* [5], Jeseršek *et al* [12] et Roberts [9] ont réalisé des études comparatives sur l'influence de la longueur d'onde pour l'ablation de peintures. Avec des impulsions de 5 ns, la longueur 355 nm apparaît un peu plus efficace pour certaines peintures que la longueur d'onde 532 nm (rapport d'efficacité compris entre 1 et 1,9 dans cette étude [11]). L'ablation à 355 nm laisse moins de résidus sur la surface que celle à 532 nm. L'efficacité de l'ablation de peintures chlorées a été comparée entre un laser à excimère pulsé (193 nm), un laser à CO₂ continu et une barrette de diodes, ces deux

derniers étant assistés avec de l'oxygène [5]. Le laser à CO₂ donne la meilleure efficacité, mais ne permet pas de retirer tous les résidus. De même, le laser Nd : YAG (5 ns) à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ a montré une efficacité d'ablation plus importante sur une peinture grise [12] qu'un laser excimère (20 ns, $\lambda = 308 \text{ nm}$), avec un gain proche de 4 à la fluence $F = 1,2 \text{ J cm}^{-2}$. Enfin, le laser TEA – CO₂ a montré une meilleure efficacité qu'un laser à excimère ($\lambda = 248 \text{ nm}$) : un facteur 8 a été obtenu sur une peinture époxy [9].

Comme on peut le constater, ces études comparatives ont porté, en général, sur la modification de plusieurs paramètres en même temps (la longueur d'onde et, par exemple, la durée de l'impulsion ou l'ajout d'un gaz vecteur). Peu d'études ont permis une discussion sur la variation des mécanismes d'ablation avec la longueur d'onde comme seul paramètre.

Notre choix de longueur d'onde se fera sur les bases suivantes :

- Les études portant sur la durée de l'impulsion ont montré que des impulsions longues (milliseconde) étaient moins favorables que les impulsions nanosecondes (cf. chapitre 5). Nous travaillons ici sans ajout de gaz, afin de rester dans les mêmes conditions expérimentales, c'est pourquoi nous ne regarderons pas l'efficacité d'ablation des diodes lasers. La comparaison de l'efficacité de l'ablation sera réalisée en régime nanoseconde pour conserver une unicité dans l'étude.
- Le laser Nd : YAG 3 ω entraîne une perte d'énergie importante due à la conversion de fréquence, et les études précédentes ont montré que le gain, bien qu'existant, restait cependant faible pour certaines peintures.
- Les études portant sur les lasers à excimère ont montré qu'ils étaient moins efficaces que les autres lasers pour l'ablation de peintures.

C'est pourquoi la comparaison d'efficacité se fera entre les résultats présentés aux chapitres précédents (à $\lambda = 532 \text{ nm}$), ceux obtenus à la longueur d'onde fondamentale du Nd : YAG, et ceux obtenus avec le laser TEA - CO₂, qui permet de travailler aux mêmes cadences de tir, avec une durée d'impulsion très proche des lasers Nd : YAG utilisés.

Ce chapitre présente ainsi une étude comparative entre ces trois longueurs d'onde. En première partie, nous montrerons les prévisions d'efficacité de l'ablation à $1,064 \mu\text{m}$ à partir des résultats de modélisation, et en comparaison avec les résultats obtenus à 532 nm . Les résultats expérimentaux seront ensuite présentés et discutés. Puis, en seconde partie, une étude comparative entre un laser TEA - CO₂ et le laser Nd : YAG est présentée. Les essais comparatifs ont été réalisés sur la peinture grise.

1. Prévision et mesure de l'efficacité de l'ablation à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$

On se propose ici, pour la première fois, d'effectuer une *prévision* des profondeurs ablatées et des fluences seuils. Dans la gamme de longueur d'onde visible - proche infrarouge, l'ablation est dans un régime thermique, comme nous l'avons souligné au chapitre 2. Peu de différences, en terme de mécanismes d'ablation, sont attendues entre ces deux longueurs d'onde 532 nm et 1,064 μm , excepté en terme de *quantité d'énergie effectivement absorbée* dans le milieu et de *profil spatial du dépôt d'énergie*. C'est sur ce point que nous allons donc étudier l'ablation.

Le chapitre 4 a présenté une analyse et des mesures de diffusion du faisceau laser par les pigments. Ces mesures, réalisées à la longueur d'onde $\lambda = 543,5 \text{ nm}$, étaient en bon accord avec le modèle de diffusion multiple. Les résultats étaient notamment cohérents avec une diffusion par des particules ayant des diamètres compris entre 200 et 500 nm, et étaient assez proches de ceux obtenus pour une particule de 350 nm. La diffusion par les particules de TiO_2 est dépendante de la longueur d'onde utilisée, c'est pourquoi, à partir des mesures et de la modélisation du dépôt d'énergie réalisées à 543,5 nm, il est possible d'estimer le dépôt d'énergie $M(z)$ à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, et de le comparer à celui obtenu à $\lambda = 543,5 \text{ nm}$. Par une approche semi-empirique, une prévision des efficacités d'ablation pourrait être établie.

Cependant, cette approche est simplificatrice, car la répartition des tailles de particules limite la validité d'une simple transposition à une autre longueur d'onde. C'est pourquoi des mesures de propriétés optiques du matériau à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ ont aussi été réalisées pour confirmer / infirmer les prévisions.

1.1. Prévision et mesure des propriétés optiques

L'indice de réfraction du TiO_2 à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ est proche de 2,48. A cette longueur d'onde, la diffusion par une particule sphérique et homogène d'indice 2,48, dans un milieu d'indice 1,5, donne un coefficient de diffusion $s \approx 1,8 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, pour une particule de 200 nm, et $s \approx 9,2 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, pour une particule de 500 nm (cf. chapitre 4). Compte tenu de la proportion volumique de TiO_2 (cf. chapitre 3), on a donc $s \approx 1,4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ et $s \approx 7,4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ pour les particules de 200 nm et 500 nm respectivement. Pour une particule de 350 nm, on a un coefficient de diffusion $s \approx 6,7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ (soit $s \approx 5,4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ pour 0,8 %).

Les mesures des propriétés optiques ont été réalisées avec un laser Nd : YAG, de marque Opton Laser LCM-T-112-10, continu, de 10 mW (avec la même méthode expérimentale que celle présentée au chapitre 4). Les mesures de réflexions diffuses, transmissions diffuses et transmissions collimatées, en fonction de différentes épaisseurs de peinture grise, sont présentées sur la Figure 1.

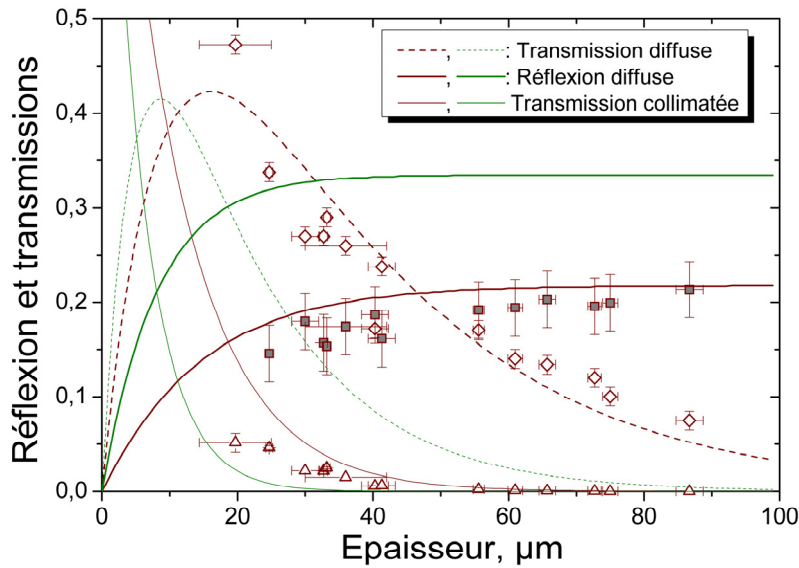


Figure 1 : Mesure des propriétés optiques de la peinture grise à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$. Traits rouges : modèle à 3 flux (cf. chapitre 4) avec $s = 9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, $k = 9 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$ et $g_1 = 1,8$. Traits verts : résultats précédemment obtenus pour $\lambda = 543,5 \text{ nm}$.

Un bon accord n'est obtenu, entre le modèle et les mesures expérimentales, que si on suppose une diminution de la diffusion et de l'absorption, avec $s = 9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, $k = 9 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$ et $g_1 = 1,8$; soit 95 % de diffusion vers l'avant. *Le coefficient de diffusion est donc proche de celui qui avait été prévu.* Sur la Figure 1, les résultats obtenus à la longueur d'onde $\lambda = 543,5 \text{ nm}$ sont présentés à titre comparatif.

A partir de ces paramètres optiques, le dépôt d'énergie $M(z)$ est présenté sur la Figure 2. On rappelle, sur cette figure, le dépôt d'énergie qui avait été calculé pour $\lambda = 543,5 \text{ nm}$. On suppose ici que les paramètres optiques mesurés à $\lambda = 543,5 \text{ nm}$ sont identiques à ceux de $\lambda = 532 \text{ nm}$.

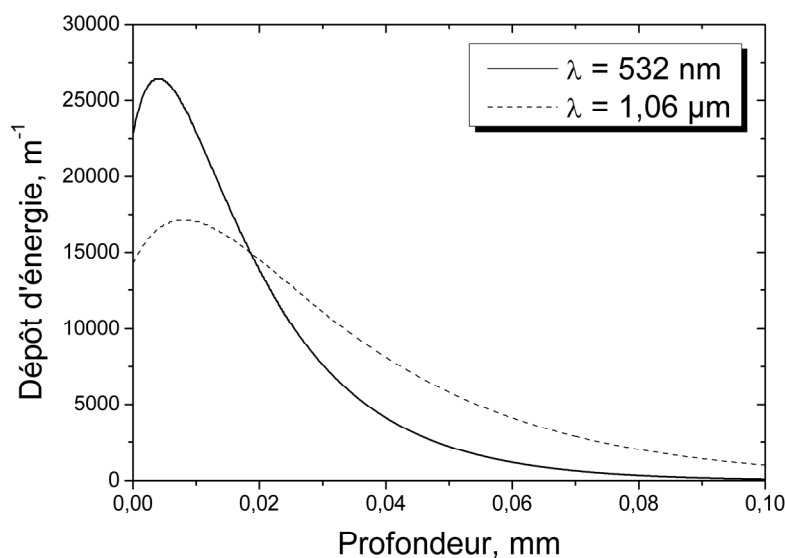


Figure 2 : Dépôt d'énergie du faisceau dans la peinture grise à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ et $\lambda = 532 \text{ nm}$ selon le modèle de diffusion multiple à 3 flux.

1.2. Prévision des efficacités d'ablation

Les deux dépôts d'énergie pour ces deux longueurs d'onde sont donc différents. *Il faut souligner que ces dépôts d'énergie ne sont pas prévisibles sans prendre en compte la diffusion multiple.* En particulier, si on ne considère que l'absorption du faisceau (sans diffusion), il ne devrait pas y avoir de différence importante entre les deux longueurs d'onde.

Il y a, globalement, plus d'énergie absorbée dans le milieu à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, qu'à $\lambda = 532 \text{ nm}$. Cependant, la diminution du coefficient de diffusion ($s_{532\text{nm}} = 1,8 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, $s_{1,064\mu\text{m}} = 0,9 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$), entraîne une diminution du maximum du dépôt d'énergie, et une augmentation de la profondeur de pénétration entre $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, qu'à $\lambda = 532 \text{ nm}$. Cette influence du coefficient de diffusion sur le dépôt d'énergie avait été soulevée précédemment au chapitre 4.

En comparant les deux dépôts d'énergie, et à partir des résultats sur les profondeurs ablatées obtenus à $\lambda = 532 \text{ nm}$, on propose une prévision de la profondeur ablatée et de la fluence seuil à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$.

Le seuil d'ablation est lié au maximum d'énergie déposé à la surface (ou près de la surface). L'élévation de température à $\lambda = 532 \text{ nm}$ est, selon ces dépôts d'énergie, plus important à la surface que celui obtenu à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$. Le seuil d'ablation pour la longueur d'onde fondamentale du laser devrait donc être plus élevé que celui de la seconde harmonique, de près d'un facteur 1,5.

La profondeur ablatée par tir est, quant à elle, liée à la profondeur d'absorption. En l'occurrence, et bien que la fluence seuil soit plus élevée, la profondeur ablatée par tir pour des hautes fluences devrait être plus élevée à $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ qu'à $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Cependant, la profondeur maximale obtenue par tir doit tenir compte de l'écrantage de la matière éjectée. Si l'écrantage est lié à la diffusion du faisceau laser par la matière éjectée, comme nous l'avons montré au chapitre 5, alors il ne sera pas plus important dans l'infrarouge que dans le visible. En particulier, si l'écrantage est issu des pigments présents dans la peinture sans modification de leur taille, alors la diffusion sera plus faible dans l'infrarouge que dans le visible.

Le Tableau 1 ci-dessous résume ces différentes prévisions. Les paramètres optiques mesurés aux deux longueurs d'onde sont présentés, ainsi que le rapport entre ces paramètres. C'est ce rapport qui permettra les prévisions de fluence seuil et de profondeur ablatée. La valeur $M(0) / e$ permet une estimation de la profondeur d'absorption. On ajoute dans le Tableau 1 les valeurs de M_{max} (la valeur maximale du dépôt d'énergie qui est situé à l'intérieur du milieu), et sa position.

Tableau 1 : Prédiction des profondeurs ablatées et des fluences seuils d'ablation

	$M(0)$ (m^{-1})	Position de $M(0) / e$ (m)	M_{max} (m^{-1})	Position de M_{max} (m)
532 nm	$2,28 \times 10^4$	$2,84 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^4$	$4,1 \times 10^{-6}$
1,064 μm	$1,43 \times 10^4$	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,72 \times 10^4$	8×10^{-6}
Rapport 1,064 / 532	0,63	1,83	0,65	1,95

A partir de ces données, la fluence seuil d'ablation à $\lambda = 1,064 \mu m$, 20 Hz est estimée aux alentours de $1,2 J cm^{-2} / 0,63 = 1,9 J cm^{-2}$, et la profondeur maximale ablatée devrait être près de deux fois plus importantes ($\times 1,83$) à $\lambda = 1,064 \mu m$ qu'à $\lambda = 532 nm$, soit aux alentours de $12 \mu m$ par tir. Les prévisions, en considérant M_{max} à la place de $M(0)$, conduisent aux mêmes valeurs.

1.3. Mesure de la profondeur ablatée par tir à $\lambda = 1,06 \mu m$

De la même façon que pour la longueur d'onde $\lambda = 532 nm$, la profondeur ablatée à $1,064 \mu m$ est linéaire avec le nombre de tirs appliqué, à l'exception des faibles fluences à 10 kHz, où l'influence de la cadence de tir est visible (cf. chapitre 6). Les profondeurs ablatées par tir en fonction de la fluence, pour les cadences 10 kHz et 20 Hz, sont présentées sur la Figure 3. Les tests à haute cadence ont été réalisés avec un balayage d'air pour éviter l'écrantage de la surface par les particules des tirs précédents. Le nombre de tirs appliqué varie entre 3 et 50. Les résultats obtenus à $\lambda = 532 nm$ sont ajoutés à titre de comparaison.

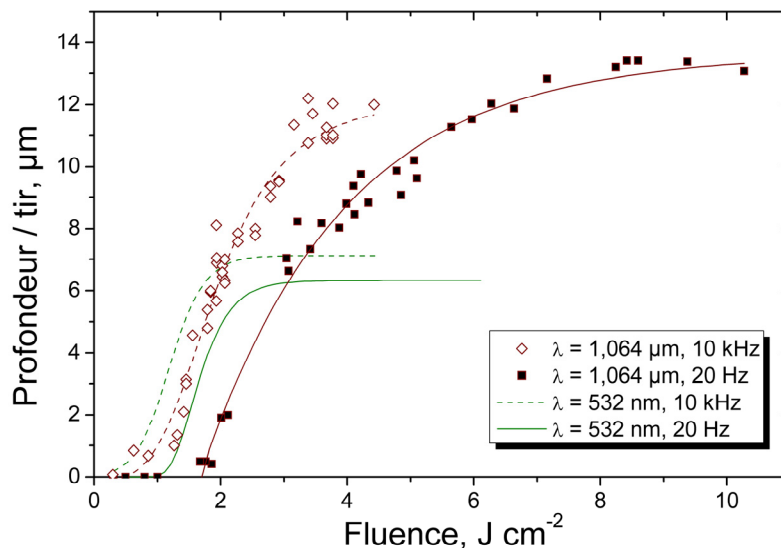


Figure 3 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence pour les longueurs d'onde $\lambda = 1,064 \mu m$ et $\lambda = 532 nm$. $\tau_L = 90 \pm 10 ns$, 10 kHz, peinture grise.

1.4. Discussion

On retrouve, sur la Figure 3, l'influence de la cadence de tir sur la profondeur ablatée qui avait été visualisée avec la seconde harmonique : les deux courbes pour les deux cadences 20 Hz et 10 kHz sont similaires, mais décalées vers les basses fluences à 10 kHz.

La fluence seuil d'ablation est un paramètre difficile à quantifier exactement, cependant, on peut observer que *les prévisions en terme de fluence seuil et de profondeur maximale ablatée sont en bon accord avec les mesures expérimentales*. La fluence seuil à 20 Hz est mesurée aux alentours de $1,7 \text{ J cm}^{-2}$, et la profondeur maximale ablatée est de $13 \text{ }\mu\text{m}$ par tir. Les prévisions énoncées auparavant étaient une profondeur de $12 \text{ }\mu\text{m}$ par tir et un seuil d'ablation à $F = 1,9 \text{ J cm}^{-2}$. *Cette bonne prévision des résultats montre que la profondeur ablatée accessible par tir est bien définie par les propriétés optiques de diffusion multiple dans le milieu.*

Cependant, bien que la profondeur ablatée par tir augmente avec la longueur d'onde, car la profondeur de pénétration augmente, l'efficacité de l'ablation maximale est peu modifiée entre $\lambda = 532 \text{ nm}$ et $\lambda = 1,064 \text{ }\mu\text{m}$. Elle est de $\eta = 0,36 \text{ mm}^3 \text{ J}^{-1}$ et $\eta = 0,35 \text{ mm}^3 \text{ J}^{-1}$ respectivement, pour $F = 1,5 \text{ J cm}^{-2}$ et $F = 2 - 3,5 \text{ J cm}^{-2}$ respectivement (à 10 kHz). La longueur d'onde fondamentale est donc plus avantageuse, car il n'y a pas de perte d'énergie pour la conversion de fréquence.

2. Mesure de l'efficacité de l'ablation à $\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$

Le laser TEA - CO_2 est un laser couramment utilisé pour le décapage / nettoyage de surface. Il permet en effet d'obtenir de forte énergie (près de 1 J / tir), à haute cadence (quelques kilohertz). C'est donc naturellement un candidat intéressant pour la décontamination de peinture. Le laser TEA - CO_2 utilisé est monomode TEM_{00} . Il fonctionne à cadence variable entre 20 Hz et 1 kHz.

Nous avons montré, au chapitre précédent, qu'il n'y avait aucune influence de la cadence de tir entre 1 kHz et 10 kHz pour des fluences supérieures à $0,7 \text{ J cm}^{-2}$. De plus, le balayage d'air n'a pas d'influence sur l'efficacité de l'ablation à 1 kHz. C'est pourquoi, les résultats obtenus avec le laser TEA - CO_2 à 1 kHz, sans balayage d'air, peuvent être directement comparés avec ceux obtenus avec le Nd : YAG à 10 kHz, avec un balayage d'air.

2.1. Influence du nombre de tirs

Les essais d'ablation ont été réalisés à 20 Hz et 1 kHz, pour un nombre de tirs variant entre 5 et 60. L'influence du nombre de tirs sur la profondeur ablatée pour $F = 10 \text{ J cm}^{-2}$ à 20 Hz et pour $F = 10 \text{ J cm}^{-2}$ et $F = 1,2 \text{ J cm}^{-2}$ à 1 kHz est présentée sur la Figure 4.

Contrairement aux résultats obtenus avec le laser Nd : YAG, la profondeur ablatée n'est pas proportionnelle au nombre de tirs à 20 Hz. Les 15 premiers tirs sont peu efficaces pour ablater le matériau. A partir de 15 tirs, la profondeur ablatée devient linéaire avec le nombre de tirs appliqué. Par contre, pour un régime d'ablation à 1 kHz, la profondeur ablatée est proportionnelle au nombre de tirs.

Ces mesures montrent ainsi que les mécanismes d'ablation sont différents entre les deux longueurs d'onde. L'inefficacité des premiers tirs à 20 Hz n'a pas été clairement expliquée, et demanderait un travail plus prononcé dans cette direction. Bien que les huit premiers tirs émis par la cavité laser soient instables, cette caractéristique ne permet pas d'expliquer clairement ce phénomène, car l'instabilité est présente pour les deux cadences de tir, et elle se remarque par des impulsions très intenses et d'autres moins intenses. Or, cette explication nécessiterait l'atténuation quasi complète des 15 premiers tirs.

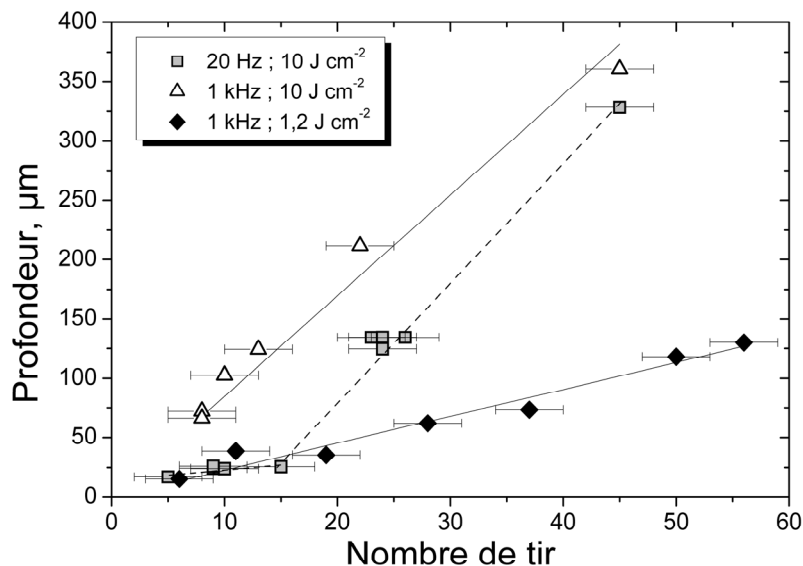


Figure 4 : Profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs pour $F = 10 \text{ J cm}^{-2}$ à 20 Hz et $F = 10 \text{ J cm}^{-2}$, $1,2 \text{ J cm}^{-2}$ à 1 kHz, peinture grise.

2.2. Influence de la fluence

La profondeur ablatée au centre du cratère a été reliée à la fluence pic déposée par le laser, pour les deux régimes de cadence de tir (cf. chapitre 2). Les résultats sont présentés sur la Figure 5.

La notion de profondeur ablatée par tir est plus complexe ici, car elle va dépendre du nombre de tirs à 20 Hz. Tous les tests à 20 Hz ont été effectués avec un nombre de tirs compris entre 20 et 25, à l'exception de la fluence $10,2 \text{ J cm}^{-2}$, pour laquelle le nombre de tirs varie entre 5 et 45. Pour la cadence de 1 kHz, le nombre de tirs appliqué varie entre 5 et 60.

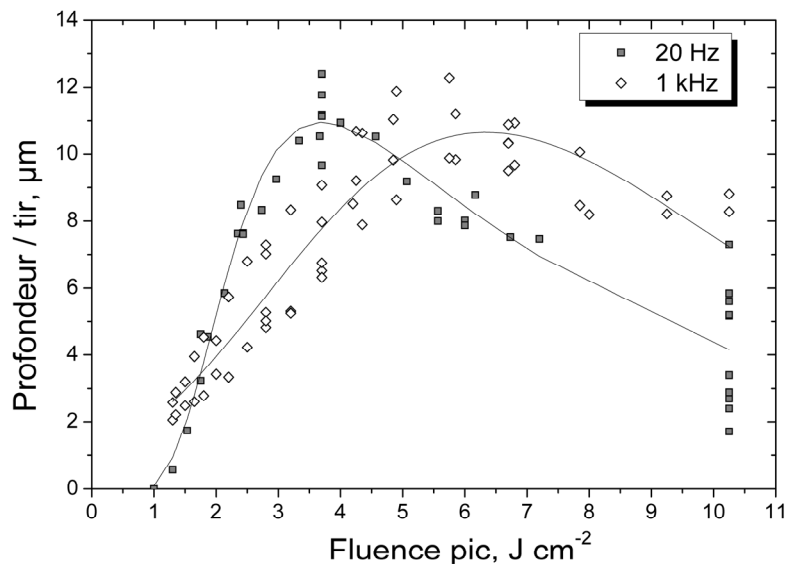


Figure 5 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence pic pour 20 Hz et 1 kHz, $E = 160 \text{ mJ / impulsion}$. Peinture grise.

On constate à nouveau une différence de comportement avec la cadence de tir. Le seuil d'ablation, bien que non précisément mesuré à 1 kHz, apparaît plus faible pour cette cadence de tir qu'à 20 Hz. La profondeur ablatée à basse cadence de tir est cependant plus importante dans la gamme $1,5 - 4 \text{ J cm}^{-2}$, qu'à 1 kHz. Pour des fluences plus importantes, la profondeur ablatée tend à diminuer avec la fluence. Pour un nombre de tirs élevé (> 30) à haute fluence, il y a peu de différence d'efficacité entre le régime de basse cadence et le régime de haute cadence.

Si on relie le volume ablaté par joule laser à la fluence pic déposée (Figure 6), on constate par contre que l'ablation à haute cadence est plus efficace dans toute la gamme de fluence que l'ablation à basse cadence.

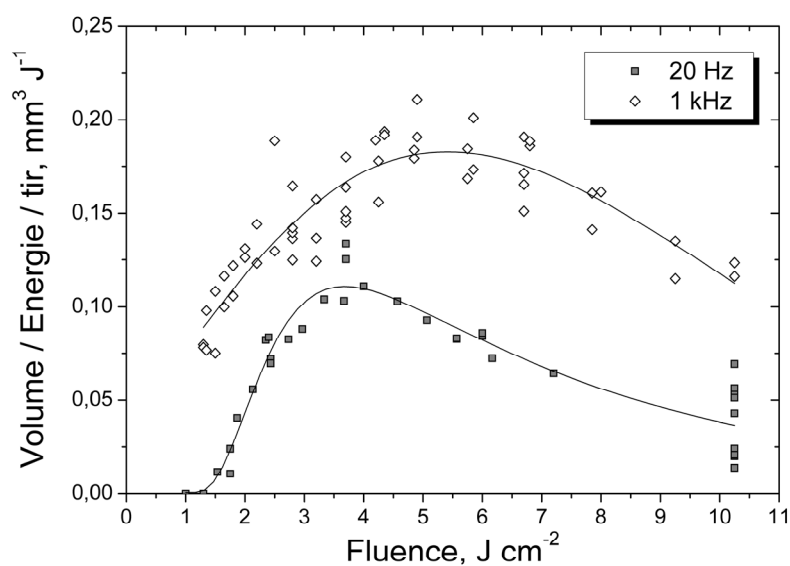


Figure 6 : Volume ablatée / énergie d'une impulsion / tir, en fonction de la fluence pic, à 20 Hz et 1 kHz, peinture grise.

Cette différence de comportement, entre la profondeur par tir, et le volume ablaté / tir / énergie, est associée à un élargissement du cratère entre la haute cadence et la basse cadence, tel qu'on peut le voir sur la Figure 7.

Les cratères ne conservent pas un profil gaussien, particulièrement à haute fluence où ils sont plats, ou parfois moins creusés au centre du cratère que sur les bords. Cette déformation des cratères pourrait être associée à l'écrantage de la surface par un plasma. L'absorption d'un faisceau laser par un plasma dépend, en effet, de la longueur d'onde. La densité critique (cf. chapitre 1) est plus faible pour les longueurs d'onde importantes. Cette hypothèse permet d'expliquer la diminution de la profondeur ablatée avec l'augmentation de la fluence.

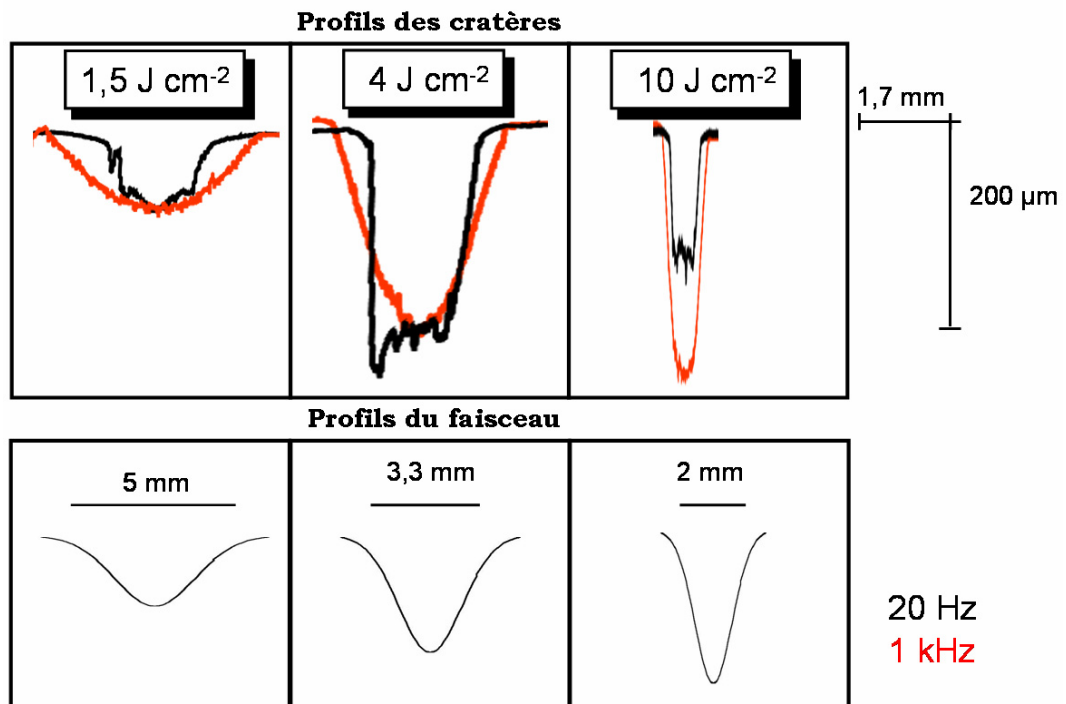


Figure 7 : Profils des cratères et profils en intensité des faisceaux pour différentes fluences et cadence, E = 160 mJ / impulsion, 20 - 25 tirs. Peinture grise.

L'élargissement du cratère à 1 kHz, par rapport à 20 Hz, pourrait être issu de l'effet d'accumulation de chaleur à haute cadence de tir, qui permet de diminuer le seuil d'ablation. Les extrémités de l'impulsion gaussienne, pour lesquels la fluence associée est faible, permettraient ainsi d'ablater le matériau à 1 kHz, ce qui n'est pas possible à 20 Hz.

On observe ainsi avec le laser TEA - CO₂ des mécanismes d'ablation différents de ceux rencontrés jusqu'à présent : un phénomène d'incubation, particulièrement prononcé à basse cadence de tir, et un écrantage de la surface important qui entraîne une *diminution* de la profondeur ablatée par tir avec la fluence.

2.3. Le redépôt autour des cratères

Le redépôt de matière avec le laser TEA - CO₂, sur cette peinture, présente des caractéristiques très différentes de celui obtenu avec le laser Nd : YAG. Pour ce dernier, à haute fluence, et quelque soit la cadence de tir (20 Hz ou 10 kHz), le redépôt de matière était très prononcé autour du cratère. Avec le laser TEA - CO₂, le redépôt est visible à 20 Hz, bien que moins prononcé qu'avec le laser Nd : YAG, et *invisible* à 1 kHz, quelque soit la fluence utilisée, comme le montre la Figure 8.

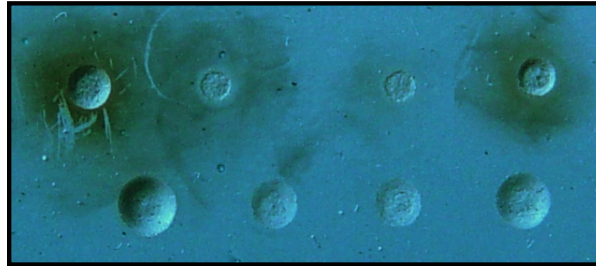


Figure 8 : Photographie de cratères caractéristiques. En haut : 20 Hz. En bas : 1 kHz.

3. Synthèse des résultats : comparaison des efficacités entre les différents lasers

Nous présentons ici une synthèse de l'ensemble des résultats portant sur l'efficacité de l'ablation, avec les différents lasers.

Les mécanismes d'ablation aux longueurs d'ondes $\lambda = 532 \text{ nm}$ et $\lambda = 1,064 \text{ }\mu\text{m}$ sont similaires. La bonne prévision des seuils d'ablation et de la profondeur ablatée accessible, à partir des mesures des propriétés optiques, montrent que *les propriétés optiques, et notamment la diffusion multiple, font partie des paramètres majeurs permettant d'estimer l'efficacité de l'ablation.*

Pour la longueur d'onde $\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$, on constate des différences de comportement par rapport au laser Nd : YAG, et, en particulier, la présence d'une *diminution* de la profondeur ablatée par tir, pour les hautes fluences, ce qui n'avait pas été mesurée à $\lambda = 1,064 \text{ }\mu\text{m}$.

On présente sur la Figure 9 les profondeurs ablatées par tir en fonction de la fluence, pour les différentes configurations lasers qui ont été étudiées. On présente sur la Figure 10 les efficacités d'ablation en fonction de la fluence laser, pour les différentes configurations étudiées. Les courbes associées au laser TEA - CO₂, sur cette dernière figure, sont les efficacités qui seraient obtenues avec un faisceau homogène. Elles correspondent donc à la profondeur ablatée au centre du cratère divisée par la fluence pic. On rappelle que la profondeur ablatée par tir est un paramètre pertinent pour l'analyse physique de l'interaction,

et que l'efficacité ($\text{mm}^3 \text{J}^{-1}$)¹ est un paramètre pertinent pour la comparaison entre les lasers, d'un point de vu industriel. Ce paramètre permet, en effet, de cibler directement la meilleure configuration laser, notamment en terme de fluence optimale. De plus, le volume ablaté étant rapporté par joule laser, la comparaison entre les lasers se fait simplement en multipliant l'efficacité par l'énergie de l'impulsion et le nombre de tirs accessible par seconde, qui sont des conditions purement techniques et dépendantes du choix de laser de l'opérateur.

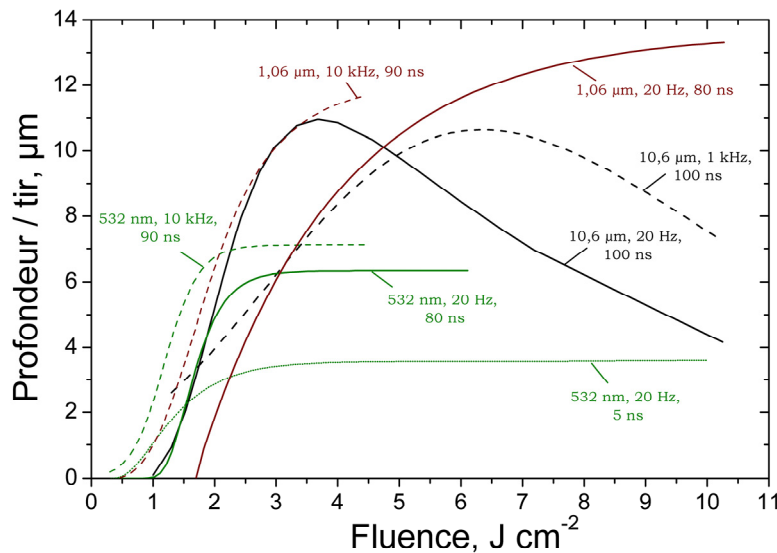


Figure 9 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence pour différentes configurations laser. Peinture grise.

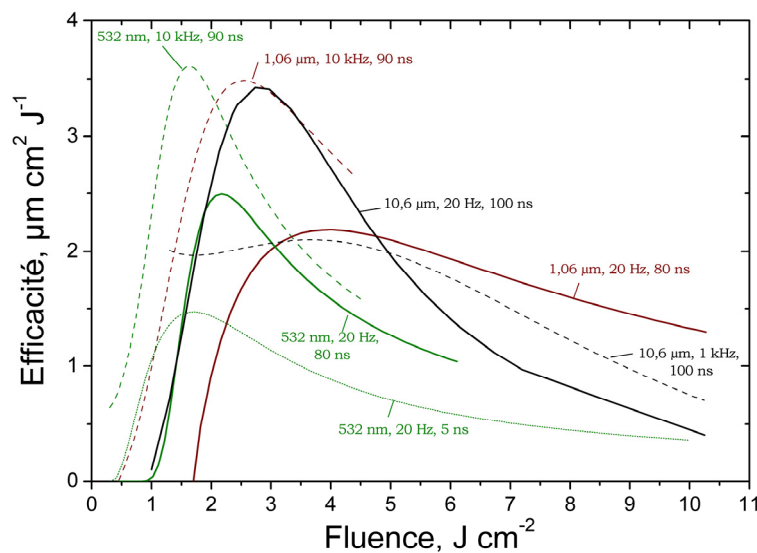


Figure 10 : Efficacité de l'ablation en fonction de la fluence pour différentes configurations laser. Peinture grise.

Le Tableau 2 résume les meilleures efficacités d'ablation obtenues sur la peinture grise, avec les différents lasers. Pour le laser TEA - CO₂, deux valeurs sont données car le profil spatial du faisceau n'a pas été homogénéisé. La première valeur est le volume global

¹ Cf. définition chapitre 2 - profilométrie

de matière éjectée par énergie laser avec un faisceau gaussien. La seconde valeur est celle qui correspondrait à l'efficacité obtenue si le faisceau avait été homogénéisé.

Tableau 2 : Comparaison des efficacités d'ablation sur la peinture grise.

Laser	Configuration (cadence, durée d'impulsion)	Meilleures efficacités ($\pm 0,03$)	Fluence associée ($\pm 0,2$)
TEA - CO ₂	1 kHz, 100 ns	V/ E/ tir : 0,18 mm ³ J ⁻¹ $\bar{\delta}_{\max}$ / F/ tir : 0,21 mm ³ J ⁻¹	5 J cm ⁻² ¹ 1,5 - 4 J cm ⁻²
TEA - CO ₂	20 Hz, 100 ns	V/ E/ tir : 0,11 mm ³ J ⁻¹ $\bar{\delta}_{\max}$ / F/ tir : 0,34 mm ³ J ⁻¹	3,7 J cm ⁻² ¹ 3 J cm ⁻²
Nd : YAG, 532 nm	10 kHz / 1 kHz, 90 ns	0,36 mm ³ J ⁻¹	1,6 J cm ⁻²
Nd : YAG, 532 nm	20 Hz, 80 ns	0,25 mm ³ J ⁻¹	2,2 J cm ⁻²
Nd : YAG, 532 nm	20 Hz, 5 ns	0,15 mm ³ J ⁻¹	1,6 J cm ⁻²
Nd : YAG, 1,064 μm	10 kHz, 90 ns	0,35 mm ³ J ⁻¹	2,5 J cm ⁻²
Nd : YAG, 1,064 μm	20 Hz, 80 ns	0,22 mm ³ J ⁻¹	3,5 - 4,5 J cm ⁻²

En conclusion, les impulsions les plus longues (80 - 100 ns par rapport à 5 ns) permettent d'obtenir les meilleures efficacités. De plus, bien que les mécanismes d'ablation soient différents entre les longueurs d'onde, les efficacités d'ablation à haute cadence de tir sont globalement similaires pour cette peinture aux trois longueurs d'onde. Le laser Nd : YAG apparaît un peu plus efficace, mais cette faible différence ne justifie pas un choix industriel.

Le choix du laser, pour une application industrielle, entre le Nd : YAG et le TEA - CO₂ se fera donc essentiellement sur d'autres critères : le coût du laser et de sa maintenance, les technologies de transport du faisceau et de balayage accessibles et la puissance du faisceau font partie des critères de choix.

Le laser TEA - CO₂ permet d'obtenir des impulsions plus énergétiques que le laser Nd : YAG, ce qui lui confère donc un avantage. Cependant, le transport du faisceau est plus complexe. Il ne permet notamment pas d'utiliser des fibres optiques, qui sont un avantage indéniable pour le transport du faisceau sur de longues distances, ou dans le cas de pièce contaminée pour lesquels le laser doit rester à l'extérieur de la zone de travail.

¹ Fluence pic

Références bibliographiques

- [1] Polymers designed for laser ablation-influence of photochemical properties. T. Lippert, J.T. Dickinson, M. Hauer, G. Kopitkovas, S.C. Langford, H. Matsuhara, O. Nuyken, J. Robert, H. Salmio, T. Tada, K. Tomita, A. Wokaun. *Appl. Surf. Science*. 197 - 198, 746 - 756 (2002).
- [2] Excimer laser etching of polyimide. J.H. Brannon, J.R. Lankard, A.I. Baise, F. Burns, J. Kaufman. *J. Appl. Phys.* 58, 5, 2036 - 2043 (1985).
- [3] Ultraviolet laser ablation of organic polymers. R. Srinivasan, B. Braren. *Chem. Rev.* 89, 1303 - 1316 (1989).
- [4] Laser decontamination method and its device. I. Kazuyoshi. Brevet japonais JP19900293950 (1990).
- [5] A comparative study of the effects of laser wavelength on laser removal of chlorinated rubber. M.J.J. Schmidt, L. Li, J.T. Spencer, P.H. Key. *Appl. Surf. Science*. 138 - 139, 418 - 423 (1999).
- [6] An investigation into the feasibility and characteristics of using a 2.5 kW high power diode laser for paint stripping. M.J.J. Schmidt, L. Li, J.T. Spencer. *J. Mat. Proc. Tech.* 138, 109 - 115 (2003).
- [7] Industrial 2 kW TEA CO₂ laser for paint stripping of aircraft. G. Schweizer, L. Werner. *Proceedings of the SPIE*, N° 2502, 57 - 62 (1995).
- [8] Ultrahigh-Power lasers and their industrial applications. K. Schröder, D. Schuöcker. *Laser Phys.* Vol 8, N° 1, 38 - 46 (1998).
- [9] Paint removal with a high repetition rate TEA CO₂ laser. D.E. Roberts. *Conference Digest. Conference on Lasers and Electro Optics Europe* (2000).
- [10] Complete removal of paint from metal surface by ablation with a TEA CO₂ laser. A. Tsunemi, K. Hagiwara, N. Saito, K. Nagasaka, Y. Miyamoto, O. Suto, H. Tashiro. *Appl. Phys. A*. 63, 435 - 439 (1996).
- [11] Cleaning graphittis on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser : a comparative study. A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, O. Caballero, R. Sastre. *Appl. Surf. Science* 207, 86 - 99 (2003).
- [12] Real-time optodynamic monitoring of pulsed laser decoating rate. M. Jezeršek, M. Milanič, A. Babnik, J. Možina. *Ultrasonics* 42, 37 - 41 (2004).

Conclusions et perspectives

Cette étude a permis de caractériser les mécanismes d'ablation de peintures utilisées dans l'industrie nucléaire avec des lasers pulsés nanosecondes.

Cette étude est découpée en deux parties. Dans la première partie, nous avons présenté les outils nécessaires pour l'étude de l'interaction. L'ablation des peintures a été réalisée à l'aide de quatre lasers impulsions : trois lasers Nd : YAG, avec des longueurs d'onde et des durées d'impulsions différentes ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau_L = 5 \text{ ns}$; $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau_L = 90 \text{ ns}$; $\lambda = 1,064 \text{ }\mu\text{m}$, $\tau_L = 90 \text{ ns}$), et un laser TEA - CO₂ ($\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$, $\tau_L = 100 \text{ ns}$). Des bancs optiques ont été développés pour l'analyse de l'interaction laser - matière. Ceux-ci permettent un contrôle des paramètres lasers. En particulier, des systèmes d'homogénéisation des faisceaux ont été réalisés, afin d'obtenir des profils spatiaux d'intensité homogènes. Une caméra intensifiée permettant l'imagerie rapide du plasma ou de la matière éjectée, ainsi qu'un pyromètre optique permettant la mesure de l'élévation de température issue du chauffage par le faisceau laser, ont été mis en œuvre pour l'analyse de l'interaction.

Une étape nécessaire, pour l'analyse de l'interaction, a été la caractérisation du matériau. Plusieurs méthodes d'analyse physico-chimiques ont été utilisées pour déterminer la composition des peintures : la spectroscopie de masse à décharge lumineuse, l'analyse de l'émission optique du plasma créé par laser, et la microscopie électronique à balayage couplée à une spectroscopie X à dispersion d'énergie. Les peintures sont constituées d'une matrice polymérique époxy ou acrylique, dans laquelle des pigments et des charges micrométriques sont inclus. La composition des pigments et des charges a ainsi été établie.

Les pigments, présents en grande quantité dans les peintures, induisent des propriétés optiques singulières. En effet, ils engendrent une diffusion importante de la lumière dans le domaine spectral visible. La diffusion du rayonnement laser entraîne ainsi une perte d'énergie transférée au milieu, car une partie importante du faisceau est réémise de la surface sous forme diffuse. Des bancs optiques, dédiés aux mesures des propriétés optiques (diffusion et absorption), ont été réalisés avec des sphères intégrantes. De plus, un modèle de diffusion multiple a été adapté et exploité afin d'appréhender la propagation de la lumière dans les peintures. Des mesures de transmissions et réflexions de la lumière par des couches minces ont permis de valider ce modèle, et ainsi d'en déduire les propriétés optiques des peintures.

A partir de ce modèle et des mesures effectuées, les profils des dépôts d'énergie ont été calculés à différentes longueurs d'onde. La diffusion multiple du faisceau lumineux, dans le volume du matériau, entraîne un dépôt d'énergie sensiblement différent de celui donné par une loi de Beer - Lambert. Notamment, le modèle de diffusion multiple prévoit un

maximum de dépôt d'énergie qui n'est pas situé à la surface, mais à l'intérieur du milieu. Ces caractéristiques vont donc influencer sur l'ablation du matériau, ce qui souligne la particularité des propriétés d'ablation de ces milieux.

Par la suite, la seconde partie de l'étude est axée sur la mesure de l'efficacité de l'ablation et sur une analyse de l'interaction. Des tests paramétriques, portant sur les caractéristiques de l'impulsion laser, ont permis de définir les configurations optimales d'efficacité d'ablation. La profondeur ablatée et le seuil d'ablation ont ainsi été analysés en fonction de l'énergie de l'impulsion, du diamètre du faisceau, du nombre de tirs appliqué, de la cadence de tir, de la durée de l'impulsion et de la longueur d'onde. A partir de ces résultats, les paramètres optimaux du laser ont été déduits, afin d'obtenir l'efficacité d'ablation maximale. Ainsi, sur une peinture grise, le maximum d'efficacité ($0,36 \text{ mm}^3 \text{ J}^{-1}$) est obtenu avec une fluence de $1,5 \text{ J cm}^{-2}$, une durée d'impulsion de 90 ns, une cadence de tir de 10 kHz, et à la longueur d'onde 532 nm.

Ces mesures expérimentales et les analyses physico-chimiques du matériau ont permis l'étude de l'interaction. Ainsi, les profondeurs ablatées et les fluences seuils d'ablation ont été comparées avec les profils de dépôts d'énergie. Plus le milieu est diffusant, plus la quantité d'énergie absorbée diminue, et plus le dépôt d'énergie est proche de la surface. On a pu mettre en évidence que la diffusion du faisceau laser dans une peinture a diminué en modifiant la longueur d'onde du laser de $\lambda = 532 \text{ nm}$ à $\lambda = 1,064 \text{ }\mu\text{m}$. Le dépôt d'énergie est alors modifié, permettant d'augmenter la profondeur de pénétration de la lumière, et la quantité d'énergie réellement absorbée (la réflexion diffuse a diminué de 0,34 à 0,22). On observe alors une augmentation de la profondeur ablatée par tir, de $7 \text{ }\mu\text{m}$ / tir à $13 \text{ }\mu\text{m}$ / tir. Cette augmentation est proportionnelle à l'augmentation de la profondeur de pénétration, ce qui souligne l'influence des paramètres optiques, et notamment de la diffusion, sur l'interaction. Cependant, la fluence seuil d'ablation a dans le même temps augmenté, car le dépôt d'énergie à la surface est plus faible à $\lambda = 1,064 \text{ nm}$ qu'à $\lambda = 532 \text{ nm}$. Ces résultats ont pu être prédits par le modèle de diffusion multiple. L'efficacité de l'ablation est alors similaire pour les deux longueurs d'onde. Cette étude a ainsi mis en évidence l'influence des paramètres optiques sur l'ablation des milieux diffusants.

On a, de plus, montré que la haute cadence de tir et la faible diffusivité thermique du matériau permettent une accumulation de chaleur tir à tir. La conséquence immédiate de cette propriété est la diminution du seuil d'ablation et une augmentation de l'efficacité lors du chauffage à haute cadence (10 kHz), par rapport à la basse cadence de tir (20 Hz). Un modèle thermique, décrivant l'évolution de la température à haute cadence de tir, a été développé, et validé expérimentalement par des mesures de température. Le modèle proposé est entièrement analytique, ce qui permet d'analyser directement l'influence des paramètres du matériau et de l'impulsion sur l'élévation de température, tel que la cadence de tir ou le nombre de tirs appliqué. Ce modèle a ainsi permis de décrire l'évolution des seuils d'ablations avec la fluence et le nombre de tirs qui ont été mesurés expérimentalement. De plus, la haute cadence de tir entraîne une éjection importante de matière par unité de temps. Cette matière éjectée s'accumule devant la surface, entraînant un écrantage de la surface et une diminution de l'efficacité. L'application d'un soufflage d'air sur la zone d'interaction permet de supprimer cet effet.

Parmi les paramètres influant sur l'ablation, nous avons souligné l'influence de la durée de l'impulsion. Le chauffage du matériau est effectué sur une épaisseur de plusieurs dizaines de micromètres. Compte tenu de la faible diffusivité thermique du matériau, le chauffage est réalisé en « régime de confinement thermique », c'est-à-dire que la diffusion thermique pendant l'impulsion est négligeable. Dans ce régime, aucune influence de la durée de l'impulsion sur la profondeur ablatée et sur le seuil d'ablation n'est attendue. Cependant, nous avons constaté que le seuil d'ablation est plus faible avec des impulsions courtes (5 ns) qu'avec des impulsions longues (90 ns). L'hypothèse avancée, pour expliquer ce comportement, est l'absorption inhomogène du faisceau, localisée sur certains pigments. Cette absorption inhomogène entraînerait un échauffement local et une éjection de la matière par des tensions mécaniques. La diffusion thermique autour de ces pigments est alors dépendante de la durée de l'impulsion. Par contre, la diffusion thermique « macroscopique » pendant l'impulsion, c'est-à-dire la diffusion thermique moyenne sur l'échantillon, ne dépend pas de la durée de l'impulsion en régime nanoseconde.

Enfin, la présence d'une saturation de la profondeur ablatée pour les hautes fluences a été mise en évidence. Pour certaines peintures très diffusantes au rayonnement laser (peinture jaune et verte avec un faisceau laser à $\lambda = 532$ nm), ce régime de saturation apparaît pour des fluences proches de la fluence seuil. Pour la longueur d'onde $\lambda = 10,6$ μm , on observe même une diminution de la profondeur ablatée avec l'augmentation de la fluence. À l'aide de l'imagerie rapide, on observe deux plumes de matière éjectée à $\lambda = 532$ nm : la première se développe rapidement au dessus de la surface, en émettant un signal lumineux. La seconde, plus lente et froide, diffuse le faisceau laser. Ce comportement est associé à une diminution de l'énergie réellement absorbée par la matière. Deux mécanismes de perte d'énergie ou d'écrantage de la surface ont ainsi été relevés : le premier mécanisme est l'ionisation de la matière éjectée. Le plasma ainsi créé absorbe une partie du faisceau. Cet effet pourrait être prépondérant pour les lasers à CO_2 . Le second mécanisme est une diffusion d'une partie du faisceau par la matière éjectée, entraînant ainsi une perte d'énergie réellement déposée à la surface du milieu. En effet, un signal de diffusion très important est observé lorsque l'ablation est réalisée à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. La quantification de la diffusion du faisceau laser par les particules éjectées, pendant l'ablation, est une perspective pertinente qui permettrait de compléter ce travail.

L'analyse quantitative de l'efficacité de l'ablation est complexe, notamment à cause de la variété de compositions physico-chimiques des éléments présents dans le milieu (charges, pigments et matrice polymérique). Cependant, nous avons montré qu'une approche semi quantitative pouvait être envisagée pour estimer les profondeurs ablatées et les fluences seuils. En comparant les dépôts d'énergie pour deux longueurs d'onde, et à partir des résultats d'ablation obtenus à une longueur d'onde donnée, il a été possible de prévoir la profondeur ablatée et la fluence seuil pour la seconde longueur d'onde.

En conclusion générale, cette étude a permis de mettre en évidence les mécanismes d'ablation d'un milieu diffusant et inhomogène, à l'aide de mesures expérimentales et de modélisations de l'interaction. Les lasers impulsions Nd : YAG et

TEA - CO₂ sont parfaitement adaptés pour le décapage de peintures. Les meilleures efficacités sont obtenues avec le laser Nd : YAG, avec des durées d'impulsions proche de 100 ns et une cadence de tir de 10 kHz. Il y a peu de variation d'efficacité avec la longueur d'onde ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ et $\lambda = 532 \text{nm}$). L'infrarouge est donc recommandé pour éviter les pertes d'énergie lors de la conversion de fréquence. Cependant, le laser TEA - CO₂ ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), avec des durées d'impulsions de 100 ns, permet d'obtenir des efficacités d'ablation proche du laser Nd : YAG. Le choix du laser doit donc se faire sur d'autres critères, notamment en terme de facilité de transport du faisceau, moyen de balayage du faisceau accessible, coût du laser et de la maintenance, puissance laser, et facilité d'utilisation.

En perspective à cette étude sur l'interaction laser – peinture, l'étude de la plume de matière éjectée pourrait se poursuivre à l'aide de mesure de diffusion d'un faisceau sonde impulsif décalé temporellement par rapport à l'impulsion laser d'ablation. L'état de la matière et son évolution pourraient alors être analysés, ce qui permettrait de décrire la formation des aérosols au cours de l'ablation.

Liste des publications et manifestations scientifiques

Articles scientifiques avec comité de lecture

Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation. F. Brygo, Ch. Dutouquet, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, J.M. Weulersse. Applied Surface Science, Vol 252/6, 2131-2138 (2006). DOI 10.1016/j.apsusc.2005.02.143.

Laser heating and ablation at high repetition rate in thermal confinement regime. F. Brygo, A. Semerok, R. Oltra, J.M. Weulersse. Applied Surface Science, (2006) accepté.

Laser ablation of a turbid medium: modelling and experimental results. F. Brygo, A. Semerok, J.M. Weulersse, P.Y. Thro, R. Oltra. En cours de rédaction.

Congrès scientifiques et publications de conférence

Laser ablation of paint in nuclear industry. F. Brygo, A. Semerok, J.M. Weulersse, P.Y. Thro, R. Oltra, G. Decobert. Poster et publication de conférence. Proceedings of the European Nuclear Conference 2005, Session 11 (Dismantling), Versailles (2005).

Laser heating and ablation at high repetition rate in thermal confinement regime. F. Brygo, A. Semerok, R. Oltra, J.M. Weulersse. Présentation orale. European Material Research Society, Spring meeting, Strasbourg (2005).

Etude expérimentale et modélisation de l'interaction laser - matière dans le cadre d'expériences de décontamination par laser. F. Brygo. Présentation orale. 5^{ème} journée scientifique de la direction déléguée aux activités nucléaires (2005).

High repetition rate laser ablation of paint. F. Brygo, Ch. Dutouquet, Ch. Hubert, Ch. Lascoutouna, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, J.M. Weulersse. Poster et publication de conférence. 18th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT18). 325 - 327, Editor : Maney and ASM, Dijon (2004).

Etude expérimentale et modélisation de l'interaction laser - matière dans le cadre d'expériences de décontamination par laser. F. Brygo. Poster. 4^{ème} journée scientifique de la direction déléguée aux activités nucléaires (2004).

Rapports d'activités

Nettoyage laser : intégration du procédé dans l'ingénierie des surfaces métalliques. F. Brygo. Rapport CNRS. Projet N° 15487 (2004).

Système d'imagerie appliqué à la décontamination des surfaces par laser nanosecondes haute cadence. Ch. Dutouquet, F. Brygo, A. Semerok. NT DPC/SCP/LILM/04-100-A (2004).

Résumé

Dans l'industrie nucléaire, les peintures murales doivent être décontaminées à la fin de vie des installations ou lors d'opération de maintenance. L'ablation par laser de la peinture permet de réduire considérablement le volume de déchets engendrés lors de l'opération, par rapport aux techniques actuelles.

Les peintures sont constituées d'une base polymérique dans laquelle des charges et des pigments sont inclus. Le dépôt d'énergie du faisceau laser dans ce milieu diffusant est étudié à l'aide d'un modèle de diffusion multiple, et de mesures de réflexion / transmission de faisceau à travers des couches minces.

L'ablation des peintures est analysée avec plusieurs lasers Nd : YAG et un laser TEA-CO₂, permettant de faire varier la fluence, la longueur d'onde, la durée de l'impulsion, la cadence de tir et le nombre de tirs appliqué. Des bancs optiques ont été réalisés, et des tests paramétriques permettent de définir les paramètres optimaux de l'ablation, en terme d'efficacité de l'ablation.

L'ablation à haute cadence de tir est étudiée à l'aide d'un pyromètre optique et d'un modèle thermique spécifiquement développé. Les mesures et la modélisation permettent de mettre en évidence l'accumulation de chaleur qui apparaît lors de l'utilisation de laser à haute cadence. Cette accumulation permet de réduire les fluences seuils d'ablation et d'augmenter les efficacités d'ablation.

Une analyse de l'interaction et des régimes d'ablation est proposée sur la base des résultats expérimentaux et des modèles, et permet l'optimisation du procédé de décontamination.

Mots clés: *Ablation laser, décontamination, modélisation thermique, diffusion multiple.*

Abstract

In nuclear industry, the paint layer on the walls must be removed during dismantling or maintenance operation. Laser ablation of the paint layer allows to reduce the generated waste volume, compared to the current techniques.

Paints consist of a polymeric base in which fillers and pigments are included. The energy deposition of the laser beam in this scattering medium is studied using a multiple scattering model, and measurements of reflection / transmission of beam through thin layers.

The paint ablation is studied with several Nd : YAG lasers and a TEA-CO₂ laser, allowing to modify the fluence, the wavelength, the pulse duration, the repetition rate and the number of shots. Optical benches were carried out, and the parametric tests allow to define the optimal ablation parameters, in term of ablation efficiency.

Ablation at high repetition rate is studied using an optical pyrometer and a specifically developed thermal model. Measurements and modelling highlight the heat accumulation that appears at high repetition rate. This accumulation allows to reduce the ablation threshold fluence and to increase the ablation efficiency.

Analyses of the interaction and ablation regimes are proposed on the basis of the experimental results and models, and allow to optimise the decontamination process.

Keywords: *Laser ablation, decontamination, thermal modelling, multiple scattering.*