

Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peintures par laser

Pascale DEWALLE
Avril 2009
ISRN/IRSN-2009-118

Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols



Système de management
de la qualité IRSN certifié

Université Paris Ouest Nanterre La Défense

Thèse de Doctorat

présentée en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris Ouest Nanterre La Défense

Discipline : Sciences Physiques & Sciences de l'Ingénieur

Spécialité : Énergétique et Génie des procédés

par

Pascale DEWALLE

Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peintures par laser

Soutenue le 10 avril 2009 devant la commission d'examen formée de :

Philippe DELAPORTE	Université de la Méditerranée Aix-Marseille II	Président
Chantal BOULMER-LEBORGNE	Université d'Orléans	Rapporteur
Évelyne GÉHIN	Université Paris 12 Val de Marne	Rapporteur
Denis BOULAUD	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire	Examineur
Philippe HERVÉ	Université Paris Ouest Nanterre La Défense	Directeur de Thèse
Jacques VENDEL	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire	Tuteur
Jean-Marc WEULERSSE	Commissariat à l'Énergie Atomique	Tuteur
Guy DECOBERT	AREVA NC	Membre invité - Tuteur

Thèse préparée au Laboratoire d'Énergétique et d'Économie d'Énergie
de l'Université Paris Ouest Nanterre La Défense (EA 387)

École doctorale 139 : Connaissance, Langage, Modélisation

*À Arnaud,
À mon père et à ma mère,
À la mémoire de mon grand-père Julien
et de ma grand-mère Irène*

Remerciements

Un peu plus de trois années se sont écoulées maintenant depuis mes premiers pas à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), les deux organismes au sein desquels j'ai effectué ma thèse. Mener à bien ce travail fut pour moi un grand challenge car les disciplines concernées étaient vastes et éloignées de mes compétences d'origine. C'est pourquoi je souhaite vivement et très sincèrement remercier, grâce aux quelques lignes qui vont suivre, les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin dans cette aventure et sans qui, probablement, il m'aurait été difficile d'aboutir.

Tout d'abord, j'adresse ma profonde reconnaissance à mon encadrant « côté CEA », M. Jean-Marc WEULERSSE, pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant ces trois années. Du fait de ma formation initiale de chimiste et du caractère relativement « physique » de ce travail, il m'a fallu appréhender de nouvelles disciplines et cela ne fut pas toujours aisé. Cette tâche a été facilitée par M. WEULERSSE aux côtés duquel j'ai énormément appris. Je le remercie très sincèrement pour ses enseignements théoriques et pratiques dans de nombreux domaines de la physique ainsi que pour sa grande disponibilité. Je le remercie également pour les très nombreuses et très longues discussions que nous avons eu l'occasion de partager sur ce travail et je n'oublierai pas toutes les heures passées sur le banc extinction/diffusion/émission pour que celui-ci enfin fonctionne !

J'adresse également ma profonde reconnaissance à M. Jacques VENDEL, mon encadrant « côté IRSN », pour le soutien et l'aide qu'il m'a apportés, notamment dans les moments les plus difficiles, ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoignée. Je le remercie pour tout ce qu'il a pu m'apprendre en physique des aérosols, ainsi que pour les nombreux et précieux conseils qu'il m'a prodigués dans de nombreux domaines tout au long de ma thèse. Je le remercie aussi pour sa disponibilité et son écoute toute particulière lors des discussions concernant mes travaux.

Je remercie mon directeur de thèse, M. Philippe HERVÉ, qui a permis d'orienter une partie de mes travaux vers l'étude du panache de matière par le biais de méthodes optiques. J'ai ainsi pu m'ouvrir à des disciplines vers lesquelles je ne me serai probablement pas tournée. Je le remercie également pour les différents conseils et remarques qu'il a pu me donner.

J'ai également été encadrée par M. Guy DECOBERT d'AREVA NC, étant donné que cette étude a aussi été financée par cette entreprise. Je le remercie pour les différents avis et conseils qu'il m'a prodigués lors de nos réunions d'avancement afin de répondre au mieux au cahier des charges qui avait été établi par AREVA. Je le remercie pour son soutien ainsi que pour ses encouragements tout au long de ces trois années.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de soutenance, en commençant par M. Philippe DELAPORTE, qui a accepté de présider ce jury. De plus, je le remercie pour le temps qu'il m'a volontiers consacré pour discuter de mon étude ainsi que pour le partage de son expérience dans le domaine de l'interaction laser-matière. Mme Chantal BOULMER-LEBORGNE et Mme Évelyne GÉHIN ont eu la lourde tâche de rapporter ce travail. Je leur en suis très reconnaissante et je les remercie pour toutes les remarques et critiques constructives qu'elles ont apportées ainsi

que pour leurs encouragements et leurs félicitations. Je remercie aussi très chaleureusement M. Denis BOULAUD d'avoir examiné ce travail et d'avoir prodigué des remarques pertinentes sur celui-ci, notamment concernant le domaine de la physique des aérosols.

Comme il a été précisé précédemment, ce travail a été réalisé à l'IRSN et en particulier dans le Service d'Études et de Recherches en Aérodispersion des polluants et en Confinement (SERAC) au sein du Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols (LPMA). Je tiens, à ce titre, à remercier sincèrement M. Jean-Claude LABORDE, chef du SERAC, ainsi que M. Jacques VENDEL et M. François GENSDARMES, chefs successifs du LPMA, pour m'avoir accueillie respectivement dans leur service et dans leur laboratoire et permis de mener ce travail dans un environnement très favorable.

Je remercie très chaleureusement l'ensemble du personnel du SERAC et du LPMA pour les bonnes conditions dans lesquelles j'ai pu y travailler pendant ces trois années. Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, que ce soit par un soutien scientifique, technique, administratif ou encore simplement par quelques instants accordés au détour d'un couloir pour discuter. Je pense tout particulièrement à Sébastien PONTREAU pour toute l'aide technique qu'il m'a prodiguée sur les bancs expérimentaux et lors des différentes campagnes d'essais que nous avons eu l'occasion de mener ensemble ; à François-Xavier OUF, pour toute l'aide et le temps qu'il m'a consacrés, notamment concernant la caractérisation des agrégats ; à François GENSDARMES, pour les conseils qu'il a pu me donner en métrologie et en physique des aérosols et pour le temps qu'il a consacré au suivi de ma thèse. Je pense également à Sylvain FAUVEL, avec qui j'ai eu l'occasion de mener une campagne de mesures fort instructive ; à Dominique LUCIUS, que je remercie pour son aide technique ; à Philippe SILLON, pour l'analyse des clichés de microscopie, et à bien d'autres encore (Guillaume, Geneviève, Catherine, Sylvain, Lionel, Laurent, Céline, Nadia, etc.). Merci à tous pour votre disponibilité et pour votre bonne humeur et je n'oublierai pas les discussions animées sur des sujets divers et variés autour de la machine à café qui resteront des souvenirs fort sympathiques.

Ce travail a été conjointement réalisé au CEA et en particulier dans le service de Chimie Physique (SCP) au sein du Laboratoire Interaction Laser-Matière (LILM). Je remercie vivement M. Patrick MAUCHIEN, chef du SCP, ainsi que M. Pierre-Yves THRO, chef du LILM, pour m'avoir accueillie respectivement dans leur service et dans leur laboratoire et permis d'y mener à bien ma thèse.

Je remercie sincèrement tous les membres du SCP et en particulier ceux du LILM et ceux du LRSI (Laboratoire Réactivité des Surfaces et Interfaces) avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et qui m'ont aidée sur de nombreux points. Je pense particulièrement à Christophe HUBERT, à Daniel FARCAGE, à Jacques SCHILDKNECHT, à Christian LASCOUTOUNA, à Georges BRUNEL et à Hervé LONG pour leurs interventions techniques à différents niveaux sur les bancs expérimentaux. Je souhaite vivement remercier Évelyne VORS qui s'est intéressée de près à ce travail pendant ces trois années et qui m'a apporté une aide précieuse concernant l'étude du signal lumineux émis par le panache de matière. Je remercie également Cécile BLANC et Michel TABARANT pour les nombreuses analyses que tous deux ont réalisées sur les aérosols. Je pense aussi à Alexandre SEMEROK qui m'a donné l'opportunité de travailler sur l'ablation des tuiles graphite pour les Tokamaks, et à bien d'autres encore (Sylvie, Marilyne, Yacine, François, Daniel, etc.). Merci à tous pour votre disponibilité et pour toutes les discussions que nous avons pu avoir tout au long de ces trois années.

Je tiens également à remercier les différentes personnes du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) et en particulier, Jean SCIARE, Olivier FAVEZ, Valérie GROS et Cécile GAIMOZ, qui ont réalisé des analyses sur les particules et les gaz générés par le procédé d'ablation.

Je remercie tout particulièrement Jean-Christophe SABROUX, François GENSDARMES, François-Xavier OUF, Évelyne VORS, Jean-Baptiste SIRVEN et Alexandre SEMEROK qui ont relu entièrement ou une partie de ce document. Merci à vous pour vos remarques constructives qui ont permis d'améliorer ce mémoire.

Je pense aussi à mes collègues thésards « côté IRSN » : Roger, Pierre-Yves, Charles, Tony, Sébastien, Christophe, Philippe, Aurélie, Marjorie, Clothilde, Denis ; « côté CEA » : Romain, Guillaume, Flory-Anne, Ali et « côté université » : Rony, Pierre, Nicolas, David. Merci à vous tous pour votre soutien ainsi que pour les discussions sérieuses, et plus légères, que nous avons pu avoir et pour les moments que nous avons partagés ensemble que ce soit lors des journées thèses, de conférences, au laboratoire ou ailleurs.

J'ai aussi une pensée pour Marie GÉLÉOC et François GENSDARMES qui sont les deux personnes à l'origine de cette thèse et je les remercie de m'avoir fait confiance pour la mener à bien. Je pense également à François BRYGO qui, à mon arrivée, m'a présenté ses travaux ainsi qu'une partie des dispositifs expérimentaux sur lesquels j'allais travailler étant donné que cette étude était dans la continuité de la sienne.

J'adresse enfin des remerciements particuliers à toutes les personnes qui étaient présentes le « jour J » (et certaines sont venues de loin !) et qui m'ont ainsi apporté leur soutien pour passer cette ultime étape qu'est la soutenance.

J'en viens à ma famille, et notamment à mes parents, qui ont toujours été présents pour moi, malgré l'éloignement géographique et des moments qui ont été particulièrement difficiles pour eux ces derniers temps. Je les remercie également pour toujours avoir soutenu mes choix d'études. Je pense aussi à ma petite sœur, Sandrine, à mes grands-parents ainsi qu'à mon oncle Michel et à ma tante Marguerite sur lesquels j'ai toujours pu compter. J'ai également une pensée toute particulière pour ma belle-famille, et notamment pour mes beaux-parents, Daniel et Dania, qui m'ont toujours témoigné leur soutien.

Enfin, je ne saurais oublier celui qui a toujours été présent à mes côtés tout au long de ces trois années, qui ont été jalonnées, bien sûr, de moments heureux mais aussi de moments un peu plus difficiles, notamment du fait de l'éloignement géographique. Tu as été le pilier inébranlable auquel j'ai toujours pu me raccrocher, en particulier dans les moments de doute. Tu n'as jamais hésité à me consacrer du temps et tu as toujours su trouver les mots justes pour m'encourager. Pour tout cela, je ne te remercierai jamais assez, Arnaud...

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Ablation par laser et aérosols	5
1.1 L'ablation par laser en régime nanoseconde	6
1.1.1 Définition	6
1.1.2 Le cas des peintures	7
1.2 L'étude des aérosols générés par ablation laser	13
1.2.1 Les applications	13
1.2.2 Les mécanismes de formation des particules	16
1.2.3 Les moyens d'étude des particules émises lors d'un procédé d'ablation.....	20
1.2.4 La modélisation du panache de matière résultant de l'interaction	22
1.3 Conclusion du premier chapitre	23
Chapitre 2 Dispositifs expérimentaux pour la caractérisation des aérosols émis lors de l'ablation par laser de peintures	25
2.1 Le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion.....	25
2.2 La cellule d'ablation	27
2.3 La caractérisation des particules émises	29
2.3.1 La détermination du nombre et de la granulométrie des particules	29
2.3.2 La détermination de la morphologie et de la masse des particules	38
2.3.3 La détermination de la morphologie et de la masse des particules en fonction de leur taille	40
2.4 Le prélèvement et la caractérisation des gaz émis.....	42
2.4.1 Le prélèvement en cylindre et l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse ..	42
2.4.2 Le prélèvement et l'analyse sur tubes réactifs.....	42
2.5 Le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion	43
2.5.1 Le banc laser.....	43
2.5.2 La détermination du nombre et de la granulométrie des particules	44
2.6 La validation des dispositifs expérimentaux et des protocoles opératoires.....	45
2.6.1 Influence de la géométrie de la cellule sur la granulométrie des particules.....	45
2.6.2 Influence du système de dilution sur la granulométrie des particules	46
2.6.3 Estimation théorique des pertes dans le système de prélèvement	46
2.7 Conclusion du deuxième chapitre.....	48
Chapitre 3 Caractérisation des particules émises lors de l'ablation par laser de peintures à $\tau=5$ ns et à $\lambda=532$ nm	51
3.1 Le nombre et la masse de particules émises.....	52
3.1.1 Peinture verte acrylique	52
3.1.2 Comparaison avec une peinture bleue époxyde	57
3.2 La granulométrie des particules émises	57
3.2.1 Peinture verte acrylique : les nanoparticules.....	57
3.2.2 Peinture verte acrylique : les particules submicroniques	59
3.2.3 Comparaison avec une peinture bleue époxyde	61
3.2.4 Comparaison avec les essais antérieurs à cette étude	61
3.2.5 Distributions granulométriques en masse.....	63
3.3 La morphologie des particules émises	64
3.3.1 Présentation des clichés de Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	64
3.3.2 Caractérisation des particules sphériques.....	65

3.3.3	Caractérisation des agrégats.....	67
3.4	La masse volumique effective des particules émises.....	71
3.4.1	Définition de la masse volumique effective d'une particule.....	71
3.4.2	Le montage expérimental pour la détermination de la masse volumique effective des particules.....	72
3.4.3	Résultats.....	74
3.4.4	Remarques.....	79
3.5	Conclusion du troisième chapitre.....	80
Chapitre 4 Caractérisation des gaz émis lors de l'ablation par laser de peintures à $\tau=5$ ns et à $\lambda=532$ nm.....		83
4.1	Analyse des gaz par Chromatographie en Phase Gazeuse.....	83
4.1.1	Les gaz identifiés.....	83
4.1.2	Résultats.....	84
4.2	Analyse des gaz sur tubes réactifs.....	87
4.2.1	Les gaz identifiés.....	87
4.2.2	Résultats.....	87
4.3	Comparaison avec la littérature.....	89
4.4	Conclusion du quatrième chapitre.....	91
Chapitre 5 Étude détaillée de l'influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques des particules et lien avec leurs mécanismes de formation.....		93
5.1	Granulométries et morphologies.....	95
5.2	Les particules nanométriques ayant une morphologie d'agrégat.....	97
5.2.1	Les particules primaires des agrégats.....	97
5.2.2	Influence du débit d'air dans la cellule d'ablation sur les distributions granulométriques des nanoparticules.....	98
5.2.3	Influence de la cadence de tir sur les distributions granulométriques des nanoparticules.....	101
5.2.4	Influence de la fluence sur les distributions granulométriques des nanoparticules	103
5.2.5	Origine des nanoparticules agrégées.....	107
5.2.6	Conclusions.....	108
5.3	Les particules submicroniques ayant une morphologie sphérique.....	108
5.3.1	Distributions granulométriques et clichés de microscopie.....	108
5.3.2	Mécanisme à l'origine des particules sphériques de TiO_2	110
5.3.3	Comparaison avec la littérature.....	112
5.4	Influence de la longueur d'onde d'ablation et de la durée de l'impulsion sur la granulométrie des particules.....	114
5.4.1	Comparaison entre les distributions granulométriques obtenues à $\lambda=1064$ nm et $\tau=94$ ns et à $\lambda=532$ nm et $\tau=5$ ns.....	114
5.4.2	Comparaison avec la littérature.....	116
5.5	Approche du comportement des agrégats avec le débit d'air dans la cellule d'ablation avec un modèle simple de coagulation.....	117
5.5.1	Le modèle de Smoluchowski.....	118
5.5.2	Présentation du modèle développé dans cette étude.....	119
5.5.3	Influence de la dilution.....	122
5.5.4	Exploitation.....	122
5.5.5	Sensibilité aux paramètres.....	124
5.5.6	Conclusion sur l'apport du modèle.....	126
5.6	Conclusion du cinquième chapitre.....	126
Chapitre 6 Visualisation du panache de matière émis lors de l'ablation par laser de peintures..		129
6.1	L'absorption, la diffusion et l'extinction de la lumière par des particules.....	131
6.1.1	Absorption, diffusion, extinction.....	131

6.1.2	Diffusion de la lumière par une particule isolée	132
6.1.3	Exemples théoriques : diffusion par des particules sphériques de taille et de nature différentes	136
6.2	État de l'art.....	139
6.2.1	Visualisation d'un panache d'ablation par ombroscopie.....	140
6.2.2	Visualisation d'un panache d'ablation par imagerie du signal lumineux diffusé	141
6.2.3	Visualisation d'un panache d'ablation par imagerie du signal lumineux émis	143
6.3	Dispositifs expérimentaux	145
6.3.1	Le banc laser d'ablation	145
6.3.2	La caractérisation <i>in situ</i> des particules.....	145
6.4	L'extinction de la lumière par le panache	149
6.4.1	Description qualitative des clichés obtenus à la fluence de 4,8 J/cm ²	149
6.4.2	Stabilité tir à tir du phénomène observé	151
6.4.3	L'onde de choc	152
6.5	La diffusion de la lumière par le panache.....	156
6.6	L'émission de lumière par le panache	159
6.7	Estimation de la température du panache à partir du signal de l'émission.....	161
6.7.1	Le spectre de l'émission	161
6.7.2	Estimation de la température du panache : 1 ^{ère} méthode à partir des intensités des raies atomiques d'émission	163
6.7.3	Estimation de la température du panache : 2 ^{nde} méthode à partir du spectre du fond continu et de la loi de Planck.....	165
6.7.4	Conclusion sur la température du panache.....	166
6.7.5	Estimation de la température du gaz ambiant comprimé derrière l'onde de choc .	167
6.8	Description du panache à partir des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission	168
6.8.1	Comparaison des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission obtenus à F=4,8 J/cm ²	168
6.8.2	Mesures sur la partie périphérique du panache : le « chapeau/éventail »	172
6.8.3	Mesure de l'intensité diffusée parallèle et perpendiculaire	179
6.9	Comparaison des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission à plusieurs fluences	182
6.10	Conclusion du sixième chapitre	186
Conclusion générale et perspectives		189
Bibliographie détaillée		193
Annexes		201
Annexe n° 1 : Analyse de la structure moléculaire des constituants de la peinture verte par IRTF .		201
Annexe n° 2 : Analyse de la composition d'un échantillon sec de peinture verte par thermogravimétrie.....		202
Annexe n° 3 : Courbe de calibration du dilueur DEKATI.....		203
Annexe n° 4 : Réponse des granulomètres EEPS et AEROSIZER		204
Annexe n° 5 : Influence du mode de génération sur la granulométrie des particules		208
Annexe n° 6 : Présentation du calcul de l'incertitude de mesure sur le nombre et la masse de particules par tir		210
Annexe n° 7 : Nombre et masse de particules émises en fonction de la fluence lors de l'ablation par laser d'une peinture bleue époxy.....		213
Annexe n° 8 : Granulométrie des particules émises lors de l'ablation par laser d'une peinture bleue époxy.....		214
Annexe n° 9 : Ensemble des hydrocarbures analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse		215
Annexe n° 10 : Clichés MEB supplémentaires des particules se trouvant sur les différents étages de l'impacteur ELPI		217
Annexe n° 11 : Impact d'une variation de la fluence sur le nombre et sur la granulométrie des particules émises à $\lambda=1064$ nm et $\tau=94$ ns		218

Annexe n° 12 : Données spectroscopiques des raies du titane pour le tracé de la droite de Boltzmann	220
Annexe n° 13 : Méthode de détermination de la section efficace de diffusion de l'« éventail » du panache de matière	221
Annexe n° 14 : Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache à 2,1 J/cm ²	223

Table des figures

<u>Figure 1.1</u>	Formule chimique d'une résine acrylique (a) et d'une résine époxyde (b).....	7
<u>Figure 1.2</u>	Distribution granulométrique des particules de TiO ₂ , présentes dans la peinture acrylique verte sous phase liquide, établie par le Laboratoire Eurofins LEM.....	10
<u>Figure 1.3</u>	Observation du feuil de la peinture verte en coupe au microscope électronique à balayage (Laboratoire Eurofins LEM).....	11
<u>Figure 1.4</u>	Les deux types de particules rencontrées lors de l'ablation par laser d'un matériau en régime nanoseconde : agrégats de nanoparticules (a) et particules individuelles de morphologies variées souvent de taille submicronique ou micronique (b).....	16
<u>Figure 1.5</u>	Diagrammes schématiques proposés par différents auteurs pour expliquer la formation d'agrégats nanométriques par ablation laser d'un matériau.....	17
<u>Figure 2.1</u>	Le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion	26
<u>Figure 2.2</u>	Dispositif expérimental : prélèvement des aérosols avec la cellule d'ablation en verre et appareils de caractérisation physique des particules ayant été utilisés avec cette cellule	27
<u>Figure 2.3</u>	Cellule d'ablation en acier inoxydable : vue en 3 dimensions (a), vue en 2 dimensions de profil (b) et du dessus (c), photo de la face avant (d) et de la face arrière (e)	28
<u>Figure 2.4</u>	Dispositif expérimental : prélèvement des aérosols avec la cellule d'ablation en acier inoxydable	29
<u>Figure 2.5</u>	Dispositif expérimental : détermination du nombre et de la granulométrie des particules suite au prélèvement dans la cellule d'ablation en acier inoxydable	30
<u>Figure 2.6</u>	Principe de fonctionnement du dilueur DEKATI DI-1000 L7.....	30
<u>Figure 2.7</u>	Principe de fonctionnement du compteur de particules CNC 3022A	30
<u>Figure 2.8</u>	Principe de fonctionnement du granulomètre EEPS.....	33
<u>Figure 2.9</u>	Principe de fonctionnement du granulomètre AEROSIZER	34
<u>Figure 2.10</u>	Réponses brutes du CNC (a) (b), de l'EEPS (c) (d) et de l'AEROSIZER (e) (f) suite à la réalisation de tirs laser sur la peinture à f=0,1 Hz (a) (c) (e) et f=10 Hz (b) (d) (f).....	35
<u>Figure 2.11</u>	Photo d'un échantillon suite à des séquences de tirs pour différentes conditions de fluences et de cadences en différents endroits de l'échantillon (a)/ Photos individuelles de cratères pour différentes conditions de fluences et de cadences (b) (c) (d) (e)	36
<u>Figure 2.12</u>	Nombre de particules en fonction du numéro de tir laser en un endroit de l'échantillon (a) / Énergie de l'impulsion laser en fonction du numéro de tir (b) / Nombre moyen de particules produites lors d'un tir laser pour 15 endroits différents de la cible ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, f=0,03 Hz, Q=5 L/min, cellule en verre, peinture verte, résultats CNC).....	37
<u>Figure 2.13</u>	Dispositif expérimental : détermination de la morphologie et de la masse des particules suite au prélèvement dans la cellule d'ablation en acier inoxydable	38
<u>Figure 2.14</u>	Photo d'un échantillon suite à un balayage de la surface de l'échantillon par le faisceau laser	39
<u>Figure 2.15</u>	Dispositif expérimental : détermination de la morphologie et de la masse des particules en fonction de leur taille suite au prélèvement dans la cellule d'ablation en acier inoxydable	40
<u>Figure 2.16</u>	Principe de fonctionnement d'un impacteur en cascade comme l'ELPI.....	41
<u>Figure 2.17</u>	Dispositif expérimental : prélèvement en cylindre des gaz suite à l'ablation dans la cellule en acier inoxydable	42
<u>Figure 2.18</u>	Dispositif expérimental : prélèvement sur tubes réactifs Dräger des gaz suite à l'ablation dans la cellule en acier inoxydable	43
<u>Figure 2.19</u>	Dispositif expérimental : le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion et le prélèvement pour la détermination du nombre et de la granulométrie des particules ...	44
<u>Figure 2.20</u>	Distributions granulométriques en nombre des particules obtenues avec l'EEPS (a) et avec l'AEROSIZER (b) selon la cellule mise en œuvre ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, F=0,8 J/cm ² , peinture verte, cellule en verre : Q=5 L/min, cellule en inox : Q=7,1 L/min)	45

<u>Figure 2.21</u>	Distributions granulométriques en nombre des particules obtenues avec l'EEPS (a) et avec l'AEROSIZER (b) avec et sans le dilueur ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,7$ J/cm ² , $f=1$ Hz, peinture verte, cellule en inox)	46
<u>Figure 2.22</u>	Estimation théorique des pertes dans le tuyau entre le diviseur de débit et le CNC (a), entre le diviseur et l'EEPS (b) et entre le diviseur et l'AEROSIZER (c) pour différentes densités de particules (les débits indiqués sont ceux dans les tuyaux respectifs, ils correspondent au débit de prélèvement de l'appareil)	48
<u>Figure 3.1</u>	Nombre de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, peinture verte, $f=0,1$ Hz, $Q=5$ L/min, cellule en verre).....	53
<u>Figure 3.2</u>	Masse de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, peinture verte, $f=10$ Hz, $Q=25$ NL/min, cellule en inox, pesées).....	53
<u>Figure 3.3</u>	Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, peinture verte, $f=1-10-20$ Hz, résultats Brygo)	54
<u>Figure 3.4</u>	Nombre de particules nanométriques (a) et submicroniques (b) émises en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,8$ J/cm ² , $Q=7,1$ L/min, peinture verte, cellule en inox)	56
<u>Figure 3.5</u>	Nombre de particules nanométriques (a) et submicroniques (b) émises en fonction du débit d'air dans la cellule d'ablation ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,8$ J/cm ² , $f=10$ Hz, peinture verte, cellule en inox).....	56
<u>Figure 3.6</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=0,1$ Hz, $Q=5$ L/min, cellule en verre, peinture verte, résultats EEPS)	58
<u>Figure 3.7</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,7$ J/cm ² , $Q=5$ L/min, cellule en verre, peinture verte, résultats EEPS).....	58
<u>Figure 3.8</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction du débit d'air dans la cellule ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,8$ J/cm ² , $f=10$ Hz, cellule en inox, peinture verte, résultats EEPS)	59
<u>Figure 3.9</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=5$ L/min, cellule en verre, peinture verte, résultats AEROSIZER)	60
<u>Figure 3.10</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,2$ J/cm ² , $Q=7,1$ L/min, cellule en inox, peinture verte, résultats AEROSIZER)	60
<u>Figure 3.11</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction du débit d'air dans la cellule ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,8$ J/cm ² , $f=10$ Hz, cellule en inox, peinture verte, résultats AEROSIZER).....	61
<u>Figure 3.12</u>	Distribution granulométrique en nombre, obtenue avec l'ELPI, de l'aérosol émis lors d'un tir à $F=5$ J/cm ² ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, « mono-tir », $Q=4,7$ L/min, cellule en verre, peinture verte, Géléoc <i>et al.</i>).....	62
<u>Figure 3.13</u>	Distribution granulométrique en masse (a) et pourcentage de la masse totale de particules prélevées sur un filtre ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,5$ J/cm ² , $f=10$ Hz, $Q=27,9$ L/min, cellule en inox, résultats de pesées)	63
<u>Figure 3.14</u>	Photos de la face avant et de la face arrière des orifices d'accélération pour un étage d'impaction (étage n° 4 soit diamètre de coupure de 157 nm)	64
<u>Figure 3.15</u>	Clichés MET de l'aérosol émis lors de l'ablation par laser d'une peinture : mise en évidence d'agrégats ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=1$ J/cm ² , $f=10$ Hz, 89 tirs, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte).....	65
<u>Figure 3.16</u>	Clichés MET de l'aérosol émis lors de l'ablation par laser d'une peinture : mise en évidence de particules sphériques ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=1$ J/cm ² , $f=10$ Hz, 89 tirs, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte)	65
<u>Figure 3.17</u>	Histogramme résultant de l'ensemble des mesures de tailles effectuées sur les particules sphériques des clichés MET	66
<u>Figure 3.18</u>	Spectre EDS résultant de l'analyse d'une particule sphérique.....	66
<u>Figure 3.19</u>	Histogramme résultant de l'ensemble des mesures de tailles effectuées sur les particules primaires sphériques des agrégats des clichés MET	68

<u>Figure 3.20</u>	Cliché MET d'un agrégat (a) et son image digitalisée (b)	69
<u>Figure 3.21</u>	$\ln(N_{pp})=f(\ln(R_g/R_{pp}))$ pour des agrégats issus de l'ablation par laser d'une peinture afin de déterminer leur dimension fractale.....	69
<u>Figure 3.22</u>	Spectre EDS résultant de l'analyse d'un agrégat	70
<u>Figure 3.23</u>	Principe général de fonctionnement du granulomètre ELPI	73
<u>Figure 3.24</u>	Montage en série DMA-ELPI sur le banc d'ablation laser pour la détermination de la masse volumique effective des particules	74
<u>Figure 3.25</u>	Masse volumique effective ρ_e des agrégats en fonction de leur diamètre de mobilité électrique D_{me} (a) et de leur diamètre aérodynamique D_a (b)	75
<u>Figure 3.26</u>	Méthodes de traitement des distributions granulométriques ELPI pour l'analyse des particules de TiO_2	76
<u>Figure 3.27</u>	Masse volumique effective de l'ensemble des particules émises lors de l'ablation en fonction de leur diamètre de mobilité électrique.....	77
<u>Figure 3.28</u>	Diamètre aérodynamique en fonction du diamètre de mobilité électrique pour l'ensemble des particules émises lors de l'ablation.....	79
<u>Figure 4.1</u>	Histogrammes présentant les familles chimiques d'hydrocarbures dosées dans les gaz issus de l'ablation par laser de la peinture verte (a) et de la peinture bleue (b) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)	86
<u>Figure 4.2</u>	Histogrammes présentant les résultats sur les composés dosés par le biais des tubes réactifs pour les gaz issus de l'ablation par laser de la peinture verte et de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=0,6$ L/min, cellule en inox / peinture verte : $F=2,4$ J/cm ² - peinture bleue : $F=2,6$ J/cm ²).....	88
<u>Figure 4.3</u>	Clichés de filtres sur lesquels les particules ont été prélevées à différentes fluences suite à l'ablation par laser de la peinture verte (a) et de la peinture bleue (b)	91
<u>Figure 5.1</u>	Clichés MET de l'aérosol émis lors de l'ablation par laser d'une peinture : mise en évidence d'agrégats et de particules sphériques ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=1$ J/cm ² , $f=10$ Hz, 89 tirs, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte)	94
<u>Figure 5.2</u>	Distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'EEPS (a) et avec l'AEROSIZER (b) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,8$ J/cm ² , $f=10$ Hz, $Q=7,1$ L/min, cellule en inox, peinture verte).....	94
<u>Figure 5.3</u>	Clichés MEB des particules se trouvant sur les différents étages de l'impacteur ELPI ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=3$ J/cm ² , $f=10$ Hz, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte / étage n° 11 : 50 tirs, pas de dilution - étages n° 6 et 4 : 45 tirs, dilution - étages n° 3, 2 et 1 : 42 tirs, pas de dilution)	95
<u>Figure 5.4</u>	Cliché MET mettant en évidence une particule primaire « seule » de diamètre 14 nm...	98
<u>Figure 5.5</u>	En fonction du débit d'air dans la cellule : nombre de particules de différentes classes de taille (a) / pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) et pourcentage en nombre de différentes classes de taille de particules (c) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,84$ J/cm ² , $f=10$ Hz, cellule en inox, peinture verte, résultats EEPS).....	99
<u>Figure 5.6</u>	En fonction de la cadence de tir : nombre de particules de différentes classes de taille (a) / pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) / pourcentage en nombre de différentes classes de taille de particules (c) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,8$ J/cm ² , $Q=7,1$ L/min, cellule en inox, peinture verte)	101
<u>Figure 5.7</u>	Nombre de particules de différentes classes de taille (a) et pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=3,5$ J/cm ² , $Q=33,3$ L/min, cellule en inox, peinture bleue, résultats EEPS).....	102
<u>Figure 5.8</u>	En fonction de la fluence : nombre de particules de différentes classes de taille (a) / pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) / pourcentage, en nombre, de classes de taille de particules (c) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=33,4$ L/min, peinture bleue, cellule en inox)	104
<u>Figure 5.9</u>	Exemples de distributions granulométriques de nanoparticules issues de procédés d'ablation par laser, relevées dans la littérature	107
<u>Figure 5.10</u>	Clichés MET (a) et MEB (b) des petites particules sphériques de TiO_2	110
<u>Figure 5.11</u>	Analyses MEB (a) et EDS (b) du fond d'un cratère résultant de l'interaction du faisceau laser avec la peinture	110

<u>Figure 5.12</u>	Clichés MEB et MET de particules submicroniques et microniques ne correspondant pas à des agrégats et issues de l'ablation par laser nanoseconde de différents matériaux.....	113
<u>Figure 5.13</u>	Distributions granulométriques en nombre, obtenues avec un APS, de particules submicroniques et microniques issues de l'ablation par laser nanoseconde d'alumine et cliché MET correspondant à ces particules	113
<u>Figure 5.14</u>	Distributions granulométriques en pourcentage du nombre total de particules obtenues avec l'EEPS (a) et l'AEROSIZER (b) pour le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion ($F=2,1 \text{ J/cm}^2$, $f=1 \text{ Hz}$, $Q=22,6 \text{ L/min}$) et pour le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion ($F=2,3 \text{ J/cm}^2$, $f=0,1 \text{ Hz}$, $Q=18,4 \text{ L/min}$) (peinture verte).....	114
<u>Figure 5.15</u>	Schématisation de la partie du dispositif expérimental (Figures 2.4 et 2.5) dans laquelle l'agglomération se déroule (R_e sont les nombre de Reynolds de l'écoulement)	119
<u>Figure 5.16</u>	Ajustements des résultats expérimentaux (résultats EEPS) selon les différentes approches pour la fluence de 0,84 et de 2,8 J/cm^2	124
<u>Figure 5.17</u>	Schéma expliquant l'indépendance de la concentration initiale, à partir de certaines valeurs, sur le résultat de coagulation	125
<u>Figure 6.1</u>	Représentation schématique de la diffusion d'une onde par une particule (d'après Bohren & Huffman (1983))	132
<u>Figure 6.2</u>	Représentation schématique de la diffusion de la lumière par une particule dans notre configuration expérimentale	133
<u>Figure 6.3</u>	Particule sphérique de TiO_2 ($n=2,74$, $k=0$) : indicatrices de diffusion en fonction de l'angle θ pour 3 diamètres (a) (b) (c) (rouge : intensité diffusée parallèle, bleu : intensité diffusée perpendiculaire) ($\lambda=532 \text{ nm}$)	137
<u>Figure 6.4</u>	Particule sphérique de TiO_2 ($n=2,74$, $k=0$) : intensité diffusée en fonction du diamètre pour un angle d'observation donné (a) (b) ($\lambda=532 \text{ nm}$)	137
<u>Figure 6.5</u>	Particule sphérique de « type suie » ($n=1,5$, $k=0,5$) : indicatrices de diffusion en fonction de l'angle θ pour 3 diamètres (a) (b) (c) (rouge : intensité diffusée parallèle, bleu : intensité diffusée perpendiculaire) ($\lambda=532 \text{ nm}$)	138
<u>Figure 6.6</u>	Particule sphérique de « type suie » ($n=1,5$, $k=0,5$) : intensité diffusée en fonction du diamètre pour un angle d'observation donné (a) (b) ($\lambda=532 \text{ nm}$).....	139
<u>Figure 6.7</u>	Relevé dans la littérature de clichés, obtenus par la technique de l'ombroscopie, de l'onde de choc et du panache de matière formés lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses	141
<u>Figure 6.8</u>	Relevé dans la littérature de clichés représentatifs des intensités lumineuses diffusées par le panache de matière formé lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses	142
<u>Figure 6.9</u>	Relevé dans la littérature de clichés représentatifs des intensités lumineuses émises par le panache de matière formé lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses	144
<u>Figure 6.10</u>	Dispositif expérimental pour la mesure des intensités lumineuses émises par le panache de matière.....	146
<u>Figure 6.11</u>	Dispositif expérimental pour la mesure des intensités lumineuses transmises et diffusées par le panache de matière	147
<u>Figure 6.12</u>	Chronogramme expliquant la réalisation des déclenchements successifs du laser d'ablation et du laser d'éclairage	148
<u>Figure 6.13</u>	Clichés des intensités lumineuses transmises par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, 4 ^{ème} tir du laser d'ablation, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions clichés : $2,02 \times 1,88 \text{ mm}$)	150
<u>Figure 6.14</u>	Cliché d'extinction à 572 ns après le tir d'ablation sur la peinture : identification des différents éléments du panache ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions du cliché en mm)	151
<u>Figure 6.15</u>	Clichés des intensités lumineuses transmises par le panache à environ 500 ns après le tir d'ablation pour différents tirs successifs en un endroit de la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions clichés : $2,02 \times 1,88 \text{ mm}$) ...	151
<u>Figure 6.16</u>	Mesures sur les clichés d'extinction : distances parcourues par l'onde de choc (a), par le « pied » (b) et par le « chapeau » (c) du panache en fonction du temps pour différents tirs successifs en un endroit de la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$)	152

<u>Figure 6.17</u>	Application de la théorie de Sedov aux données expérimentales de cette étude (F n°1=4,8 J/cm ² , F n°2=2,6 J/cm ² , F n°3=2,1 J/cm ²)154
<u>Figure 6.18</u>	Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, à travers le filtre interférentiel à 532 nm, à différents temps après le tir d’ablation sur la peinture ($F=4,8$ J/cm ² , 4 ^{ème} tir du laser d’ablation, échelle normalisée (u.a.), dimensions clichés : 1,76×1,83 mm).....158
<u>Figure 6.19</u>	Cliché de diffusion à 572 ns après le tir d’ablation : identification des différents éléments du panache ($F=4,8$ J/cm ² , échelle normalisée (u.a.), dimensions du cliché en mm)159
<u>Figure 6.20</u>	Clichés des intensités lumineuses émises par le panache à différents temps après le tir d’ablation sur la peinture ($F=4,8$ J/cm ² , 4 ^{ème} tir du laser d’ablation, échelle corrigée (u.a.), dimensions clichés : 1,76×1,83 mm)160
<u>Figure 6.21</u>	Cliché d’émission à 268 ns après le tir d’ablation sur la peinture ($F=4,8$ J/cm ² , échelle corrigée (u.a.), dimensions du cliché en mm)161
<u>Figure 6.22</u>	Dispositif expérimental pour la détermination du spectre de l’émission lumineuse du panache162
<u>Figure 6.23</u>	Partie du spectre brut de l’émission lumineuse du panache, sans normalisation par la fonction de transfert, obtenu avec un délai de 200 ns et une porte de 5 s suite à 10 tirs laser sur la peinture ($F=4,8$ J/cm ²)162
<u>Figure 6.24</u>	Partie du spectre brut de l’émission lumineuse du panache, sans normalisation par la fonction de transfert, obtenu avec un délai de 200 ns et une porte de 5 s suite à 50 tirs laser sur la peinture ($F=4,8$ J/cm ²)163
<u>Figure 6.25</u>	Droite de Boltzmann pour déterminer la température du panache avec les raies du Ti atomique.....164
<u>Figure 6.26</u>	Spectre d’émission d’un corps noir (a) et spectre d’émission du panache (b) ajustés par la loi de Planck.....165
<u>Figure 6.27</u>	Spectres d’émission du panache à différents temps après le tir d’ablation (durée de la porte ICCD=1 s, intégration sur 10 tirs laser, $F=4,8$ J/cm ²). Les ajustements par la loi de Planck ont également été représentés.166
<u>Figure 6.28</u>	Température du gaz ambiant comprimé derrière l’onde de choc en fonction du temps pour une fluence de 4,8 J/cm ²168
<u>Figure 6.29</u>	Clichés des intensités lumineuses transmises (a), diffusées à travers le filtre interférentiel (b), émises à travers ce même filtre (c) et émises sans le filtre interférentiel (d) par le panache à différents temps après le tir d’ablation sur la peinture à 4,8 J/cm ² et les échelles associées aux différents points de vue170
<u>Figure 6.30</u>	Distances parcourues par les différents éléments du panache en fonction du temps selon les divers points de vue physiques ($F=4,8$ J/cm ²)171
<u>Figure 6.31</u>	Vitesses des différents éléments du panache en fonction du temps selon les divers points de vue physiques ($F=4,8$ J/cm ²)171
<u>Figure 6.32</u>	Exemple d’application du programme « contour » sur un cliché d’extinction pour la partie « chapeau » ($F=4,8$ J/cm ²).....173
<u>Figure 6.33</u>	Exemple d’application du programme « contour » sur un cliché de diffusion corrigé de l’émission ($F=4,8$ J/cm ²)174
<u>Figure 6.34</u>	Sections efficaces « expérimentales » d’extinction et de diffusion du « chapeau/éventail » en fonction du temps (4 ^{ème} tir, $F=4,8$ J/cm ²)175
<u>Figure 6.35</u>	Sections efficaces théoriques S_a , S_s et S_e d’une particule sphérique de « type suie » ($n=1,5$ et $k=0,5$) (a) et de « type peinture » ($n=1,5$ et $k=4,2 \times 10^{-4}$) (b) en fonction de son diamètre D_p ($\lambda=532$ nm).....176
<u>Figure 6.36</u>	Sections efficaces « théoriques » de diffusion $S_{s,th}$ et d’extinction $S_{e,th}$ du « chapeau/éventail » en fonction du diamètre des particules pour des particules de « type suie » (a) et de « type peinture » (b)177
<u>Figure 6.37</u>	Cliché représentatif des intensités lumineuses diffusées par le panache à 470 ns après le tir d’ablation sur la peinture ($F=4,8$ J/cm ² , 4 ^{ème} tir du laser d’ablation, dimensions clichés : 1,76×1,83 mm)179
<u>Figure 6.38</u>	Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, polarisées perpendiculairement (a) et parallèlement (b) et émises (c), à travers le filtre interférentiel à 532 nm et le polariseur pour divers temps après le tir d’ablation sur la peinture ($F=4,8$ J/cm ² , porte caméra=200 ns, échelle normalisée (u.a.))181

<u>Figure 6.39</u>	Clichés des intensités lumineuses transmises par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=4,8 \text{ J/cm}^2$ (a), $F=2,6 \text{ J/cm}^2$ (b) et $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (c) (4 ^{ème} tir du laser d'ablation, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions clichés : $2,02 \times 1,88 \text{ mm}$) 183
<u>Figure 6.40</u>	Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, à travers le filtre interférentiel à 532 nm, à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=4,8 \text{ J/cm}^2$ (a), $F=2,6 \text{ J/cm}^2$ (b) et $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (c) (4 ^{ème} tir du laser d'ablation, échelle normalisée (u.a.), dimensions clichés : $1,76 \times 1,83 \text{ mm}$) 184
<u>Figure 6.41</u>	Clichés des intensités lumineuses émises par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=4,8 \text{ J/cm}^2$ (a), $F=2,6 \text{ J/cm}^2$ (b) et $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (c) (4 ^{ème} tir du laser d'ablation, échelle corrigée, dimensions clichés : $1,76 \times 1,83 \text{ mm}$) 185
<u>Figure 6.42</u>	Mesures sur les clichés d'extinction : distances parcourues par le « chapeau » et par le « pied » du panache en fonction du temps pour $F \text{ n}^\circ 1=4,8 \text{ J/cm}^2$, $F \text{ n}^\circ 2=2,6 \text{ J/cm}^2$ et $F \text{ n}^\circ 3=2,1 \text{ J/cm}^2$ 186
<u>Figure A</u>	Spectre infrarouge de la peinture verte, courbe rouge : échantillon, courbe bleue : résine méthacrylique (Laboratoire Eurofins LEM) 201
<u>Figure B</u>	Spectre infrarouge de la peinture verte, courbe rouge : échantillon, courbe bleue : TiO_2 (rutile) (Laboratoire Eurofins LEM) 201
<u>Figure C</u>	Analyse ATG de la peinture verte (Laboratoire Eurofins LEM) 202
<u>Figure D</u>	Débit de prélèvement imposé par le dilueur et facteur de dilution en fonction de la pression à l'entrée du dilueur 203
<u>Figure E</u>	Principe général de fonctionnement du DMA (colonne Long-DMA) 204
<u>Figure F</u>	Dispositif expérimental : le prélèvement des particules sur les granulomètres EEPS et SMPS placés en parallèle suite à l'ablation dans la cellule en acier inoxydable 205
<u>Figure G</u>	Distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'EEPS et le SMPS en configuration Long-DMA (a) et Nano-DMA (b) ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, $F=3 \text{ J/cm}^2$, $f=10 \text{ Hz}$, $Q=7 \text{ L/min}$, cellule en inox, peinture verte) 206
<u>Figure H</u>	Distributions granulométriques en nombre des particules obtenues avec l'EEPS selon différents modes de génération ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, $F=3 \text{ J/cm}^2$, $f=10 \text{ Hz}$, $Q=7,1 \text{ L/min}$, peinture verte, cellule en inox, résultats EEPS) 208
<u>Figure I</u>	Nombre de particules émises (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction du numéro du tir lors d'une ablation locale ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, $F=2,8 \text{ J/cm}^2$, $f=0,1 \text{ Hz}$, $Q=7,1 \text{ L/min}$, peinture verte, cellule en inox, résultats EEPS) 209
<u>Figure J</u>	Nombre (a) et masse (b) de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, peinture bleue, cellule en inox / (a) : $f=1 \text{ Hz}$ - $Q=33,4 \text{ L/min}$; (b) : $f=10 \text{ Hz}$ - $Q=25 \text{ NL/min}$ - pesées) 213
<u>Figure K</u>	Distributions granulométriques EEPS en nombre en fonction de la fluence (a) et de la cadence de tir (b) ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, $Q=33,4 \text{ L/min}$, cellule en inox, peinture bleue / (a) $f=1 \text{ Hz}$, (b) $F=8 \text{ J/cm}^2$) 214
<u>Figure L</u>	Distributions granulométriques AEROSIZER en nombre en fonction de la fluence (a) et de la cadence de tir (b) ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, $Q=33,4 \text{ L/min}$, cellule en inox, peinture bleue / (a) $f=10 \text{ Hz}$, (b) $F=9,9 \text{ J/cm}^2$) 214
<u>Figure M</u>	Nombre de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=94 \text{ ns}$, $f=0,1 \text{ Hz}$, $Q=18,4 \text{ L/min}$, peinture verte) 218
<u>Figure N</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=94 \text{ ns}$, $f=0,1 \text{ Hz}$, $Q=18,4 \text{ L/min}$, peinture verte, résultats EEPS) 219
<u>Figure O</u>	Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=94 \text{ ns}$, $f=0,1 \text{ Hz}$, $Q=18,4 \text{ L/min}$, peinture verte, résultats AEROSIZER) 219
<u>Figure P</u>	Explication de la diffusion lambertienne de la lumière par une feuille de papier blanc dans notre configuration expérimentale 221
<u>Figure Q</u>	Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, à travers le filtre interférentiel à 532 nm, à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (4 ^{ème} tir du laser d'ablation, échelle normalisée (u.a.), dimensions clichés : $1,76 \times 1,83 \text{ mm}$) 223

Liste des tableaux

<u>Tableau 1.1</u>	Résultat de l'analyse des bandes du spectre infrarouge correspondant au liant organique (Laboratoire Eurofins LEM)	9
<u>Tableau 1.2</u>	Résultat de l'analyse des bandes du spectre infrarouge correspondant aux charges minérales (Laboratoire Eurofins LEM)	9
<u>Tableau 1.3</u>	Analyse de la composition du produit sec par thermogravimétrie (Laboratoire Eurofins LEM).....	9
<u>Tableau 1.4</u>	Composition des charges minérales de la peinture verte (Laboratoire Eurofins LEM)	10
<u>Tableau 3.1</u>	Agrégats étudiés par Ullmann <i>et al.</i> : taille et dimension fractale des agrégats ainsi que diamètre des particules primaires	70
<u>Tableau 3.2</u>	Nombre de charges portées par les particules de TiO ₂ sélectionnées dans le DMA	78
<u>Tableau 4.1</u>	Masses d'hydrocarbures (HC) issus de l'ablation par laser de la peinture verte ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)	85
<u>Tableau 4.2</u>	Masses d'hydrocarbures (HC) issus de l'ablation par laser de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)	85
<u>Tableau 4.3</u>	Proportion d'hydrocarbures émis par rapport à la masse totale des gaz produits et par rapport à la masse de peinture ablatée pour les trois fluences et les deux peintures	86
<u>Tableau 4.4</u>	Masses du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote issus de l'ablation par laser de la peinture verte et de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=0,6$ L/min, cellule en inox)	88
<u>Tableau 4.5</u>	Proportion de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote émis par rapport à la masse totale des gaz produits et par rapport à la masse de peinture ablatée pour les deux peintures.....	88
<u>Tableau 4.6</u>	Résultats de l'analyse de gaz par Reutzler <i>et al.</i> issus du décapage de peinture avec un laser Nd:YAG Q-Switch à courte durée d'impulsion et un laser Nd:YAG à longue durée d'impulsion	90
<u>Tableau 5.1</u>	Spectres EDS issus de l'analyse de quelques particules visualisées en MEB présentes sur les différents étages de l'impacteur ELPI.....	96
<u>Tableau 5.2</u>	Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence du débit du gaz porteur sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser (Analyseur Électrique d'Aérosols, Spectromètre Diffusionnel et Inertiel, « <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i> »)	100
<u>Tableau 5.3</u>	Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence de la cadence de tir sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser.....	103
<u>Tableau 5.4</u>	Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence de la fluence sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser....	106
<u>Tableau 5.5</u>	Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence de la longueur d'onde d'ablation et de la durée de l'impulsion sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser	116
<u>Tableau 5.6</u>	Valeurs du coefficient de coagulation K en fonction du diamètre des particules (P=101 kPa, T=20°C).....	118
<u>Tableau 5.7</u>	Quelques temps caractéristiques de la coagulation en fonction de la concentration initiale.....	119
<u>Tableau 5.8</u>	Valeurs calculées du nombre de particules primaires N ₀ pour les conditions de fluence étudiées pour le modèle	123
<u>Tableau 6.1</u>	Détermination, à partir de la théorie de Sedov, des énergies mises en jeu pour la génération de l'onde de choc observée lors de l'ablation par laser de peinture.....	154
<u>Tableau 6.2</u>	Relevé dans la littérature de valeurs du rapport E/E _{laser}	155
<u>Tableau 6.3</u>	Relevé dans la littérature des vitesses atteintes par l'onde de choc générée lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses	156

<u>Tableau 6.4</u>	Tableau récapitulatif des résultats du chapitre 6	187
<u>Tableau A</u>	Masses d'hydrocarbures issus de l'ablation par laser de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)	215
<u>Tableau B</u>	Masses d'hydrocarbures issus de l'ablation par laser de la peinture verte ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)	216
<u>Tableau C</u>	Clichés MEB des particules se trouvant sur les différents étages de l'impacteur	217
<u>Tableau D</u>	Données spectroscopiques des raies du titane	220

Nomenclature

A	probabilité de transition d'une raie d'émission	E_s	vecteur champ électrique diffusé par une particule
A_S	surface (m ²)	$E_{s//}$	composante parallèle de E_s
B	mobilité dynamique d'une particule (m/N.s)	$E_{s\perp}$	composante perpendiculaire de E_s
C	concentration	E_{sup}	énergie du niveau d'arrivée de la transition considérée
C_c	facteur de correction de Cunningham	e	charge élémentaire de l'électron (1,6×10 ⁻¹⁹ C)
C_p	chaleur spécifique du matériau (kJ/kg/K)	F	fluence laser (J/cm ²) ou force
c	courant (A)	f	cadence de tir (Hz)
$c\lambda$	vitesse du rayonnement électromagnétique dans le milieu (m/s)	g^{sup}	degré de dégénérescence du niveau d'arrivée de la transition considérée
D	diffusivité thermique du matériau (m ² /s)	h	constante de Planck (6,6×10 ⁻³⁴ J.s)
D_a	diamètre aérodynamique d'une particule (μm)	I	intensité lumineuse (W/sr)
D_f	dimension fractale d'un agrégat	I_0	intensité lumineuse incidente (W/sr)
D_g	diamètre de giration d'un agrégat (μm)	I_d	intensité lumineuse diffusée en un point
D_i	diamètre d'un ajustage (μm)	I_e	intensité lumineuse émise en un point
D_{mae}	diamètre équivalent en masse d'une particule (μm)	I_{ref}	intensité lumineuse diffusée de référence
D_{me}	diamètre de mobilité électrique d'une particule (μm)	I_S	intensité intégrée diffusée
D_p	diamètre de la particule (μm)	i	intensité d'une raie d'émission
D_{pp}	diamètre des particules primaires d'un agrégat (μm)	i_{mes}	intensité mesurée d'une raie d'émission
d	facteur de dilution	K	coefficient de coagulation (m ³ /s)
E	champ électrique (V/m) ou énergie (J)	k	partie imaginaire de l'indice de réfraction d'une particule
E_{cl}	éclairage (W/m ²)	k'	nombre d'onde (cm ⁻¹)
$E_{cl,i}$	éclairage incident sur une particule	k_B	constante de Boltzmann (1,38×10 ⁻²³ J/K)
$E_{cl,s}$	éclairage diffusé par une particule	k_f	préfacteur d'un agrégat
$E_{cl,s//}$	composante parallèle de $E_{cl,s}$	L	longueur (m)
$E_{cl,s\perp}$	composante perpendiculaire de $E_{cl,s}$	L_α	profondeur de pénétration de la lumière dans le matériau (m)
E_i	vecteur champ électrique incident sur une particule	L_λ	luminance énergétique monochromatique (W/m ² /sr/m)
$E_{i//}$	composante parallèle de E_i	L_T	longueur de diffusion thermique (m)
$E_{i\perp}$	composante perpendiculaire de E_i	l	épaisseur géométrique du milieu que la lumière traverse (m)
E_{inf}	énergie du niveau de départ de la transition considérée	M	nombre de Mach
E_{laser}	énergie de l'impulsion laser (J)	m	indice de réfraction d'une particule

m_p	masse de la particule (kg)	R_e	nombre de Reynolds
N	nombre de particules	R_g	rayon de giration d'un agrégat (μm)
N_0	nombre de particules primaires	r	distance (m)
N_{pp}	nombre de particules primaires dans un agrégat	S	section (m^2)
N_s	densité d'espèces atomiques ou ioniques s	S_a	section efficace d'absorption d'une particule (m^2)
n	partie réelle de l'indice de réfraction d'une particule	S_e	section efficace d'extinction d'une particule (m^2)
P	pression (Pa)	S_s	section efficace de diffusion d'une particule (m^2)
P_m	perméance	Stk	nombre de Stockes
P_a	puissance lumineuse absorbée par une particule (W)	T	température (K)
P_e	puissance lumineuse éteinte par une particule (W)	t	temps (s)
P_s	puissance lumineuse diffusée par une particule (W)	$U_s(T)$	fonction de partition de l'espèce s à la température T
p	nombre de charges portées par une particule	u	vitesse (m/s)
Q	débit d'air (m^3/s)	V	volume (m^3)
Q_a	coefficient d'absorption d'une particule	V_0	volume de la bouffée de particules (m^3)
Q_e	coefficient d'extinction d'une particule	v	vitesse (m/s)
Q_s	coefficient de diffusion d'une particule	X	facteur de forme d'une particule
q	charge électrique portée par une particule (C)	x	paramètre de taille d'une particule
R	constante des gaz parfaits	Z_p	mobilité électrique d'une particule ($\text{m}^2/\text{V.s}$)
α	polarisabilité d'une particule	ρ	masse volumique du matériau (kg/m^3)
α_a	coefficient d'absorption du matériau (m^{-1})	ρ_0	masse volumique de référence ($1000 \text{ kg}/\text{m}^3$)
β	dimension de la propagation de l'onde de choc ou facteur de correction	ρ_e	masse volumique effective d'une particule (kg/m^3)
ϕ	angle azimutal ($^\circ$)	ρ_p	masse volumique d'une particule (kg/m^3)
γ	coefficient adiabatique	τ	durée de l'impulsion laser (s)
η	viscosité dynamique d'un gaz (Pa.s)	τ'	taux de polarisation de la particule
κ	conductivité thermique du matériau ($\text{W}/\text{m}/\text{K}$)	τ_p	temps de relaxation d'une particule (s)
λ	longueur d'onde (m)	τ_t	taux de transmission
θ	angle d'observation de la diffusion de la lumière par une particule ($^\circ$)	Λ	libre parcours moyen des photons (m)

Introduction

L'assainissement et le démantèlement des installations nucléaires représentent à l'heure actuelle un réel enjeu technico-économique pour l'ensemble des pays nucléarisés de longue date et dont le nombre des installations en fin de vie est croissant. De nombreuses solutions sont à l'étude, notamment pour la décontamination de surface. En effet, suivant l'utilisation des bâtiments définie par l'exploitant et approuvée par l'autorité de sûreté, les structures constitutives des installations, telles que le génie civil, les charpentes ou les supports des zones à déchets nucléaires, doivent faire l'objet d'une décontamination. L'ablation par laser est l'un des procédés physiques de décontamination de surface envisagé, notamment pour le décapage de peintures potentiellement contaminées.

L'*ablation par laser* est un procédé durant lequel de la matière est enlevée d'une surface suite à son irradiation par un faisceau laser de forte énergie et à l'absorption de celui-ci dans le matériau. Le développement de cette technique a débuté dans les années 1970-1980 grâce à l'apparition des lasers impulsions à très courtes durées d'impulsion (de la nanoseconde à la femtoseconde, vers les années 1990), ce qui a permis d'obtenir de fortes puissances laser instantanées pour l'ablation.

Dans le cadre de la décontamination, notamment pour le nucléaire, l'ablation par laser est un procédé prometteur, en particulier pour le décapage de peintures. En effet, cette technologie possède l'avantage de décontaminer une paroi en la décapant de manière sélective, précise et rapide sur une épaisseur contrôlée. Cela permet de limiter le volume des déchets engendrés lors de l'opération par rapport aux méthodes mécaniques classiques, et éventuellement de réutiliser le substrat sur lequel la peinture était initialement présente. Cette technique est, par ailleurs, automatisable. On peut citer en exemple l'ASPILASER¹, qui est un système de décapage actuellement en cours de développement au CEA (DEN/DPC/SCP/LILM). L'utilisation de l'ablation par laser pour la décontamination nucléaire est, à l'heure actuelle, encore au stade de la recherche et du développement. Un chantier pilote est prévu courant 2009 avec l'ASPILASER sur le centre CEA de Cadarache.

Les procédés de décontamination classiques sont, d'une part, les méthodes chimiques et, d'autre part, les méthodes physiques. Les méthodes chimiques sont basées sur l'application de substances « décapantes » telles que des solutions fortement acides ou basiques, mais aussi des gels ou des mousses spécifiques. Les méthodes physiques reposent sur l'écroûtage mécanique de la couche indésirable qui peut être réalisé par des outils mécaniques (ponçage, bouchardage, etc.) ou à l'aide de systèmes à base d'eau sous pression, de projection de sable, de billes de glace, de neige carbonique, etc. Ces techniques engendrent des volumes de déchets importants car elles nécessitent l'apport des substances nécessaires au décapage. L'avantage de l'ablation par laser réside en sa capacité à pouvoir enlever l'épaisseur désirée de matière sans produits supplémentaires.

Cependant, notamment dans le cadre de la décontamination pour le nucléaire, il est nécessaire de s'intéresser aux « produits » de l'ablation.

Suite à l'interaction entre le rayonnement laser et la cible, la matière ablatée se retrouve sous la forme d'« aérosols ». Un *aérosol* consiste en une suspension dans un gaz de particules liquides ou soli-

¹ Champonnois, F., Cormont, P., Géléoc, M., Hubert, C., Lascoutouna, C., Thro, P.Y., & Wodling, P. (2006). Brevet n°FR2887161, EP1899082, WO2006136669.

des. Les particules définies ainsi possèdent une taille comprise entre 1 nm et 100 µm. Ces aérosols peuvent diminuer l'efficacité du procédé d'ablation en se redéposant sur la surface traitée, en atténuant le faisceau laser ou en endommageant les composants optiques du système. Ils peuvent également présenter un risque pour la santé des opérateurs, s'ils ne sont pas captés, compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques.

En effet, les particules émises peuvent être de taille nanométrique, on parle alors de « *nanoparticules* ». On désigne¹ en général par ce terme les particules dont le diamètre est compris entre 1 et 100 nm. Même si l'état actuel des connaissances toxicologiques et épidémiologiques sur les nanoparticules est encore succinct, les études menées ont permis de mettre en évidence que les particules ultrafines peuvent se déposer dans l'ensemble de l'arbre respiratoire, contrairement aux particules micrométriques². En outre, selon la composition chimique de la peinture et si elle présente une contamination, les aérosols produits peuvent contenir des composés tels que des métaux lourds, des radionucléides ou des solvants.

Dans le cas de la décontamination nucléaire, le procédé doit être équipé d'un système de captage, de confinement et d'épuration des aérosols produits, à cause de la présence potentielle ou avérée de radionucléides.

Objet et objectifs de l'étude

L'objet de la présente étude porte sur les aérosols issus de l'ablation par laser, en régime impulsif nanoseconde, de peintures utilisées couramment par AREVA pour le zonage de ses installations. Deux peintures murales ont été étudiées ici : il s'agit d'une peinture acrylique de couleur verte et une peinture époxy de couleur bleue. Elles sont employées sur les sites afin de protéger les surfaces en béton ou métalliques et pour réaliser la signalisation des zones de travail, d'où les différentes couleurs possibles. Dans le cadre de cette étude, les peintures utilisées ne sont pas contaminées.

Le premier objectif de ce travail est de réaliser une caractérisation physique et chimique des aérosols émis lors de l'ablation par laser des deux peintures citées précédemment en fonction de différents paramètres opératoires tels que les paramètres laser et l'environnement sous lequel se déroule l'ablation. À partir des résultats obtenus, il sera possible pour l'industriel de les extrapoler afin de dimensionner, autour de son procédé d'ablation, les dispositifs de captage et de traitement des aérosols produits.

Le second objectif de cette étude est d'apporter des éléments pour la compréhension des mécanismes de formation des aérosols.

Il existe de nombreuses études d'ablation par laser appliquées au décapage de peintures, notamment dans le cadre du nettoyage d'œuvres d'art ou de bâtiments. Néanmoins, les principaux efforts de recherche et de développement ont porté, dans ce cadre, essentiellement sur la mise en œuvre et l'efficacité du procédé d'ablation.

En fait, concernant la formation des particules lors de son ablation, la peinture est un matériau ayant été très peu étudié. Seulement quelques études ont été relevées dans la littérature spécialisée. Par contre, on trouve de nombreux travaux portant sur la caractérisation des aérosols issus de l'ablation de matériaux de composition plus simple tels que les métaux, les alliages ou les minéraux.

¹ Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0.

² Witschger, O., & Fabries, J.-F. (2005). Hygiène et sécurité au Travail, 199, 21-35.

Néanmoins, les mécanismes régissant leur formation ne sont pas encore totalement compris, et restent donc difficilement modélisables.

Il s'agit ici d'identifier les mécanismes entrant en jeu dans la formation des particules issues de l'ablation par laser d'un matériau de nature relativement complexe, afin de mieux comprendre ce régime d'interaction singulier. Pour cela, un grand nombre de mesures ont été réalisées, d'une part, sur les aérosols produits par le procédé et d'autre part, sur le panache de matière qui résulte de l'interaction, aux premiers instants de sa formation. On précise que ce travail possède un caractère essentiellement expérimental.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols (LPMA) de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (DSU/SERAC) et au Laboratoire Interaction Laser-Matière (LILM) du Commissariat à l'Énergie Atomique (DEN/DPC/SCP). Il a également été suivi par le Laboratoire d'Énergétique et d'Économie d'Énergie (Université Paris Ouest Nanterre La Défense) et par AREVA NC. Il fait suite aux travaux de thèse de F. Brygo¹ qui portent sur la compréhension des mécanismes d'ablation des peintures étudiées ici, sur la définition des paramètres laser optimaux pour une ablation efficace et sur la modélisation de l'interaction laser-peinture. Il poursuit également et complète l'étude de faisabilité menée par Géléoc *et al.*^{2,3,4,5,6} sur une première caractérisation des particules issues de l'ablation des peintures étudiées par F. Brygo¹.

Plan de l'étude

Ce mémoire est articulé en six chapitres.

Dans le premier, la composition chimique des peintures étudiées sera présentée. L'ablation par laser en régime nanoseconde y sera décrite de manière générale, et précisée pour les peintures. D'autres applications que la décontamination de surface s'intéressent aux particules issues d'un procédé d'ablation. Celles-ci seront présentées dans ce chapitre où figureront également les mécanismes de formation des particules d'ablation couramment décrits dans la littérature consacrée à ce procédé. Différentes techniques sont utilisées pour caractériser les particules ainsi que le panache de matière émis. Une brève description de celles-ci sera effectuée. Ce chapitre s'achèvera par une présentation succincte des études portant sur la modélisation du panache de matière créé pendant l'ablation.

Afin de répondre aux objectifs de cette étude, différents dispositifs expérimentaux ont été mis en œuvre. Ceux-ci seront présentés dans le deuxième chapitre. Les bancs laser utilisés pour la génération des aérosols par ablation de peintures, ainsi que les montages mis en place sur ces bancs en vue de réaliser la caractérisation des particules et des gaz émis seront décrits.

Dans le troisième et le quatrième chapitres seront présentés les résultats concernant la caractérisation des particules et des gaz émis lors de l'ablation par laser des peintures à la longueur d'onde λ de 532 nm, la durée de l'impulsion laser étant de 5 ns. L'influence des paramètres opératoi-

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

² Géléoc, M., Blanc, C., Brygo, F., Hubert, C., & Tabarant, M. (2005). Rapport interne CEA, réf : NT DPC/SCP/05-140.

³ Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). 20^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, CFA 2004, Paris, France.

⁴ Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). 23rd American Association for Aerosol Research Annual Conference, AAAR 2004, Atlanta, USA.

⁵ Géléoc, M., Brygo, F., Dauvois, V., Delanne, V., & Gensdarmes, F. (2005). European Aerosol Conference, EAC 2005, Ghent, Belgium, Editor : W. Maenhaut, ISBN 9080915939.

⁶ Géléoc, M., Champonnois, F., Weulersse, J.M., Gensdarmes, F., Dauvois, V., Delanne, V., Blanc, C., Tabarant, M., Hubert, C., & Lascoutouna, C. (2005). 2nd International Symposium on Nanotechnology and Occupational Health, ISNO 2005, Minneapolis, USA.

res suivants sur le nombre et la granulométrie des particules formées a été étudiée : la fluence laser, la cadence de tir et le débit d'air dans la cellule d'ablation.

L'objectif du cinquième chapitre est de réaliser une étude détaillée des résultats portant sur la caractérisation des particules et de relier cette caractérisation à leurs mécanismes de formation. Une comparaison de nos résultats et de nos conclusions avec ceux de la littérature sera effectuée. Par ailleurs, l'origine des particules produites sera présentée et le comportement de certaines d'entre elles sera approché avec un modèle.

La caractérisation des aérosols émis par le procédé, qui fait l'objet des chapitres précédents, porte sur des aérosols ayant atteint un état relativement stable dans leur processus de formation. En effet, la caractérisation est réalisée sur des particules « longtemps » après leur formation car quelques secondes séparent le point de génération et le point de mesure. Un second axe a alors été développé, à savoir de réaliser une caractérisation de ces aérosols pendant leur formation. Dans le sixième chapitre, cet axe sera décrit. Différentes techniques optiques *in situ* ont été mises en œuvre afin de visualiser le panache de matière, résultant de l'interaction, à différents stades de son expansion et selon différents points de vue physiques (extinction, diffusion, émission). Celles-ci, ainsi que les clichés obtenus, seront présentés en détail dans ce chapitre. Le processus de formation du panache sera également analysé.

Enfin, la conclusion synthétisera les apports de ce travail et présentera les différentes perspectives qu'il ouvre.

Chapitre 1

Ablation par laser et aérosols

1.1	L'ablation par laser en régime nanoseconde	6
1.1.1	Définition	6
1.1.2	Le cas des peintures	7
1.1.2.1	<i>Description des peintures étudiées.....</i>	7
1.1.2.2	<i>L'interaction laser-peinture.....</i>	11
1.2	L'étude des aérosols générés par ablation laser.....	13
1.2.1	Les applications	13
1.2.2	Les mécanismes de formation des particules	16
1.2.2.1	<i>Mécanismes de formation des agrégats.....</i>	17
1.2.2.2	<i>Mécanismes de formation des particules individuelles.....</i>	18
1.2.3	Les moyens d'étude des particules émises lors d'un procédé d'ablation.....	20
1.2.3.1	<i>Les techniques nécessitant un prélèvement</i>	20
1.2.3.2	<i>Les techniques in situ</i>	21
1.2.4	La modélisation du panache de matière résultant de l'interaction	22
1.3	Conclusion du premier chapitre	23

L'interaction d'une impulsion laser avec un matériau est un phénomène complexe, d'autant plus s'il s'agit de matériaux multicomposants comme les peintures. En effet, chacun des constituants ne répond pas forcément de la même manière à l'élévation brutale de la température du milieu induite par l'impulsion laser. Dans ce chapitre, l'interaction d'une impulsion laser avec un matériau sera décrite et le cas spécifique des peintures sera abordé. Par ailleurs, la composition chimique des peintures qui sont étudiées dans le cadre de cette étude sera présentée.

On s'intéresse ici aux aérosols formés lors de l'ablation par laser de peintures dans le contexte général du nettoyage et de la décontamination de surface. Nous verrons aussi que d'autres applications, qui utilisent ce procédé, s'intéressent également aux particules émises.

Nous verrons que l'aérosol généré lors d'un procédé d'ablation peut se révéler très hétérogène en termes de taille des particules formées ainsi qu'en termes de morphologie. Des mécanismes sont proposés dans la littérature afin d'expliquer la formation des particules rencontrées. Ils seront présentés ici.

Par ailleurs, différentes techniques sont employées afin de caractériser les particules ainsi que le panache de matière qui résultent de l'interaction, elles seront décrites brièvement dans ce chapitre.

Ce chapitre s'achèvera par une présentation succincte des études portant sur la modélisation du panache de matière créé pendant l'ablation.

1.1 L'ablation par laser en régime nanoseconde

Dans le cadre de cette étude, les peintures sont ablatées avec des impulsions laser dont la durée est de l'ordre de quelques nanosecondes ou de quelques dizaines de nanosecondes. Pour des durées d'impulsion beaucoup plus courtes (par exemple, le régime femtoseconde) ou au contraire plus longues (par exemple, le régime milliseconde), les mécanismes peuvent être différents. Ces régimes ne seront pas ou peu évoqués ici.

1.1.1 Définition

L'interaction d'une impulsion laser de forte énergie avec un matériau fait intervenir de nombreux domaines scientifiques (l'optique, la science des matériaux, la chimie, la physique des plasmas et des aérosols, etc.). Selon la nature et les propriétés de la cible et selon les conditions laser mises en jeu, telles que la longueur d'onde ou l'énergie de l'impulsion, il peut en résulter, entre autres, la vaporisation, la fusion ou l'éclatement du matériau. Par ailleurs, la composition du panache de matière qui résulte de l'interaction peut s'avérer très diversifiée. En effet, selon les cas, on peut y trouver des particules présentant des formes et des tailles très distinctes, sous phase liquide ou solide. Certaines espèces peuvent également se trouver sous forme atomisée et ionisée.

D'une manière générale, l'éclairement déposé sur le matériau est de l'ordre du mégawatt ou du gigawatt par centimètre carré. Son interaction avec une impulsion laser de forte énergie et de quelques nanosecondes peut être décrite selon les quatre étapes suivantes^{1,2,3} :

- Quand le faisceau laser atteint la surface de la cible, une partie de celui-ci est réfléchi de façon spéculaire ou diffuse par la surface. Le reste est absorbé dans le matériau, ce qui conduit à une élévation brutale de sa température et à une diffusion de chaleur dans celui-ci. Le dépôt d'énergie est réalisé sur une certaine épaisseur du substrat, de manière homogène, ou sur des centres absorbants.
- Si la température est suffisante, une partie de la matière est ablatée et se retrouve plus ou moins confinée dans un panache sous la forme de vapeurs ou de fragments liquides ou solides. La température et la pression à l'intérieur du panache sont généralement largement supérieures à celles du gaz ambiant. La vitesse initiale du panache de matière étant extrêmement rapide, son expansion dans le gaz ambiant entraîne la compression de ce dernier et induit la formation d'une onde de choc supersonique.
- Les différents éléments du panache de matière peuvent entrer en interaction avec une partie du faisceau laser. Si l'éclairement est suffisant, il peut se produire un « claquage », c'est-à-dire une avalanche électronique. Un processus d'ionisation de la matière est alors amorcé et un plasma est créé au-dessus de la surface de la cible.
- Après l'impulsion laser, le panache de matière en expansion se refroidit. Si un plasma a été créé, il s'éteint progressivement et les espèces ionisées se recombinent. La matière sous phase vapeur se condense pour former des particules.

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

² Brygo, F., Dutouquet, Ch., Le Guern, F., Oltra, R., Semerok, A., & Weulersse, J.M. (2006). *Applied Surface Science*, 252, 2131-2138.

³ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

L'interaction d'une impulsion laser avec un matériau conduit à la formation d'un aérosol dont les caractéristiques peuvent être très hétérogènes.

1.1.2 Le cas des peintures

1.1.2.1 Description des peintures étudiées

Deux peintures ont été étudiées. Il s'agit de deux peintures murales « classiques », utilisées couramment dans l'industrie du bâtiment. La première est une peinture acrylique de couleur verte (Aqua-vigor 130) et la seconde, une peinture époxyde de couleur bleue (Hydrocentrifugon).

Généralités^{1,2,3,4,5,6}

Les principaux constituants d'une peinture sont : un liant ou un mélange de liants, des pigments, des matières de charge et un solvant.

Le *liant* est la partie non volatile du milieu de suspension des peintures. Il donne après séchage le film ou « feuil ». Il est le constituant principal de la peinture, il assure le lien entre tous les composants ainsi que l'adhérence de la peinture au support. Les liants sont des polymères, c'est-à-dire des macromolécules dans lesquelles de nombreux motifs monomères sont liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes.

Le liant de la peinture verte est un copolymère⁷ acrylique. Le liant de la peinture bleue est une résine époxyde.

Les résines acryliques ont pour formule générale celle présentée sur la [Figure 1.1\(a\)](#). Elles sont fabriquées à partir de l'acide acrylique (C₃H₄O₂) et de ses esters (acrylates).

Les époxydes sont des substances chimiques dans lesquelles un atome d'oxygène est directement lié à deux atomes de carbone ([Figure 1.1\(b\)](#)). Les résines époxydes se forment par réaction de l'épichlorhydrine avec un composé hydroxylé (bisphénol A, F ou mélange des deux) additionné d'un durcisseur. Le durcisseur est un produit capable de réagir soit avec l'épichlorhydrine, soit avec le bisphénol. Elles sont largement utilisées du fait de leur bonne adhérence sur la totalité des supports métalliques, d'une dureté superficielle et d'une résistance aux acides et à l'eau satisfaisantes.

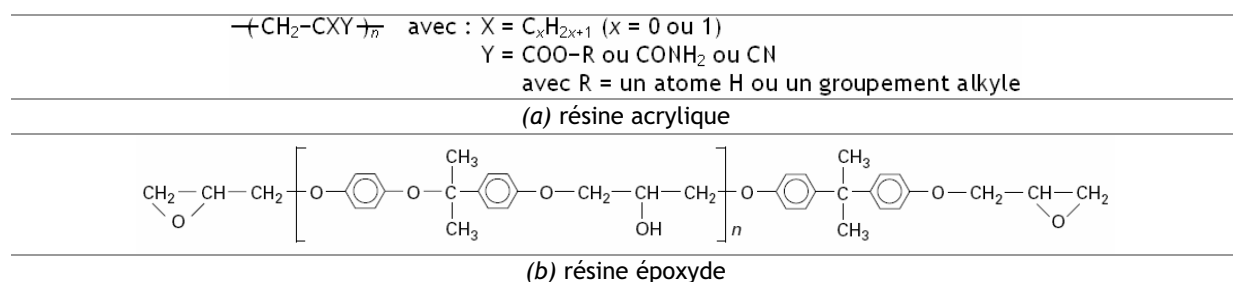


Figure 1.1 Formule chimique d'une résine acrylique (a) et d'une résine époxyde (b)

¹ Laout, J.-C. Techniques de l'Ingénieur, M 1 505, 1-36.

² Bondoux, A. Techniques de l'Ingénieur, AM 3 234, 1-8.

³ Laout, J.-C. Techniques de l'Ingénieur, J 2 272, 1-23.

⁴ Laout, J.-C. Techniques de l'Ingénieur, J 2 270, 1-17.

⁵ Laout, J.-C. Formulation des peintures. Pigments et colorants. Techniques de l'Ingénieur, J 2 271, 1-5.

⁶ INRS (2006). Collection des aide-mémoire techniques, Edition INRS ED 955, ISBN 2-7389-1301-6.

⁷ On parle de *copolymère* lorsque les motifs monomères dans celui-ci sont de nature chimique différente.

Les *pigments* sont responsables de l'opacité et de la couleur de la peinture. Ce sont des solides pulvérulents, de granulométrie très fine (généralement $< 1 \mu\text{m}$), minéraux ou organiques, insolubles dans le milieu de dispersion. Ils sont utilisés en raison de certaines de leurs propriétés optiques ou protectrices.

Comme dans la plupart des peintures, le pigment en concentration majoritaire dans celles étudiées ici est le dioxyde de titane (TiO_2). Il s'agit d'un pigment minéral de couleur blanche. Il intervient dans la composition des peintures pour son fort pouvoir diffusant ainsi que pour sa résistance à la lumière et sa stabilité chimique.

Les *matières de charge* sont des solides pulvérulents, de granulométrie en général supérieure à celle des pigments ($> 1 \mu\text{m}$), exclusivement d'origine minérale, de couleur blanche, insolubles dans le milieu de dispersion et ne présentant que peu ou pas de pouvoir opacifiant. Elles sont employées pour abaisser le prix de revient de la peinture et pour modifier certaines caractéristiques chimiques, mécaniques ou rhéologiques. On peut citer en exemple le carbonate de calcium, le kaolin, la silice ou le sulfate de baryum. La proportion des charges peut se révéler importante pour certaines peintures, notamment pour les revêtements de sol.

Le *solvant* est un constituant liquide, simple ou mixte, volatil dans des conditions normales de séchage et ayant la propriété de dissoudre totalement le liant.

Les peintures de couleur verte et bleue étudiées ici sont des peintures en phase aqueuse. Les peintures en phase aqueuse contiennent un mélange d'eau et de solvants. Le mode de séchage est différent pour les deux peintures. Pour la peinture verte, il résulte de l'évaporation du solvant suite à l'application. Pour la peinture bleue, il résulte d'une réaction chimique entre le liant (résine époxydique) et un composé que l'on ajoute au liant appelé « durcisseur » (polyamines).

D'autres éléments peuvent être ajoutés en vue de créer des propriétés spécifiques, par exemple pour faciliter la dispersion des pigments (agents épaississants), diminuer la température de formation du film (agents de coalescence et cosolvants), assurer la solubilité dans l'eau des liants (agents de neutralisation), protéger le film contre son oxydation (additifs ou adjuvants), ou encore réduire la viscosité du mélange (diluants).

La peinture acrylique de couleur verte a été déformulée par un laboratoire spécialisé (Eurofins LEM) afin de connaître sa composition et les proportions exactes des différents éléments présents.

Résultats de la déformulation de la peinture acrylique de couleur verte

La structure moléculaire des différents constituants de la peinture a été analysée par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)¹.

Le spectre électromagnétique de l'échantillon révèle la présence de bandes attribuables, d'une part, à un composé organique et d'autre part, à des charges minérales (Annexe n° 1).

L'étude de la position des bandes et sa comparaison à une librairie (Tableau 1.1 et Tableau 1.2) ont permis de mettre en évidence que la structure moléculaire du liant organique est proche de celle d'une résine méthacrylique (taux de corrélation de plus de 90 %), et que celle des charges minérales

¹ Conditions opératoires : Appareil : NICOLET MAGNA IR 560 / Détecteur : DTGS Csl / Logiciel d'interprétation : OMNIC ESP / Beamsplitter : KBr / Méthode : Pastille KBr. Les essais sont réalisés en transmission par enrobage de l'échantillon dans une pastille KBr.

correspond à celle du dioxyde de titane. Les résines méthacryliques sont une famille de produits fabriqués par polymérisation d'esters d'acides méthacryliques (C₃H₅-CO₂H).

Tableau 1.1 Résultat de l'analyse des bandes du spectre infrarouge correspondant au liant organique (Laboratoire Eurofins LEM)

Nom du composé	Librairie
Résine méthacrylique	<i>Hummel polymers and additives</i>
Origine de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Vibrations d'étirement des liaisons ν (C-H)	2985-2920-2880 cm ⁻¹
Vibrations de déformation des liaisons δ (C-H)	1430-1360 cm ⁻¹
Vibrations d'étirement des liaisons ν (C-O)	1300-1150 cm ⁻¹
Vibrations d'étirement des liaisons ν (C=O)	1725 cm ⁻¹

Tableau 1.2 Résultat de l'analyse des bandes du spectre infrarouge correspondant aux charges minérales (Laboratoire Eurofins LEM)

Nom du composé	Librairie
Dioxyde de titane TiO ₂	<i>Hummel polymers and additives</i>
Origine de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Vibrations d'étirement des liaisons ν (Ti-O)	630-600 cm ⁻¹

La teneur en eau¹ de la peinture a été déterminée : elle est de 53,5 %. Ainsi, la peinture en phase liquide est composée pour moitié d'eau et pour moitié d'un liant organique et de charges minérales.

La teneur en composé organique et en charges minérales dans le produit sec a été déterminée par thermogravimétrie (ATG)² (Annexe n° 2). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 1.3**.

Tableau 1.3 Analyse de la composition du produit sec par thermogravimétrie (Laboratoire Eurofins LEM)

Phénomènes	Température (°C)	Origine des phénomènes	Fraction organique (%)
Endothermique	150°C/250°C	Déshydratation de la peinture	10,9
Ensemble de phénomènes exothermiques	360°C/440°C	Décomposition de la résine organique	48,3
Taux de cendres (%)			40,8

L'analyse thermique fait état d'une décomposition en deux paliers, le premier attribuable à une déshydratation (évaporation de l'eau résiduelle restant après le séchage). La teneur en eau dans l'échantillon sec est de 10 %. Le deuxième palier est représentatif du liant organique. La teneur en résine méthacrylique dans l'échantillon sec est de 50 %. Celle en charges minérales est alors de 40 %.

Le résidu de calcination obtenu à la température de 950°C, appelé « cendres », a été analysé par fluorescence X³. Il s'agit d'une analyse élémentaire. La composition du résidu de calcination, c'est-à-dire des charges minérales, est affichée en pourcentages massiques d'oxydes (pour la plupart des éléments) dans le **Tableau 1.4**.

¹ *Conditions opératoires* : Appareil : METTLER TOLEDO HR73 / Méthode : Dessiccateur halogène / Temps d'analyse : 50 min / Température : 105°C. La détermination de la teneur en eau est effectuée sur le matériau brut. La teneur est mesurée lors de l'obtention d'une masse constante.

² *Conditions opératoires* : Appareil : METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851 / Programme de température : 30°C à 950°C avec une vitesse de 20°C/min sous argon / Masse d'échantillon : 30 mg.

³ *Conditions opératoires* : Appareil : BRUCKER axs / Méthode : Broyage et lecture en cuve.

Ainsi, les charges minérales sont composées à plus de 90 % de dioxyde de titane. La présence d'éléments supplémentaires est attribuée à d'autres pigments minéraux qui sont probablement à l'origine de la couleur de la peinture. Néanmoins, le laboratoire n'est pas parvenu à les identifier précisément. Selon eux, la formulation fait probablement appel à des pigments vert ou bleu de la famille des aluminates (ou aluminosilicates) car la teneur la plus élevée, après le titane, est celle de l'aluminium. La couleur de la peinture n'est pas attribuée à la présence de colorants organiques, car le spectre infrarouge n'a pas révélé la présence de bandes caractéristiques des composés de ce type (tels que les colorants azoïques).

Tableau 1.4 Composition des charges minérales de la peinture verte (Laboratoire Eurofins LEM)

Analyse de la composition élémentaire (%)				
MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃
0,29	2,29	0,57	0,21	0,25
Cl	K₂O	CaO	TiO₂	Fe₂O₃
0,05	0,32	0,33	94,09	0,03
CuO	ZnO	ZrO₂	BaO	PbO
0,02	0,004	0,37	1,19	0,005

La peinture verte, sous sa forme sèche, est donc composée de deux constituants majeurs. Il s'agit d'un liant organique qui consiste en une résine méthacrylique (50 % de la masse du produit sec) et de charges minérales (40 % de la masse du produit sec). Les charges minérales sont, quant à elles, composées à 90 % en masse du pigment blanc de dioxyde de titane.

Une analyse granulométrique des particules présentes dans la peinture verte sous phase liquide a également été effectuée. Elles correspondent au pigment minéral de dioxyde de titane car lors de la formulation de la peinture, il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline et comme nous venons de le voir, il compose la peinture à plus de 40 %.

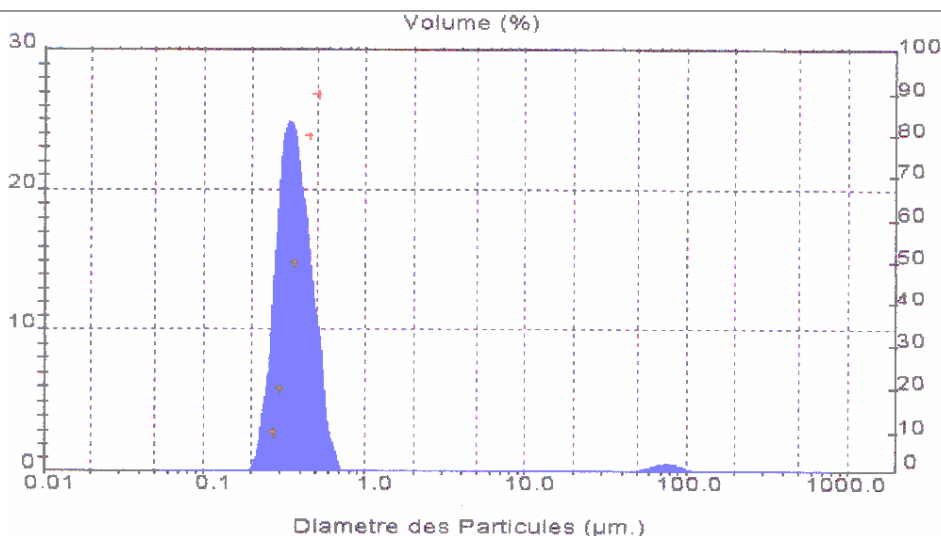


Figure 1.2 Distribution granulométrique des particules de TiO₂, présentes dans la peinture acrylique verte sous phase liquide, établie par le Laboratoire Eurofins LEM¹

¹ Conditions opératoires : Paramètres de dispersion : Liquide de dispersion : eau / Température : 24°C / Préparation : néant / Temps d'échantillonnage : 10 µs / Vitesse de pompe : 50 % / Agent dispersant : néant - Mesure de la diffraction laser : Type et numéro d'instrument : Malvern Mastersizer / Version du logiciel : Mastersizer S, version 2.15 / Longueur focale de l'objectif : 45, 100, 300 mm / Plage de mesure : 0,05 µm à 850 µm / Taux d'obscurcissement : 12 %

Il a été mis en évidence une composition particulaire relativement homogène avec une frange principale comprise entre 200 et 700 nm (diamètre optique équivalent en volume¹) avec un maximum aux alentours de 350 nm (Figure 1.2).

La répartition des particules de TiO₂ est relativement homogène dans l'épaisseur de peinture (Figure 1.3).

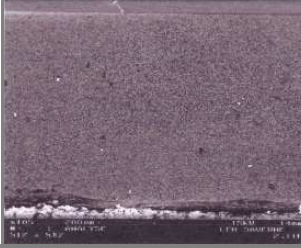
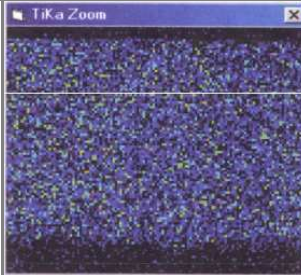
Observations	Clichés des échantillons en coupe
Le feuil, observé en coupe, fait état d'une homogénéité sans lacune. On constate une bonne répartition des charges d'oxydes de titane et une bonne densité de la matrice organique (faible concentration de bulles).	
Cartographie de l'élément titane (Ti) : le traitement cartographique de l'élément titane traduit cette homogénéité.	

Figure 1.3 Observation du feuil de la peinture verte en coupe au microscope électronique à balayage² (Laboratoire Eurofins LEM)

La peinture époxyde de couleur bleue n'a pas fait l'objet d'une déformulation. Elle possède néanmoins une composition similaire à la peinture acrylique de couleur verte car il s'agit également d'une peinture murale et ne contient donc que très peu de matières de charge. La différence majeure entre ces deux peintures est la nature du liant organique.

1.1.2.2 L'interaction laser-peinture³

La première étape de l'interaction laser-peinture est l'absorption des photons. En régime nanoseconde, le milieu est considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique local car ses temps de relaxation sont plus courts que celui de l'impulsion. L'énergie absorbée devient alors une énergie thermique, ce qui conduit à un échauffement du matériau. Pour les peintures étudiées ici, l'interaction laser-matière présente une particularité peu fréquente : le régime de chauffage est volumique.

L'évolution spatiale et temporelle de la température dans le milieu dépend de ses propriétés thermiques, de ses propriétés optiques et de la durée de l'impulsion laser.

Deux longueurs caractéristiques sont généralement définies : la longueur de diffusion thermique, L_T , et la profondeur de pénétration de la lumière dans le matériau, L_α .

¹ Le diamètre optique est défini comme étant le diamètre d'une particule calibrée, ayant la même réponse dans l'instrument mesurant les particules par leur interaction avec la lumière, que celles détectées par celui-ci. Le diamètre équivalent en volume est défini comme étant le diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule considérée.

² *Conditions opératoires* : Appareil : DSM 982 GEMINI équipé d'un microanalyseur aux rayons X / Logiciel d'exploitation : ISIS Link série 300 / Tension d'analyse : 20 kV / Préparations : Séchage et dépôt de carbone en surface. Les observations du feuil en coupe sont effectuées en mode « électrons rétrodiffusés ». Il s'agit de définir le comportement des charges minérales durant la phase de séchage (dispersion dans la matrice, etc.).

³ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

La longueur de diffusion thermique, L_T , dépend de la diffusivité thermique du matériau, D , et de la durée de l'impulsion, τ , suivant la loi :

$$L_T = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (1-1)$$

avec, D , la diffusivité thermique du matériau (cm^2/s) et τ , la durée de l'impulsion (s). $D = \kappa / \rho \cdot C_p$, avec κ , la conductivité thermique du matériau ($\text{W}/\text{m}/\text{K}$), ρ , sa masse volumique (g/cm^3) et C_p , sa chaleur spécifique ($\text{kJ}/\text{kg}/\text{K}$).

Dans un milieu fortement diffusant comme les peintures, la profondeur de pénétration de la lumière, L_α , dépend du coefficient d'absorption de la peinture mais aussi de son coefficient de diffusion.

Ces deux grandeurs permettent de définir deux régimes de chauffage :

- Si $L_\alpha \ll L_T$, le régime de chauffage est surfacique. L'absorption de l'impulsion laser dans le matériau se fait sur des profondeurs faibles et le profil de température dans le milieu pendant le tir est essentiellement décrit par ses propriétés thermiques.
- Si $L_\alpha \gg L_T$, le régime de chauffage est volumique. L'absorption de l'impulsion laser dans le matériau se fait sur une épaisseur plus importante. La diffusion thermique pendant la durée de l'impulsion laser est négligeable. Le profil de température dans le milieu pendant le tir est essentiellement décrit par ses propriétés optiques. Ce régime est aussi appelé « régime de confinement thermique ».

Brygo¹ a montré dans ses travaux de thèse que le régime de chauffage pour les peintures que nous étudions est volumique. La longueur de diffusion thermique est largement inférieure au micromètre, alors que la profondeur de pénétration de la lumière, selon les peintures, peut atteindre une dizaine de micromètres (pour une ablation à $\lambda=532$ nm).

Les peintures sont des matériaux présentant une faible conductivité thermique. Il en résulte une faible diffusivité thermique.

Les liants organiques sont peu absorbants aux longueurs d'onde étudiées ici et l'absorption des particules de TiO_2 peut être considérée comme étant nulle pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm.

Par ailleurs, la peinture est un milieu fortement diffusant, notamment du fait de la présence des nombreuses particules de TiO_2 . Elles possèdent un important pouvoir de diffusion de la lumière, leur indice de réfraction² étant de 2,74 à $\lambda=532$ nm contre seulement 1,5 pour le polymère.

La pénétration de la lumière dans ce matériau est due à la combinaison des effets d'absorption et de diffusion.

Le flux incident collimaté décroît exponentiellement dans l'épaisseur de peinture du fait de son absorption dans le milieu, d'une part, et de sa diffusion dans celui-ci, d'autre part. La diffusion du faisceau laser par les particules de TiO_2 dans le milieu est volumique, multiple, incohérente et isotrope. Il est alors important de prendre en considération la propagation dans le milieu des flux diffus qui peuvent être très intenses. Le « modèle à trois flux », développé par Brygo¹, permet de calculer la lon-

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

² Une particule est caractérisée par son indice de réfraction complexe, m , et $m = n - ik$, où n est la partie réelle de l'indice et k , sa partie imaginaire. n rend compte de la vitesse de propagation de la lumière dans la particule et k , de l'absorption de la lumière dans la particule.

gueur de pénétration de la lumière dans l'épaisseur de la peinture et la répartition en profondeur du dépôt d'énergie. Il montre que les flux diffusés présentent un maximum dans l'épaisseur de peinture puis décroissent. Par conséquent, le dépôt d'énergie n'est pas maximal à la surface. Il existe en effet une position dans l'épaisseur de la peinture où le dépôt d'énergie est maximum (à environ 1 μm de profondeur).

1.2 L'étude des aérosols générés par ablation laser

Ayant décrit les peintures qui seront étudiées dans cette étude ainsi que leur interaction avec une impulsion laser de forte énergie et de quelques nanosecondes, nous passons à la présentation générale des aérosols qui résultent de l'interaction d'un matériau de nature diverse avec une impulsion laser.

En effet, un des objectifs de notre étude est de caractériser les aérosols formés lors de l'ablation par laser de peintures mais il existe de nombreuses applications s'intéressant aux aérosols d'ablation et pour lesquelles de nombreux matériaux sont étudiés.

Nous présentons dans la suite de ce chapitre ces différentes applications en soulignant l'importance pour chacune d'entre elles de connaître les caractéristiques des aérosols formés.

1.2.1 Les applications

Les particules générées par la technique de l'ablation par laser de matériaux ont fait l'objet de nombreuses études. Les applications sont diverses.

- **Le domaine des nanotechnologies et des nanomatériaux**

L'ablation par laser est un procédé relativement simple à mettre en œuvre, si on le compare aux techniques classiques utilisées pour la synthèse des nanoparticules¹. Les procédés couramment employés sont, entre autres, la CVD (« *Chemical Vapor Deposition method* »²), le broyage ou la vaporisation de matériaux sous différentes atmosphères avec, comme sources de chauffage classiques, les fours par induction, les résistances ou les arcs électriques³. Ces méthodes de chauffage conventionnelles présentent des inconvénients, comme par exemple une contamination des particules par le creuset dans lequel le matériau est déposé, ou la difficulté de synthétiser des particules à partir de matériaux réfractaires. L'ablation par laser permet de pallier ces désavantages.

L'intérêt croissant porté, depuis ces dernières années, à ces particules et aux matériaux nanostructurés en général, comme les nanotubes, réside dans le fait qu'ils possèdent des propriétés pouvant être très différentes de celles du matériau dont ils sont issus. Ces propriétés sont diverses (magnétiques, électroniques, optiques, mécaniques, chimiques, thermodynamiques, structurales, catalytiques, etc.) et peuvent s'avérer très intéressantes selon le domaine dans lequel ces particules sont mises en œuvre. Les domaines d'application sont variés allant de la science des matériaux (intégration de na-

¹ Bereznaï, M., Heszler, P., Toth, Z., Wilhelmsson, O., & Boman, M. (2006). *Applied Surface Science*, 252, 4368-4372.

² Heszler, P., Elihn, K., Landström, L., & Boman, M. (2002). *Smart Materials and Structures*, 11, 631-639.

³ Ozawa, E., Kawakami, Y., & Seto, T. (2001). *Scripta Materialia*, 44, 2279-2283.

nostructures de Si pour leurs propriétés photoluminescentes dans des dispositifs opto-électroniques¹) à la biologie et à la médecine, pour le traitement de certains cancers².

L'étude des caractéristiques des nanoparticules synthétisées est nécessaire, car la connaissance, le contrôle et la maîtrise, notamment de leur taille et de leur morphologie, sont des paramètres cruciaux desquels dépendent généralement leurs propriétés particulières³.

À l'heure actuelle, les recherches concernant la synthèse de nanoparticules par ablation laser continuent à se développer. Une des voies d'étude est l'ablation d'une cible se trouvant dans un environnement liquide^{4,5}. En effet, il a été montré que la nature de la solution agit sur les caractéristiques des particules.

- **Le dépôt de couches minces ou PLD (« Pulsed Laser Deposition »)**

Ces nanoparticules, synthétisées par un procédé d'ablation, peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces en vue de la réalisation de films. On parle alors de dépôt de films minces par laser pulsé (PLD). Dans ce domaine, les applications sont diverses et il est maintenant possible de déposer des films de nanoparticules de nature très variée. On peut citer en exemple le dépôt de films de TiN dans la réalisation d'électrodes pour la désinfection de l'eau⁶ ou de Si et de ZnTe dans la réalisation de matériaux semiconducteurs⁷. Pour cette application, il est également nécessaire de connaître les caractéristiques des particules émises. En effet, pour certaines conditions, la présence de gouttelettes dont la taille est proche du micromètre est souvent observée dans les films synthétisés par PLD⁸. Celles-ci ne sont pas souhaitées car elles peuvent modifier les propriétés du film. Cette interférence peut être limitée en travaillant avec des impulsions laser femtoseconde⁹.

- **L'analyse chimique**

Une autre application pour laquelle les particules générées lors de l'ablation sont de plus en plus étudiées est celle où l'ablation par laser est couplée à une technique d'analyse chimique^{10,11}. Il est alors possible de réaliser des analyses sans aucune préparation préalable de l'échantillon. L'ablation par laser entraînant la vaporisation de la cible, l'analyse des produits émis conduit alors à la composition de l'échantillon. Après l'ablation, différentes voies sont possibles. L'analyse directe des raies d'émission du plasma produit avec un spectromètre optique en est une. On parle dans ce cas d'analyse par LIBS (« Laser Induced Breakdown Spectroscopy » pour spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser). Une autre voie est le transport des produits émis (se présentant en l'occurrence sous la forme de particules) vers une torche à plasma où ils sont ionisés puis analysés avec un spectromètre de masse ou une spectrométrie d'émission optique. On parle alors d'analyse par LA-ICP-MS ou par LA-

¹ Makino, T., Suzuki, N., Yamada, Y., Yoshida, T., Seto, T., & Aya, N. (1999). *Applied Physics A*, 69, S243-S247.

² Ullmann, M., Friedlander, S.K., & Schmidt-Ott, A. (2002). *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 499-509.

³ Seto, T., Kawakami, Y., Suzuki, N., Hirazawa, M., Kano, S., Aya, N., Sasaki, S., & Shimura, H. (2001). *Journal of Nanoparticle Research*, 3, 185-191.

⁴ Thareja, R.K., & Shukla, S. (2007). *Applied Surface Science*, 253, 8889-8895.

⁵ Mahfouz, R., Cadete Santos Aires, F.J., Brenier, A., Jacquier, B., & Bertolini, J.C. (2008). *Applied Surface Science*, 254, 5181-5190.

⁶ Deno, H., Kamemoto, T., Nemoto, S., Koshio, A., & Kokai, F. (2008). *Applied Surface Science*, 254, 2776-2782.

⁷ Lowndes, D.H., Rouleau, C.M., Thundat, T., Duscher, G., Kenik, E.A., & Pennycook, S.J. (1998). *Applied Surface Science*, 127-129, 355-361.

⁸ Craciun, V., Bassim, N., Singh, R.K., Craciun, D., Hermann, J., & Boulmer-Leborgne, C. (2002). *Applied Surface Science*, 186, 288-292.

⁹ Albert, O., Roger, S., Glinec, Y., Loulergue, J.C., Etchepare, J., Boulmer-Leborgne, C., Perrière, J., & Millon, E. (2003). *Applied Physics A*, 76, 319-323.

¹⁰ Hathorne, E.C., James, R.H., Savage, P., & Alard, O. (2008). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 240-243.

¹¹ Liu, C., Mao, X.L., Mao, S.S., Zeng, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2004). *Analytical Chemistry*, 76, 379-383.

ICP-OES (pour « *Laser Ablation coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* ou *Optical Emission Spectrometry* »).

Pour ces techniques d'analyse, la génération de particules de taille trop importante est indésirable. En effet, une partie de ces particules peut ne pas être totalement atomisée et ionisée dans le plasma. L'analyse, par la technique LIBS, ne sera alors pas complètement représentative de l'échantillon. De même, pour les techniques LA-ICP-MS ou LA-ICP-OES, ces particules peuvent ne pas être complètement atomisées et ionisées dans l'ICP¹ et ne pas être efficacement transportées jusqu'à la chambre de l'ICP^{2,3}. On parle alors d'effets de fractionnement (« *fractionation* ») induits par l'ablation ou par le transport. Ainsi, la granulométrie de l'aérosol influence la sensibilité de ces techniques, leur précision, leur justesse et donc leur efficacité. La mise en œuvre de ces techniques nécessite donc de connaître et de pouvoir maîtriser les caractéristiques des particules produites.

- **Le nettoyage et la décontamination de surface**

L'étude des particules émises est nécessaire lorsque l'ablation par laser est utilisée pour le nettoyage et la décontamination de surface.

Ces applications ont fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature pour le domaine du nucléaire^{4,5,6}, par exemple comme dans le cadre de ce travail, ou pour la restauration d'œuvres d'art ou de monuments^{7,8,9}. Plus récemment, des études ont été menées dans le cadre du projet ITER (« *International Thermonuclear Experimental Reactor* ») afin d'utiliser la technique du nettoyage par laser pour enlever les particules qui se déposent pendant les tirs sur les tuiles du réacteur (appelées « PFC » ou « *Plasma Facing Components* »). Ces particules proviennent de l'interaction entre le plasma et les tuiles¹⁰. Par ailleurs, il a été montré que les tuiles des parois de la chambre des Tokamaks peuvent être revêtues de couches co-déposées. Elles résultent du procédé de fusion et peuvent alors contenir une grande quantité de tritium. L'ablation par laser est une technique à l'étude afin de réaliser une détritiation *in situ* des tuiles^{11,12}.

L'ensemble de ces travaux porte essentiellement sur le développement de l'efficacité du procédé. Néanmoins, un certain nombre s'intéresse aux particules et aux gaz émis pour les raisons qui ont été évoquées dans la partie introductive de ce mémoire, afin notamment de pouvoir assurer la sûreté du procédé.

Ainsi, connaître et maîtriser les caractéristiques des aérosols émis lors d'un procédé d'ablation est nécessaire pour de nombreuses applications.

¹ Kuhn, H.R., Koch, J., Hergenröder, R., Niemax, K., Kalberer, M., & Günther, D. (2005). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 894-900.

² Koch, J., Wälle, M., Dietiker, R., & Günther, D. (2008). *Analytical Chemistry*, 80, 4, 915-921.

³ Horn, I., & Günther, D. (2003). *Applied Surface Science*, 207, 144-157.

⁴ Delaporte, Ph., Gastaud, M., Marine, W., Sentis, M., Uteza, O., Thouvenot, P., Alcaraz, J.L., Le Samedy, J.M., Blin, D. (2003). *Applied Surface Science*, 208-209, 298-305.

⁵ Lee, D.W., & Cheng, M.-D. (2004). *Journal of Aerosol Science*, 35, 1513-1526.

⁶ Savina, M., Xu, Z., Wang, Y., Reed, C., & Pellin, M. (1999). In: *Proceedings of the 18th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO 1999)*, San Diego, California, USA.

⁷ Mateo, M.P., Ctvrtnickova, T., Fernandez, E., Ramos, J.A., Yanez, A., & Nicolas, G. (2009). *Applied Surface Science*, 255, 10, 5579-5583.

⁸ Kusch, H.-G., Heinze, T., & Wiedemann, G. (2003). *Journal of Cultural Heritage*, 4, 38s-44s.

⁹ Ostrowski, R., Marczak, J., Strzelec, M., & Barcikowski, S. (2007). *Laser Technology VIII: Applications of Lasers*, edited by W.L. Wolinski, Z. Jankiewicz, R.S. Romaniuk, *Proceedings of SPIE Volume 6598*, 65980V, 1-8.

¹⁰ Vatry, A., Naiim Habib, M., Delaporte, Ph., Sentis, M., Grojo, D., Grisolia, C., & Rosanvallon, S. (2009). *Applied Surface Science*, 255, 10, 5569-5573.

¹¹ Semerok, A., Farcage, D., Dewalle, P., Fomichev, S., Thro, P.-Y., Grisolia, C., Coad, P., & Widdowson, A. (2008). Document technique DEN, réf : NT DPC/SCP/08-292 indice A, CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/08-DO-96.

¹² Dewalle, P., Sortais, C., Pontreau, S., Vendel, J., Weulersse, J.-M., Semerok, A., & Grisolia, C. (2007). *First Workshop on the Dust in Fusion Plasmas*, Warsaw, Poland.

1.2.2 Les mécanismes de formation des particules

De par leur importance pour de nombreuses applications, les particules générées lors de l'ablation par laser de divers matériaux ont fait l'objet de nombreux travaux. Les supports suivants ont été largement étudiés : les métaux, les oxydes de métaux, les métalloïdes, les alliages, les polymères, les minéraux mais encore d'autres matériaux tels que le verre ou le ciment.

L'influence de nombreux paramètres sur les caractéristiques physico-chimiques des particules a également été considérée. On peut citer les paramètres associés au laser, tels que la longueur d'onde, la durée de l'impulsion, la cadence de tir ou le diamètre du faisceau et son énergie et ceux liés à l'environnement autour de l'échantillon, tels que la nature du gaz vecteur, sa pression, son débit et sa température. La nature et les propriétés du matériau ablaté (son coefficient d'absorption, sa diffusivité thermique, etc.) de même que la géométrie de la cellule dans laquelle se déroule l'ablation exercent également une influence.

Ces paramètres gouvernent la taille des particules, leur morphologie, leur masse, leur nombre ainsi que leur composition et leur structure chimiques. La connaissance de ces caractéristiques, en fonction des différents paramètres, est nécessaire pour les applications citées précédemment.

Même si les caractéristiques des aérosols sont fortement dépendantes des paramètres opératoires, ils proviendraient de mécanismes relativement semblables. En effet, l'ablation par laser d'un matériau en régime nanoseconde conduit généralement à la formation de deux types de particules (Figure 1.4).

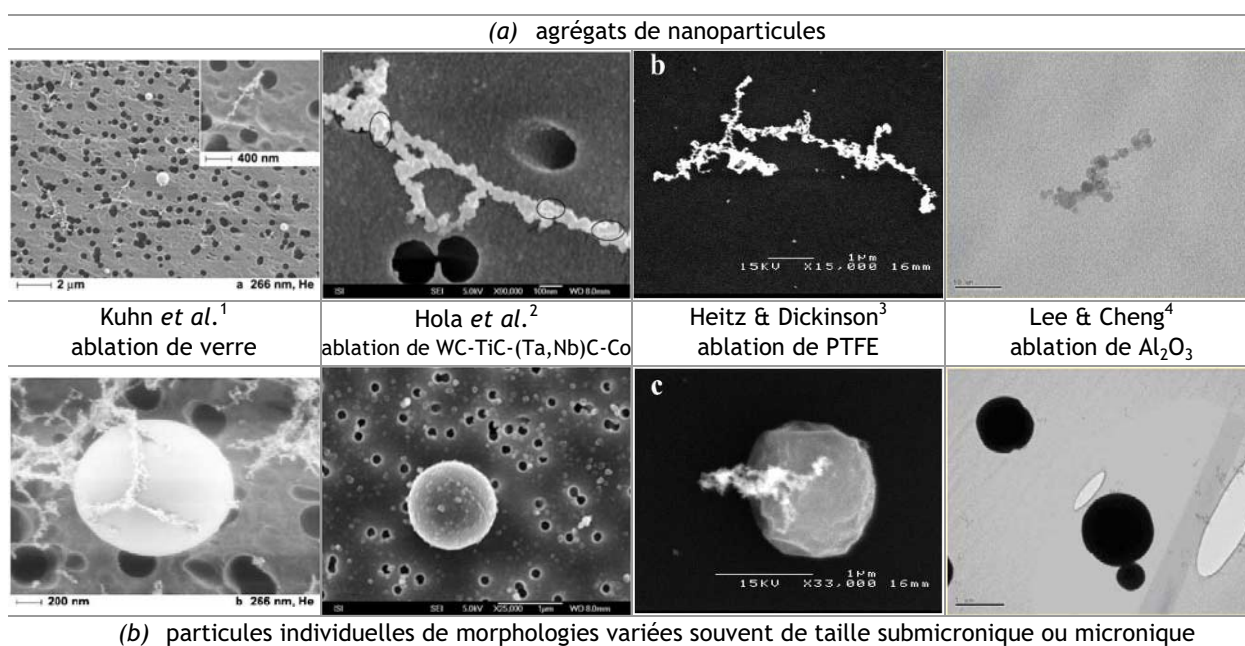


Figure 1.4 Les deux types de particules rencontrées lors de l'ablation par laser d'un matériau en régime nanoseconde : agrégats de nanoparticules (a) et particules individuelles de morphologies variées souvent de taille submicronique ou micronique (b)

D'une part, on a des particules nanométriques ou nanoparticules se présentant seules ou sous la forme de chaînes. On parle alors d'« agrégats », la taille d'un agrégat pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. D'autre part, on trouve des particules individuelles pouvant présenter des mor-

¹ Kuhn, H.-R., & Günther, D. (2005). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 434-441.

² Hola, M., Konecna, V., Mikuska, P., Kaiser, J., Palenikova, K., Prusa, S., Hanzlikova, R., & Kanicky, V. (2008). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 1341-1349.

³ Heitz, J., & Dickinson, J.T. (1999). *Applied Physics A*, 68, 515-523.

⁴ Lee, D.W., & Cheng, M.D. (2006). *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 1591-1598.

phologies diverses et dont la taille, selon les matériaux, varie entre plusieurs centaines de nanomètres et plusieurs micromètres.

Des mécanismes de formation différents sont proposés dans la littérature pour ces deux types de particules.

1.2.2.1 Mécanismes de formation des agrégats

Pour les nanoparticules, qui se présentent généralement sous la forme d'agrégats, les étapes suivantes ont été proposées : nucléation, condensation, coagulation et agglomération éventuelle. Ces particules proviennent de la vaporisation de la cible. Le lecteur trouvera sur la [Figure 1.5](#) des diagrammes schématiques proposés par différents auteurs pour expliquer la formation d'agrégats nanométriques par ablation laser d'un matériau.

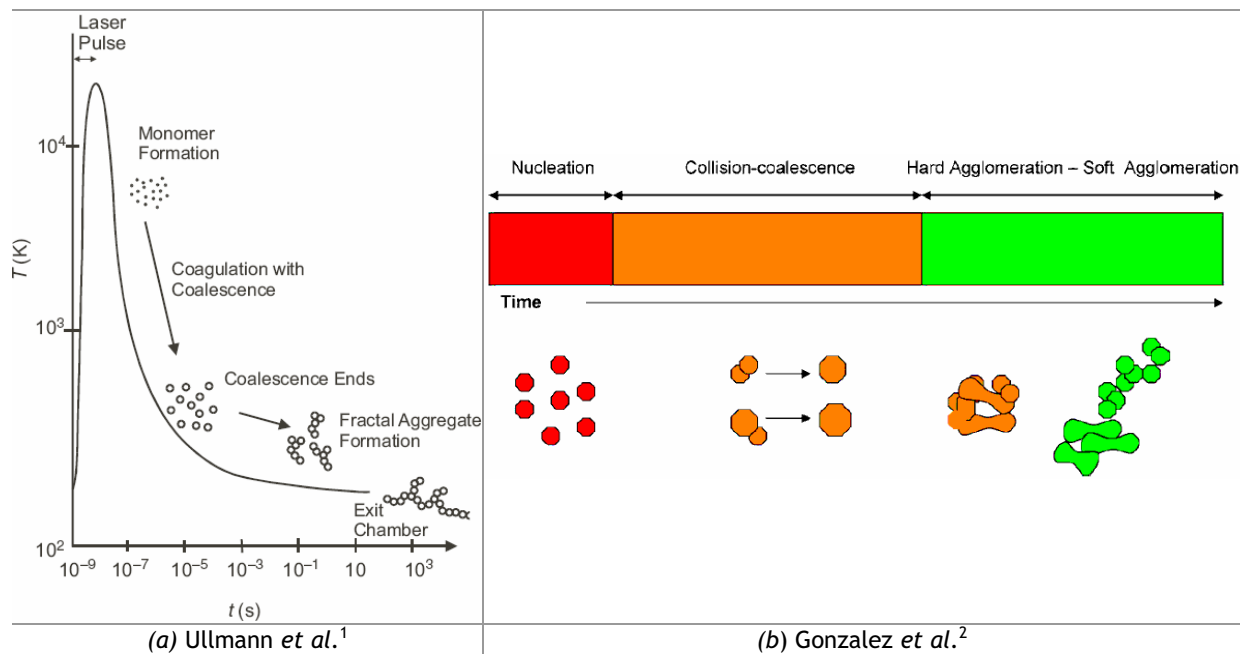


Figure 1.5 Diagrammes schématiques proposés par différents auteurs pour expliquer la formation d'agrégats nanométriques par ablation laser d'un matériau

Les différentes étapes du mécanisme de formation de ces particules sont décrites ci-dessous^{1,2,3,4,5} :

- **La nucléation.** Suite au chauffage du matériau par l'impulsion laser, une partie de la matière est vaporisée et se retrouve dans un panache sous la forme d'une phase gazeuse qui peut former un plasma si les conditions sont réunies. Les molécules issues de la vaporisation du matériau forment des « clusters » puis des « nuclei », c'est-à-dire les premières particules solides de l'aérosol.
- **La condensation.** Les espèces gazeuses réagissent à la surface des *nuclei* et s'y incorporent. Ce processus se déroule jusqu'à obtenir de petites particules ayant une forme quasi-sphérique et une taille de l'ordre de quelques nanomètres.

¹ Ullmann, M., Friedlander, S.K., & Schmidt-Ott, A. (2002). *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 499-509.

² Gonzalez, J.J., Liu, C., Wen, S.B., Mao, X., & Russo, R.E. (2007). *Talanta*, 73, 567-576.

³ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

⁴ Lushnikov, A.A. (1996). *Laser induced aerosols*. *Journal of Aerosol Science*, 27, 1, S377-S378.

⁵ Kuhn, H.-R., & Günther, D. (2005). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 434-441.

- *La coagulation avec coalescence.* Les particules, qui entrent en collision, fusionnent et forment des particules sphériques de taille plus importante grâce au mouvement brownien (diffusion). On dit qu'il y a coagulation thermique ou coagulation par diffusion brownienne. Ces particules sont appelées les particules primaires de l'agrégat, et leur taille n'excède pas quelques dizaines de nanomètres.
- *L'agglomération.* La température n'étant plus assez importante pour que les particules puissent coalescer, celles-ci s'attachent les unes aux autres pour former des agrégats. Cette étape définit leur morphologie, leur distribution granulométrique et leur nombre final. Les agrégats ont une morphologie quasi-fractale.

On précise que la définition du terme *coagulation* en physique des aérosols est le processus d'adhésion ou de fusion d'une particule d'aérosol avec une autre¹. Ainsi, les étapes appelées ici coagulation avec coalescence et agglomération correspondent à cette définition. Par abus de langage, le terme coagulation est souvent utilisé pour décrire exclusivement la coalescence de particules.

Au cours de la coalescence et de l'agglomération, la masse totale de l'aérosol n'évolue pas mais le nombre de particules diminue et leur taille augmente.

Dans la littérature, on trouve parfois le terme d'« agglomérat » à la place de celui d'« agrégat ». Par définition², un *agglomérat* est un groupe de particules liées entre elles par des liaisons qui peuvent être dues aux forces de van der Waals, de tension de surface, électrostatiques. Un *agrégat* est une particule hétérogène dans laquelle ses différents éléments ne sont pas facilement dissociables. Ils sont liés par des liaisons de nature ionique ou covalente. Le terme « hétérogène » indique que les composants de l'agrégat peuvent différer les uns des autres en termes de taille, de forme et de composition chimique. Notre travail ne s'est pas focalisé sur la nature des forces liant les particules primaires, nous n'effectuerons donc pas de distinction entre les termes « agrégat » et « agglomérat ».

L'évolution de la température à l'intérieur du panache détermine la durée des différentes étapes du mécanisme de formation des agrégats, dont quelques ordres de grandeur sont trouvés dans la littérature^{3,4,5,6,7}. Les temps mis en jeu sont, dans la plupart des cas, faibles (ils ne dépassent généralement pas la milliseconde) car le refroidissement du panache est rapide. La nucléation et la condensation auraient lieu pendant les cent premières nanosecondes après le tir d'ablation sur le matériau, la nucléation débutant dès les premières nanosecondes après l'impulsion. La coagulation se déroulerait pendant plusieurs microsecondes et jusqu'à plusieurs millisecondes, selon les cas.

1.2.2.2 Mécanismes de formation des particules individuelles

Comme nous l'avons vu précédemment, pour certains matériaux, l'émission de particules individuelles dont la taille peut atteindre une dizaine de micromètres et dont la morphologie n'est pas celle d'un agrégat est également observée. Ces « grosses » particules se présentent sous la forme de gouttelettes, de fragments solides sans forme particulière, de particules sphériques, etc. Cette émission

¹ Renoux, A., & Boulaud, D. (1998). Lavoisier, Technique & Documentation, ISBN 2-7430-0231-X.

² Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0.

³ Kuhn, H.-R., & Günther, D. (2005). Analytical and Bioanalytical Chemistry, 383, 434-441.

⁴ Lushnikov, A.A. (1996). Laser induced aerosols. Journal of Aerosol Science, 27, 1, S377-S378.

⁵ Ullmann, M., Friedlander, S.K., & Schmidt-Ott, A. (2002). Journal of Nanoparticle Research, 4, 499-509.

⁶ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

⁷ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). Journal of Applied Physics, 101, 123105, 1-15.

peut se produire dès les premiers instants de l'interaction laser-matière. Des mécanismes, autres que la coagulation, sont avancés pour ces particules^{1,2,3,4,5} :

- La projection de gouttelettes (« *hydrodynamic sputtering* »). Ce mécanisme est observé s'il y a fusion de la surface de l'échantillon. Cela conduit à la formation d'une interface liquide-solide mouvante. Il en résulte une éjection de particules, en phase liquide et de forme sphérique. Ce mécanisme est notamment rencontré lors de l'ablation des métaux. La taille caractéristique de ces gouttelettes est en général de l'ordre d'une centaine de nanomètres (typiquement entre 50 et 200 nm).
- Le décollement de particules solides (« *solid exfoliation* »). Il s'agit de l'éjection de fragments de la cible, en phase solide, suite à des effets d'expansion thermique et de contraintes mécaniques induites par l'impulsion laser. Il en résulte alors une « fracture » du matériau. Ce mécanisme est particulièrement rencontré lors de l'ablation de matériaux fragiles, réfractaires tels que le graphite, le verre ou le chlorure de sodium. Les particules ont une taille de l'ordre du micromètre et sont de forme irrégulière.
- L'éjection de particules de taille micrométrique suite à un éclatement du matériau (« *spallation sputtering* »). La formation de ces particules est similaire au décollement, mais elles sont formées à partir d'une couche liquide. La pression du panache de matière étant particulièrement importante, la couche liquide peut être éjectée du centre de la zone d'interaction sur les bords du cratère et former une couronne autour de celui-ci (forme de « volcan »). Quand la pression est suffisamment élevée, le moment résultant dépasse la tension de surface retenant la couche liquide causant ainsi la rupture de l'interface liquide-solide et l'éjection de gouttelettes autour de la couronne. La taille limite pour ces particules est l'épaisseur de la couche fondue, elles sont de forme sphérique et leur taille est de l'ordre du micromètre. L'observation de telles particules a été réalisée lors de l'ablation de silicium ou de nitrate de sodium.
- L'explosion de phase (« *phase explosion* » ou « *explosive boiling* »). L'explosion de phase est définie comme étant un procédé rapide d'ébullition dû à une nucléation homogène d'un volume surchauffé de liquide près de son état critique. On fait allusion à ce mécanisme quand de très forts éclaircissements sont en jeu et qu'un changement important et soudain est noté au niveau de la forme et du volume du cratère sur l'échantillon.

Quand un éclaircissement important est déposé dans un matériau par une impulsion laser de courte durée (< 10 ns), un certain volume de celui-ci peut passer très rapidement en phase liquide, la masse fondue pouvant alors être chauffée au-delà de sa température d'ébullition thermodynamique. Il s'agit d'un liquide métastable, près de sa valeur critique. Des fluctuations de densité dans la couche fondue surchauffée peuvent mener à la formation de *nuclei* en phase vapeur dans le liquide (« bulles »), on parle alors de nucléation homogène. Lorsque ces bulles de vapeur atteignent une taille critique, leur croissance est spontanée et le volume surchauffé explose du fait de la pression exercée par l'expansion des bulles dans le volume. Il en résulte une éjection de matière. Ce mécanisme est envisagé quand on observe expérimentalement l'éjection de gouttelettes à partir d'un certain éclaircissement déposé dans le matériau et une augmentation soudaine

¹ Kuhn, H.-R., & Günther, D. (2005). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 434-441.

² Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

³ Webb, R.L., Dickinson, J.T., & Exarhos, G.J. (1997). *Applied Spectroscopy*, 51, 5, 707-717.

⁴ Yoo, J.H., Borisov, O.V., Mao, X., & Russo, R.E. (2001). *Analytical Chemistry*, 73, 10, 2288-2293.

⁵ Zhigilei, L.V. (2003). *Applied Physics A*, 76, 339-350.

du taux d'ablation. Ce type de mécanisme a été mis en évidence lors de l'ablation de matériaux variés tels que le silicium, le fer, le cuivre ou le verre, et est très souvent rencontré avec des impulsions femtosecondes.

1.2.3 Les moyens d'étude des particules émises lors d'un procédé d'ablation

Les raisons pour lesquelles les caractéristiques des aérosols générés lors d'un procédé d'ablation par laser sont étudiées ont été évoquées dans la partie 1.2.1 de ce chapitre. Différentes techniques peuvent être utilisées pour les caractériser. Nous présentons dans la suite les techniques les plus couramment rencontrées dans les études portant sur la caractérisation des produits d'ablation.

Certaines nécessitent un prélèvement, d'autres permettent la visualisation du panache de matière et une caractérisation *in situ* des particules présentes. Ces deux types de techniques ont été mises en œuvre dans cette étude. Nous verrons par la suite qu'elles apportent des informations complémentaires afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

1.2.3.1 Les techniques nécessitant un prélèvement

Il existe des techniques qui permettent, par le biais d'un prélèvement, de déterminer les caractéristiques d'un aérosol. Des informations peuvent être obtenues directement, car des instruments, comme les granulomètres ou les compteurs de particules, peuvent être disposés sur la ligne de prélèvement. Néanmoins certaines informations, comme la morphologie des particules ou leur composition chimique, ne peuvent, en général, pas être obtenues facilement sur le terrain. Dans ce cas, les aérosols sont prélevés sur des supports adaptés et sont analysés ultérieurement. Il ne sera pas fait, dans cette partie, une description de l'ensemble des techniques permettant de caractériser un aérosol. Un certain nombre d'entre elles ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Elles seront présentées dans le détail par la suite.

Dans la littérature portant sur l'étude des aérosols issus d'un procédé d'ablation par laser, la granulométrie des particules est une caractéristique couramment mesurée. Pour cela, un DMA (« *Differential Mobility Analyzer* »)¹, associé à un autre instrument (le plus couramment un CNC (Compteur de Noyaux de Condensation), est généralement mis en œuvre. Il permet la mesure de particules dont la taille s'étend de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Il ne permet pas, en général, de couvrir tout le domaine de taille concerné par l'ablation laser. Il a été noté dans la littérature que peu d'études mettent en œuvre un second granulomètre afin de caractériser les particules de taille plus importante éventuellement formées.

Par ailleurs, on ne rencontre pas dans la littérature l'utilisation, de manière systématique, d'un DMA pour caractériser les particules formées. En effet, la Microscopie Électronique en Transmission ou à Balayage couplée à une analyse chimique telle que l'EDX (« *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») sont des techniques couramment employées pour caractériser les particules émises^{2,3,4,5,6}. Elles permettent, certes, la détermination de la morphologie et de la nature chimique des particules, qui sont également des données importantes mais l'obtention, par ce moyen, d'informations sur leur

¹ Le principe de fonctionnement du DMA est présenté en Annexe n°4.

² Bidin, N., Qindeel, R., Daud, M.Y., & Bhatti, K.A. (2007). *Laser Physics*, 17, 10, 1222-1228.

³ Deno, H., Kamemoto, T., Nemoto, S., Koshio, A., & Kokai, F. (2008). *Applied Surface Science*, 254, 2776-2782.

⁴ Heitz, J., Arenholz, E., & Dickinson, J.T. (1999). *Applied Physics A*, 69, S467-S470.

⁵ Hathorne, E.C., James, R.H., Savage, P., & Alard, O. (2008). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 240-243.

⁶ Liu, C., Mao, X.L., Mao, S.S., Zeng, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2004). *Analytical Chemistry*, 76, 379-383.

concentration et sur leur taille peut s'avérer fastidieuse, surtout si l'influence de plusieurs paramètres opératoires est étudiée.

1.2.3.2 Les techniques *in situ*

On trouve dans la littérature de nombreuses études portant sur la visualisation du panache de matière résultant de l'interaction d'une impulsion laser avec un matériau. Pour cela, différentes techniques optiques *in situ* sont utilisées. Le but est de suivre l'évolution des divers constituants du panache (particules, atomes, molécules, ions, etc.) pendant son expansion. Il s'agit de réaliser une caractérisation sur des temps très courts après le tir d'ablation sur la cible afin de « visualiser » en temps réel, par exemple, la formation des particules. Des informations portant, entre autres, sur la répartition spatiale dans le panache des espèces présentes, sur leurs vitesses, ou encore sur les zones plus ou moins chaudes, peuvent être obtenues.

Les techniques optiques *in situ* de caractérisation d'un panache d'ablation les plus couramment rencontrées dans la littérature sont présentées ci-dessous. Elles sont résolues dans le temps, ce qui permet de suivre l'évolution du panache selon différents points de vue physiques sur des échelles de temps allant de quelques nanosecondes après le tir laser sur la cible à plusieurs secondes. La résolution de ces techniques peut être de l'ordre de la nanoseconde.

- L'ombroscopie. Il s'agit d'une technique permettant de voir l'onde de choc ainsi que la matière présente¹.
- L'imagerie du signal lumineux émis par le panache et le suivi de l'intensité émise². Elle permet le suivi des zones les plus émissives du panache.
- L'imagerie du signal lumineux diffusé par le panache et le suivi de l'intensité diffusée^{3,4}. Elle permet la mise en évidence de la présence de particules et éventuellement le suivi de leur taille.

Les trois techniques précédentes sont des techniques d'imagerie rapides permettant d'obtenir des informations sur la forme et la structure interne du panache. Elles nécessitent le recours à des méthodes de visualisation performantes⁵, soit par imagerie CCD intensifiée (« *Charge-Coupled Device* »), soit par caméra électronique à convertisseurs d'images.

D'autres techniques, notamment spectroscopiques, permettent d'identifier les espèces présentes dans le panache d'ablation.

- Les techniques spectroscopiques. Elles sont basées sur l'observation ou l'excitation des espèces présentes et permettent en général leur suivi spatial et temporel dans le panache. On peut citer la spectroscopie de fluorescence induite par laser à deux dimensions (2D-LIF) qui permet le suivi d'ions, d'atomes et de petites molécules³. Ceci peut également être réalisé par la spectroscopie d'émission optique⁶. La spectroscopie de photoluminescence induite par laser permet le suivi de particules photoluminescentes^{4,7}. Les espèces ioniques et neutres du panache peuvent être

¹ Liu, C.Y., Mao, X.L., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Physics: Conference Series*, 59, 338-342.

² Geohegan, D.B. (1992). *Applied Physics Letters*, 60 (22), 2732-2734.

³ Nakata, Y., Muramoto, J., Okada, T., & Maeda, M. (2002). *Journal of Applied Physics*, 91, 3, 1640-1643.

⁴ Geohegan, D.B., Poretzky, A.A., Duscher, G., & Pennycook, S.J. (1998). *Applied Physics Letters*, 72, 23, 2987-2989.

⁵ Autric, M. (1999). *Journal de Physique IV France*, Pr5, 131-134.

⁶ Angleraud, B., Girault, C., Champeaux, C., Garrelie, F., Germain, C., & Catherinot, A. (1996). *Applied Surface Science*, 96-98, 117-121.

⁷ Geohegan, D.B., Poretzky, A.A., Duscher, G., & Pennycook, S.J. (1998). *Applied Physics Letters*, 72, 23, 2987-2989.

analysées par spectrométrie de masse quadrupolaire¹ ou par spectroscopie d'absorption atomique². La spectroscopie CRDS (« *Cavity Ring-Down laser absorption Spectroscopy* ») peut être utilisée pour analyser les distributions de densité des aérosols dans le panache³. La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS) a également été envisagée afin de suivre simultanément la dynamique de différents éléments chimiques composant les aérosols du panache d'ablation⁴.

Certaines de ces techniques ont été mises en œuvre dans cette étude afin d'étudier le panache issu de l'ablation d'une peinture. Elles seront présentées en détail par la suite.

1.2.4 La modélisation du panache de matière résultant de l'interaction

De nombreux auteurs se sont attachés ces dernières années à modéliser le panache d'ablation. L'objectif de ces modèles est de simuler différents points tels que l'évolution spatio-temporelle de la température, de la pression, de la densité des électrons et des différentes espèces du panache, ainsi que l'apparition des particules, qu'elles proviennent d'une phase gaz ou d'une éjection de l'échantillon. La propagation du panache et celle des différentes ondes de choc sont également modélisées.

Par ailleurs, ces études ne modélisent pas intégralement l'ensemble des phénomènes se produisant, du fait de leur complexité. À l'heure actuelle, ce type de modélisation est surtout réalisé pour des matériaux de composition simple, tels que les métaux⁵, et n'est probablement pas encore envisageable pour des matériaux aussi complexes qu'une peinture. En outre, la prise en considération d'un gaz ambiant complexifie énormément les phénomènes, d'où la présence dans la littérature de nombreux modèles traitant d'une ablation sous vide ou sous des conditions de basse pression⁵. Nous présentons ci-dessous quelques types de simulation du panache d'ablation⁶.

On peut citer la simulation avec la dynamique moléculaire (MD : « *Molecular Dynamics* ») et la simulation directe par Monte Carlo (DSMC : « *Direct Simulation by Monte Carlo* »)^{7,8,9}. Étant donné que le nombre de molécules à considérer est très important, celles-ci ne permettent pas de couvrir l'expansion du panache sur des temps longs à cause des limitations dues aux temps de calcul, en particulier si la nature de l'échantillon est complexe et si l'ablation est réalisée dans un gaz ambiant dont la pression tend vers la pression atmosphérique. Par conséquent, ce type de simulation est réalisé surtout pour des matériaux de composition simple tels que les métaux et pour une ablation se déroulant sous des conditions proches du vide. De plus, la modélisation ne pouvant être effectuée que sur des échelles de temps très courtes, seulement les premières centaines de picosecondes ou les premières nanosecondes après le tir sont souvent considérées.

La simulation numérique directe (DNS : « *Direct Numerical Simulation* ») mettant en œuvre un certain nombre d'équations avec des conditions aux limites appropriées (près de la surface de

¹ Torrisi, L., Caridi, F., Margarone, D., & Borrielli, A. (2008). Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B, 266, 308-315.

² Bushaw, B.A., & Alexander, M.L. (1998). Applied Surface Science, 127-129, 935-940.

³ Bulatov, V., Khalmanov, A., & Schechter, I. (2003). Analytical and Bioanalytical Chemistry, 375, 1282-1286.

⁴ Chen, Y., Bulatov, V., Singer, L., Stricker, J., & Schechter, I. (2005). Analytical and Bioanalytical Chemistry, 383, 1090-1097.

⁵ Bogaerts, A., & Chen, Z. (2005). Spectrochimica Acta Part B, 60, 1280-1307.

⁶ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). Journal of Applied Physics, 101, 023114, 1-13.

⁷ Zhigilei, L.V. (2003). Applied Physics A, 76, 339-350.

⁸ Itina, T.E., Sentis, M., & Marine, W. (2006). Applied Surface Science, 252, 4433-4438.

⁹ Itina, T.E., Gouriet, K., Zhigilei, L.V., Noël, S., Hermann, J., & Sentis, M. (2007). Applied Surface Science, 253, 7656-7661.

l'échantillon et à l'interface avec le gaz ambiant) est également utilisée pour simuler le panache d'ablation. Elle est fondée sur la dynamique des gaz qui s'avère particulièrement complexe pour l'ablation laser car il faut considérer la propagation d'ondes de choc et l'évolution de forts gradients de température dans le panache. Des résolutions temporelles et spatiales très fines sont alors nécessaires pour obtenir une simulation 3D du panache par cette méthode, et donc des temps de calcul conséquents sont requis. Ce type de simulation donne de bons résultats pour la modélisation de la trajectoire des ondes de choc et de la surface de contact entre les vapeurs du panache et le gaz environnant comprimé. Néanmoins, cette simulation demande plusieurs heures de calcul si l'on souhaite la réaliser du début jusque plusieurs microsecondes après le tir laser sur le matériau, et si l'on considère une ablation dans un gaz ambiant à pression atmosphérique.

Il peut également être mis en œuvre des modèles analytiques^{1,2} basés sur la résolution des équations de conservation de la masse, du moment et de l'énergie, et sur l'utilisation de résultats expérimentaux. Ils ont l'avantage d'exiger des temps de calcul moins longs.

Il existe également des études portant sur certaines étapes du mécanisme de formation des particules dans le panache telles que la condensation³ (mise en œuvre de la théorie sur la condensation de Zeldovich-Raizer) et la coagulation⁴.

1.3 Conclusion du premier chapitre

De nombreux travaux, rapportés dans la littérature, se sont attachés à caractériser les particules issues d'un procédé d'ablation par laser et le panache de matière qui résulte de l'interaction. Leurs caractéristiques dépendent du matériau mais également des conditions opératoires (nature et pression du gaz vecteur, durée de l'impulsion laser, fluence laser, etc.). Même si un certain nombre de mécanismes ont été identifiés pour expliquer la formation des particules générées lors du procédé, leur compréhension dans le détail s'avère encore difficile. Par conséquent, la modélisation d'un panache d'ablation, et notamment celle de la formation des particules, se trouve être particulièrement complexe.

On s'intéresse dans cette étude aux aérosols issus de l'ablation de peintures par laser. La compréhension des différents mécanismes intervenant lors de l'interaction avec une impulsion laser de ce matériau n'est pas simple, du fait de la présence dans celui-ci de constituants de nature très différente. Néanmoins, l'étude des particules émises et celle du panache d'ablation permettent d'obtenir une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu. Pour cela, il est nécessaire de mettre en œuvre différents dispositifs expérimentaux afin de réaliser la caractérisation de ces particules. Une partie de ces dispositifs est présentée dans le chapitre suivant.

¹ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 023114, 1-13.

² Arnold, N., Gruber, J., & Heitz, J. (1999). *Applied Physics A*, 69, S87-S93.

³ Luk'yanchuck, B.S., Marine, W., Anisimov, S.I., & Simakina, G.A. (1999). Part of the SPIE Conference on Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing IV, San Jose, California, USA, SPIE Vol. 3618, 434-452.

⁴ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 123105, 1-15.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux pour la caractérisation des aérosols émis lors de l'ablation par laser de peintures

2.1	Le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion	25
2.2	La cellule d'ablation	27
2.3	La caractérisation des particules émises	29
2.3.1	La détermination du nombre et de la granulométrie des particules	29
2.3.1.1	Le système de dilution	29
2.3.1.2	La détermination du nombre de particules	30
2.3.1.3	La détermination de la granulométrie des particules	31
2.3.1.4	Analyse des données des appareils et mode opératoire retenu	35
2.3.2	La détermination de la morphologie et de la masse des particules	38
2.3.3	La détermination de la morphologie et de la masse des particules en fonction de leur taille	40
2.4	Le prélèvement et la caractérisation des gaz émis	42
2.4.1	Le prélèvement en cylindre et l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse ..	42
2.4.2	Le prélèvement et l'analyse sur tubes réactifs	42
2.5	Le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion	43
2.5.1	Le banc laser	43
2.5.2	La détermination du nombre et de la granulométrie des particules	44
2.6	La validation des dispositifs expérimentaux et des protocoles opératoires	45
2.6.1	Influence de la géométrie de la cellule sur la granulométrie des particules	45
2.6.2	Influence du système de dilution sur la granulométrie des particules	46
2.6.3	Estimation théorique des pertes dans le système de prélèvement	46
2.7	Conclusion du deuxième chapitre	48

Afin de répondre aux objectifs de l'étude présentés dans la partie introductive de ce mémoire, différents dispositifs expérimentaux ont été mis en œuvre. Nous allons présenter, dans ce chapitre, les bancs laser utilisés pour la génération des aérosols par ablation de peintures. Nous effectuons également une description des montages mis en place sur ces bancs en vue de réaliser la caractérisation des particules et des gaz émis. La caractérisation des particules a consisté à déterminer leur concentration, leur granulométrie, leur morphologie, leur masse et leur densité. La caractérisation des gaz a porté sur l'identification quantitative d'un certain nombre de composés présents. Nous terminerons ce chapitre par la validation des dispositifs expérimentaux, ainsi que des protocoles mis en œuvre.

2.1 Le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion

Le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion est représenté sur la [Figure 2.1](#). Il comprend un laser pulsé Nd:YAG (« *Brilliant* » Quantel) de type Q-Switch. Le barreau est pompé par des lampes

flash. Le laser est utilisé à la longueur d'onde λ de 532 nm. La durée de l'impulsion (largeur à mi-hauteur) τ est de 4 ± 1 ns. Les fréquences de tir f disponibles et programmables sur le laser se situent entre 0,1 et 10 Hz. Il est néanmoins possible de travailler à des cadences plus faibles, en réalisant manuellement les tirs.

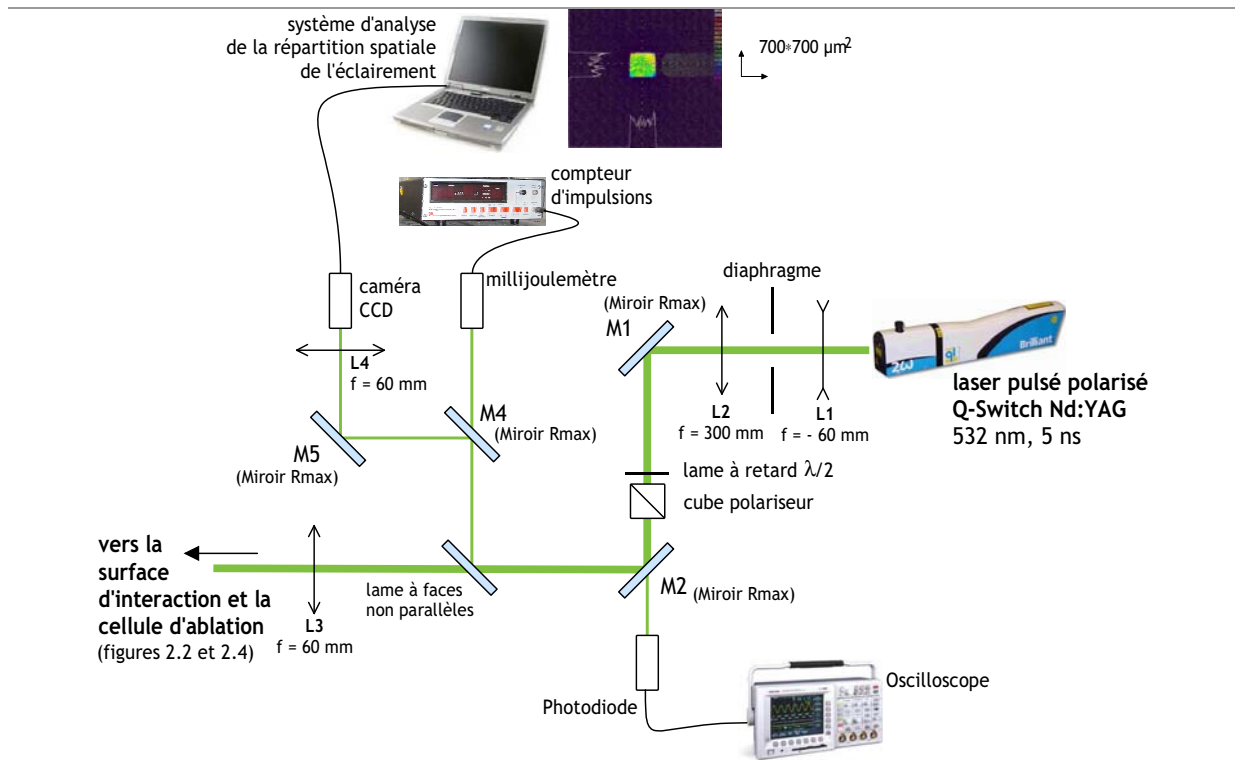


Figure 2.1 Le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion

En sortie du laser, une mise en forme du faisceau¹ est réalisée par diaphragmation. Un diaphragme a été placé en sortie de laser afin de sélectionner une partie homogène du faisceau. Un système optique combinant une lentille divergente (L1) et deux lentilles convergentes (L2 et L3) réalise l'image de ce diaphragme sur l'échantillon à ablater en réduisant ses dimensions². Sur la cible on obtient ainsi un faisceau laser carré, homogène en énergie, de dimensions d'environ $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ (Figure 2.2 et Figure 2.4). Par conséquent, un tir laser crée sur l'échantillon un cratère carré sur lequel, en tous points, le même éclairement a été appliqué.

La mesure de l'énergie de chaque impulsion est réalisée par un millijoulemètre étalonné (RJP 735, Laser Precision Corp.) placé derrière le miroir de fuite M4. Il est relié à un compteur sur lequel s'affichent l'énergie de chaque tir ainsi que le nombre de tirs réalisés (Rj-7200 Energy Ratiometer, Laser Precision Corp.). La variation de l'énergie sur la cible est effectuée par la rotation d'une lame à retard $\lambda/2$ placée devant un cube polariseur. La plage de fluences F disponibles sur ce banc se situe entre 0,1 et 11 J/cm^2 .

La *fluence laser* F , exprimée en J/cm^2 , est la quantité d'énergie déposée sur l'échantillon par unité de surface. Elle est déterminée en effectuant le rapport entre l'énergie moyenne d'un tir laser pendant les essais et la surface du cratère formé, qui est calculée à partir de la mesure de ses dimensions au microscope optique.

¹ Profil gaussien, diamètre de 5 mm, divergence de 5 mrad en champ proche.

² Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

La durée de l'impulsion laser τ est contrôlée derrière le miroir M2 par une photodiode rapide (FND-100) reliée à un oscilloscope (Tektronix TDS 744A). Une caméra CCD (PULNIX TM-6AS), placée après le miroir de fuite M5, et le système d'acquisition SPIRICON permettent de caractériser le faisceau en termes de dimension et d'homogénéité.

2.2 La cellule d'ablation

Afin de réaliser la caractérisation des aérosols générés par l'ablation laser des peintures, un prélèvement est nécessaire. Pour cela, l'ablation se déroule dans une cellule dans laquelle est placé l'échantillon. L'ensemble est positionné derrière la lentille L3 sur le banc laser (Figure 2.1). Les échantillons sont fabriqués au laboratoire. La peinture a été déposée sur de petits cubes en aluminium, de façon à obtenir une couche épaisse (épaisseur $e > 500 \mu\text{m}$), ce qui permet de réaliser en un même endroit plusieurs tirs laser sans que le substrat en aluminium ne soit atteint. La dimension d'un échantillon est d'environ $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$. On travaille à pression et température ambiantes.

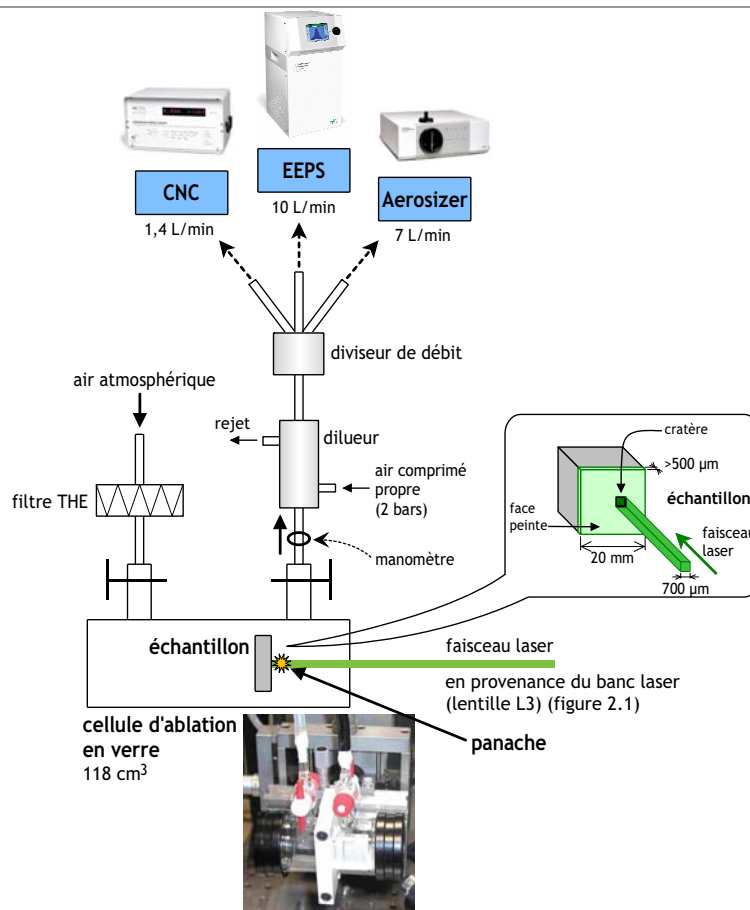


Figure 2.2 Dispositif expérimental : prélèvement des aérosols avec la cellule d'ablation en verre et appareils de caractérisation physique des particules ayant été utilisés avec cette cellule

Lors de cette étude, deux cellules d'ablation ont été mises en œuvre. La première (Figure 2.2) est une cellule cylindrique en verre de volume V de 126 cm^3 (un diamètre de base de 4 cm et une hauteur de 10 cm). Elle est ventilée par de l'air atmosphérique, filtré au moyen d'un filtre THE (Très Haute Efficacité). Elle est dotée d'hublots en CaF_2 traités anti-reflets pour le passage du faisceau. Les aérosols produits sont acheminés, via le gaz vecteur, vers les appareils de mesure placés en aval de la cel-

lule. Il s'agit de la cellule d'ablation mise en œuvre par Géléoc *et al.*^{1,2,3} pour les essais préliminaires à cette étude.

La seconde (Figure 2.3 et Figure 2.4) est une cellule en acier inoxydable d'un volume V de 68 cm^3 dont la géométrie est totalement différente de la précédente. Nous l'avons dimensionnée afin d'étudier, sous un régime d'écoulement connu et contrôlé, l'influence du débit d'air Q dans la cellule sur les particules.

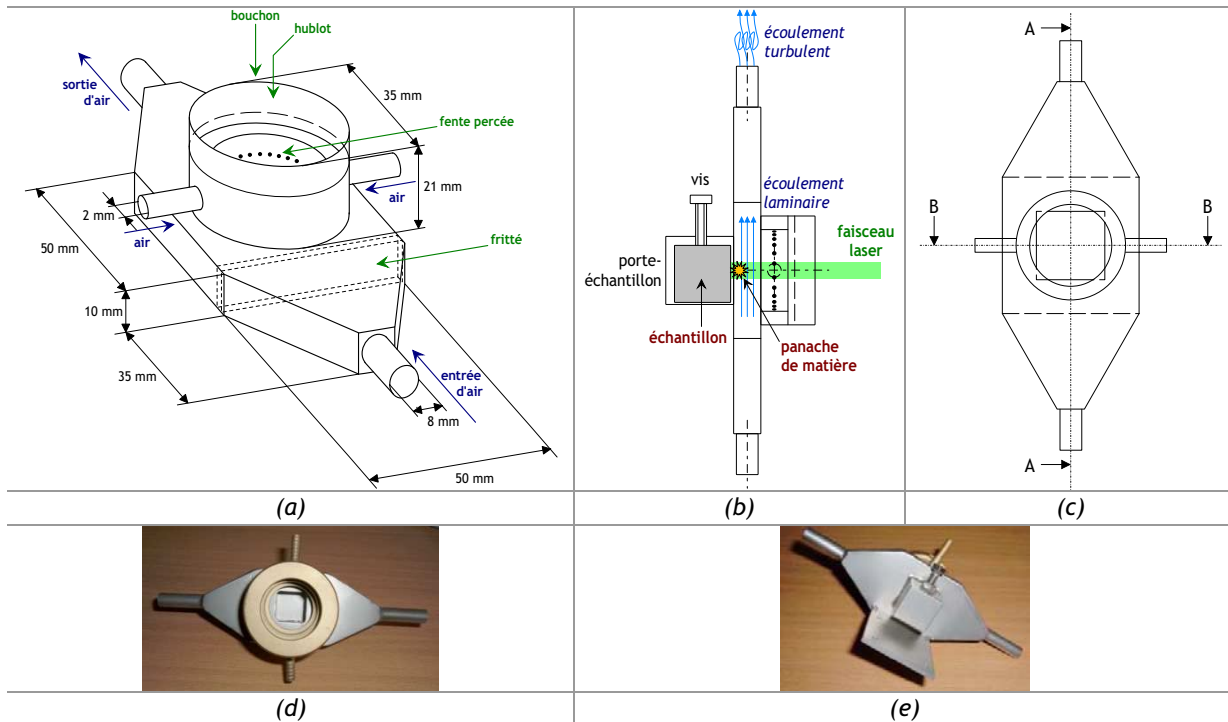


Figure 2.3 Cellule d'ablation en acier inoxydable : vue en 3 dimensions (a), vue en 2 dimensions de profil (b) et du dessus (c), photo de la face avant (d) et de la face arrière (e)

La cellule en acier inoxydable est alimentée par de l'air propre (air comprimé déshuilé, séché et filtré) dont le débit est maîtrisé grâce à un régulateur de débit massique thermique (Brooks 5850S). La plage de variation du débit Q disponible est : 0-30 NL/min.

Une géométrie en forme de prisme a été adoptée pour la sortie de la cellule afin d'éviter d'éventuels problèmes de recirculation et de décollement des lignes de courant. Cette cellule possède une partie centrale parallélépipédique de dimensions $5 \times 5 \times 1 \text{ cm}^3$. Elle a été conçue de façon à ce que l'écoulement de l'air soit laminaire à l'intérieur, mais turbulent en sortie afin d'effectuer au mieux l'homogénéisation des aérosols produits.

La partie cylindrique, permettant la fixation du hublot pour le passage du faisceau laser, est munie de deux petites arrivées d'air propre afin d'assurer le confinement du hublot (débit de 0,4 L/min). L'air est réparti de manière homogène sous la surface du hublot grâce à une fente percée.

À l'entrée de la cellule, un fritté est présent afin d'éviter des problèmes de jets d'air et ainsi obtenir un champ de vitesse homogène à l'intérieur de la cellule et notamment à l'endroit où les aérosols sont générés. À la sortie, des mesures de pression et de température sont réalisées grâce à un manomètre et à un thermocouple afin de déterminer le réel débit volumique d'air dans la cellule.

¹ Géléoc, M., Blanc, C., Brygo, F., Hubert, C., & Tabarant, M. (2005). Rapport interne CEA, réf : NT DPC/SCP/05-140.

² Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). 20^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, Paris, France.

³ Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). 23rd American Association for Aerosol Research Annual Conference, AAAR 2004, Atlanta, USA.

Au dos et solidaire du corps de la cellule, un porte-échantillon a été placé. Il consiste en une cavité cubique qui permet d'amener la surface de l'échantillon au niveau de la surface intérieure de la cellule (Figure 2.3(b)). Ainsi, la cible ne perturbe pas l'écoulement laminaire.

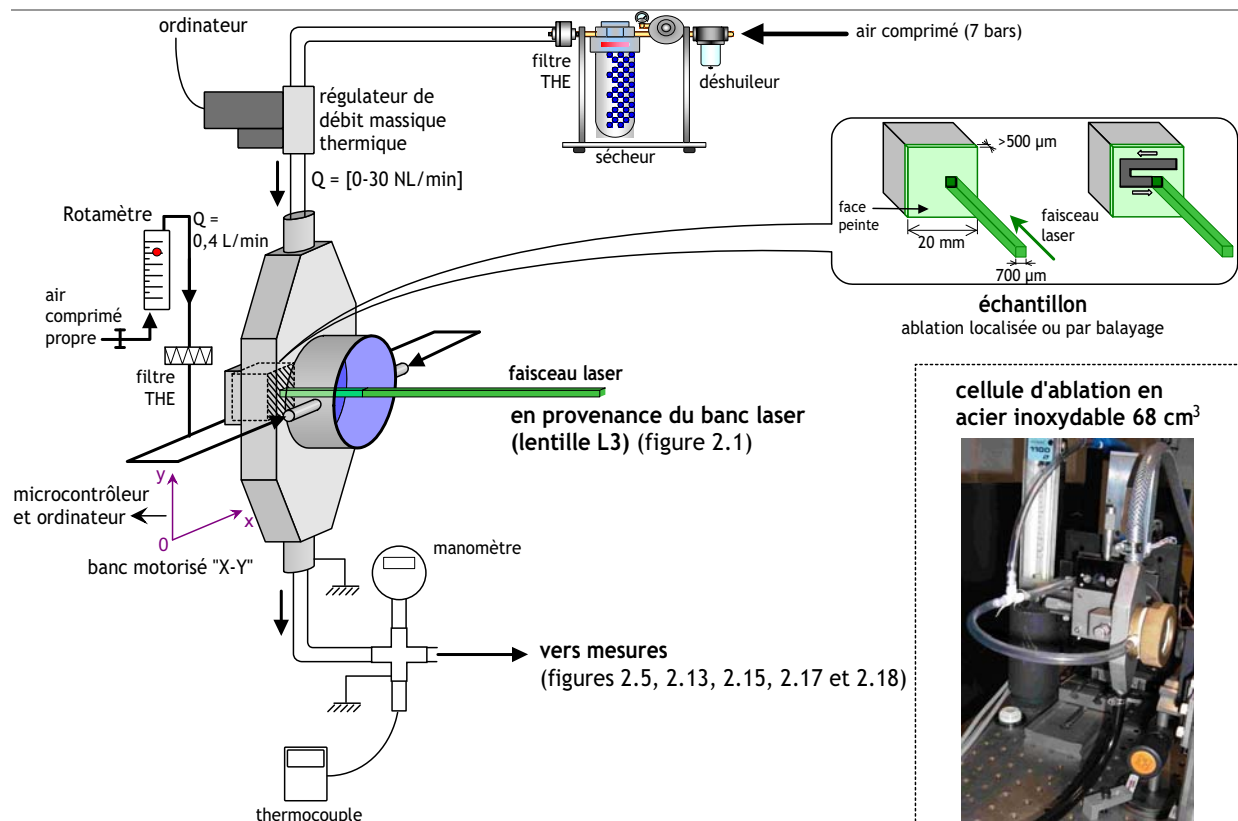


Figure 2.4 Dispositif expérimental : prélèvement des aérosols avec la cellule d'ablation en acier inoxydable

2.3 La caractérisation des particules émises

2.3.1 La détermination du nombre et de la granulométrie des particules

2.3.1.1 Le système de dilution

Pour la détermination de la concentration et de la granulométrie des particules générées lors du procédé, un dilueur (DEKATI DI-1000 L7) a été placé en aval des cellules pour éviter de dépasser les concentrations limites des instruments utilisés, et aussi pour travailler dans la gamme optimale de mesure de chaque appareil (Figure 2.2 et Figure 2.5). Ces instruments seront décrits par la suite.

Son principe de fonctionnement est représenté sur la Figure 2.6. Il s'agit d'un système de dilution de type éjecteur. L'air de dilution sec, propre et sous pression (2 bars) alimente le dilueur. Le débit important de l'air de dilution induit une chute de pression, ce qui permet le prélèvement de l'aérosol. Celui-ci est instantanément dilué lors de son mélange avec l'air de dilution.

Pour l'ensemble de nos expériences, le facteur de dilution est de l'ordre de 10 (rapport de la concentration d'entrée par la concentration de sortie). En effet, il est déterminé pour chaque essai à partir de la mesure de la pression à l'entrée du dilueur et d'une courbe de calibration (Annexe n°3). La valeur de la pression en amont du dilueur impose le débit de prélèvement.

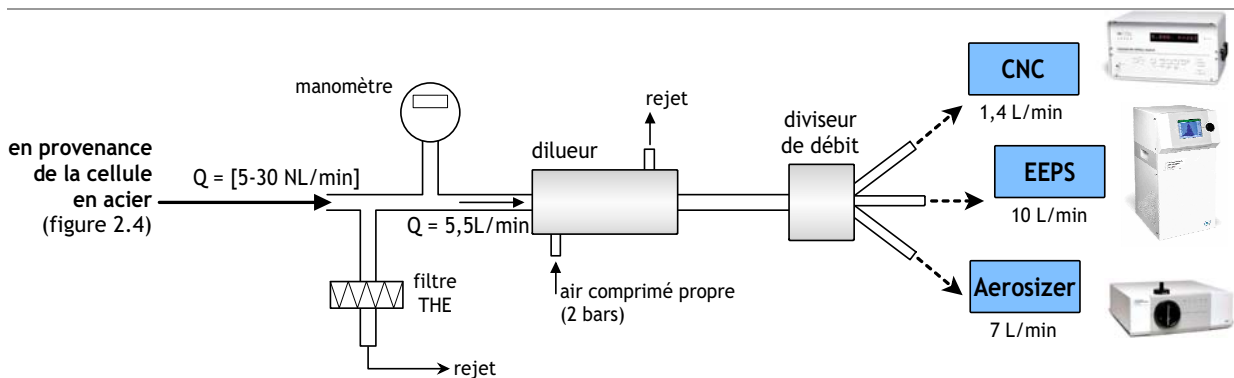


Figure 2.5 Dispositif expérimental : détermination du nombre et de la granulométrie des particules suite au prélèvement dans la cellule d'ablation en acier inoxydable

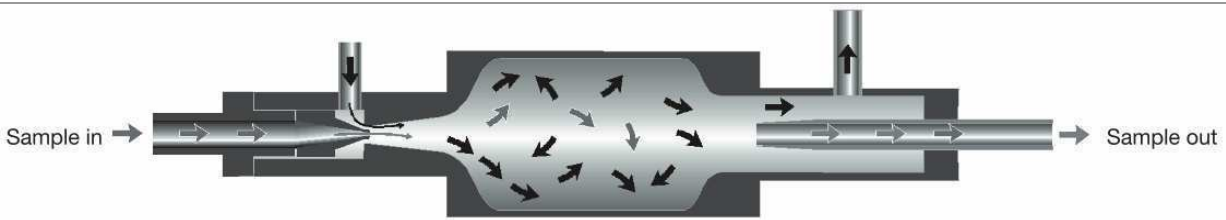


Figure 2.6 Principe de fonctionnement du dilueur DEKATI DI-1000 L7¹

Pour pouvoir mettre les instruments en parallèle, un diviseur de débit (TSI 370800) comportant quatre voies de sortie a été installé (Figure 2.2 et Figure 2.5).

2.3.1.2 La détermination du nombre de particules

Le nombre de particules émises lors de l'ablation par laser des peintures a été déterminé grâce à un compteur de particules : le CNC (Compteur de Noyaux de Condensation) (TSI CNC 3022A). L'information donnée par cet instrument est une concentration en nombre de particules par mètre cube d'air, toutes tailles confondues de 7 nm à une dizaine de micromètres, en fonction du temps avec une mesure toutes les secondes.

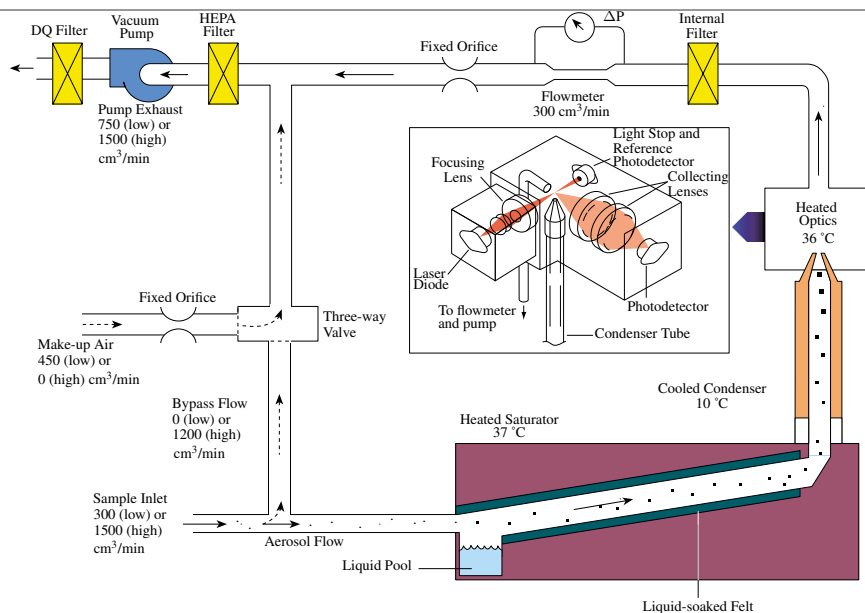


Figure 2.7 Principe de fonctionnement du compteur de particules CNC 3022A¹

¹ Schéma issu de la documentation technique de l'instrument.

Le schéma présenté sur la [Figure 2.7](#) montre le principe de fonctionnement de ce compteur. L'échantillon prélevé passe au-dessus d'une cuve chauffée remplie de butanol. Les vapeurs d'alcool saturant le flux d'aérosol. L'ensemble est dirigé vers un tube condenseur : les vapeurs se refroidissent, deviennent sursaturées et se condensent autour de chaque particule afin de former de grosses gouttelettes de taille constante de l'ordre de 10 µm, détectables optiquement (par diffusion de la lumière). Cela permet le comptage des particules, indépendamment de leur taille initiale et de leurs propriétés optiques.

2.3.1.3 La détermination de la granulométrie des particules

Lors de nos essais, deux granulomètres ont été mis en œuvre afin de travailler sur une gamme de mesure aussi large que possible (de 5 nm à 100 µm), dans l'objectif de couvrir tout le domaine granulométrique défini en tant qu'aérosol. Il s'agit d'instruments complémentaires car une large gamme de tailles de particules est couverte avec une bonne résolution.

- **Première gamme de granulométrie étudiée : 5,6-560 nm (diamètre équivalent de mobilité électrique)**

Afin de mesurer la taille des particules nanométriques générées lors de l'ablation, le granulomètre **EEPS** a été utilisé (TSI EEPS 3090 « Engine Exhaust Particle Sizer »). Il s'agit d'un granulomètre dont le principe de fonctionnement repose sur l'analyse de la mobilité électrique des particules. Son étendue de mesure se situe entre 5,6 et 560 nm en termes de tailles de particules. Le diamètre donné est un diamètre de mobilité électrique. Le temps de réponse de cet instrument est particulièrement rapide, une mesure étant réalisée toutes les 0,1 s.

Un rappel sur la notion de mobilité électrique est réalisé ci-dessous^{1,2}. Elle correspond à la faculté que possède une particule chargée de se mouvoir dans un champ électrique. On considère une particule, en suspension dans un gaz, possédant une charge électrique q et soumise à un champ électrique E . Elle subit alors une force électrostatique F_e définie par l'équation suivante :

$$\vec{F}_e = q \cdot \vec{E} \quad (2-1)$$

avec $q = p \cdot e$

e est la charge élémentaire de l'électron ($e = 1,609 \times 10^{-19}$ C) et p , un entier représentant le nombre de charges portées par la particule.

Cette particule acquiert une vitesse v proportionnelle à E lorsque le régime permanent est atteint (c'est-à-dire quand la force électrostatique et la force de traînée, qui dépend notamment de la viscosité dynamique du gaz porteur, sont en équilibre) :

$$\vec{v} = Z_p \cdot \vec{E} \quad (2-2)$$

Le coefficient de proportionnalité entre v et E , Z_p , est la mobilité électrique de la particule, exprimée en $m^2/V.s$.

Si sous l'action d'une force électrostatique F_e , une particule sphérique de masse m_p prend la vitesse v , elle possède une mobilité dynamique B qui caractérise les forces exercées par le gaz porteur

¹ Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0.

² Renoux, A., & Boulaud, D. (1998). Lavoisier, Technique & Documentation, ISBN 2-7430-0231-X.

sur la particule en mouvement (équation (2-3)). D_p est le diamètre de la particule et $C_c(D_p)$, le facteur de correction de Cunningham.

$$B = \frac{\vec{v}}{\vec{F}} = \frac{C_c(D_p)}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad (2-3)$$

avec η , la viscosité dynamique du gaz porteur (Pa.s).

On a alors :

$$B = \frac{Z_p \cdot \vec{E}}{q \cdot \vec{E}} = \frac{Z_p}{q} \quad (2-4)$$

soit :

$$Z_p = q \cdot B = p \cdot e \cdot B \quad (2-5)$$

On déduit, des équations précédentes, l'expression de la mobilité électrique Z_p de la particule :

$$Z_p = \frac{p \cdot e \cdot C_c(D_p)}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad (2-6)$$

Ainsi, la mobilité électrique d'une particule est fonction du nombre de charges qu'elle porte, de sa taille ainsi que des caractéristiques du gaz porteur. Elle est d'autant plus importante que le diamètre de la particule est faible, pour une charge donnée.

En fait, lorsqu'une mobilité électrique est sélectionnée sur le granulomètre, le diamètre de la particule correspondant est appelé le diamètre équivalent de mobilité électrique. Il correspond au diamètre de la sphère de mobilité électrique équivalente à celle de la particule considérée.

Sur la [Figure 2.8](#), est représenté le principe de fonctionnement de l'EEPS. Un cyclone se trouve à l'entrée pour stopper les particules les plus grosses ne se trouvant pas dans sa gamme de mesure. Les particules sont chargées positivement suite à un mélange avec des ions générés grâce à un chargeur par diffusion ionique unipolaire, ce qui leur confère une mobilité électrique. Le niveau de charge électrique de chaque particule est une fonction connue de sa taille.

Les particules chargées sont ensuite introduites dans la région de mesure au niveau de l'électrode centrale à haute tension et transportées le long de celle-ci grâce à un flux d'air propre. Une tension positive est appliquée à l'électrode, créant ainsi un champ électrique radial qui dévie les particules chargées selon leur mobilité électrique. Les particules se déposent ensuite sur les électromètres placés sur leur trajectoire et leur transfèrent leur charge. Une particule avec une forte mobilité électrique (soit de petite taille) se dépose sur un électromètre placé dans la partie haute de la zone de mesure et celle avec une faible mobilité, sur un électromètre dans la partie basse. Cet agencement de plusieurs détecteurs permet de mesurer simultanément la concentration de particules de tailles différentes.

Les données mesurées (courants) sont inversées en concentration par taille de particules sur 32 canaux (répartition logarithmique), en tenant compte d'une loi de charge supposée.

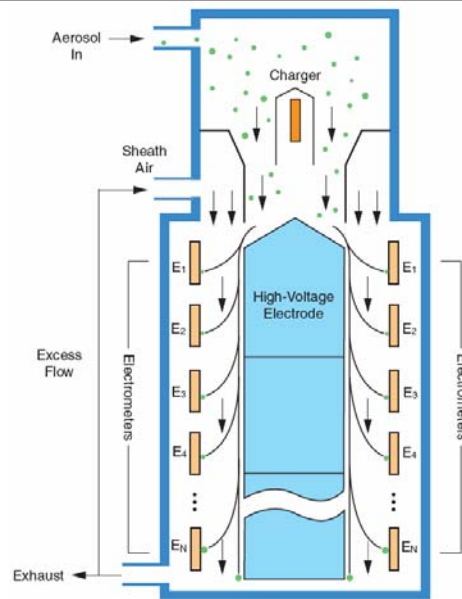


Figure 2.8 Principe de fonctionnement du granulomètre EEP5¹

- **Seconde gamme de granulométrie étudiée : 400 nm-100 µm (diamètre équivalent aérodynamique)**

Afin de mesurer la taille des particules submicroniques et microniques générées lors de l'ablation, le granulomètre **AEROSIZER** (TSI PSD 3603 « Particle Size Distribution Analyzer ») a été utilisé. Il s'agit d'un granulomètre dont le principe de fonctionnement repose sur la mesure des propriétés aérodynamiques des particules. Son étendue de mesure, en termes de tailles de particules, se situe entre 400 nm et 100 µm. Le diamètre donné est un diamètre équivalent aérodynamique.

Nous faisons ci-dessous un rappel sur le principe des appareils fondés sur la mesure des propriétés aérodynamiques des particules^{2,3}. Il est basé sur l'équation du mouvement (équation (2-7)) qui relie l'accélération de la particule à sa mobilité dynamique B (définie précédemment, équation (2-3)) et aux forces extérieures agissant sur elle.

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\vec{v} - \vec{u}}{m_p \cdot B} + \frac{\sum \vec{F}_{ext}}{m_p} \quad (2-7)$$

avec, \vec{v} , le vecteur vitesse de la particule, \vec{u} , le vecteur vitesse du fluide porteur, m_p , la masse de la particule et $\sum \vec{F}_{ext}$, la somme des forces extérieures agissant sur la particule. Le rapport $(\vec{v} - \vec{u})/B$ représente la force de traînée.

Le produit $m_p \cdot B$ dans l'équation (2-7) correspond au temps de relaxation τ_p de la particule (équation (2-8)). Il représente le temps requis par une particule en mouvement pour ajuster sa vitesse à un nouveau champ de forces ou à toute nouvelle accélération provoquée par des variations du vecteur vitesse du fluide.

$$\tau_p = m_p \cdot B = \frac{D_p^2 \cdot \rho_p \cdot C_c(D_p)}{18 \cdot \eta} \quad (2-8)$$

avec, ρ_p , la masse volumique de la particule et D_p , le diamètre de la particule sphérique.

¹ Schéma issu de la documentation technique de l'instrument.

² Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0.

³ Renoux, A., & Boulaud, D. (1998). Lavoisier, Technique & Documentation, ISBN 2-7430-0231-X.

Pour des particules sphériques de masse volumique $\rho_0=1000 \text{ kg/m}^3$, on définit le diamètre aérodynamique D_a tel que :

$$D_a = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot \tau_p}{\rho_0 \cdot C_c(D_a)}} \quad (2-9)$$

Si la particule n'est pas sphérique, ou possède une masse volumique différente, les particules sont caractérisées par un diamètre aérodynamique équivalent. Il s'agit du diamètre de la sphère de masse volumique $\rho_0=1000 \text{ kg/m}^3$, possédant le même temps de relaxation τ_p que la particule étudiée (soit la même vitesse limite de chute).

Ainsi, il s'agit d'induire une accélération à la particule, soit en imposant une variation rapide du vecteur vitesse du fluide sur une échelle de temps plus petite que le temps de relaxation de la particule que l'on souhaite sélectionner, soit en appliquant une force extérieure, ce qui a pour résultat d'introduire une différence entre la trajectoire de la particule et celle du fluide.

Le principe de fonctionnement de l'AEROSIZER est basé sur l'accélération brutale d'un jet par variation d'amplitude du vecteur vitesse du gaz porteur des particules. Il est schématisé sur la [Figure 2.9](#).

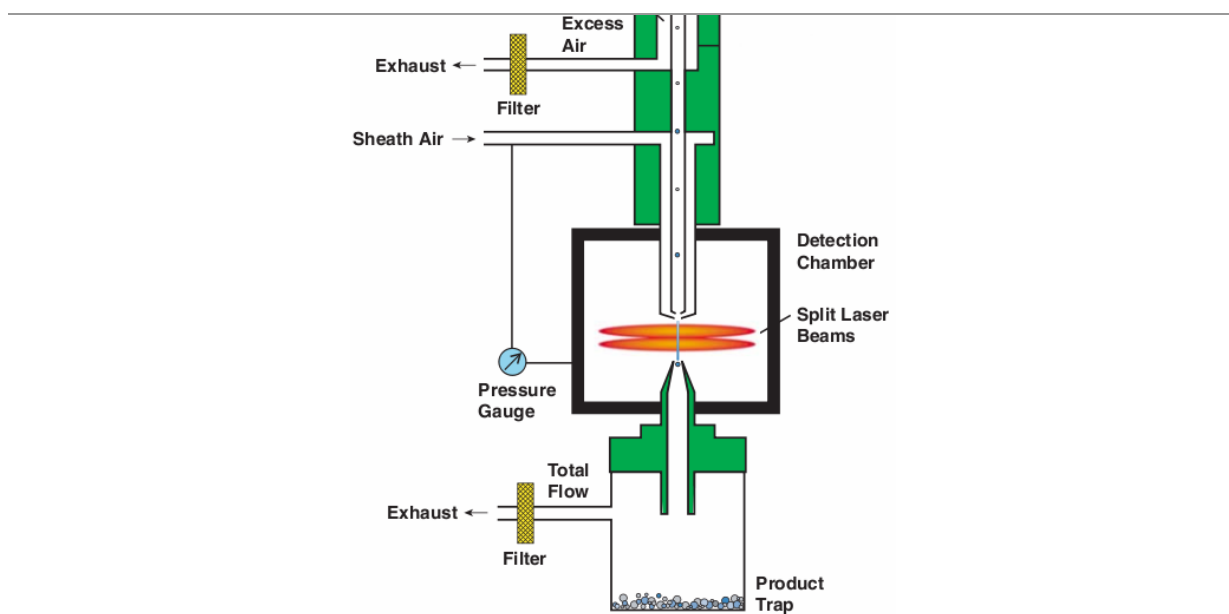


Figure 2.9 Principe de fonctionnement du granulomètre AEROSIZER¹

Les particules échantillonnées sont amenées dans la cellule de mesure avec un débit d'air contrôlé. Elles sont acheminées dans une buse en sortie de laquelle le débit d'air porteur des particules est plus important. Il en résulte une accélération de la particule. La mesure de la vitesse de chaque particule à la sortie de l'orifice d'accélération permet de déterminer son diamètre aérodynamique : les plus petites particules mettent moins de temps à s'ajuster sur la vitesse du fluide porteur que les plus grosses et possèdent donc une vitesse supérieure, proche de celle du fluide les entraînant. Pour cela, l'appareil mesure le temps mis par la particule pour traverser deux faisceaux laser séparés d'une distance connue. Cette technique permet ainsi la détection des particules une par une.

¹ Schéma issu de la documentation technique de l'instrument.

Les données brutes fournies par cet appareil sont, pour un temps de prélèvement donné, un nombre de particules (et non une concentration) ayant été comptées une par une et ayant été cumulées sur chacun des 154 canaux correspondants (résolution de 64 canaux par décade).

2.3.1.4 Analyse des données des appareils et mode opératoire retenu

- **Analyse des données pour la détermination du nombre et de la granulométrie des particules**

Lors d'un tir laser ou d'une séquence de tirs en un endroit de la surface de la peinture, les aérosols sont émis sous la forme d'une bouffée : après chaque tir ou chaque séquence de tirs, on observe une augmentation rapide de la concentration puis une décroissance jusqu'à la concentration stable initiale correspondant au bruit de fond (air propre).

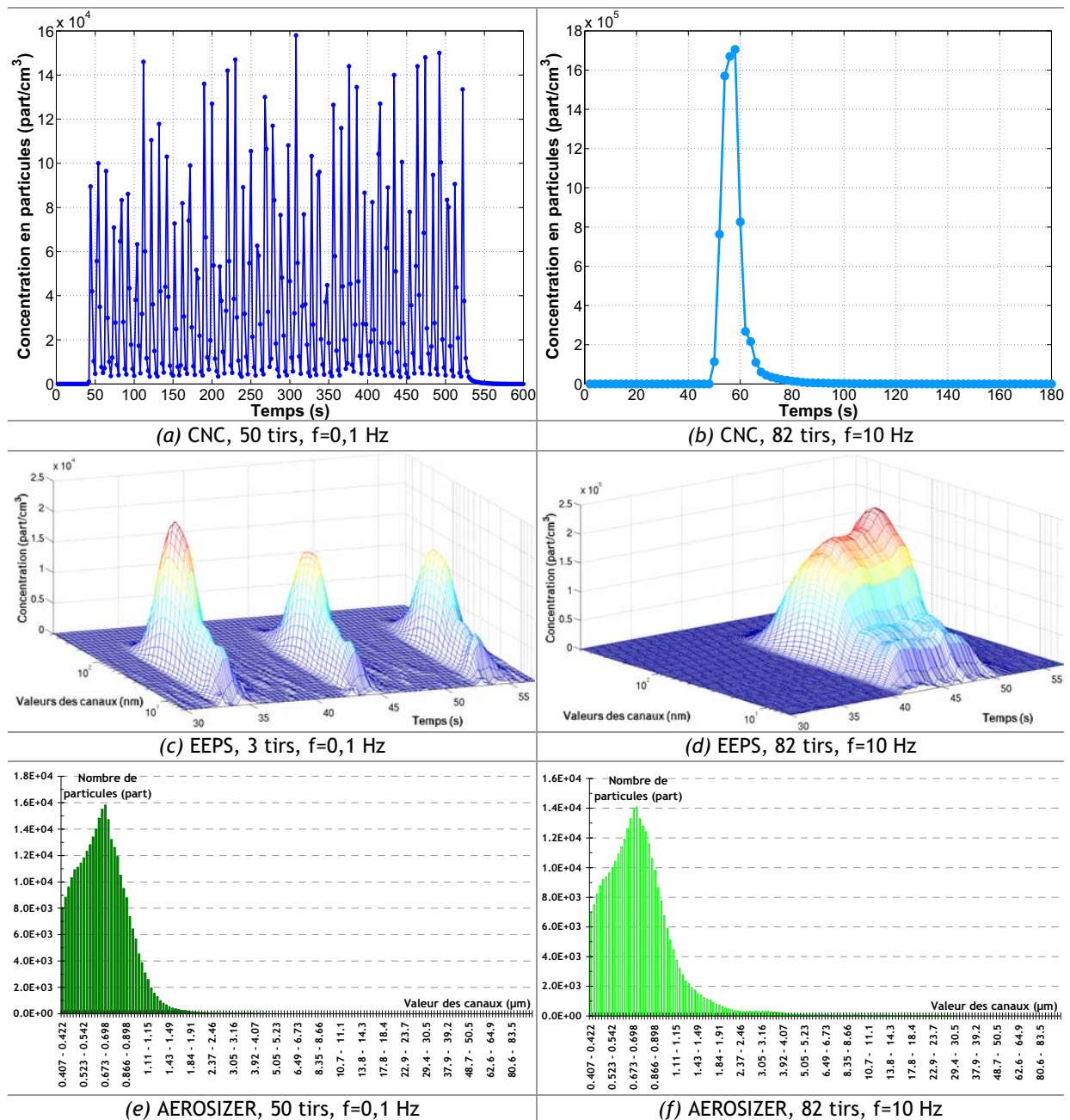


Figure 2.10 Réponses brutes du CNC (a) (b), de l'EEPS (c) (d) et de l'AEROSIZER (e) (f) suite à la réalisation de tirs laser sur la peinture à f=0,1 Hz (a) (c) (e) et f=10 Hz (b) (d) (f)

Le CNC et l'EEPS permettent d'observer cette allure car ils fournissent une réponse en concentration. Ainsi, la Figure 2.10(a) montre les résultats de mesure donnés par le CNC pour une série de 50 tirs espacés temporellement d'une durée suffisante (10 secondes) pour faire apparaître des bouffées distinctes. On dira dans ces conditions que l'on travaille en « régime mono-impulsionnel », ce qui correspondra dans nos essais à une faible cadence de tir valant 0,03 Hz ou 0,1 Hz. En augmentant la cadence (Figure 2.10(b)), les bouffées successives parviennent aux appareils de mesure avec une concentration homogène. On dira dans ce cas que l'on travaille en « régime cadencé », ce qui correspondra dans nos essais à une cadence de tir comprise entre 1 Hz et 10 Hz. On retrouve le même comportement sur les résultats de l'EEPS (Figure 2.10(c) et Figure 2.10(d)), pour lesquels une troisième dimension fait de plus apparaître les classes de tailles mesurées par ce granulomètre. La réponse de l'AEROSIZER, en revanche, consiste uniquement en un nombre de particules par canal comptabilisées sur la durée totale du prélèvement, et non en une concentration par canal en fonction du temps (Figure 2.10(e) et Figure 2.10(f)).

Afin de pouvoir comparer entre eux les résultats de ces appareils, nous déterminons le nombre de particules N émises dans la cellule lors d'un tir laser que l'on ramène à un centimètre carré de peinture ablatée. Le calcul effectué pour le CNC et l'EEPS est donné par l'équation (2-10).

$$N(\text{part} / \text{tir} / \text{cm}^2) = \frac{(C_{\text{moy}} - C_{\text{bruit}}) \times Q \times \Delta t}{n_{\text{tirs}} \times A_S} \times d \quad (2-10)$$

avec, C_{moy} , la concentration moyenne en particules émises sur la durée de la bouffée d'aérosols (part/cm³), C_{bruit} , la concentration moyenne en particules avant le ou les tir(s) (part/cm³), Q , le débit d'air dans la cellule d'ablation (cm³/s), Δt , la durée de la bouffée (temps d'intégration) (s), n_{tirs} , le nombre de tirs ayant été réalisés, A_S , la surface du cratère formé suite à l'ablation (cm²) et d , le facteur de dilution.

Pour l'AEROSIZER, le nombre mesuré est ramené à celui réellement émis dans la cellule (également exprimé en part/tir/cm²), en tenant compte du facteur de dilution, du débit d'air dans la cellule ainsi que du débit d'aérosol analysé par l'instrument.

La Figure 2.11 montre différentes photographies des cratères formés sur la surface de l'échantillon après une séquence de n tirs en un endroit de la cible. La taille du cratère est mesurée au microscope afin d'en déduire l'aire A_S utilisée dans le calcul de l'équation (2-10).

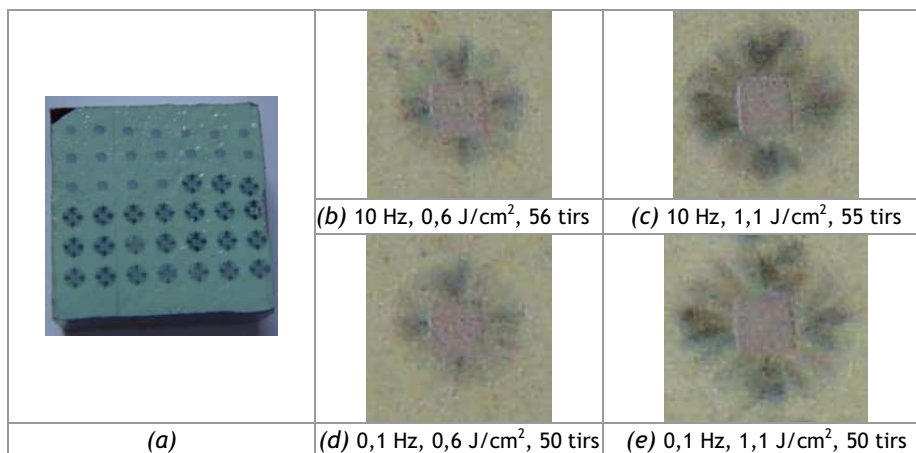


Figure 2.11 Photo d'un échantillon suite à des séquences de tirs pour différentes conditions de fluences et de cadences en différents endroits de l'échantillon (a)/ Photos individuelles de cratères pour différentes conditions de fluences et de cadences (b) (c) (d) (e)

On note la présence d'un dépôt noir de particules autour des cratères. Avec l'augmentation de la fluence, on observe que ce dépôt est de plus en plus important (de plus en plus noir et large) et de plus en plus éloigné de la zone d'interaction.

- **Le protocole opératoire utilisé pour la détermination du nombre et de la granulométrie des particules**

Afin d'avoir un aperçu de la répétabilité des essais et de la dispersion des résultats, des expériences spécifiques ont été réalisées et les résultats sur le nombre de particules générées ont été analysés.

Nous avons d'abord analysé la répétabilité en profondeur. En tirant plusieurs fois au même endroit de la surface, le nombre de particules émises en fonction du numéro d'ordre du tir laser est mesuré (Figure 2.12(a)). Ensuite, la répétabilité en surface a été analysée en réalisant des séquences de tir en différents endroits de l'échantillon (Figure 2.12(c)).

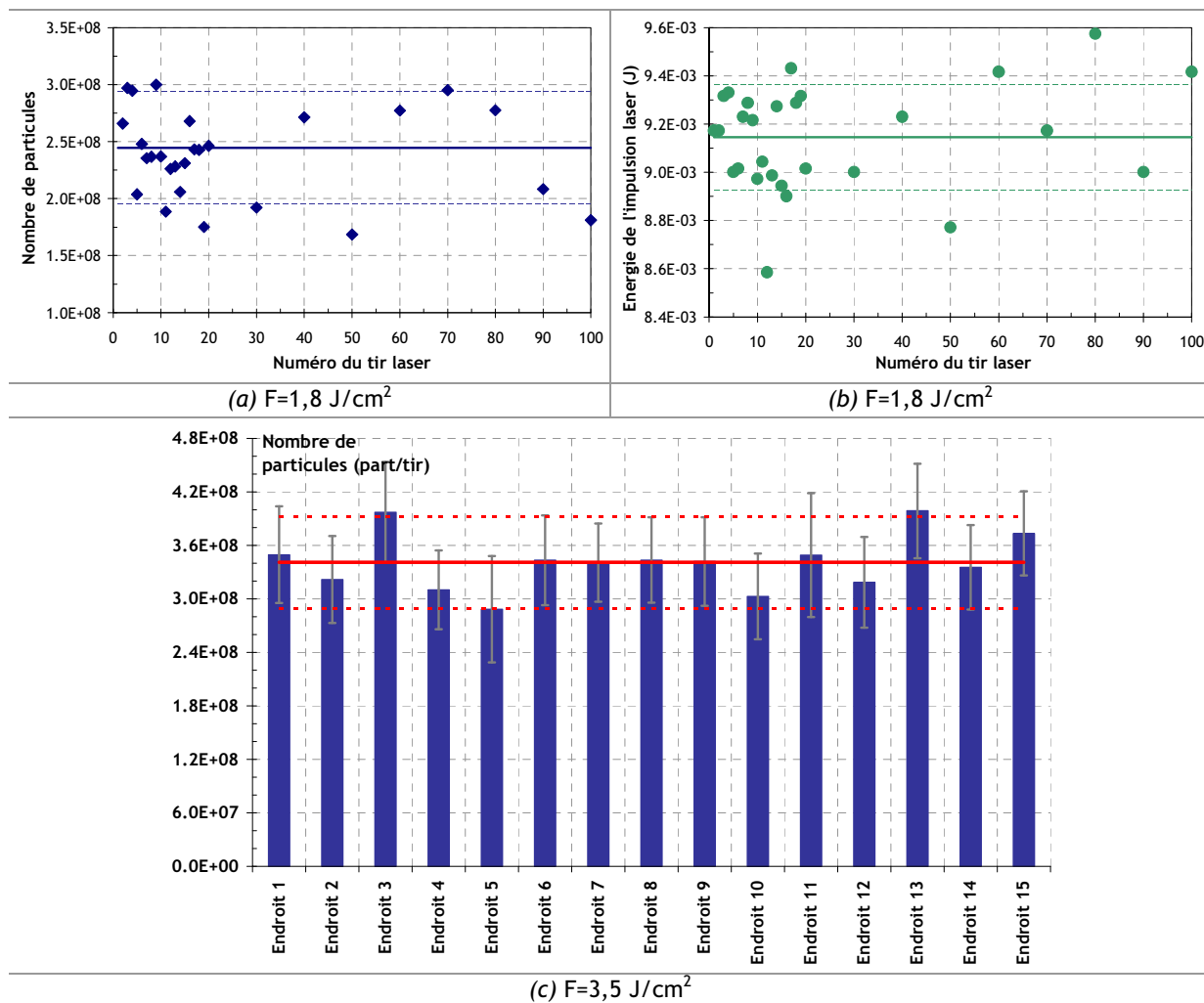


Figure 2.12 Nombre de particules en fonction du numéro de tir laser en un endroit de l'échantillon (a) / Énergie de l'impulsion laser en fonction du numéro de tir (b) / Nombre moyen de particules produites lors d'un tir laser pour 15 endroits différents de la cible ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, $f=0,03 \text{ Hz}$, $Q=5 \text{ L/min}$, cellule en verre, peinture verte, résultats CNC)

Sur la Figure 2.12(a), la Figure 2.12(b) et la Figure 2.12(c), en trait plein, est représentée la valeur moyenne de la grandeur mesurée et en trait pointillé, cette même valeur mais à plus ou moins un écart-type.

Une dispersion des résultats sur le nombre de particules produites tir à tir en un même endroit de la cible est observée (Figure 2.12(a)). La valeur de l'écart-type relatif est de 20 % dans cet exemple. Nous

avons vérifié que cette dispersion, en majeure partie, n'était pas due à l'instabilité en énergie de l'impulsion laser lors de chaque tir (Figure 2.12(b)). En effet, la valeur de l'écart-type relatif est de 2,4 %, ce qui est négligeable par rapport à celui sur le nombre de particules. De plus, le coefficient de corrélation entre le nombre de particules et l'énergie du tir est de 0,3 pour l'exemple choisi, ce qui démontre qu'une relation directe ne peut pas être établie entre ces deux grandeurs. Cette dispersion est probablement due à une structure inhomogène de la couche de peinture en épaisseur.

Une dispersion des résultats sur le nombre de particules produites à des endroits différents de la cible est également observée (Figure 2.12(c)). On précise que 30 tirs laser ont été réalisés par endroit étudié, et c'est la valeur moyenne sur ces 30 tirs qui est représentée par chaque barre de l'histogramme. La valeur de l'écart-type relatif sur la dispersion liée à l'endroit est de 15 %. Ces résultats traduisent donc une répartition inhomogène de la couche de peinture sur l'ensemble de la surface de l'échantillon en plus de celle en épaisseur. En effet, s'il n'y avait pas d'inhomogénéité liée à l'emplacement des tirs sur l'échantillon, l'écart-type relatif sur les tirs en un endroit de l'échantillon (estimé à 20 %) serait divisé par la racine carrée du nombre de tirs en un endroit donné (30 ici) soit alors un écart-type relatif de 4 %.

Pour minimiser les effets des inhomogénéités étudiées aux paragraphes précédents, nous n'avons pas travaillé sur un unique tir laser, pourtant détectable par les appareils de mesure, mais avec des séquences de tirs. Les résultats présentés dans les chapitres suivants sont des moyennes sur des séquences de tir réalisées en au moins 4 endroits différents de l'échantillon, chaque séquence comprenant au moins 30 tirs.

Ainsi, pour le « régime mono-impulsionnel » (Figure 2.10(a) et Figure 2.10(c)), une réponse étant obtenue pour chaque tir, une intégration de chaque pic est réalisée, et ensuite une moyenne sur l'ensemble des pics obtenus dans les mêmes conditions est effectuée pour revenir à un résultat par tir. Pour le « régime cadencé » (Figure 2.10(b) et Figure 2.10(d)), un seul pic plus ou moins large est obtenu selon la durée de la séquence. Une intégration sur l'ensemble du pic est alors réalisée, puis une division par le nombre de tirs est effectuée pour revenir à un résultat par tir.

Pour traiter les données brutes, dont le nombre est conséquent du fait de la répétition des essais et des différents paramètres opératoires testés, trois programmes (un par instrument) ont été développés sous le logiciel Matlab.

2.3.2 La détermination de la morphologie et de la masse des particules

Un système de prélèvement sur filtre comprenant un porte-filtre en aluminium a été mis en œuvre afin de collecter les particules sur différents supports dans le but, par le biais d'analyses ultérieures, de déterminer leur morphologie et leur masse (Figure 2.13).

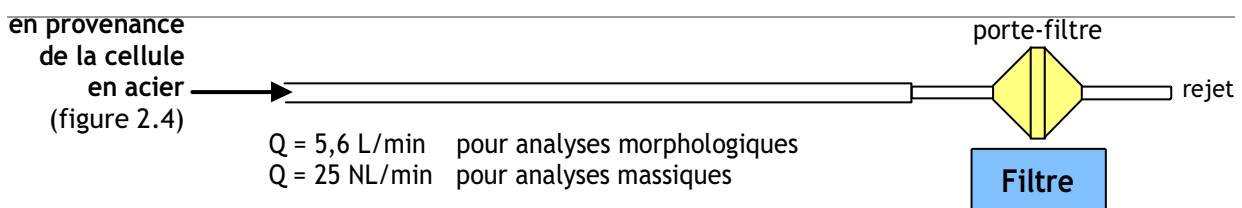


Figure 2.13 Dispositif expérimental : détermination de la morphologie et de la masse des particules suite au prélèvement dans la cellule d'ablation en acier inoxydable

Ces prélèvements ont été réalisés pour une ablation effectuée dans la cellule en acier inoxydable (Figure 2.4). Des supports de différentes natures ont été utilisés. Leur nature est déterminée par le type d'analyse réalisé ensuite sur les particules.

Les supports employés pour la réalisation des analyses morphologiques sont des membranes en polycarbonate (diamètre : 47 mm, porosité : 0,2 μm , NUCLEPORE Track-Etch Membrane, WHATMAN).

La morphologie des particules a été déterminée grâce à des clichés de Microscopie Électronique en Transmission (MET). Avant la réalisation des clichés sur le microscope, il est nécessaire de faire subir aux prélèvements un traitement spécifique. Ils sont métallisés puis déposés sur des grilles de microscopie électronique (collaboration avec le LISA : Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR n°7583, Université Paris 12, Créteil). L'extraction est effectuée sous un flux de chloroforme : les membranes sont alors dissoutes et on récupère un « gâteau » composé d'une épaisseur de graphite, des particules et d'une fine couche de filtre¹. Pour ce type de prélèvement, quelques tirs laser sur l'échantillon suffisent. La quantité de particules collectées est largement suffisante car ce type d'analyse nécessite peu de matière. En effet, si le temps de prélèvement est trop important et si la concentration en nombre de particules est trop élevée, on peut avoir sur le filtre la formation de structures correspondant à de l'agglomération de particules sur le filtre pendant le prélèvement¹.

Les supports employés pour la détermination des masses de particules sont des filtres en fibres de verre (diamètre : 47 mm, porosité : 1 μm , Vitro-Disk, Omega Speciality Instrument Co., type AE). La balance utilisée pour les pesées est une balance Sartorius (modèle MC210P, précision : 0,01 mg). Les filtres ont été pesés avant et après chaque prélèvement.

Afin d'obtenir une masse suffisante sur le filtre pour la pesée, une production significative de particules lors de l'ablation est nécessaire. Pour cela, nous avons travaillé avec un balayage de la surface de l'échantillon par le faisceau laser, ce qui permet une production continue de particules. Un banc motorisé «X-Y» a été mis en place afin d'assurer le déplacement de la cellule dans deux directions (Figure 2.4). La vitesse de déplacement de la cellule, dans les deux directions, a été fixée à 168 $\mu\text{m/s}$. L'ablation a été réalisée sur plusieurs lignes, sans recouvrement entre elles (Figure 2.14).



Figure 2.14 Photo d'un échantillon suite à un balayage de la surface de l'échantillon par le faisceau laser

Des prélèvements appelés « blancs système », c'est-à-dire sans génération de particules, ont été régulièrement effectués afin d'évaluer l'influence de « l'acte de prélever » sur la masse initiale du filtre. De plus, des filtres, appelés « blancs de conservation », sur lesquels aucun prélèvement n'a été réalisé, ont été conservés dans les mêmes conditions que ceux ayant servis au prélèvement. Cette expérience permet d'évaluer l'influence de l'humidité de l'air sur la masse initiale du filtre. Nous précisons que chaque filtre, quel qu'il soit, est toujours au moins pesé trois fois, avant et après le prélèvement. Les résultats de ce protocole sont inclus dans le calcul de l'incertitude de la masse des particules prélevées (chapitre 3, partie 3.1).

¹ Ouf, F.-X. (2006). Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France.

2.3.3 La détermination de la morphologie et de la masse des particules en fonction de leur taille

Une collecte des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique a été réalisée en munissant de différents supports les plateaux de la colonne d'impaction du granulomètre ELPI (« *Electrical Low-Pressure Impactor* », DEKATI). Celle-ci a été directement reliée au tuyau de prélèvement placé en sortie de la cellule d'ablation en acier inoxydable (Figure 2.15).

Pour ces prélèvements, dans l'objectif de minimiser les pertes, nous avons enlevé la partie chargeur de l'instrument. En fonctionnement normal, celle-ci est présente afin de conférer une charge connue aux particules prélevées. L'objectif est d'établir leur distribution granulométrique en nombre à partir de la mesure des courants induits par l'impaction des particules sur les différents étages de la colonne. Le principe de fonctionnement détaillé du granulomètre ELPI sera présenté dans le chapitre 3 de ce mémoire (partie 3.4). Ici seule la colonne d'impaction de l'instrument a été utilisée en vue de collecter les particules.

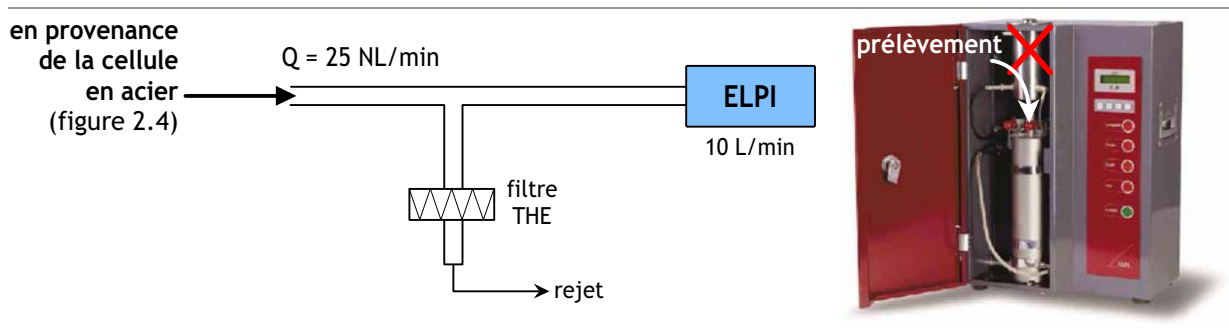


Figure 2.15 Dispositif expérimental : détermination de la morphologie et de la masse des particules en fonction de leur taille suite au prélèvement dans la cellule d'ablation en acier inoxydable

Il s'agit d'un impacteur en cascade basse pression composé de 13 étages successifs. Son étendue de mesure, en termes de tailles de particules, s'étend de 30 nm à 10 µm. Le diamètre donné est un diamètre équivalent aérodynamique. Le principe est basé sur la variation en direction du vecteur vitesse du fluide porteur.

Un étage d'impacteur est constitué d'ajutages dirigeant un jet d'air à haute vitesse et d'une surface solide sur laquelle les particules supérieures à un certain diamètre de coupure viennent s'impacter, les autres continuant leur chemin vers les étages inférieurs¹ (Figure 2.16).

Le nombre de Stokes Stk permet d'appréhender le principe de fonctionnement de l'impacteur (équation (2-11)).

$$Stk = \frac{\tau_p \cdot u}{\frac{D_i}{2}} \quad (2-11)$$

avec, τ_p , le temps de relaxation de la particule (équation (2-8)), u , la vitesse moyenne du fluide porteur dans les ajutages et D_i , le diamètre des ajutages.

Il est caractéristique de l'efficacité de collecte des particules dans l'impacteur. Le nombre de Stokes correspondant à une efficacité de collecte de 50 % a une valeur comprise entre 0,22 et 0,25 pour la plupart des impacteurs à jets circulaires. Si le nombre de Stokes tend vers 0, les particules suivent

¹ Renoux, A., & Boulaud, D. (1998). Lavoisier, Technique & Documentation, ISBN 2-7430-0231-X.

parfaitement les lignes de courant. Pour des nombres de Stokes supérieurs, elles sont déviées du flux d'air et s'impactent sur le plateau. En jouant sur la vitesse du fluide porteur et sur le diamètre des ajutages, il est possible de fractionner un aérosol polydispersé en plusieurs classes en disposant plusieurs étages d'impaction en série. Le diamètre de coupure d'un étage d'impacteur est défini comme le diamètre qui correspond à une efficacité de collecte de 50 %.

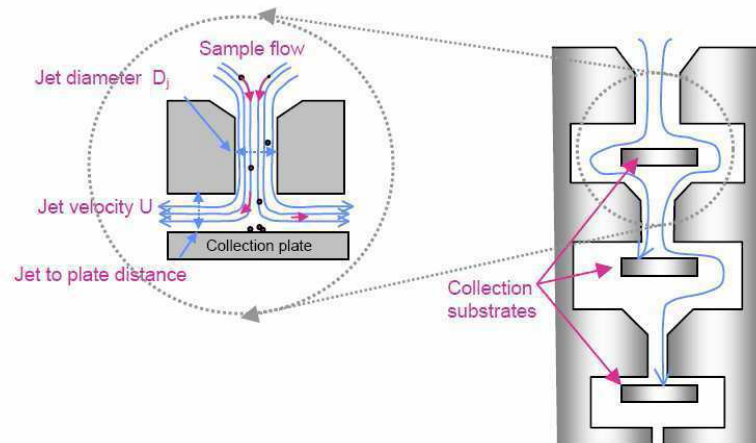


Figure 2.16 Principe de fonctionnement d'un impacteur en cascade comme l'ELPI¹

Pour la détermination de la morphologie des particules en fonction de leur taille, les différents plateaux d'impaction de l'ELPI ont été équipés de membranes en polycarbonate (diamètre de 25 mm). Pour la détermination des masses, nous n'avons pas utilisé des filtres en fibres de verre, car nous avons mis en évidence une perte significative et non reproductible de la masse initiale du filtre, à cause notamment de son clipsage et de son déclipsage sur le plateau d'impaction, qui entraînent sa dégradation. De plus, la pesée directe du plateau d'impaction est à exclure à cause de la masse trop importante de ce dernier par rapport à celle des particules collectées. Nous avons alors opté pour des supports en aluminium graissés car, d'une part, ils ne sont pas dégradés par leur mise en place sur les plateaux et, d'autre part, le fait de les graisser permet de minimiser les pertes par rebond.

Pour l'analyse massique, on réalise une ablation continue selon le mode opératoire décrit en partie 2.3.2. Il a été nécessaire de travailler avec des temps d'ablation et donc de prélèvement relativement longs (> 1 h) afin de collecter des masses suffisantes sur chacun des plateaux. Pour l'analyse morphologique, seulement quelques tirs laser ont été réalisés, afin d'éviter un « empilement » des particules au niveau des endroits d'impaction sur le plateau.

On précise que les prélèvements réalisés pour les analyses morphologiques ont été observés en Microscopie Électronique à Balayage (MEB) (collaboration avec le Laboratoire Réactivité des Surfaces et Interfaces, CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI). Préalablement, un dépôt sous vide d'une très fine couche de carbone (10-20 nm) est réalisé sur les échantillons pour permettre l'évacuation des charges électriques de surface, afin de faciliter l'observation en MEB.

¹ Schéma issu de la documentation technique de l'ELPI.

2.4 Le prélèvement et la caractérisation des gaz émis

2.4.1 Le prélèvement en cylindre et l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse

Les gaz émis lors de l'ablation par laser des peintures ont été prélevés par remplissage d'un cylindre en acier inoxydable d'une contenance de 800 mL afin de permettre le dosage ultérieur, en laboratoire, des hydrocarbures volatils non méthaniques par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à une Détection à Ionisation de Flamme (CPG-FID) (collaboration avec le LSCE : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR 1572, CNRS-CEA-Université de Versailles Saint-Quentin).

Les parois internes des cylindres ont subi un traitement spécial en vue de les rendre inertes¹. Avant la phase d'échantillonnage, ils sont soumis à une procédure de nettoyage en laboratoire et sont ensuite mis sous vide. Le prélèvement des gaz consiste à ramener le contenu du cylindre à la pression atmosphérique en l'ouvrant, une pompe n'est alors pas nécessaire.

On réalise une ablation continue selon le mode opératoire décrit dans les parties précédentes pour le prélèvement des particules. Un régulateur de débit massique thermique (Brooks 5850S, 0-1 NL/min), dont la consigne a été fixée à 0,2 NL/min, a été placé en amont du cylindre afin d'éviter un remplissage trop rapide de ce dernier (Figure 2.17). Le retour à la pression atmosphérique (indiquant la fin du prélèvement) est contrôlé via un manomètre. Un filtre a été disposé avant le régulateur pour filtrer les particules afin de protéger l'instrument et d'éviter leur prélèvement. Le débit d'air dans la cellule d'ablation a été fixé à 1 NL/min de façon à ce que les gaz émis soient dilués le moins possible en vue d'augmenter le signal lors de l'analyse. Des « blancs systèmes » ont également été réalisés.

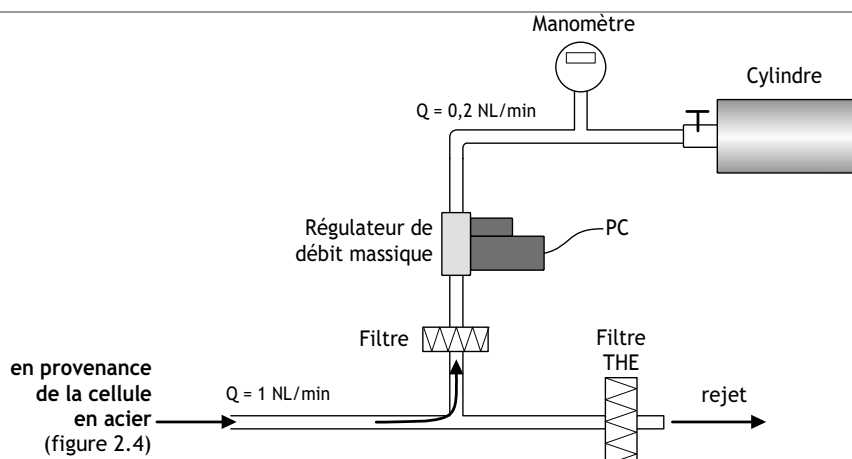


Figure 2.17 Dispositif expérimental : prélèvement en cylindre des gaz suite à l'ablation dans la cellule en acier inoxydable

2.4.2 Le prélèvement et l'analyse sur tubes réactifs

Des composés autres que les hydrocarbures volatils non méthaniques, tels que le monoxyde de carbone ou les oxydes d'azote, ont été dosés grâce au prélèvement et à la mesure par tubes réactifs Dräger. Il s'agit de tubes en verre contenant une préparation chimique qui réagit, par changement de coloration, avec la substance à mesurer. Il existe un tube spécifique par composé que l'on souhaite détecter. C'est une technique d'analyse qualitative et indicative quantitativement. En effet, les tubes

¹ Toupance, G., Person, A., Le Moullec, Y., Masclat, P., & E. Perros, P. Techniques de l'Ingénieur, [P 4 031], 1-22.

sont gradués et la longueur de la zone colorée sert à donner une indication sur la concentration de la substance mesurée. Néanmoins, la précision de la mesure est plus basse que celles des méthodes de dosage conventionnelles¹. Par ailleurs, le contenu des tubes peut être sensible aux autres composés présents, qui peuvent alors interférer dans la mesure.

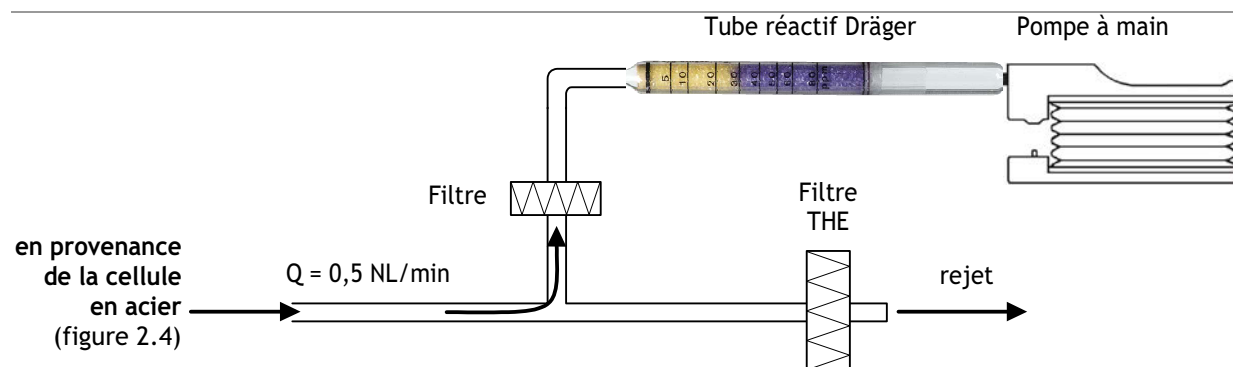


Figure 2.18 Dispositif expérimental : prélèvement sur tubes réactifs Dräger des gaz suite à l'ablation dans la cellule en acier inoxydable

L'air est aspiré au travers du tube réactif grâce à une pompe à soufflet manuelle, dont chaque coup correspond à une aspiration de 100 mL d'air (Figure 2.18). La largeur du domaine de mesure inscrit sur le tube dépend du nombre d'aspirations. On réalise une ablation continue comme pour le prélèvement avec les cylindres. Un filtre a été placé en amont du tube réactif et le débit d'air dans la cellule d'ablation a été fixé à 0,5 NL/min pour les mêmes raisons que pour le prélèvement en cylindre. La durée du prélèvement varie entre 15 s et 15 min, selon le composé à tester et le nombre d'aspirations à effectuer. Des « blancs systèmes » ont été réalisés avant chaque prélèvement sur un tube.

2.5 Le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion

Un second banc laser a été mis en œuvre dans le cadre de cette étude. Il diffère du premier, décrit sur la Figure 2.1, notamment par la longueur d'onde d'ablation ($\lambda=1064 \text{ nm}$) et par la durée de l'impulsion laser ($\tau=94 \text{ ns}$). C'est sur ce banc que les essais de visualisation du panache de matière émis ont pu être réalisés. Ceux-ci sont présentés dans le chapitre 6.

Nous avons alors souhaité caractériser les particules émises dans ces nouvelles conditions, car ce sont elles qui sont observées dans le panache de matière. Il s'agissait également d'étudier l'influence de la longueur d'onde d'ablation et de la durée de l'impulsion, notamment sur la granulométrie des particules émises, et ainsi d'effectuer une comparaison entre les deux bancs.

2.5.1 Le banc laser

L'ablation est réalisée avec un laser Nd:YAG Thales-CEA pompé par diodes laser émettant à sa longueur d'onde fondamentale ($\lambda=1064 \text{ nm}$) (Figure 2.19). Le faisceau est transporté par fibre optique (diamètre de cœur de 1 mm en sortie de laser et de 500 μm en sortie de fibre, longueur de 20 m, ouverture numérique de 0,2) jusqu'à une buse. Celle-ci est munie d'un dispositif optique (trois lentilles) permettant d'obtenir un faisceau homogène sur la cible et ainsi un dépôt en énergie uniforme sur la surface du cratère de forme circulaire ici. La variation de la fluence est réalisée en modifiant le gran-

¹ Toupance, G., Person, A., Le Moullec, Y., Masclat, P., & E. Perros, P. Techniques de l'Ingénieur, [P 4 031], 1-22.

dissement du système et donc le diamètre du faisceau. Pour cela, on fait varier conjointement le tirage objet (distance sortie de fibre-première lentille) et le tirage image (distance sortie de buse-maté-riau). Les grossissements accessibles se situent entre 0,9 et 3,5 et correspondent à des faisceaux de diamètres respectifs de 450 et 1750 μm . Nous avons ainsi pu faire varier la fluence entre 0,3 et 5 J/cm^2 .

Avec le courant de 13 A choisi pour les diodes de pompage, le laser possède des durées d'impulsion τ de 94 ns (± 3 ns) (largeur à mi-hauteur) et l'énergie maximale délivrée par impulsion est de 8,5 mJ ($\pm 0,4$ mJ). La mesure de la durée d'impulsion τ est réalisée avec une photodiode rapide (FND 100), connectée à un oscilloscope (TEKTRONIX TDS 744A). La mesure de l'énergie par impulsion est effectuée avant chaque série d'essais, en plaçant devant la buse un joulemètre de référence (GENTEC modèle QE25SP-S-MBDO). Pour l'ensemble des essais opérés avec ce laser, nous avons travaillé en « régime mono-impulsionnel », avec des cadences de tir f de 0,1 Hz et inférieures.

2.5.2 La détermination du nombre et de la granulométrie des particules

Les particules émises sur ce banc ont été caractérisées en termes de nombre et de taille. Il n'a pas été possible de travailler avec une cellule d'ablation à cause de la distance buse-échantillon qui est faible pour les petits grossissements (~ 2 cm). Pour le prélèvement, une « cheminée » en cuivre a alors été utilisée. Une des extrémités a été façonnée de manière à laisser passer le faisceau laser et à effectuer le positionnement au plus près du point d'impact afin d'assurer un échantillonnage correct des particules (Figure 2.19). Cette « cheminée » a été reliée à un diviseur de débit en aval duquel ont été mis en place le CNC ainsi que les deux granulomètres, l'EEPS et l'AEROSIZER. Dans cette configuration, le débit de prélèvement des aérosols est assuré par l'aspiration cumulée des trois instruments.

Le paramètre que nous avons fait varier dans le cadre de ces essais est la fluence (entre 0,3 et 5 J/cm^2). Nous avons travaillé en « mono-tirs » (cadences de tir de l'ordre de 0,1 Hz) afin de se trouver dans les mêmes conditions que les essais *in situ* (chapitre 6).

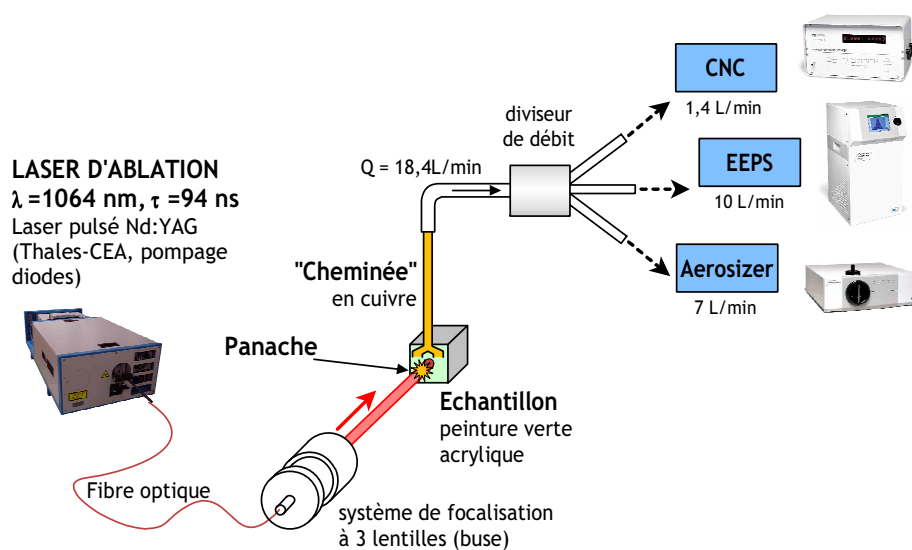


Figure 2.19 Dispositif expérimental : le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion et le prélèvement pour la détermination du nombre et de la granulométrie des particules

2.6 La validation des dispositifs expérimentaux et des protocoles opératoires

Cette validation a été réalisée pour la configuration de prélèvement adoptée sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion, car la majorité des essais ayant pour but la caractérisation des aérosols ont été effectués sur ce banc.

Pour cela, l'influence de la géométrie de la cellule d'ablation et celle du système de dilution sur la granulométrie des particules ont été étudiées. Il a également été effectué une estimation théorique des pertes de particules dans le système de prélèvement.

Par ailleurs, afin de compléter cet aspect, le lecteur trouvera en Annexe n°4 une étude sur la réponse des granulomètres EEPS et AEROSIZER, et en Annexe n°5 une étude sur l'influence du mode de génération sur la granulométrie des particules. En Annexe n°4, la réponse du granulomètre EEPS est notamment comparée à celle du granulomètre SMPS (« *Scanning Mobility Particle Sizer* ») sur une même génération de particules produites par ablation par laser de peintures. Le granulomètre SMPS est le granulomètre de référence pour les instruments dont le principe de fonctionnement repose sur l'analyse de la mobilité électrique des particules. Il s'agit également de l'instrument le plus couramment mis en œuvre dans les études portant sur la caractérisation des particules issues d'un procédé d'ablation pour la mesure de la taille des nanoparticules.

2.6.1 Influence de la géométrie de la cellule sur la granulométrie des particules

Étant donné que deux cellules d'ablation de géométrie bien différente ont été mises en œuvre dans cette étude, l'influence de leur configuration sur la granulométrie des particules émises pendant l'ablation a été étudiée. En effet, certains auteurs font mention de l'incidence du « *design* » de la cellule dans laquelle se déroule l'ablation sur les caractéristiques des particules¹. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.20.

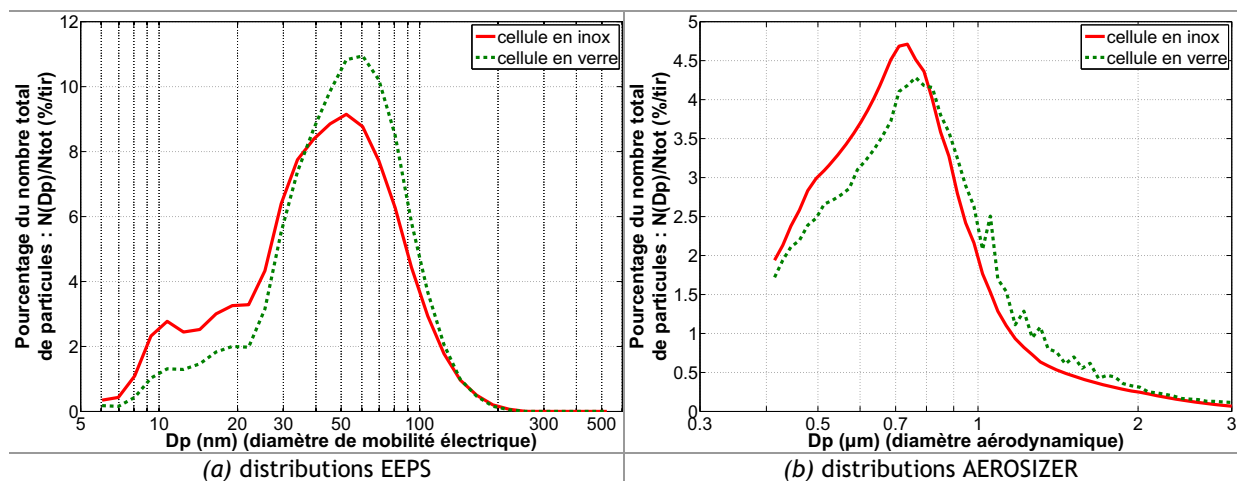


Figure 2.20 Distributions granulométriques en nombre des particules obtenues avec l'EEPS (a) et avec l'AEROSIZER (b) selon la cellule mise en œuvre ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,8$ J/cm², peinture verte, cellule en verre : $Q=5$ L/min, cellule en inox : $Q=7,1$ L/min)

¹ Gonzalez, J.J., Liu, C., Wen, S.B., Mao, X., & Russo, R.E. (2007). *Talanta*, 73, 577-582.

Les distributions granulométriques en nombre des particules les plus fines (Figure 2.20(a)) sont relativement semblables quelle que soit la cellule mise en œuvre. Il en est de même pour les distributions obtenues avec le granulomètre AEROSIZER (Figure 2.20(b)).

On note, pour les distributions EEPS, une légère différence entre les proportions des particules les plus fines (diamètre inférieur à 30 nm). En effet, leur part est moins élevée pour la cellule en verre. Cette différence peut s'expliquer par des phénomènes de pertes plus importants dans la cellule en verre du fait de sa nature (en verre) et de sa configuration. L'orifice de sortie de cette cellule est très petit (de l'ordre du millimètre), ce qui peut entraîner la perte par diffusion des particules les plus fines. Les pertes par diffusion concernent, en effet, essentiellement ce type de particules. Par ailleurs, l'écoulement de l'air entraînant les particules dans celle-ci n'est pas maîtrisé, ce qui peut avoir une incidence sur leur homogénéisation.

Ainsi, la géométrie de la cellule n'affecte pas de manière majeure la granulométrie des particules émises pendant le procédé d'ablation.

2.6.2 Influence du système de dilution sur la granulométrie des particules

L'influence du dilueur sur la granulométrie des particules émises pendant l'ablation a été étudiée. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.21.

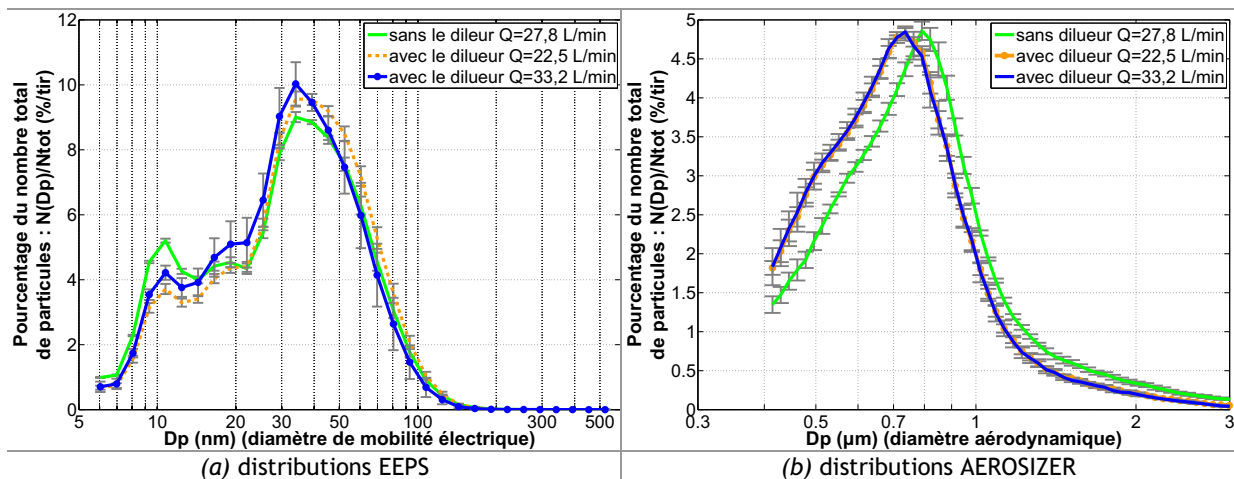


Figure 2.21 Distributions granulométriques en nombre des particules obtenues avec l'EEPS (a) et avec l'AEROSIZER (b) avec et sans le dilueur ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,7$ J/cm², $f=1$ Hz, peinture verte, cellule en inox)

Les distributions granulométriques en nombre des particules les plus fines (Figure 2.21(a)) sont très semblables avec et sans la présence du dilueur. Il en est de même pour les distributions obtenues avec le granulomètre AEROSIZER (Figure 2.21(b)).

Ainsi, la présence du dilueur n'affecte pas de manière significative la granulométrie des particules émises pendant le procédé d'ablation. On précise que l'ensemble des essais ultérieurs a été réalisé avec le dilueur. On souhaitait donc vérifier que sa présence n'engendrait pas des pertes importantes de certaines tailles de particules.

2.6.3 Estimation théorique des pertes dans le système de prélèvement

Pour finir, nous avons souhaité nous assurer que la configuration de notre système de prélèvement n'engendrait pas une perte significative de certaines classes de particules. Cet aspect a été abordé de

manière théorique. Les calculs de pertes ont été réalisés pour des particules ayant un diamètre de quelques nanomètres à quelques micromètres avec deux masses volumiques distinctes. En effet, nous verrons dans le chapitre suivant que l'aérosol généré lors de l'ablation est très hétérogène.

Les calculs ont été effectués pour le dispositif expérimental ayant pour vocation la détermination du nombre et de la granulométrie des particules émises suite au prélèvement dans la cellule d'ablation en acier inoxydable (Figure 2.4 et Figure 2.5), car il concerne la majorité des essais ayant été réalisés. Trois parties ont été étudiées : la cellule, le tuyau de prélèvement entre la cellule et le dilueur et ceux reliant le diviseur de débit aux différents instruments de mesure. Les calculs ont été réalisés grâce au logiciel AEROCALC (« *Aerosol Calculator* », version du 1/10/2001) développé par Baron (1999)¹. Il s'agit de feuilles de calcul sous Microsoft Excel regroupant les principales équations décrivant les phénomènes régissant la physique des aérosols.

Pour les pertes dans la cellule, nous avons considéré celles par diffusion dans un tube rectangulaire pour différents débits d'air. Pour celles dans les tuyaux de prélèvement, nous avons considéré les pertes dans un tube par diffusion aux parois (diffusion en particulier turbulente) et celles dues à la sédimentation et à la présence de coudes sur le trajet, cela pour différents débits d'air et différentes masses volumiques de particules.

On rappelle que les pertes par diffusion concernent essentiellement les particules de très petite taille (diamètre inférieur à 100 nm). Les pertes par inertie correspondent, quant à elles, à des particules de taille plus importante. Le résultat du calcul de pertes est la fraction pénétrante, c'est-à-dire la fraction de particules, entrée dans la partie considérée, qui en ressort.

Concernant la cellule d'ablation, les pertes sont négligeables (pertes inférieures à 1 %). Il en est de même pour celles dans le tuyau situé entre la cellule et le dilueur (pertes inférieures à 6 %).

Les pertes principales ont lieu dans les tuyaux reliant le diviseur de débit aux différents instruments de mesure (Figure 2.22).

Les pertes dans le tuyau entre le diviseur et l'EEPS sont négligeables car elles sont globalement inférieures à 5 % pour la gamme de taille mesurée par cet instrument (5-560 nm) (Figure 2.22(b)). Pour celles entre le diviseur et l'AEROSIZER, elles sont également globalement inférieures à 5 % pour la gamme de taille mesurée par l'appareil (> 400 nm) et rencontrée lors de notre génération (jusque quelques micromètres) (Figure 2.22(c)). Pour les pertes entre le diviseur et le CNC, elles sont significatives pour les particules dont le diamètre est inférieur à 20 nm (Figure 2.22(a)). Ceci est lié au faible débit de prélèvement de l'appareil (1,4 L/min) qui favorise la diffusion aux parois des très fines particules. En effet, cela n'est pas observé avec l'EEPS dont le débit de prélèvement est nettement plus grand. La gamme de mesure du CNC débute pour des particules de 7 nm. Pour ces particules, les pertes sont de l'ordre de 30 % et sont de moins en moins importantes avec l'augmentation du diamètre. En effet, pour les particules dont le diamètre est supérieur à 20 nm, les pertes deviennent largement inférieures à 5 %.

Ainsi, les pertes affectent surtout les très fines particules mesurées par le CNC (diamètre inférieur à 20 nm). Les particules de taille beaucoup plus importante ne sont que très peu touchées.

¹ Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0.

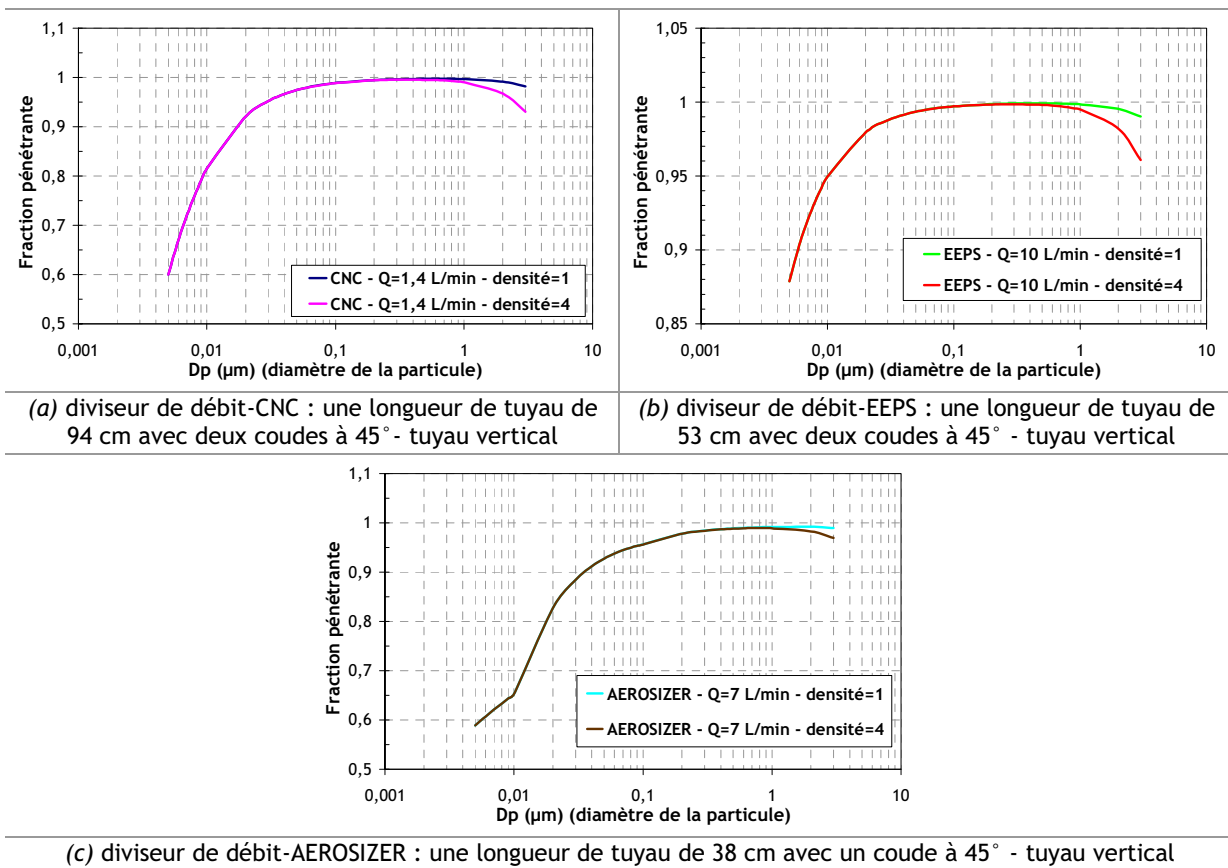


Figure 2.22 Estimation théorique des pertes dans le tuyau entre le diviseur de débit et le CNC (a), entre le diviseur et l'EEPS (b) et entre le diviseur et l'AEROSIZER (c) pour différentes densités de particules (les débits indiqués sont ceux dans les tuyaux respectifs, ils correspondent au débit de prélèvement de l'appareil)

2.7 Conclusion du deuxième chapitre

Ce chapitre a permis de présenter l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude afin, d'une part, de réaliser la génération des aérosols par ablation laser de peintures et, d'autre part, assurer leur prélèvement et leur caractérisation. Nous verrons dans le chapitre suivant que les moyens métrologiques adoptés ici sont adaptés pour caractériser un aérosol de ce type.

L'ablation est réalisée avec des lasers Nd:YAG pulsés (une longueur d'onde de 532 ou de 1064 nm, une durée d'impulsion de 5 ou de 94 ns, une cadence de tir inférieure à 10 Hz et une fluence comprise entre 0,1 et 11 J/cm²).

Afin de permettre le prélèvement des aérosols émis, l'ablation se déroule dans une cellule ventilée par de l'air propre et dans laquelle est placé l'échantillon. Deux cellules d'ablation sont mises en œuvre, une première, en verre, d'un volume de 126 cm³, et une seconde, en acier inoxydable, d'un volume de 68 cm³.

La détermination du nombre et de la granulométrie des particules est réalisée respectivement par un compteur de particules, le CNC, et deux granulomètres : l'EEPS (gamme de travail : 5,6-560 nm en diamètres de mobilité électrique) et l'AEROSIZER (gamme de travail : 0,4-100 μm en diamètres aérodynamiques).

Des prélèvements sur filtres et sur des membranes spécifiques sont effectués afin d'opérer sur les particules des analyses morphologiques (MET) ainsi que des pesées. Ces mêmes types de prélèvements

sont pratiqués sur les différents étages d'un impacteur en cascade basse pression en vue d'obtenir une information sur la masse et sur la morphologie des particules en fonction de leur taille.

Enfin, les gaz émis sont prélevés, d'une part, en cylindre pour une analyse ultérieure par chromatographie en phase gazeuse et, d'autre part, sur tubes réactifs Dräger, de manière à identifier la nature et la concentration des composés présents.

Des protocoles opératoires spécifiques ont été adoptés selon le type d'analyse réalisé sur les aérosols. Il a été vérifié que les différents éléments du dispositif expérimental ainsi que les protocoles opératoires adoptés n'ont pas d'incidence majeure sur les résultats et qu'en particulier, ils ne sont pas à l'origine de pertes significatives en amont de la mesure.

Chapitre 3

Caractérisation des particules émises lors de l'ablation par laser de peintures à $\tau=5$ ns et à $\lambda=532$ nm

3.1	Le nombre et la masse de particules émises	52
3.1.1	Peinture verte acrylique	52
3.1.1.1	<i>Impact d'une variation de la fluence</i>	52
3.1.1.2	<i>Impact d'une variation de la cadence de tir</i>	55
3.1.1.3	<i>Impact d'une variation du débit d'air dans la cellule d'ablation</i>	56
3.1.2	Comparaison avec une peinture bleue époxyde	57
3.2	La granulométrie des particules émises	57
3.2.1	Peinture verte acrylique : les nanoparticules	57
3.2.1.1	<i>Impact d'une variation de la fluence</i>	57
3.2.1.2	<i>Impact d'une variation de la cadence de tir</i>	58
3.2.1.3	<i>Impact d'une variation du débit d'air dans la cellule d'ablation</i>	59
3.2.2	Peinture verte acrylique : les particules submicroniques	59
3.2.2.1	<i>Impact d'une variation de la fluence</i>	59
3.2.2.2	<i>Impact d'une variation de la cadence de tir</i>	60
3.2.2.3	<i>Impact d'une variation du débit d'air dans la cellule d'ablation</i>	60
3.2.3	Comparaison avec une peinture bleue époxyde	61
3.2.4	Comparaison avec les essais antérieurs à cette étude	61
3.2.5	Distributions granulométriques en masse	63
3.3	La morphologie des particules émises	64
3.3.1	Présentation des clichés de Microscopie Électronique en Transmission (MET)	64
3.3.2	Caractérisation des particules sphériques	65
3.3.3	Caractérisation des agrégats	67
3.3.3.1	<i>Paramètres décrivant la morphologie d'un agrégat</i>	67
3.3.3.2	<i>Méthodologie pour la détermination des différents paramètres caractérisant la morphologie d'un agrégat</i>	67
3.3.3.3	<i>Application aux agrégats issus de l'ablation par laser de peinture</i>	68
3.4	La masse volumique effective des particules émises	71
3.4.1	Définition de la masse volumique effective d'une particule	71
3.4.2	Le montage expérimental pour la détermination de la masse volumique effective des particules	72
3.4.2.1	<i>Détermination du diamètre de mobilité électrique D_{me} avec un DMA</i>	72
3.4.2.2	<i>Détermination du diamètre aérodynamique D_a avec un ELPI</i>	72
3.4.2.3	<i>Présentation du montage expérimental</i>	73
3.4.3	Résultats	74
3.4.4	Remarques	79
3.5	Conclusion du troisième chapitre	80

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats concernant la caractérisation des particules émises lors de l'ablation par laser d'une peinture acrylique de couleur verte et d'une peinture époxyde de couleur bleue, à la longueur d'onde, λ , de 532 nm, la durée de l'impulsion laser, τ , étant de 5 ns. Il s'agit des essais réalisés sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion.

Le nombre, la masse, la granulométrie, la morphologie ainsi que la masse volumique effective des particules ont été déterminés. Une information sur leur composition chimique a également pu être obtenue. L'influence des paramètres opératoires suivants, sur le nombre et la granulométrie des particules formées, a été étudiée : fluence laser F , cadence de tir f et débit d'air dans la cellule d'ablation Q .

On rappelle que le banc laser mis en œuvre dans cette étude a été conçu de façon à ce que la distribution en énergie, déposée lors de chaque tir laser sur la peinture, soit homogène sur la surface du cratère formé. Il est alors possible de normaliser les mesures par rapport à la surface d'interaction. Chaque mesure a été ramenée à un tir et à un centimètre carré de peinture ablatée.

3.1 Le nombre et la masse de particules émises

Le nombre de particules est déterminé grâce aux mesures de concentrations réalisées avec le Compteur de Noyaux de Condensation (CNC) (chapitre 2, partie 2.3.1). Il s'agit de l'appareil de référence pour cette mesure. Sa limite basse de détection en termes de taille de particules est de 7 nm, sa limite haute est la dizaine de micromètres. Il permet la mesure de concentrations comprises entre 1 et 10^7 part/cm³.

Avec les données brutes fournies par l'EEPS et par l'AEROSIZER, il est également possible d'obtenir le nombre total de particules émises (chapitre 2, partie 2.3.1). On rappelle que l'EEPS mesure des particules dont le diamètre de mobilité électrique se situe entre 5 et 560 nm et l'AEROSIZER, des particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre 400 nm et 100 μ m.

La masse de particules est déterminée à l'aide d'une méthode gravimétrique reposant sur des prélèvements sur filtres (chapitre 2, partie 2.3.2 et 2.3.3).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 (partie 2.3.1.4), les résultats sur le nombre de particules sont des moyennes sur des séquences de tir réalisées en au moins quatre endroits différents de l'échantillon, chaque séquence comprenant au moins trente tirs. Les barres d'erreur présentées sur ces résultats correspondent à un écart-type dont la détermination est présentée en Annexe n°6. Il permet de rendre compte de la dispersion du nombre de particules, liée à la fois à l'inhomogénéité de la couche de peinture sur la surface de l'échantillon et à celle en épaisseur.

Concernant les masses, un calcul d'incertitudes de mesure a été effectué. Les barres d'erreur représentent un écart-type (le calcul détaillé figure en Annexe n°6).

3.1.1 Peinture verte acrylique

3.1.1.1 Impact d'une variation de la fluence

Le nombre de particules émises lors d'un tir laser sur un centimètre carré de peinture dépend de la fluence laser appliquée (Figure 3.1). Il augmente rapidement sur une plage de fluences assez restreinte. Entre 0,2 et 1 J/cm², pour le nombre de particules déduit des mesures réalisées avec le CNC et l'EEPS, il augmente d'un facteur 400. En effet, pour les conditions étudiées, il passe de 1×10^8 à 4×10^{10} part/tir/cm². Sur cette même plage de fluences, le nombre de particules déduit des mesures effectuées avec l'AEROSIZER augmente d'un facteur 30 ; il passe ici de 1×10^6 à 3×10^7 part/tir/cm².

Puis, pour des fluences supérieures à 1 J/cm^2 , l'augmentation s'arrête brusquement et la valeur du nombre de particules tend vers une valeur asymptotique, ici d'environ 6×10^{10} part/tir/ cm^2 pour le CNC et l'EEPS, et de 4×10^7 part/tir/ cm^2 pour l'AEROSIZER.

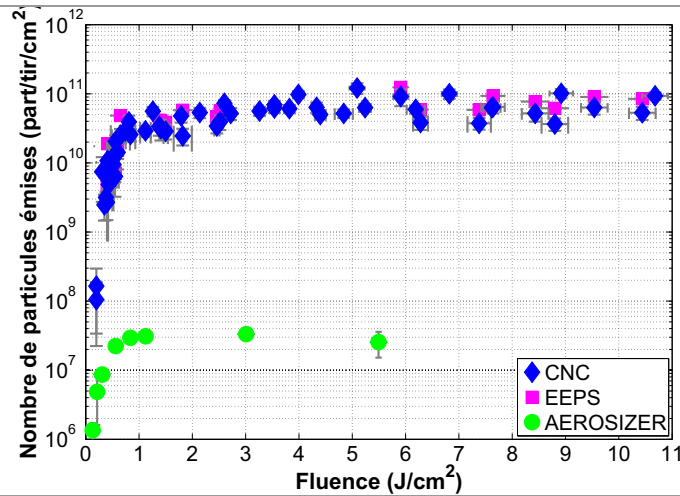


Figure 3.1 Nombre de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, peinture verte, $f=0,1 \text{ Hz}$, $Q=5 \text{ L/min}$, cellule en verre)

À fluences égales, il existe un facteur de l'ordre de 1000 entre le nombre de particules déduit des mesures CNC et EEPS et celui déduit des mesures AEROSIZER. Ce facteur est représentatif de la disparité portant sur le nombre de particules nanométriques (mesures EEPS) et submicroniques et microniques (mesures AEROSIZER) composant l'aérosol émis. Cet aérosol est donc très majoritairement constitué, en nombre, de particules nanométriques. Par ailleurs, avec la fluence, le nombre de particules nanométriques évolue beaucoup plus rapidement que le nombre de particules submicroniques. Une analyse de l'évolution du nombre des particules nanométriques avec la fluence sera présentée dans le chapitre 5 de ce mémoire.

On remarque que les nombres de particules obtenus avec l'EEPS sont très proches de ceux obtenus avec le CNC. Ce bon accord confirme que l'aérosol est composé en très grande majorité de particules nanométriques.

Sur la Figure 3.2, est tracée l'évolution de la masse de particules émises en fonction de la fluence (cercles orange).

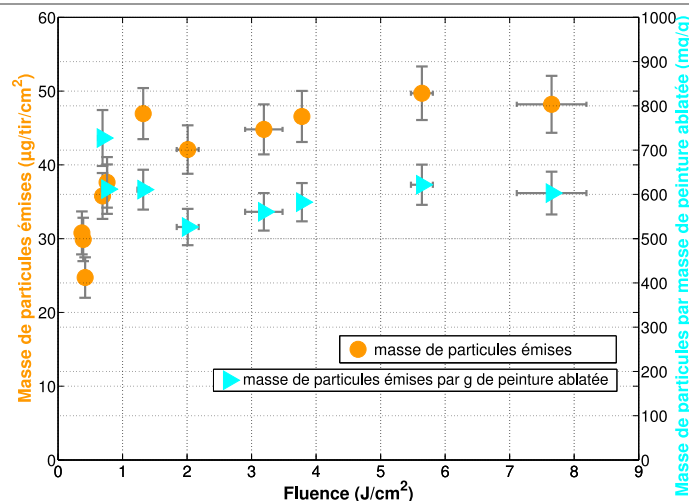


Figure 3.2 Masse de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, peinture verte, $f=10 \text{ Hz}$, $Q=25 \text{ NL/min}$, cellule en inox, pesées)

La masse de particules émises en fonction de la fluence suit une évolution identique à celle du nombre de particules. La variation de la masse de particules générées lors du procédé ainsi que celle du nombre des particules submicroniques sont liées à l'augmentation de la quantité de substrat ablaté, conséquence d'une énergie plus importante déposée sur une même surface de l'échantillon.

À partir de ces valeurs de masse résultant de la pesée de filtres sur lesquels les particules ont été déposées et de celles de la profondeur ablatée par tir mesurée par Brygo¹ (Figure 3.3), une estimation de la masse de particules générées par gramme de peinture ablatée a été réalisée, la masse volumique de la peinture étant connue ($1,23$ g/cm³) (Figure 3.2, triangles bleu).

Ainsi, la peinture ablatée se retrouve en moyenne à 60 % sous forme particulaire, et cela indépendamment de la fluence. La matière restante se présente alors sous la forme de gaz, dont une partie a été identifiée (chapitre 4).

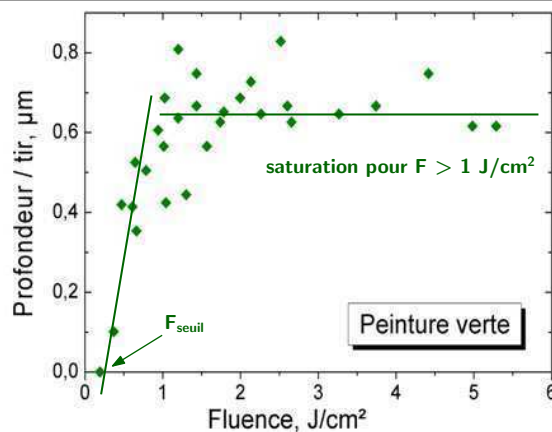


Figure 3.3 Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, peinture verte, $f=1-10-20$ Hz, résultats Brygo¹)

Dans le cadre des études traitant de l'ablation d'une surface par un faisceau laser, trois régimes d'interaction « laser-cible » sont généralement décrits selon la fluence appliquée¹. On les retrouve ici pour les peintures que nous étudions. Il s'agit de comprendre ce qui se passe au niveau de l'échantillon et, pour cela, le suivi de la profondeur ablatée par tir est un bon indicateur (Figure 3.3).

Tout d'abord, un régime de faible fluence est défini. Sous une certaine fluence, l'ablation est négligeable, l'énergie apportée par l'impulsion laser n'étant pas suffisante pour enlever la matière de manière conséquente. Il n'est pas possible de mesurer un volume ablaté sur la cible avec un outil tel que le perthomètre². Il s'agit d'un instrument « classique » pour la mesure des profondeurs ablatées.

Ensuite, un régime de fluence intermédiaire est défini. L'ablation devient efficace et il devient possible de mesurer macroscopiquement un volume ablaté. La profondeur ablatée croît linéairement avec la fluence.

Enfin, un régime de haute fluence est défini. Le rendement de l'ablation diminue, le volume ablaté n'évolue plus que faiblement avec la fluence. Une saturation est observée.

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

² Il s'agit d'un palpeur relié à une pointe diamantée et à une bobine. Le balayage de la pointe sur la surface de l'échantillon déplace la position de la bobine. Par induction, son déplacement permet de quantifier celui de la pointe. Une topographie de la surface du matériau est alors obtenue.

Deux fluences caractéristiques sont déterminées pour qualifier ces régimes¹. Elles dépendent de la cible étudiée et des conditions laser².

La fluence au seuil d'ablation (F_{seuil}) est définie comme la fluence à partir de laquelle une ablation significative est obtenue, les profondeurs ablatées sur l'échantillon devenant mesurables. Elle est déterminée en réalisant une régression linéaire sur les points expérimentaux de la profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence (sur ceux de la montée avant la saturation). La fluence F_{seuil} correspond, selon cette régression, à la valeur de fluence pour laquelle la profondeur ablatée est nulle.

La fluence à la saturation (F_{sat}) est la fluence à partir de laquelle la profondeur ablatée n'évolue plus avec la fluence. Plusieurs raisons sont proposées dans la littérature afin d'expliquer cette saturation. L'une est la présence, à haute fluence, d'un plasma dense qui va absorber une partie du faisceau laser et ainsi réduire l'efficacité d'ablation. Une seconde raison serait la présence des particules qui, quand elles sont en concentration suffisante, peuvent diffuser et absorber une partie de l'impulsion laser, avec pour conséquence l'altération de l'interaction laser-matière provoquant ainsi la stagnation observée^{1,3}. Une autre explication pourrait provenir du fait que, pour les peintures que nous étudions ici, il a été montré qu'il existe une position dans l'épaisseur de peinture où le dépôt d'énergie est maximum puis décroît¹. Ainsi, le rendement d'ablation diminue lorsque cette valeur est atteinte, ce qui pourrait expliquer la saturation observée. En effet, pour la peinture verte, il a été déterminé¹ que la valeur de la position du maximum du dépôt d'énergie (1,2 μm) est relativement proche de celle de la profondeur ablatée à la saturation (0,65 μm).

Brygo¹ a déterminé pour cette peinture, les valeurs suivantes pour les fluences caractéristiques (Figure 3.3), ses essais ayant été réalisés pour les mêmes conditions laser que celles de la présente étude : $F_{\text{seuil}}=0,3 \text{ J/cm}^2 (\pm 0,1)$ et $F_{\text{sat}}=1 \text{ J/cm}^2$.

Pour la variation du nombre de particules submicroniques (Figure 3.2), deux fluences caractéristiques appelées $F_{\text{seuil,part}}$ et $F_{\text{sat,part}}$ ont également été déterminées. Pour les spécifier, nous leur avons appliqué les définitions de celles établies pour l'évolution de la profondeur ablatée. On trouve : $F_{\text{seuil,part}}=0,2 \text{ J/cm}^2$ et $F_{\text{sat,part}}=1 \text{ J/cm}^2$. Ainsi, pour caractériser l'ablation, l'étude du nombre de particules émises et celle de la profondeur ablatée donnent des valeurs de fluences caractéristiques relativement proches si l'on conserve des définitions identiques pour les deux cas.

La Figure 3.2 montre aussi qu'il est possible de mesurer un nombre de particules à des fluences très faibles (sous la fluence seuil). Il s'agit de fluences pour lesquelles les mesures de profondeurs ablatées sont extrêmement difficiles, voire impossibles à réaliser. Ceci est dû à l'extrême sensibilité du compteur de particules et des granulomètres.

3.1.1.2 Impact d'une variation de la cadence de tir

Le nombre de particules émises lors d'un tir laser dépend légèrement de la cadence de tir. Ceci concerne principalement les particules nanométriques, comme le montre la Figure 3.4. Entre 0,1 et 10 Hz, leur nombre diminue d'un facteur de l'ordre de 1,8. Cette évolution n'est pas due à une diminu-

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

² Lee, D.W., & Cheng, M.-D. (2004). Journal of Aerosol Science, 35, 1513-1526.

³ Marton, Zs., Landström, L., Boman, M., & Heszler, P. (2003). Materials Science & Engineering C, 23, 225-228.

tion de la quantité de matière ablatée, Brygo¹ ayant montré, pour cette peinture, l'absence d'influence de la cadence de tir sur le volume ablaté entre 0,1 et 10 Hz.

L'influence de la cadence de tir sur le nombre de particules nanométriques émises est liée à leur interaction pendant leur formation, et donc à leur mécanisme de formation comme nous le verrons dans le chapitre 5. Il sera également montré dans ce chapitre que cet effet avec la cadence n'est observé que pour des conditions opératoires spécifiques, notamment de débit.

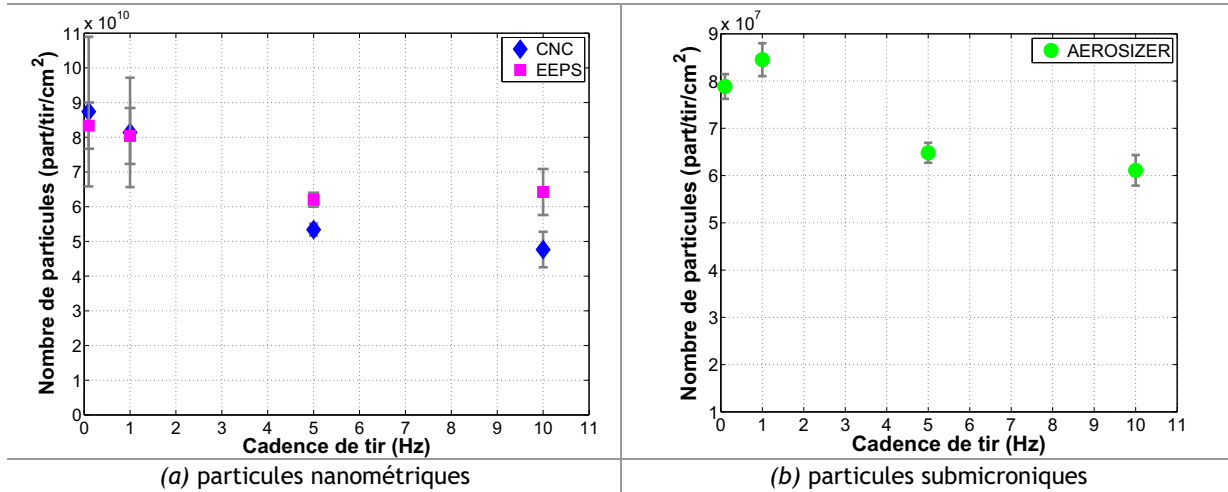


Figure 3.4 Nombre de particules nanométriques (a) et submicroniques (b) émises en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,8$ J/cm², $Q=7,1$ L/min, peinture verte, cellule en inox)

3.1.1.3 Impact d'une variation du débit d'air dans la cellule d'ablation

Le nombre de particules émises lors d'un tir laser dépend du débit d'air dans la cellule d'ablation. Ceci concerne principalement les particules nanométriques (Figure 3.5). Entre 7 et 33 L/min, leur nombre augmente d'un facteur de l'ordre de 4.

Le débit d'air dans la cellule d'ablation n'a aucune incidence sur l'ablation. Ainsi son influence sur le nombre de particules émises et notamment sur celui des plus petites est liée à leur mécanisme de formation comme nous le verrons dans le chapitre 5.

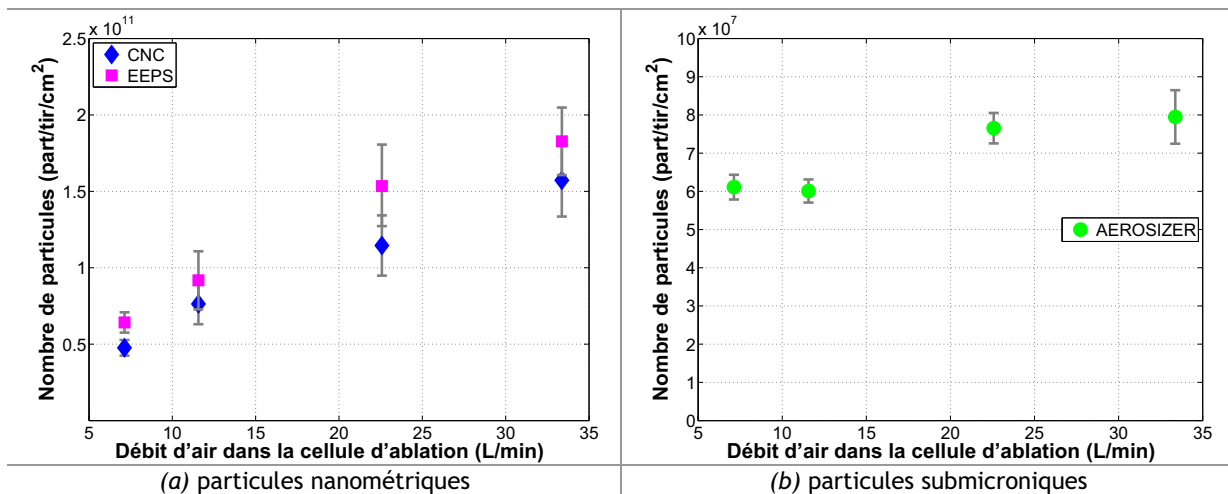


Figure 3.5 Nombre de particules nanométriques (a) et submicroniques (b) émises en fonction du débit d'air dans la cellule d'ablation ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,8$ J/cm², $f=10$ Hz, peinture verte, cellule en inox)

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

3.1.2 Comparaison avec une peinture bleue époxyde

Le même type d'essais a été réalisé avec la peinture bleue époxyde. L'impact d'une variation de la fluence a été étudié sur le nombre et la masse des particules émises. Les résultats détaillés sont présentés en Annexe n°7.

On retrouve pour cette peinture le même type d'évolution du nombre et de la masse de particules émises avec la fluence que pour la peinture verte acrylique, c'est-à-dire une augmentation suivie d'une stagnation. La montée se réalise entre 0,7 et 2,5 J/cm² et la saturation est observée à partir de 3 J/cm².

Il a été estimé que la peinture se retrouve en moyenne à 35 % sous forme particulaire. La différence entre les deux peintures provient probablement du fait qu'elles ne sont pas constituées de composants de nature chimique identique, notamment concernant le polymère. Ces composants ne vont vraisemblablement pas conduire à la formation de composés du même type suite à l'interaction avec le faisceau laser. De plus, on peut supposer que les deux constituants majeurs des peintures, le polymère et le dioxyde de titane, n'y soient pas présents dans les mêmes proportions d'où une différence dans la part retrouvée en phase particulaire. En effet, seule la peinture verte a fait l'objet d'une déformulation quantitative (chapitre 1).

3.2 La granulométrie des particules émises

Les essais réalisés avec les deux granulomètres, l'EEPS et l'AEROSIZER, ont permis de mettre en évidence que l'aérosol émis lors d'un tir laser sur les deux peintures étudiées est à la fois composé de nanoparticules (mesures EEPS principalement) et de particules submicroniques (mesures AEROSIZER principalement). Les distributions granulométriques obtenues avec l'EEPS présentent, en effet, un diamètre médian en nombre¹ variant entre 20 et 60 nm selon les conditions opératoires (diamètre équivalent de mobilité électrique). Celles obtenues avec l'AEROSIZER présentent un diamètre médian en nombre variant entre 600 et 750 nm (diamètre équivalent aérodynamique). Les comportements avec les paramètres opératoires, qui seront mis en évidence dans cette partie, seront analysés dans le chapitre 5 de ce mémoire.

3.2.1 Peinture verte acrylique : les nanoparticules

Les distributions granulométriques moyennes en nombre obtenues avec l'EEPS, sous différentes conditions opératoires, sont présentées sur la Figure 3.6(a), la Figure 3.7(a) et la Figure 3.8(a). Elles possèdent un écart-type géométrique moyen de 2, ce qui indique que la distribution des particules mesurées est polydispersée. Elles présentent deux modes², un premier aux alentours de 10-20 nm et un second variant entre 30 et 70 nm selon les conditions opératoires.

3.2.1.1 Impact d'une variation de la fluence

Quelle que soit la fluence, les distributions granulométriques (Figure 3.6(a)) conservent à peu près la même allure. Le premier mode (10-20 nm) n'est pas sensible à ce paramètre, le second (50-70 nm)

¹ Le diamètre médian en nombre correspond au diamètre pour lequel il y a autant de particules de part et d'autre de sa valeur.

² Le diamètre modal en nombre correspond au diamètre pour lequel il y a le plus grand nombre de particules comptabilisées.

l'est légèrement. En effet, avec la fluence, il a tendance à augmenter. Sa valeur est de 60 nm à 0,6 J/cm² et de 75 nm à 10,4 J/cm².

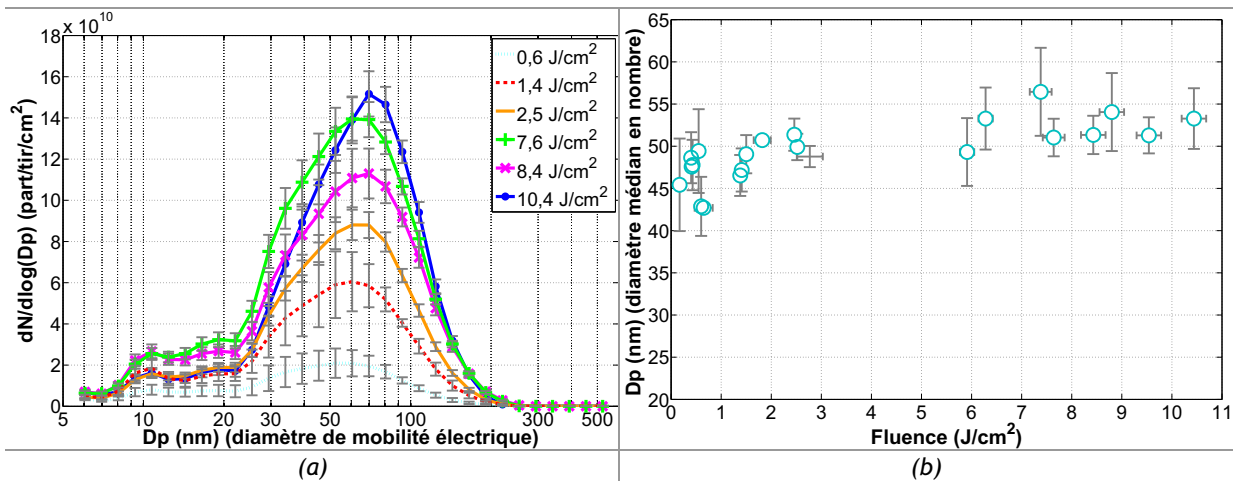


Figure 3.6 Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=0,1$ Hz, $Q=5$ L/min, cellule en verre, peinture verte, résultats EEPS)

Le diamètre médian en nombre, caractérisant chacune des distributions, croît légèrement avec la fluence (ici environ d'une dizaine de nanomètres entre 0,1 et 11 J/cm²) (Figure 3.6(b)).

Néanmoins, étant donné cette valeur et l'incertitude associée, nous ne considérerons pas la fluence comme étant un paramètre ayant une influence majeure sur la granulométrie des nanoparticules.

3.2.1.2 Impact d'une variation de la cadence de tir

Quelle que soit la cadence de tir, les distributions granulométriques (Figure 3.7(a)) conservent une allure semblable. Le premier mode (10-20 nm) n'est pas sensible à ce paramètre, il en est de même pour le second (60 nm).

Le diamètre médian en nombre n'évolue pas de manière significative avec la cadence de tir (Figure 3.7(b)). On peut noter une très légère tendance à l'augmentation entre 0,1 et 10 Hz (de quelques nanomètres) mais qui reste relativement faible.

Ainsi, la cadence de tir est un paramètre n'ayant pas d'influence majeure sur la granulométrie des nanoparticules.

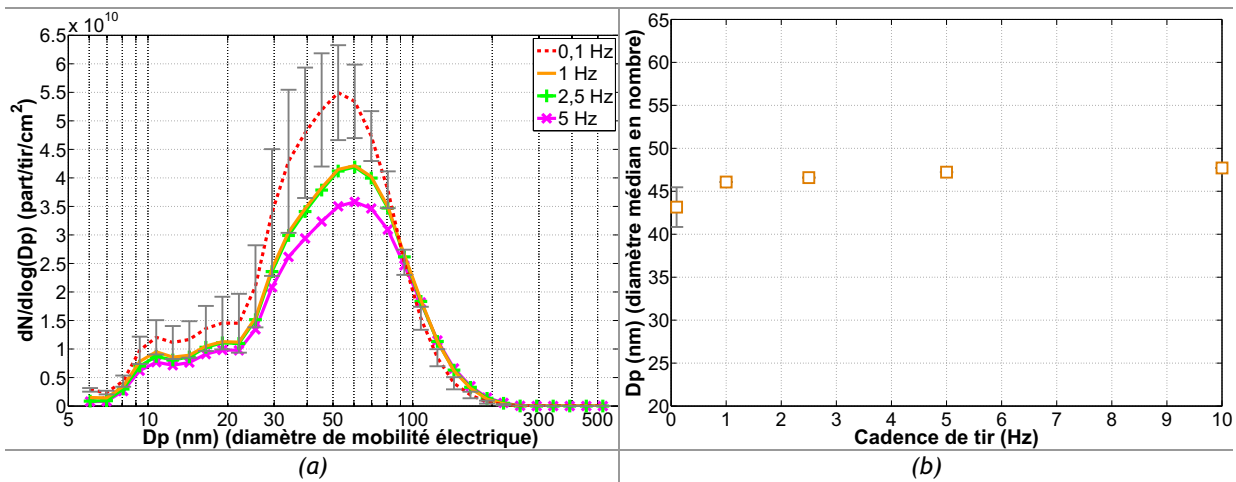


Figure 3.7 Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,7$ J/cm², $Q=5$ L/min, cellule en verre, peinture verte, résultats EEPS)

3.2.1.3 Impact d'une variation du débit d'air dans la cellule d'ablation

Le débit d'air dans la cellule d'ablation est le paramètre le plus influent sur la granulométrie des particules nanométriques.

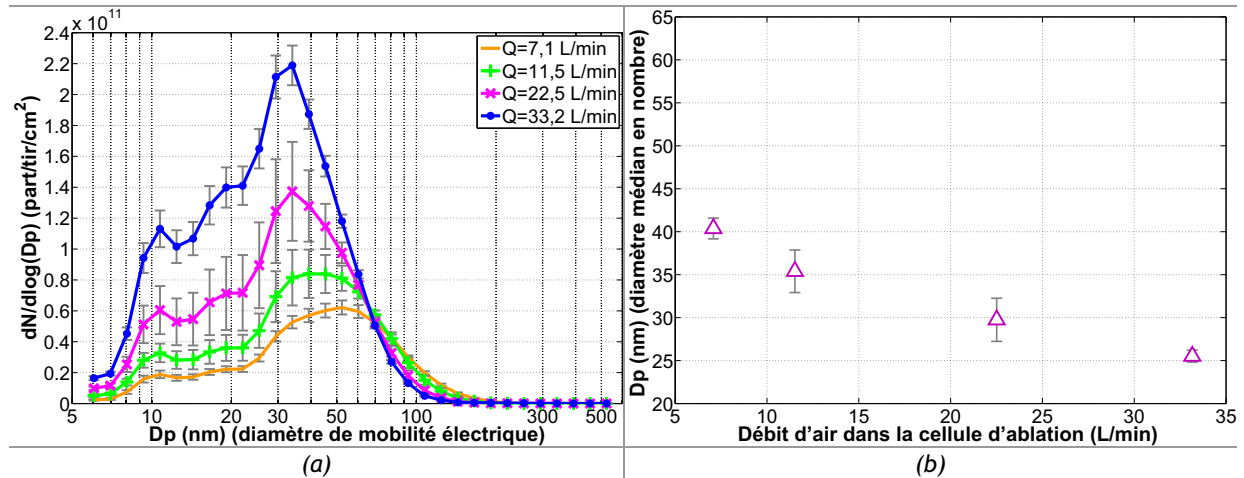


Figure 3.8 Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction du débit d'air dans la cellule ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,8$ J/cm², $f=10$ Hz, cellule en inox, peinture verte, résultats EEPS)

Avec le débit, un changement au niveau de la forme des distributions granulométriques est observé (Figure 3.8(a)). La position du premier mode (10-20 nm) ne change pas mais celle du second (35-55 nm) évolue fortement. En effet, entre 7 et 33 L/min, il passe de 55 à 35 nm.

Entre ces deux valeurs de débit, le diamètre médian en nombre diminue pratiquement d'un facteur 2, il passe de 40 à 25 nm (Figure 3.8(b)).

3.2.2 Peinture verte acrylique : les particules submicroniques

Les distributions granulométriques moyennes en nombre obtenues avec l'AEROSIZER, sous différentes conditions opératoires, sont présentées sur la Figure 3.9(a), la Figure 3.10(a) et la Figure 3.11(a). Elles possèdent un écart-type géométrique moyen de 1,5, ce qui indique que la distribution des particules mesurées est faiblement polydispersée. Elles présentent un mode aux alentours de 700-800 nm.

3.2.2.1 Impact d'une variation de la fluence

Quelle que soit la fluence, les distributions granulométriques (Figure 3.9(a)) conservent la même allure. Le mode est sensible à ce paramètre. En effet, avec la fluence, il a tendance à augmenter entre 0,2 et 0,6 J/cm² (il passe de 750 à 800 nm) puis à diminuer entre 0,6 et 3 J/cm² (il passe de 800 à 700 nm).

Le diamètre médian en nombre croît de 70 nm entre 0,1 et 0,6 J/cm² puis décroît de 100 nm entre 0,6 et 6 J/cm² (Figure 3.9(b)).

On peut ainsi considérer que la fluence est un paramètre ayant une influence non négligeable sur la granulométrie des particules submicroniques.

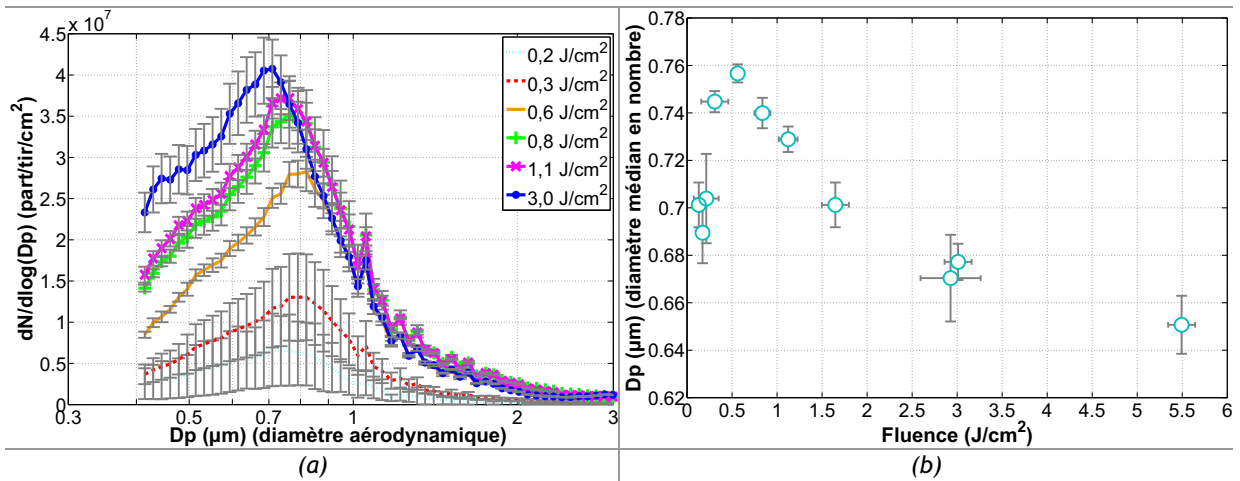


Figure 3.9 Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=5$ L/min, cellule en verre, peinture verte, résultats AEROSIZER)

3.2.2.2 Impact d'une variation de la cadence de tir

Quelle que soit la cadence de tir, les distributions granulométriques (Figure 3.10(a)) conservent la même allure. Le mode n'est pas sensible à ce paramètre. Le diamètre médian en nombre n'évolue pas avec la cadence de tir entre 0,1 et 10 Hz (Figure 3.10(b)).

Ainsi, la cadence de tir est un paramètre opératoire n'ayant pas d'influence sur la granulométrie des particules submicroniques.

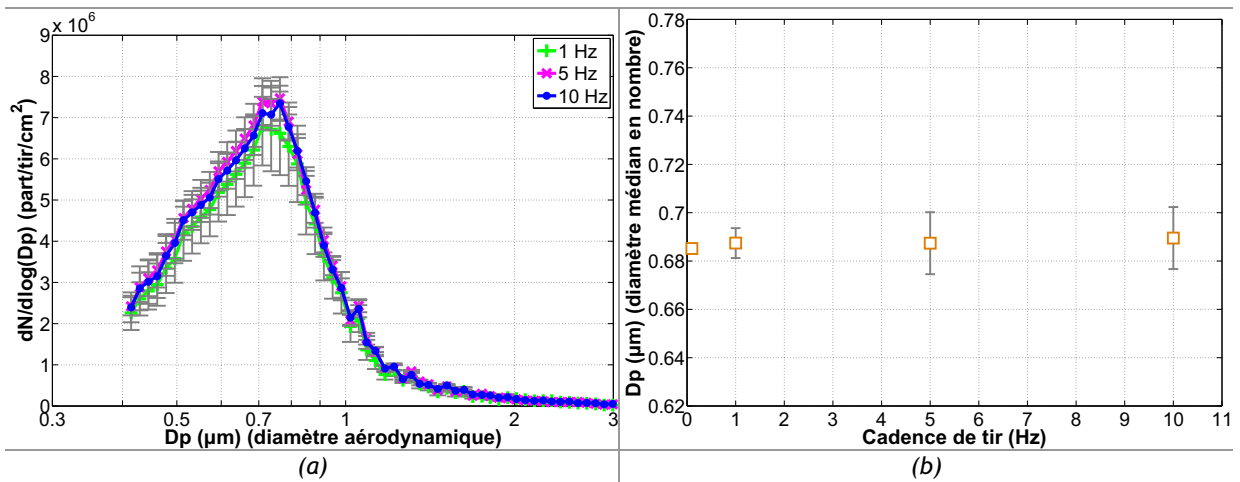


Figure 3.10 Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,2$ J/cm², $Q=7,1$ L/min, cellule en inox, peinture verte, résultats AEROSIZER)

3.2.2.3 Impact d'une variation du débit d'air dans la cellule d'ablation

Quel que soit le débit d'air dans la cellule d'ablation, les distributions granulométriques (Figure 3.11(a)) conservent la même allure. Le mode n'est pas sensible à ce paramètre. Le diamètre médian en nombre n'évolue pas avec le débit d'air entre 7 et 33 L/min.

Ainsi, le débit d'air dans la cellule d'ablation est un paramètre opératoire n'ayant pas d'influence sur la granulométrie des particules submicroniques.

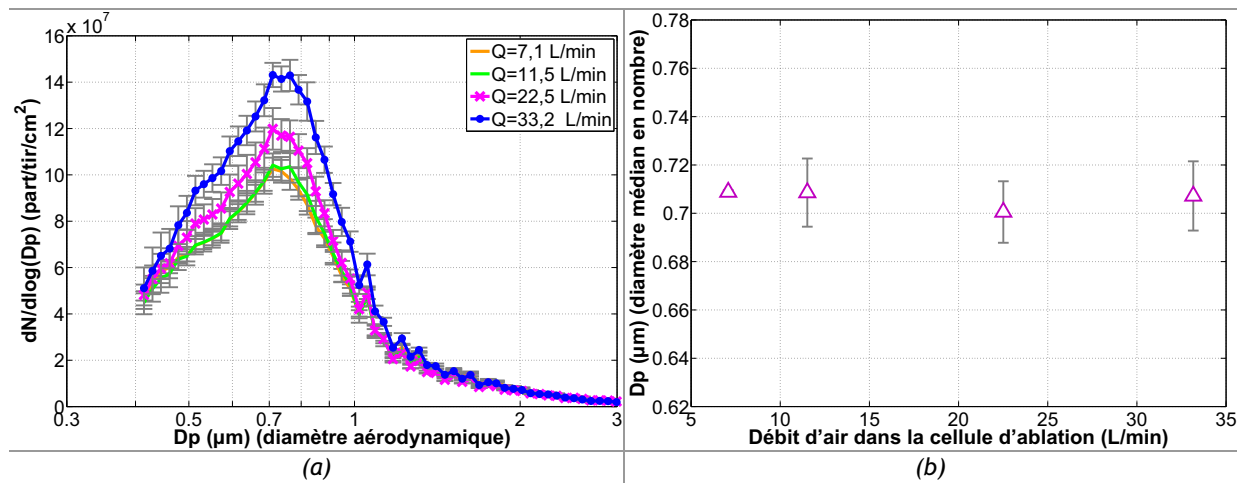


Figure 3.11 Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction du débit d'air dans la cellule ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,8$ J/cm², $f=10$ Hz, cellule en inox, peinture verte, résultats AEROSIZER)

3.2.3 Comparaison avec une peinture bleue époxyde

Le même type d'essais a été réalisé avec la peinture bleue époxyde. L'influence de la fluence et celle de la cadence de tir, sur la granulométrie des particules nanométriques et des particules submicroniques, ont été étudiées. Les résultats détaillés sont présentés en [Annexe n° 8](#).

Les distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'EEPS présentent deux modes, le premier aux alentours de 10-20 nm et le second vers 35 nm quelles que soient la fluence et la cadence de tir pour un débit d'air dans la cellule d'ablation de 33,4 L/min. Ces valeurs de diamètres modaux sont identiques pour la peinture acrylique verte dans les mêmes conditions opératoires (notamment de débit car il s'agit du paramètre le plus influent sur ces particules). Il n'y a donc pas de différences significatives entre la peinture bleue époxyde et la peinture verte acrylique en ce qui concerne la granulométrie des nanoparticules émises. Par ailleurs, il n'y a également que très peu d'influence de la fluence et de la cadence de tir sur la granulométrie de ces particules.

Les distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'AEROSIZER présentent un mode aux alentours de 700 nm. Cette valeur de diamètre modal est identique pour la peinture acrylique verte dans les mêmes conditions opératoires (notamment de fluence car il s'agit du paramètre le plus influent sur ces particules). Il n'y a donc pas de différences significatives entre la peinture bleue époxy et la peinture verte acrylique en ce qui concerne la granulométrie des particules submicroniques émises. Par ailleurs, il n'y a également pas d'influence de la cadence de tir sur la valeur du diamètre modal en nombre. L'influence de la fluence sur le diamètre modal de ces particules est beaucoup moins marquée que pour la peinture verte.

Ainsi, quelle que soit la peinture étudiée, on retrouve des particules de granulométries très semblables.

3.2.4 Comparaison avec les essais antérieurs à cette étude

À titre de comparaison, les essais préliminaires à cette étude réalisés dans les mêmes conditions sur cette peinture ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f < 0,1$ Hz (« mono-tirs »), $Q=4,7$ L/min, cellule en verre) mais avec un autre granulomètre, un impacteur électrique basse pression, l'ELPI (gamme de mesure : 7 nm-

$10 \mu\text{m}$)¹, ont amené aux résultats suivants (Géléoc *et al.*^{2,3,4}) : les distributions granulométriques en nombre présentent un diamètre modal de 80 nm et la valeur du diamètre médian est de 70 nm (Figure 3.12). Il n'y a pas d'évolution de ces diamètres avec la fluence (plage étudiée : 0,35-5 J/cm²).

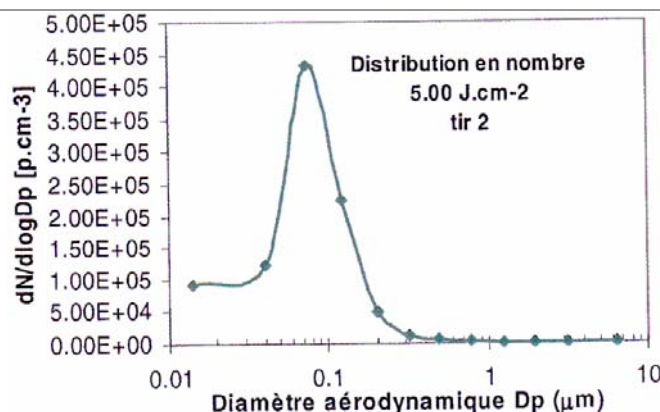


Figure 3.12 Distribution granulométrique en nombre, obtenue avec l'ELPI, de l'aérosol émis lors d'un tir à $F=5$ J/cm² ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, « mono-tir », $Q=4,7$ L/min, cellule en verre, peinture verte, Géléoc *et al.*^{2,3,4})

La faible résolution en diamètres de l'ELPI (12 canaux) ne permet pas d'analyser finement la granulométrie des particules les plus fines. Le premier mode visualisé sur les distributions EEPS n'apparaît donc pas sur la distribution ELPI, ces particules étant, de plus, en grande partie précipitées au sein du chargeur à effet couronne de l'instrument.

Néanmoins, il reste difficile de comparer ces résultats obtenus avec un ELPI avec ceux de l'EEPS car les diamètres fournis par ces deux instruments sont différents du fait de principes de mesure distincts. En effet, l'EEPS donne des diamètres de mobilité électrique et l'ELPI, des diamètres aérodynamiques. Malgré cela, nous pouvons dire que les résultats obtenus par Géléoc *et al.*^{2,3,4} sont en bon accord avec les nôtres. De plus, le nombre total de particules émises lors d'un tir laser obtenu à partir des mesures ELPI est proche de celui déterminé à partir des mesures CNC et EEPS.

Précisons que les essais réalisés par Géléoc *et al.*^{2,3,4} sur cette peinture avec un ELPI n'ont pas permis de mettre clairement en évidence la présence de la seconde gamme de taille de particules, en plus des particules nanométriques. En effet, Géléoc *et al.*^{2,3,4} ont montré que la réponse de l'instrument pour les plateaux correspondant aux particules les plus grosses peut être fortement perturbée par les particules les plus fines et donc s'avérer incorrecte, malgré les corrections effectuées par le logiciel de l'instrument. En effet, les particules les plus fines peuvent diffuser sur les étages correspondant aux particules de taille plus importante et engendrer un signal électrique qui est attribué à la présence de particules dont la taille correspond à l'étage. Ces auteurs n'ont alors pas pu conclure précisément sur la présence de particules submicroniques dans l'aérosol généré lors de l'ablation.

Néanmoins, l'utilisation d'une colonne d'impaction basse pression peut s'avérer très utile, notamment pour établir la distribution granulométrique massique de l'aérosol émis, à partir de pesées et non à partir des mesures données par l'instrument. En effet, comme nous le verrons dans la partie suivante, les deux catégories de particules générées ont pu apparaître sur la même distribution. L'impacteur est donc l'instrument adapté pour l'obtention de ce type de résultats. Nous pouvons citer

¹ Le principe de fonctionnement de cet instrument sera décrit en détail dans la partie 3.4 de ce mémoire.

² Géléoc, M., Blanc, C., Brygo, F., Hubert, C., & Tabarant, M. (2005). Rapport interne CEA, réf : NT DPC/SCP/05-140.

³ Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). 20^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, Paris, France.

⁴ Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). 23rd American Association for Aerosol Research Annual Conference, AAAR 2004, Atlanta, Etats-Unis.

en référence les travaux de Koch *et al.*¹ et de Kuhn *et al.*². Ces auteurs ont utilisé un impacteur de type basse pression pour caractériser un aérosol d'ablation à partir des masses collectées sur chacun des plateaux.

3.2.5 Distributions granulométriques en masse

La distribution granulométrique en masse des particules émises a été établie pour la peinture verte acrylique. On rappelle que cette distribution est issue de la pesée de supports en aluminium graissés ayant été disposés sur les différents étages de l'impacteur ELPI (chapitre 2, partie 2.3.3).

La distribution granulométrique en masse présente deux modes : un premier à 70 nm et un second à 750 nm (Figure 3.13(a)). On retrouve ainsi les deux types de particules mesurées avec les granulomètres EEPS et AEROSIZER. Le premier pic (entre 30 et 150 nm) correspond à la majorité des particules nanométriques détectées par l'EEPS et le deuxième pic (entre 200 nm et 10 µm) correspond aux particules submicroniques et microniques détectées par l'AEROSIZER. Il existe un facteur 1,8 entre les masses des particules correspondant au premier et au deuxième pic. Les particules nanométriques (premier pic) représentent 36 % de la masse totale de particules collectées sur les plateaux de l'impacteur et les particules submicroniques et microniques (deuxième pic), 64 %.

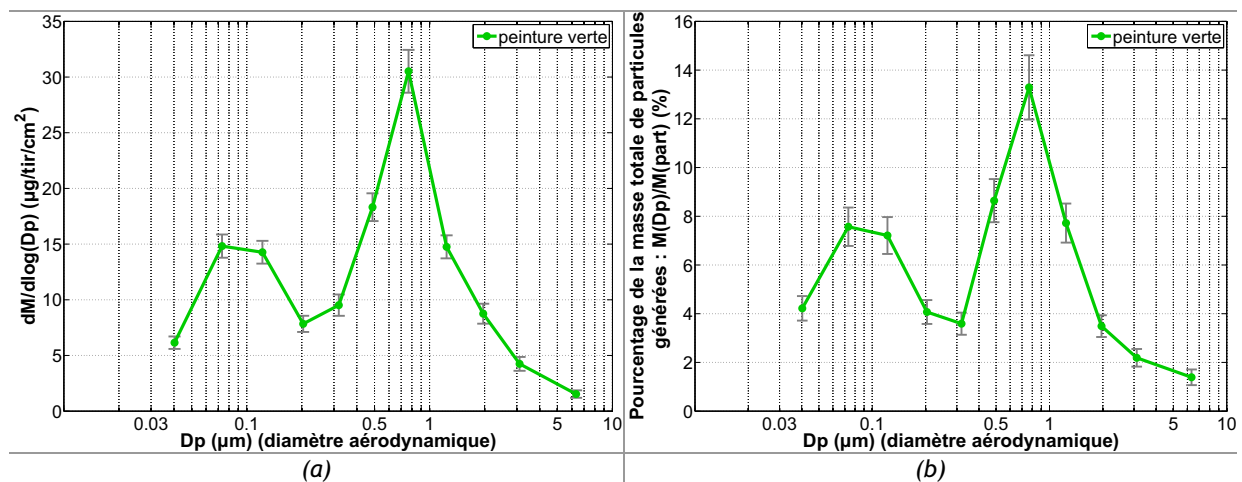


Figure 3.13 Distribution granulométrique en masse (a) et pourcentage de la masse totale de particules prélevées sur un filtre ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,5$ J/cm², $f=10$ Hz, $Q=27,9$ L/min, cellule en inox, résultats de pesées)

Nous avons également ramené la masse de chaque classe de taille de particules à la masse totale de particules générées dans les mêmes conditions (Figure 3.13(b)). Cette masse correspond à la masse totale de particules générées lors de l'ablation et qui est déduite de la pesée de filtres placés directement en sortie de la cellule d'ablation (les résultats ont été présentés sur la Figure 3.2). D'après nos mesures, les particules nanométriques représentent 23 % de la masse totale des particules émises et les particules submicroniques et microniques, 41 %.

Il est donc important de souligner que ces pourcentages massiques sont sous-estimés. En effet, leur somme pour les nanoparticules et les particules submicroniques et microniques ne représente pas 100 % de la masse totale des particules générées par l'ablation. En effet, par rapport à une collecte sur filtre, 64 %, en masse, des particules ont été récupérées soit une perte massique de l'ordre de 30 % dans

¹ Koch, J., Von Bohlen, A., Hergenröder, R., & Niemax, K. (2004). Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19, 267-272.

² Kuhn, H.R., Koch, J., Hergenröder, R., Niemax, K., Kalberer, M., & Günther, D. (2005). Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, 894-900.

l'instrument. Pour notre étude, l'avantage de l'ELPI est la possibilité d'obtenir une distribution granulométrique sur laquelle toutes les classes de tailles générées apparaissent.

Les pertes dans l'impacteur sont visibles. Lors du démontage, des dépôts de particules ont été notés pour tous les étages de part et d'autre des ajutages (Figure 3.14). Ils ont pour origine la diffusion des particules au niveau des orifices d'accélération ainsi que leur impaction à l'entrée des trous¹. De plus, nous soulignons qu'une autre origine probable des pertes est le déclipsage des supports en aluminium des plateaux de collecte, suite au prélèvement pour la pesée. Nous rappelons (chapitre 2, partie 2.3.3) que les pertes ont néanmoins été limitées en retirant la partie chargeur du granulomètre ELPI et en branchant directement le tuyau de prélèvement sur la colonne d'impaction d'une part, et en graissant les supports en aluminium afin d'éviter les pertes par rebond, d'autre part.

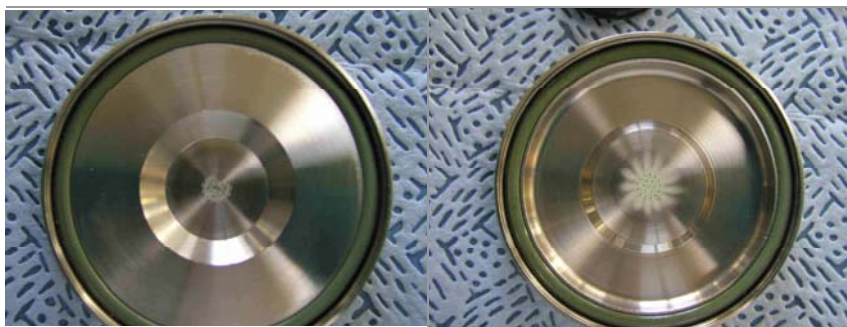


Figure 3.14 Photos de la face avant et de la face arrière des orifices d'accélération pour un étage d'impaction (étage n°4 soit diamètre de coupure de 157 nm)

Les observations réalisées mettent donc en évidence les limitations de la colonne d'impaction du granulomètre ELPI pour la réalisation de mesures gravimétriques pour un aérosol composé de particules dont le diamètre s'étend du nanomètre au micromètre.

3.3 La morphologie des particules émises

3.3.1 Présentation des clichés de Microscopie Électronique en Transmission (MET)

On présente sur la Figure 3.15 et sur la Figure 3.16 des clichés des particules issues de l'ablation par laser de la peinture verte acrylique. Ils ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique en transmission (collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides, UMR n° 8502, Université Paris-Sud 11, Orsay).

Ils mettent en évidence deux populations distinctes de particules. L'aérosol émis est, d'une part, composé d'agrégats de taille très variable (entre 20 et quelques centaines de nanomètres) et, d'autre part, de particules sphériques dont les diamètres² sont majoritairement compris entre 100 et 200 nm. Les agrégats sont composés de chaînes de particules primaires sphériques.

¹ Virtanen, A., Marjamäki, M., Ristimäki, J., & Keskinen, J. (2001). *Journal of Aerosol Science*, 32, 389-401.

² Les dimensions indiquées dans cette partie sont celles déterminées à partir des clichés MET : il s'agit de dimensions géométriques.

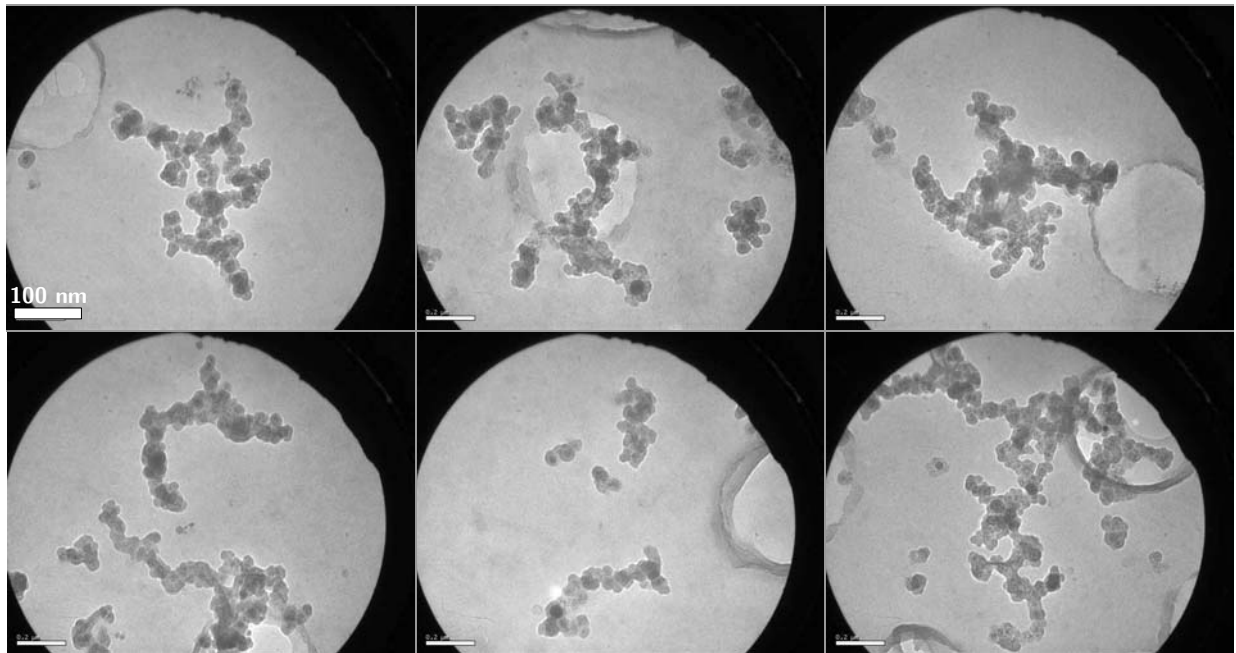


Figure 3.15 Clichés MET de l'aérosol émis lors de l'ablation par laser d'une peinture : mise en évidence d'agrégats ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=1$ J/cm², $f=10$ Hz, 89 tirs, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte)

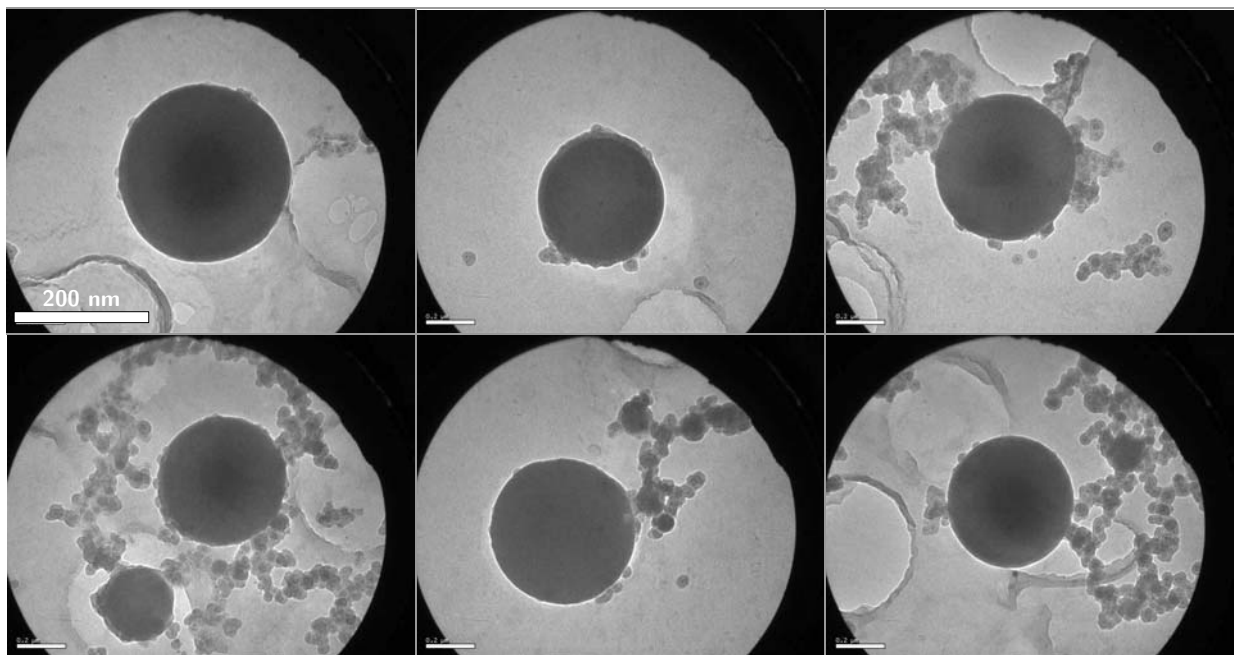


Figure 3.16 Clichés MET de l'aérosol émis lors de l'ablation par laser d'une peinture : mise en évidence de particules sphériques ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=1$ J/cm², $f=10$ Hz, 89 tirs, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte)

3.3.2 Caractérisation des particules sphériques

Afin de visualiser toute la population des particules composant l'aérosol, 160 clichés comprenant à la fois les particules sphériques et les agrégats ont été réalisés. Sur chacun d'entre eux, le diamètre (en pixels) des particules sphériques a été mesuré grâce au logiciel de traitement et d'analyse d'images « ImageJ ». La conversion en diamètres « réels » (en nanomètres) a été réalisée en effectuant un étalonnage avec des billes latex calibrées (diamètre géométrique de 199 nm).

183 mesures ont été réalisées sur les particules sphériques. Le résultat est présenté sur la [Figure 3.17](#). La distribution obtenue est relativement étendue. En effet, le plus petit diamètre ayant été

déterminé est de 45 nm et le plus grand de 448 nm. Le maximum de particules comptabilisées se situe entre 50 et 200 nm. Une comparaison de ces mesures avec les distributions granulométriques présentées dans les parties précédentes de ce chapitre sera effectuée dans le chapitre 5.

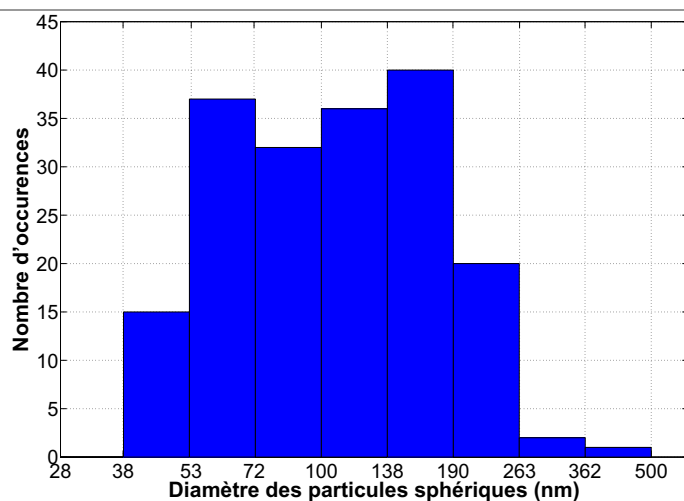


Figure 3.17 Histogramme résultant de l'ensemble des mesures de tailles effectuées sur les particules sphériques des clichés MET

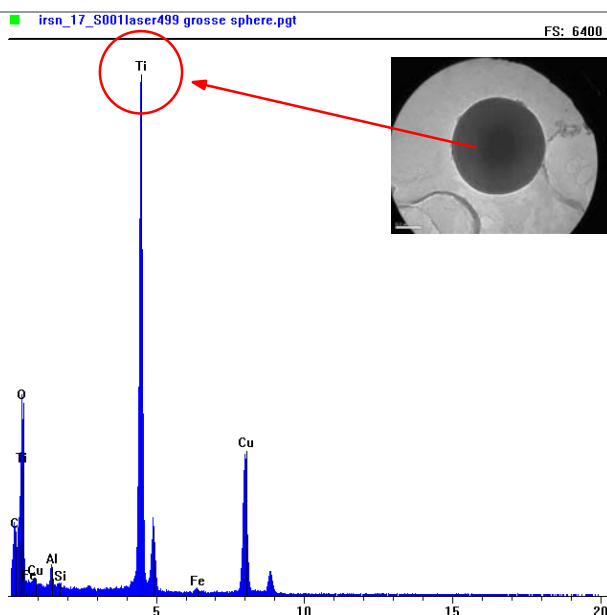


Figure 3.18 Spectre EDS résultant de l'analyse d'une particule sphérique

Une analyse chimique de ces particules sphériques a été réalisée au LISA (Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR n°7583, Université Paris 12, Créteil) par MET-EDS. Il s'agit d'un microscope électronique en transmission couplé à un spectromètre de rayons X dispersif en énergie (EDS : « *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* »). L'analyse chimique est élémentaire et qualitative. Il en ressort que les particules sphériques sont composées majoritairement de titane (Figure 3.18). Nous supposons qu'il est présent sous sa forme oxydée TiO_2 car c'est sous cette forme qu'il est présent dans la peinture (chapitre 1).

Nous considérerons que la majorité des particules sphériques visualisées en microscopie électronique correspondent à l'ensemble des particules submicroniques mesurées par le granulomètre AEROSIZER. Ce point sera vérifié dans le chapitre 5.

3.3.3 Caractérisation des agrégats

3.3.3.1 Paramètres décrivant la morphologie d'un agrégat

Afin de décrire la morphologie d'un agrégat, qui est peut être assimilée à un objet quasi-fractal, différentes grandeurs sont introduites¹ :

- le diamètre des particules primaires : D_{pp} ,

- le nombre de particules primaires présentes dans l'agrégat : N_{pp} . Il dépend du processus d'agglomération à l'origine de la formation de l'agrégat.

- le diamètre de giration : D_g . Il donne une estimation de la répartition massique des agrégats. Son carré est égal à la moyenne des carrés des distances (d_i) entre les particules primaires et le centre de masse de l'agrégat :

$$D_g^2 = \frac{4}{N_{pp}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{pp}} d_i^2 \quad (3-1)$$

- la relation fractale caractérisant l'agrégat :

$$N_{pp} = k_f \cdot \left(\frac{D_g}{D_{pp}} \right)^{D_f} \quad (3-2)$$

Elle fait intervenir deux grandeurs : la dimension fractale, D_f , et le préfacteur k_f . La dimension fractale permet de quantifier la compacité d'un objet. Les agrégats, dont la dimension fractale est inférieure à 2, sont des agrégats aérés et peu compacts contrairement à ceux ayant une dimension fractale proche de 3.

3.3.3.2 Méthodologie pour la détermination des différents paramètres caractérisant la morphologie d'un agrégat

La méthodologie utilisée ici pour déterminer les différentes grandeurs caractérisant les agrégats, et notamment leur dimension fractale, repose sur l'analyse des clichés MET. Nous nous sommes reportés aux travaux de thèse de Ouf², portant sur la caractérisation des suies d'incendie, pour appliquer cette méthode à notre cas et nous avons utilisé les logiciels développés au cours de son étude pour l'analyse des clichés. Les travaux de Ouf² reposent sur l'approche introduite par Köylü *et al.*^{3,4}.

Un nombre important de clichés MET a été effectué (environ une centaine) afin d'obtenir des informations statistiques sur la morphologie des agrégats.

Le diamètre des particules primaires, D_{pp} , est directement mesuré sur les clichés MET.

Les clichés sont ensuite digitalisés afin d'isoler les agrégats du fond uniforme des filtres. Des images présentant deux niveaux de couleur sont alors obtenues. La couleur noire correspond à l'agrégat et la couleur blanche, au filtre. Elles sont ensuite analysées à l'aide d'un logiciel développé sous un envi-

¹ Jullien, R., & Botet, R. (1987). ISBN 9971-50-248-8.

² Ouf, F.-X. (2006). Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France.

³ Köylü, Ü.Ö, Faeth, G.M., Farias, T.L., & Carvalho, M.G. (1995). *Combustion and Flame*, 100, 621-633.

⁴ Köylü, Ü.Ö, Xing, Y., & Rosner, D.E. (1995). *Langmuir*, 11, 4848-4854.

ronnement Matlab par Ouf¹ dans le cadre de son étude. Il permet d'obtenir, à partir des images digitalisées des agrégats et de la valeur mesurée de D_{pp} , les grandeurs suivantes : N_{pp} et R_g , avec R_g , le rayon de giration de l'agrégat. On souligne qu'une approximation de cette méthode est de considérer que les agrégats générés possèdent des particules primaires ayant toutes le même diamètre. Ainsi, dans le logiciel, le D_{pp} utilisé est le diamètre moyen géométrique, déterminé à partir des mesures sur les clichés de microscopie.

Pour chaque agrégat, on connaît alors le nombre de particules primaires, N_{pp} , et son rayon de giration, R_g , ce qui permet de tracer la courbe $\ln(N_{pp})=f(\ln(R_g/R_{pp}))$ avec R_{pp} , le rayon des particules primaires. Il s'agit d'une droite dont la pente est la dimension fractale D_f et l'ordonnée à l'origine, le logarithme du préfacteur k_f , selon la relation (3-2).

3.3.3.3 Application aux agrégats issus de l'ablation par laser de peinture

Comme pour les particules sphériques, le diamètre (en pixels) des particules primaires des agrégats a été mesuré sur les clichés MET grâce au logiciel « ImageJ ». De même, la conversion en diamètres « réels » (en nanomètres) a été réalisée grâce aux clichés des billes latex calibrées. Au total, 253 mesures ont été réalisées sur les particules primaires sphériques. Le résultat est présenté sur la [Figure 3.19](#).

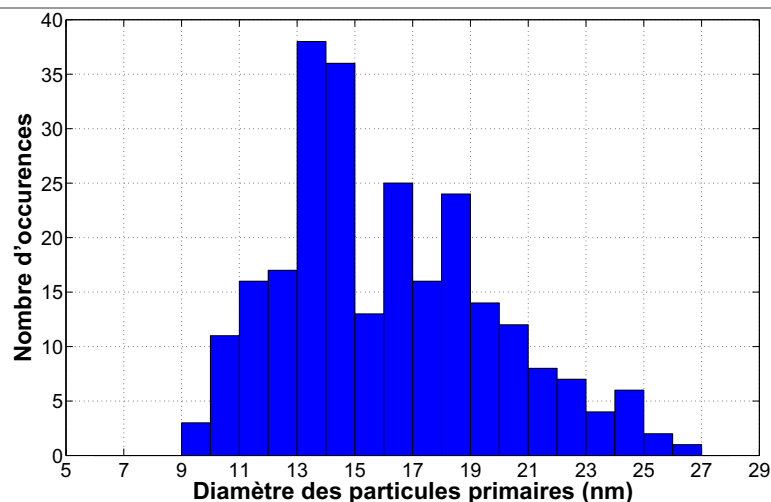


Figure 3.19 Histogramme résultant de l'ensemble des mesures de tailles effectuées sur les particules primaires sphériques des agrégats des clichés MET

Le plus petit diamètre ayant été déterminé est de 9 nm et le plus grand de 27 nm. Nous en avons déduit un diamètre moyen de 16 nm avec un écart-type de 3,7 nm. Cette valeur est utilisée dans le logiciel d'analyse des agrégats. Une comparaison de ces mesures avec les distributions granulométriques présentées dans les parties précédentes de ce chapitre sera effectuée dans le chapitre 5.

Sur la [Figure 3.20\(a\)](#) est présenté un cliché MET d'un agrégat et sur la [Figure 3.20\(b\)](#), ce même cliché ayant été digitalisé. L'ensemble des images des agrégats digitalisées (environ 70) a été analysé afin d'obtenir pour chacun d'entre eux son nombre de particules primaires N_{pp} et son rayon de giration R_g . On peut alors tracer la courbe $\ln(N_{pp})=f(\ln(R_g/R_{pp}))$ ([Figure 3.21](#)) afin de déterminer la valeur de la dimension fractale D_f des agrégats et celle du préfacteur k_f .

¹ Ouf, F.-X. (2006). Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France.

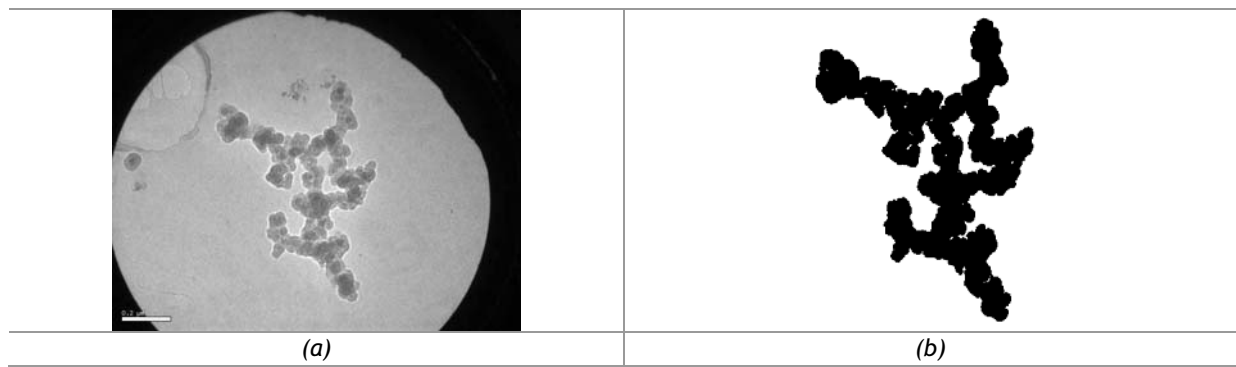


Figure 3.20 Cliché MET d'un agrégat (a) et son image digitalisée (b)

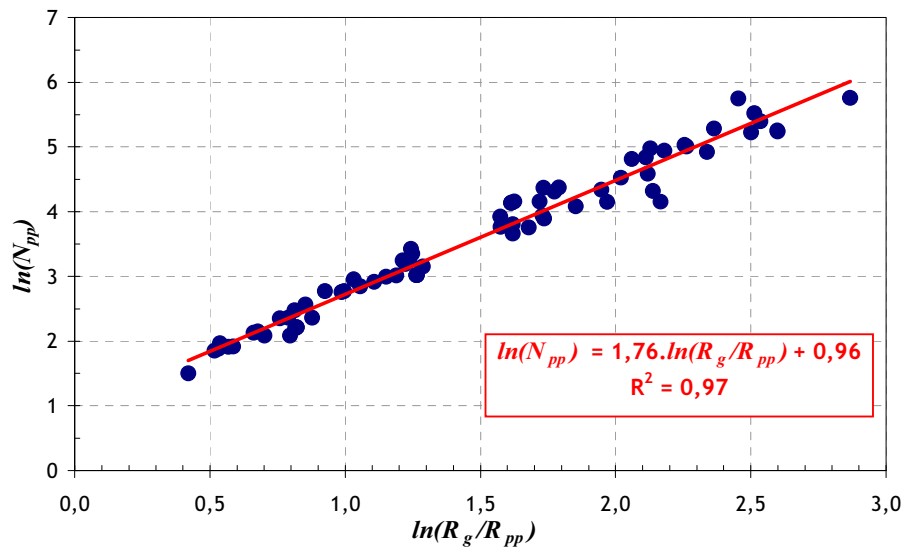


Figure 3.21 $\ln(N_{pp})=f(\ln(R_g/R_{pp}))$ pour des agrégats issus de l'ablation par laser d'une peinture afin de déterminer leur dimension fractale

À partir de la Figure 3.21, une valeur de 1,76 est déterminée pour la dimension fractale des agrégats issus de l'ablation par laser de la peinture verte et une valeur de 2,61 est obtenue pour le préfacteur.

La dimension fractale reflète le mode de formation des agrégats. Pour des dimensions fractales inférieures à 2, comme ici, le processus d'agrégation est de type « amas-amas » (« cluster-cluster »), les agrégats provenant alors principalement de la collision et de l'adhésion d'amas de particules primaires déjà formés. Pour des dimensions fractales supérieures à 2, le processus d'agrégation est de type « particule-amas » (« monocluster-cluster »), les agrégats provenant alors essentiellement de la rencontre entre des particules primaires et des amas¹.

Concernant les études dans la littérature portant sur les agrégats issus de procédés d'ablation par laser, la détermination de la dimension fractale est très rarement effectuée. Seulement deux études en faisant mention ont été trouvées. Lushnikov *et al.*² ont déterminé, pour leurs agrégats, une dimension fractale de 1,82 ($\pm 0,05$) (ablation de métaux (Pt, Fe, Ti, Ag) en cellule sous un gaz inerte (He ou Ar) avec un laser CO₂ ($\lambda=1064$ nm et $\tau=1$ μ s)). Les résultats concernant les agrégats étudiés par Ullmann *et al.*³ figurent dans le Tableau 3.1. Il s'agit de l'ablation de divers oxydes métalliques ainsi que de carbone et d'or en cellule sous oxygène (pour les oxydes) et sous azote (pour le carbone et l'or)

¹ Witten, T.A., & Sander, L.M. (1981). Physical Review Letters, 47, 19, 1400-1403.

² Lushnikov, A.A., Maksimenko, V.V., & Pakhomov, A.V. (1989). Journal of Aerosol Science, 20, 8, 865-870.

³ Ullmann, M., Friedlander, S.K., & Schmidt-Ott, A. (2002). Journal of Nanoparticle Research, 4, 499-509.

($Q=1$ L/min) avec un laser pulsé excimère ($\lambda=308$ nm, $\tau=28$ ns, $f=2$ Hz, 100 mJ/pulse). La taille des particules primaires varie entre 4,9 et 13 nm et les valeurs de dimensions fractales entre 1,5 et 1,9. Le diamètre des particules primaires dépend de la nature du matériau ablaté, contrairement à la dimension fractale.

Ainsi, la dimension fractale déterminée dans cette étude, pour des agrégats issus de l'ablation par laser de peintures, est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour des agrégats provenant également de procédés d'ablation mais de matériaux de nature différente.

Tableau 3.1 Agrégats étudiés par Ullmann *et al.*¹ : taille et dimension fractale des agrégats ainsi que diamètre des particules primaires

Table 3. Aerosol properties				
	Chemical state	Mode primary particle diameter (nm)	Aggregate number average mobility diameter (nm)	Fractal dimension
Silica	SiO ₂	5.2	132	1.8
Alumina	Al ₂ O ₃ (γ)	5.5	70	1.9
Titania	TiO ₂ (anastase)	5.9	60	1.7
Iron oxide	Fe ₂ O ₃	8	92	1.5
Tungsten oxide	WO ₃	8	80	1.5
Niobium oxide	Nb ₂ O ₅	13	55	1.7
Carbon	C	4.9	86	1.85
Gold	Au	10	45	1.6

Une analyse chimique des agrégats a également été réalisée par MET-EDS. Il en ressort que les agrégats sont composés majoritairement de carbone (Figure 3.22).

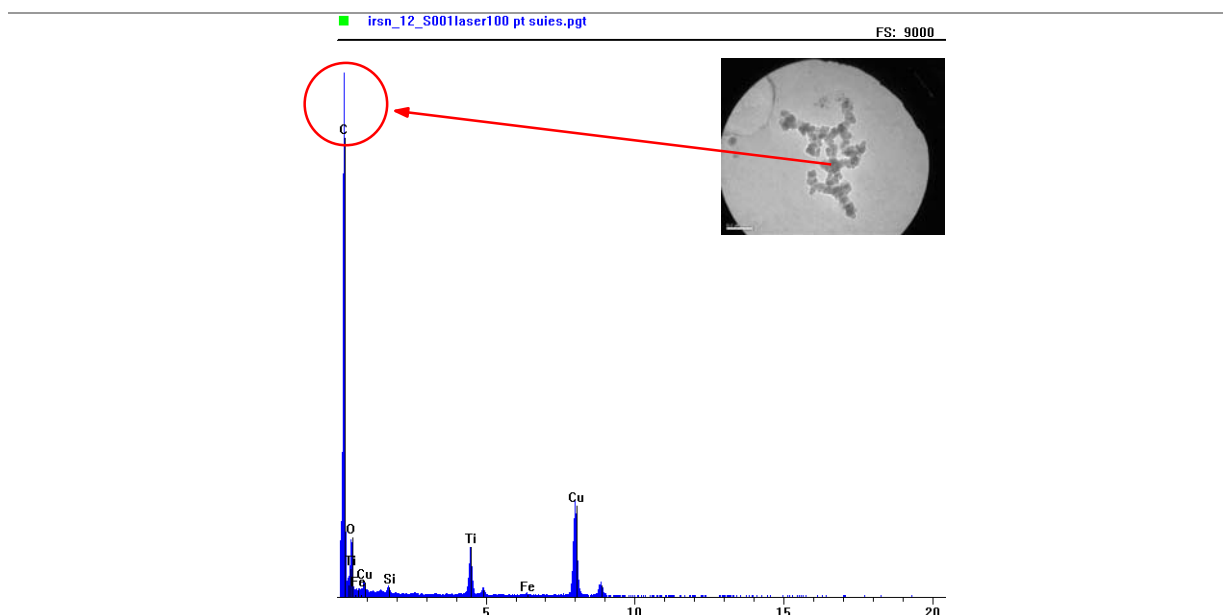


Figure 3.22 Spectre EDS résultant de l'analyse d'un agrégat

Nous considérerons que la majorité des agrégats visualisés en microscopie électronique correspondent à la majorité des particules nanométriques mesurées par le granulomètre EEPS. Ce point sera vérifié dans le chapitre 5.

¹ Ullmann, M., Friedlander, S.K., & Schmidt-Ott, A. (2002). Journal of Nanoparticle Research, 4, 499-509.

3.4 La masse volumique effective des particules émises

Une série d'essais complémentaires a été effectuée afin de déterminer la masse volumique effective des particules émises lors de l'ablation par laser de peintures, l'objectif étant d'apporter une caractéristique physique supplémentaire pour ce type d'aérosols.

3.4.1 Définition de la masse volumique effective d'une particule

Cette étude est basée sur l'approche développée par Ouf¹ dans le cadre de ses travaux ayant pour objet la caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie. Elle repose sur les travaux initiés par Van Gulijk *et al.*² portant sur une analyse en série du diamètre aérodynamique et du diamètre de mobilité électrique de la particule considérée. Ces deux diamètres sont, en effet, liés par une grandeur appelée « masse volumique effective » qui intègre à la fois la masse volumique du matériau composant les particules mais aussi leur forme et leur porosité.

Le diamètre de mobilité électrique D_{me} d'une particule est relié à son diamètre aérodynamique D_a par la relation suivante¹ :

$$D_a^2 \cdot C_c(D_a) \cdot \rho_0 = D_{me}^2 \cdot C_c(D_{me}) \cdot \frac{[C_c(D_{mae})]^3 \cdot \rho_p}{[C_c(D_{me})]^3 \cdot X^3} = \rho_e \cdot C_c(D_{me}) \cdot D_{me}^2 \quad (3-3)$$

Les termes composant cette relation sont décrits ci-dessous³ :

- Les notions de diamètre de mobilité électrique D_{me} et de diamètre aérodynamique D_a d'une particule ont été définies dans le chapitre 2. D_{mae} est le diamètre équivalent en masse. Il est défini comme étant le diamètre de la sphère équivalente ayant la même masse que la particule non-sphérique et de facteur de forme dynamique X considérée. Le facteur de forme dynamique permet de rendre compte de l'influence de la forme de la particule sur sa force de traînée dans un gaz. X est supérieur à 1 pour des particules de forme irrégulière et vaut 1 pour des particules sphériques. On a :

$$D_{me} = X \cdot \frac{D_{mae} \cdot C_c(D_{me})}{C_c(D_{mae})} \quad (3-4)$$

et :

$$D_a^2 \cdot C_c(D_a) \cdot \rho_0 = \frac{D_{mae}^2 \cdot C_c(D_{mae}) \cdot \rho_p}{X} \quad (3-5)$$

- Le terme C_c représente le facteur de correction de Cunningham pour le diamètre considéré (défini dans le chapitre 2).

¹ Ouf, F.-X. (2006). Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France.

² Van Gulijk, C., Marijnissen, J.C.M., Makkee, M., Moulijn, J.A., & Schmidt-Ott, A. (2004). *Journal of Aerosol Science*, 35, 633-655.

³ Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0.

- ρ_0 est la masse volumique de référence (1 g/cm³), ρ_p est celle de la particule et ρ_e est la masse volumique effective.

La masse volumique effective de la particule ρ_e est donc définie ainsi :

$$\rho_e = \frac{[C_c(D_{me})]^3 \cdot \rho_p}{[C_c(D_{me})]^3 \cdot X^3} = \frac{D_a^2 \cdot C_c(D_a) \cdot \rho_0}{C_c(D_{me}) \cdot D_{me}^2} \quad (3-6)$$

Donc, en connaissant le couple (D_{me} , D_a) pour une particule, il est possible de remonter à sa masse volumique effective.

Dans le cas de particules sphériques non poreuses, la masse volumique effective est égale à la masse volumique de la particule, et la relation (3-3) devient :

$$D_a^2 \cdot C_c(D_a) \cdot \rho_0 = \rho_p \cdot C_c(D_{me}) \cdot D_{me}^2 \quad (3-7)$$

3.4.2 Le montage expérimental pour la détermination de la masse volumique effective des particules

Il s'agit de déterminer le diamètre de mobilité électrique et le diamètre aérodynamique d'une même particule. Ils sont mesurés successivement grâce au montage en série d'un Analyseur de Mobilité Électrique (DMA : « *Differential Mobility Analyzer* ») et d'un Impacteur Électrique Basse Pression (ELPI : « *Electrical Low-Pressure Impactor* »).

3.4.2.1 Détermination du diamètre de mobilité électrique D_{me} avec un DMA

L'aérosol prélevé entre d'abord dans l'Analyseur de Mobilité Électrique (DMA). Le principe de fonctionnement du DMA est présenté en [Annexe n°4](#). Les deux colonnes de classification électrostatique, appelées Long-DMA et Nano-DMA, ont été mises en œuvre dans le cadre de ces essais. Le DMA permet de sélectionner des particules possédant une mobilité électrique donnée et donc un certain diamètre de mobilité électrique. Il s'agit ensuite de déterminer le diamètre aérodynamique de ces particules afin de pouvoir calculer leur masse volumique effective grâce à la relation (3-6).

3.4.2.2 Détermination du diamètre aérodynamique D_a avec un ELPI

Les particules en sortie du DMA sont envoyées au granulomètre ELPI qui consiste en un impacteur électrique à basse pression. Nous ne reviendrons pas sur le principe de l'impaction, décrit dans le chapitre 2 (partie 2.3.3). L'ELPI permet d'établir des distributions en taille selon le diamètre aérodynamique des particules étudiées. Pour cette application, l'ELPI est utilisé car il permet de couvrir une large gamme de diamètres (de 30 nm à 10 μ m) et de fournir une distribution granulométrique en nombre en un temps très court (de l'ordre de la seconde). Le principe de fonctionnement du granulomètre ELPI est présenté sur la [Figure 3.23](#).

Les particules passent dans un chargeur à effet couronne. Les ions produits les chargent par diffusion. Les particules possèdent alors un état de charge positif connu et stable. Elles sont ensuite introduites dans la colonne d'impaction où elles sont collectées sur les 13 étages successifs de celle-ci selon leur diamètre, et sur lesquels elles vont se décharger. Des électromètres, reliés à chacun des plateaux

d'impaction, mesurent le courant induit par la décharge des particules. Le logiciel ELPIVI convertit les courants mesurés sur chaque étage en une concentration en particules selon la relation (3-8), ce qui permet d'établir une distribution granulométrique en nombre¹.

$$C = \frac{c}{P_m \cdot p \cdot e \cdot Q} \quad (3-8)$$

avec, C , la concentration, en nombre, de particules sur un étage (part/cm^3) ; c , le courant mesuré sur le plateau d'impaction de l'étage considéré (A), P_m , la perméance du chargeur, p , le nombre moyen de charges élémentaires portées par la particule, e , la charge élémentaire d'une particule ($e=1,609 \times 10^{-19} \text{ C}$) et Q , le débit d'air dans la colonne d'impaction ($Q=9,7 \text{ L/min}$).

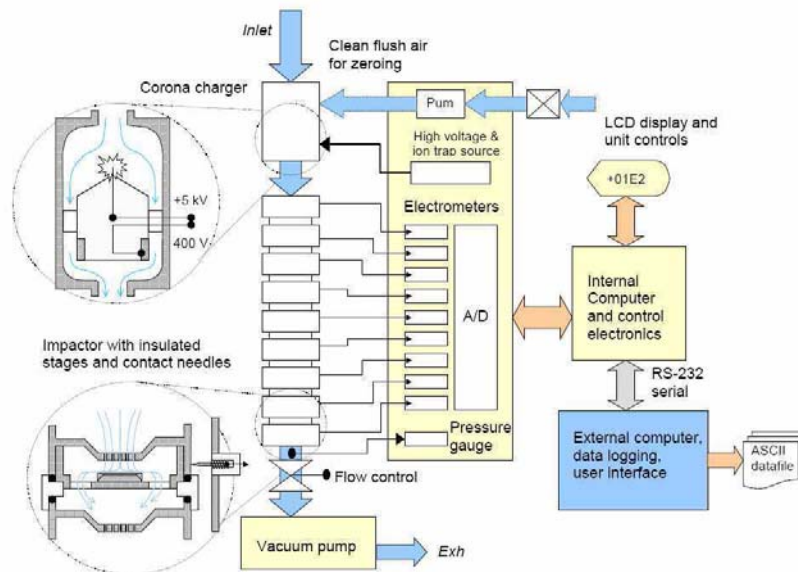


Figure 3.23 Principe général de fonctionnement du granulomètre ELPI²

3.4.2.3 Présentation du montage expérimental

Le montage en série DMA-ELPI, mis en œuvre par Ouf³ dans ses travaux, a été installé sur le banc d'ablation laser « visible » à courte durée d'impulsion (chapitre 2, parties 2.1 et 2.2). L'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 3.24. La cellule d'ablation utilisée est celle en acier inoxydable. La peinture étudiée est la peinture verte acrylique.

Un certain nombre d'essais préliminaires ont été réalisés afin de déterminer les conditions de génération les plus adaptées à la mesure en série DMA-ELPI pour cette application. En effet, il est nécessaire que la génération en particules soit continue et stable dans le temps, en termes de concentration et de granulométrie. De plus, les niveaux de concentration doivent être suffisants car la sélection en taille par le DMA induit nécessairement qu'une faible fraction de l'aérosol initial est envoyée à l'ELPI (~ 10-20 %). Ainsi, la concentration de l'aérosol en sortie du DMA doit être suffisante afin de réaliser des mesures significatives avec l'ELPI sur plusieurs étages ; et ceci d'autant plus que cet aérosol est dilué en amont de l'ELPI à cause de la différence entre le débit d'air en sortie du DMA (variable selon le débit de prélèvement imposé en amont du DMA) et celui que l'ELPI prélève (fixe).

¹ Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D.-R., & Pui, D.Y.H. (2000). Journal of Aerosol Science, 31, 2, 249-261.

² Schéma issu de la documentation technique de l'instrument.

³ Ouf, F.-X. (2006). Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France.

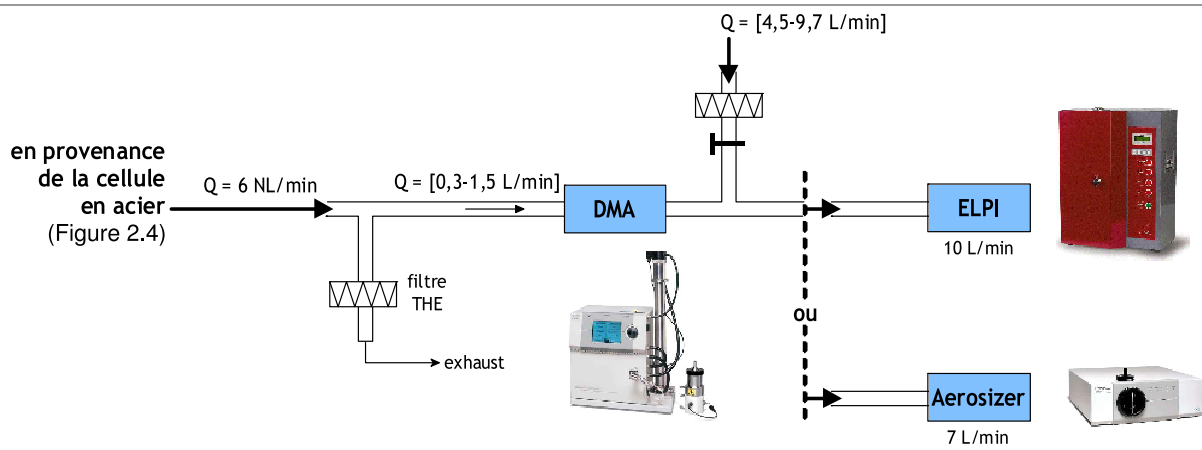


Figure 3.24 Montage en série DMA-ELPI sur le banc d'ablation laser pour la détermination de la masse volumique effective des particules

Afin d'obtenir une production continue et significative en particules (comme pour les mesures de masse), la surface de l'échantillon est balayée par le faisceau laser. La vitesse de déplacement de la cellule a été fixée dans les deux directions à $84 \mu\text{m/s}$. Les acquisitions pour les mesures DMA-ELPI n'ont été réalisées que lorsque le laser balaie l'échantillon horizontalement, car il a été mis en évidence une instabilité en termes de concentration et de granulométrie lors d'un balayage vertical. Nous n'avons pas utilisé de dilueur, et un débit d'air dans la cellule d'ablation de 6 NL/min a été choisi. La cadence de tir est de 10 Hz et la fluence laser moyenne sur l'ensemble des essais est de $3 \text{ J/cm}^2 (\pm 0,5)$. Pour ces conditions, la distribution granulométrique établie par le SMPS présente un diamètre modal à 85 nm (Annexe n°4).

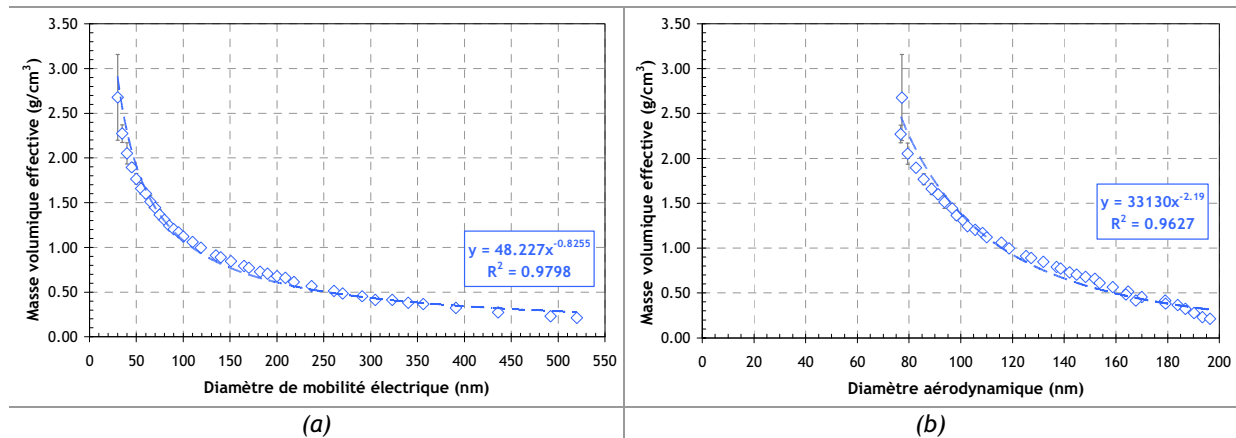
Au niveau du DMA, nous avons sélectionné des diamètres de mobilité électrique compris entre 30 et 100 nm avec un pas de 5 nm . Pour les diamètres supérieurs, 24 valeurs ont été choisies entre 100 et 550 nm . Ainsi, pour chaque diamètre de mobilité électrique sélectionné sur le DMA, nous obtenons avec l'ELPI une distribution granulométrique en nombre en termes de diamètre aérodynamique. Celle-ci est lissée avec une loi lognormale puis on détermine le diamètre modal de la distribution obtenue. La masse volumique effective des particules est déterminée selon la relation (3-6) à partir de cette valeur de diamètre aérodynamique modal et de celle du diamètre de mobilité électrique sélectionné sur le DMA.

3.4.3 Résultats

Nous n'avons pas pris en compte l'influence éventuelle du nombre de charges portées par la particule sélectionnée au niveau du DMA. En effet, la source de neutralisation impose à la particule une probabilité de charge. Ainsi, à chaque diamètre de mobilité électrique choisi sur le DMA, les particules possédant la mobilité électrique correspondante sont sélectionnées, la plus grande part portant une seule charge. Néanmoins, il existe une probabilité non nulle que des particules ayant un diamètre supérieur au diamètre nominal soient également sélectionnées, du fait qu'elles portent 2 , 3 ou 4 charges, et possèdent ainsi la même mobilité électrique que les particules portant une seule charge. La contribution des particules chargées n fois peut donc impacter la distribution en sortie du DMA. Il a été vérifié qu'aux diamètres de mobilité électrique étudiés que la proportion des particules de tailles différentes à celles sélectionnées était négligeable, et que leur présence avait peu d'influence sur la

distribution granulométrique des particules obtenue sur l'ELPI et donc sur la masse volumique effective des particules déterminée par cette méthode.

Sur la [Figure 3.25](#) est représentée l'évolution de la masse volumique effective ρ_e des agrégats sélectionnés en fonction de leur diamètre de mobilité électrique (a) et de leur diamètre aérodynamique (b). Les points de la [Figure 3.25](#) correspondent bien à des agrégats car la masse volumique effective de ces particules évolue avec leur diamètre, d'une part, et selon une loi puissance, d'autre part. En effet, si des agrégats de nature fractale sont mesurés, c'est ce type d'évolution qui est mis en évidence¹. Ainsi, ρ_e évolue entre 2,8 et 0,2 g/cm³ selon une loi puissance pour des diamètres de mobilité électrique variant entre 30 et 520 nm et pour des diamètres aérodynamiques variant entre 70 et 200 nm.



[Figure 3.25](#) Masse volumique effective ρ_e des agrégats en fonction de leur diamètre de mobilité électrique D_{me} (a) et de leur diamètre aérodynamique D_a (b)

On rappelle que la masse volumique du graphite est de 2,2 g/cm³. À titre de comparaison, des agrégats de suie provenant de la combustion d'acétylène¹ possèdent une masse volumique effective qui évolue entre 0,9 et 0,3 g/cm³ selon une loi puissance pour $150 < D_{me} < 250$ nm. Nos valeurs sont du même ordre de grandeur pour la même plage de diamètres. Les valeurs de masse volumique effective les plus élevées correspondent probablement aux particules primaires des agrégats ou à des agrégats composés seulement de quelques particules primaires.

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.3 de ce chapitre, les particules générées lors de l'ablation de la peinture sont de nature différente. En effet, l'aérosol formé comprend, en plus d'agrégats majoritairement carbonés, des sphères composées principalement de dioxyde de titane dont la masse volumique est de 4,24 g/cm³.

Ainsi, la configuration expérimentale « classique », adoptée ici, ne permet pas la mesure des particules de TiO₂. Afin de résoudre ce problème, une autre série d'essais a été réalisée en retirant l'impacteur en entrée du DMA, dans lequel ces particules ont une forte probabilité d'être arrêtées du fait de leur diamètre aérodynamique. Le diamètre de coupure de l'impacteur en entrée du DMA est compris entre 600 nm et 1 µm selon les essais, il dépend du débit à l'intérieur de celui-ci. D'après les mesures AEROSIZER, la majorité de ces particules ont un diamètre aérodynamique de l'ordre de 700 nm, elles sont donc, pour la plupart, arrêtées dans l'impacteur.

Dans cette configuration (c'est-à-dire sans la présence de l'impacteur en entrée du DMA), les distributions granulométriques obtenues sur l'ELPI présentent deux modes. On retrouve alors les deux po-

¹ Ouf, F.-X. (2006). Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France.

pulations de particules générées, les agrégats carbonés et les particules de TiO_2 . Ces distributions ont été traitées de deux manières différentes (Figure 3.26) :

- la première étant de « couper » la distribution en deux au niveau du minimum local afin de séparer les deux modes, d'appliquer sur chacune des distributions obtenues un lissage par une loi lognormale, et d'en déterminer le diamètre aérodynamique modal.
- la seconde étant de soustraire la distribution granulométrique ELPI obtenue pour un diamètre de mobilité électrique sélectionné avec l'impacteur présent en entrée du DMA à celle obtenue sur l'ELPI pour le même diamètre de mobilité électrique sélectionné, mais sans l'impacteur en entrée du DMA. L'objectif est d'isoler totalement la réponse due aux particules de TiO_2 de celle due aux agrégats carbonés. De la même manière, la distribution résultante est lissée et on en détermine le diamètre aérodynamique modal.

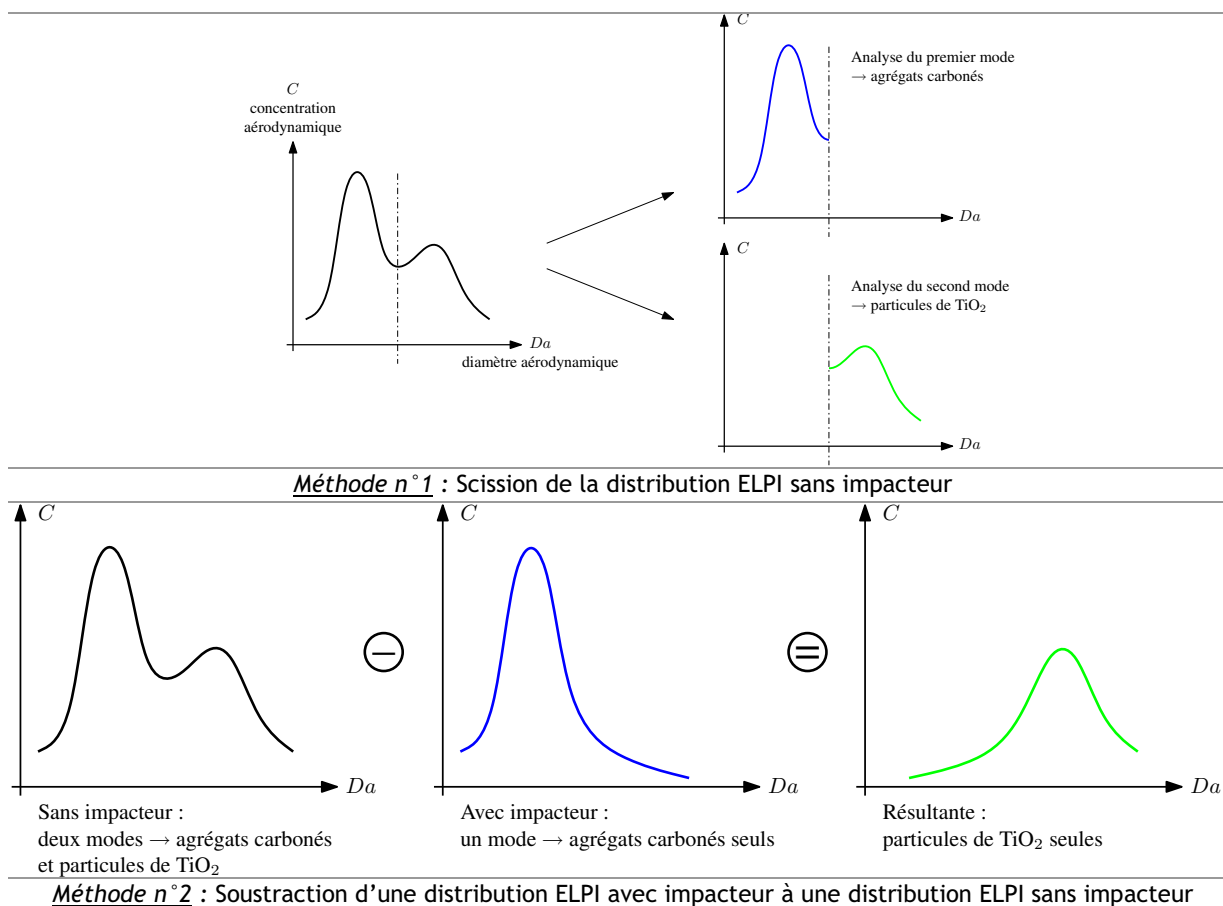


Figure 3.26 Méthodes de traitement des distributions granulométriques ELPI pour l'analyse des particules de TiO_2

Les résultats sont présentés sur la Figure 3.27. Il est intéressant de noter que les masses volumiques effectives des agrégats déduites des mesures avec impacteur (losanges bleu) correspondent parfaitement à celles résultant du traitement du premier mode des distributions ELPI obtenues sans impacteur (losanges gris). Le traitement du second mode des distributions ELPI, selon les deux approches décrites précédemment, donne des masses volumiques effectives différentes (triangles orange et carrés vert).

L'analyse de la distribution résultant de la soustraction de la distribution avec impacteur à la distribution sans impacteur (triangles orange) donne une masse volumique effective relativement constante se situant aux alentours de 5 g/cm^3 pour un diamètre de mobilité électrique compris entre 290 et 360 nm.

L'analyse directe du second mode de la distribution ELPI (carrés vert) donne également une masse volumique effective relativement constante, mais se situant aux alentours de 3 g/cm^3 , pour un diamètre de mobilité électrique compris entre 290 et 360 nm.

Ces résultats sont assez différents de la masse volumique du TiO_2 ($4,24 \text{ g/cm}^3$). Ceci peut s'expliquer par le fait que le traitement des distributions ELPI avec les méthodes décrites précédemment afin d'obtenir l'information sur les particules de TiO_2 s'avère particulièrement difficile. En effet, le signal engendré par ces particules sur l'ELPI est faible, étant donné leurs concentrations relativement basses comparées à celles des agrégats carbonés.

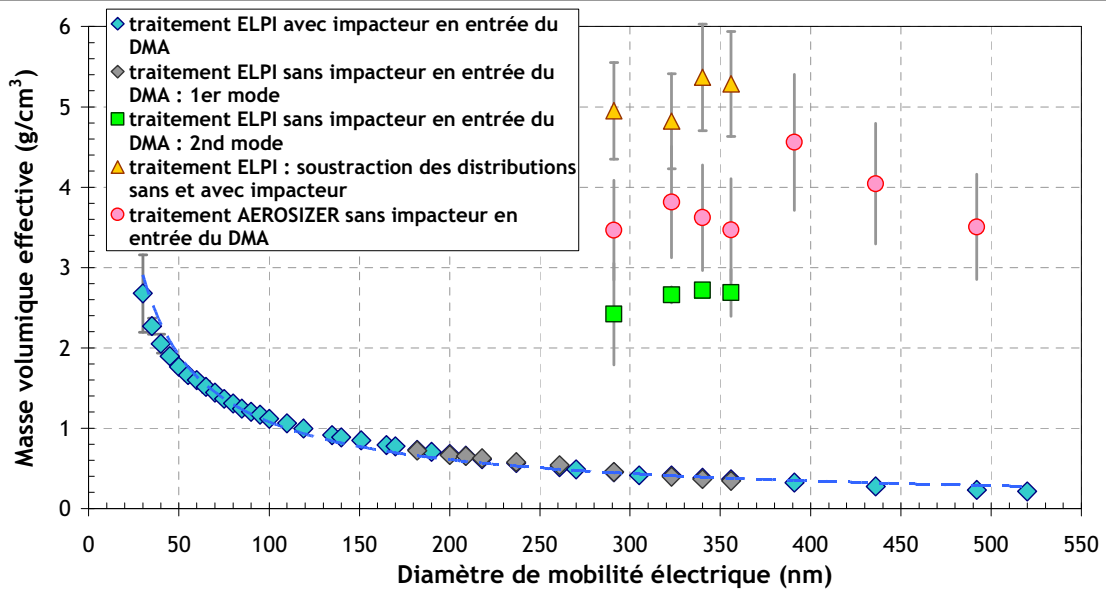


Figure 3.27 Masse volumique effective de l'ensemble des particules émises lors de l'ablation en fonction de leur diamètre de mobilité électrique

Une troisième série d'essais a été menée afin de confirmer les résultats obtenus avec l'ELPI. Pour cela, l'ELPI a été remplacé par le granulomètre AEROSIZER avec pour objectif de mesurer spécifiquement les particules de TiO_2 . En effet, cet instrument ne mesure pas les agrégats carbonés, car ceux-ci possèdent un diamètre aérodynamique trop faible (Figure 3.25(b)), sa gamme de mesure débutant vers 400 nm (diamètre aérodynamique). Par ailleurs, il est plus sensible que l'ELPI car il détecte une par une les particules passant dans la cellule de mesure, contrairement à l'ELPI, où une concentration suffisante en particules sur chaque plateau est nécessaire afin de sortir du bruit de fond des électromètres. Les distributions granulométriques obtenues avec l'AEROSIZER ont également été lissées par une loi lognormale.

Les résultats sont présentés sur la Figure 3.27 (cercles rouge). Ils mettent en évidence une masse volumique effective relativement stable proche de 4 g/cm^3 pour un diamètre de mobilité électrique compris entre 250 et 500 nm. Ce résultat est en bon accord avec la masse volumique du dioxyde de titane.

Par ailleurs, nous avons souhaité vérifier le nombre de charges portées par les particules de TiO_2 sélectionnées dans le DMA « en même temps » que les agrégats carbonés. Il s'agit de déterminer le nombre de charges que doivent porter ces particules pour posséder la même mobilité électrique que les agrégats afin de s'assurer que leur niveau de charge est plausible.

Pour cela, nous avons utilisé les résultats expérimentaux. Par exemple, des agrégats dont le diamètre de mobilité électrique est de 291 nm ont été sélectionnés. Leur mobilité électrique Z_p , s'ils portent une charge, est alors, d'après l'équation (2-6) (chapitre 2) : $Z_p=5,12 \times 10^{-9}$ m²/V.s. Pour cette mobilité électrique, des particules dont le diamètre aérodynamique est de 600 nm ont été sélectionnées (Figure 3.28)¹. Ces particules sont des particules de TiO₂ car la masse volumique effective, déduite de cette mesure, est proche de 4 g/cm³ (Figure 3.27).

Il est alors possible d'estimer leur diamètre « réel » (physique) avec la relation (3-9)², si l'on considère des particules sphériques³. Nous avons vu précédemment sur les clichés MET que les particules sphériques visualisées correspondent à des particules de TiO₂.

$$D_a = D_p \left(\frac{C_{c,D_p}}{C_{c,D_a}} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{1/2} \quad (3-9)$$

avec D_a , le diamètre aérodynamique de la particule, D_p , son diamètre géométrique, C_c , le facteur de correction de Cunningham qui dépend du diamètre envisagé, ρ_p , la masse volumique de la particule et ρ_0 , la masse volumique de référence ($\rho_0=1$ g/cm³).

Le diamètre aérodynamique d'une particule sphérique est donc relié à son diamètre physique essentiellement par sa masse volumique. Si l'on considère la masse volumique du dioxyde de titane (4,24 g/cm³, TiO₂ forme rutile), les particules de TiO₂, dont le diamètre aérodynamique est de 600 nm, ont un diamètre géométrique de 283 nm.

En reprenant l'expression de la mobilité électrique Z_p (équation (2-6), chapitre 2), il est alors possible de déterminer le nombre de charges portées par une particule de 283 nm. Elle porte une charge. Il s'agit donc d'un niveau de charges plausible. La fraction de particules de 283 nm à l'équilibre de Boltzmann portant +1 charge est de 20 %. Ce type de calculs a été réalisé pour tous les diamètres aérodynamiques des particules de TiO₂ mesurés ici (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 Nombre de charges portées par les particules de TiO₂ sélectionnées dans le DMA

D_{me} des agrégats (nm)	291	323	340	356	391	436	492
Z_p correspondante ($\times 10^{-9}$) (m²/V.s)	5,12	4,43	4,14	3,89	3,43	2,98	2,56
D_a correspondant des particules de TiO₂ (nm) (Figure 3.28)	603	698	710	724	914	947	982
D_p correspondant des particules de TiO₂ (nm) (équation (3-9))	285	331	337	343	436	452	469
Nombre de charges p portées par les particules de TiO₂	1	1	1	1	1	1	1

¹ Sur la Figure 3.28 sont représentés, pour chaque diamètre de mobilité électrique sélectionné, les diamètres aérodynamiques mesurés correspondants.

² Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0

³ Si les particules considérées n'étaient pas sphériques, il serait nécessaire d'introduire dans l'équation (3-9) un terme supplémentaire appelé le « facteur de forme dynamique » pour tenir compte de la morphologie des particules. On rappelle que, pour une sphère, le facteur de forme vaut 1.

3.4.4 Remarques

Les mesures effectuées ici ont permis de retrouver les deux populations d'aérosols générés lors de l'ablation par laser de la peinture acrylique verte, agrégats carbonés et particules de TiO_2 , par la détermination de leur masse volumique effective.

Cette mesure, nouvelle pour ce type d'agrégats, a été réalisée avec le montage « classique » en série DMA-ELPI. Nous avons fait évoluer ce montage, notamment en remplaçant l'ELPI par l'AEROSIZER, afin d'identifier les particules de TiO_2 . Cette étude permet ainsi de montrer la potentialité de l'analyse, avec un DMA associé à un granulomètre « aérodynamique » placé en série, d'un aérosol largement polydispersé et comportant des particules de nature et de morphologie très différentes, par la détermination de leur masse volumique effective. En effet, à l'heure actuelle, cette méthode n'est principalement utilisée que sur des populations relativement homogènes. Cette étude, à caractère exploratoire mais dont les perspectives semblent être prometteuses pour la caractérisation d'une population hétérogène de particules, doit maintenant faire l'objet d'une qualification et être validée sur une génération d'aérosols parfaitement connue et maîtrisée.

Étant donné que la masse volumique effective des particules est déterminée par la mesure successive de leur diamètre de mobilité électrique et leur diamètre aérodynamique, il est alors possible de tracer l'évolution du diamètre aérodynamique des particules en fonction de leur diamètre de mobilité électrique (Figure 3.28).

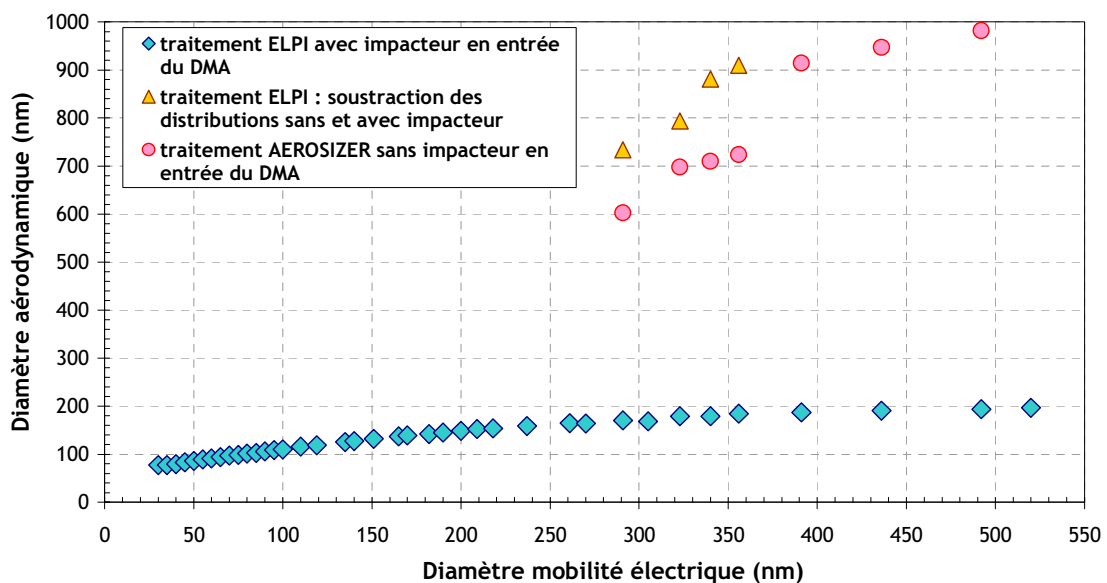


Figure 3.28 Diamètre aérodynamique en fonction du diamètre de mobilité électrique pour l'ensemble des particules émises lors de l'ablation

On note que les particules correspondant aux agrégats carbonés mis en évidence par les analyses MET-EDS (losanges bleu sur la Figure 3.28) présentent des diamètres de mobilité électrique compris entre 30 et 500 nm, et donc des diamètres aérodynamiques inférieurs à 200 nm. Ainsi, pour faire le lien avec les distributions granulométriques EEPS et AEROSIZER présentées au début de ce chapitre, ce type de particules n'est pas mesuré par l'AEROSIZER, mais par l'EEPS car la gamme de mesure du premier débute à 400 nm (diamètre aérodynamique).

Les particules ayant une masse volumique effective de l'ordre de 4 g/cm^3 (triangles orange et cercles rouge sur la Figure 3.28) présentent des diamètres aérodynamiques compris entre 600 nm et $1 \mu\text{m}$

ce qui correspond à des diamètres de mobilité électrique compris entre 300 et 500 nm. Ces particules sont donc mesurées par l'AEROSIZER, mais peuvent également l'être par l'EEPS, dont la gamme de mesure s'étend de 5 à 560 nm (diamètre de mobilité électrique). Par contre, étant donné qu'un cyclone est présent en entrée du granulomètre EEPS, la majorité d'entre elles est arrêtée dans celui-ci, du fait de leur diamètre aérodynamique, contrairement aux agrégats qui possèdent un diamètre aérodynamique inférieur.

Néanmoins, on ne peut pas exclure qu'une part d'agrégats puisse être liée aux particules de TiO_2 . Ceci est, par ailleurs, mis en évidence par les clichés de microscopie (Figure 3.16). Dans ce cas, ces agrégats sont mesurés par l'AEROSIZER avec les particules de TiO_2 . Et vice-versa, on ne peut pas exclure qu'une proportion, notamment de petites particules de TiO_2 , ne soient pas arrêtées par le cyclone de l'EEPS. Elles sont alors mesurées par ce dernier.

La présence d'agrégats, autour des particules de TiO_2 , peut expliquer que l'évolution de la masse volumique effective des particules aux alentours de 4 g/cm^3 ne soit pas tout à fait constante avec la taille des particules et que la relation entre leur diamètre aérodynamique et leur diamètre de mobilité électrique ne soit pas parfaitement linéaire. En effet, contrairement aux agrégats de morphologie fractale, pour des particules sphériques et non poreuses, la masse volumique effective est constante avec le diamètre de mobilité électrique et une relation linéaire relie ce diamètre au diamètre aérodynamique¹.

Cependant, comme nous le confirmerons dans le chapitre 5, nous pouvons considérer que la majorité des particules sphériques de TiO_2 sont mesurées par l'AEROSIZER, et la majorité des agrégats carbonés par l'EEPS.

3.5 Conclusion du troisième chapitre

Dans ce chapitre, les caractéristiques physiques des particules produites par ablation laser de peintures, en fonction de différents paramètres opératoires, ont été déterminées.

La détermination de la masse de particules générées a permis de montrer que la peinture ablatée se retrouve en moyenne à 60 % et à 35 %, respectivement pour la peinture verte et pour la peinture bleue, sous phase particulaire. La matière restante se présente alors sous la forme de gaz. Leur composition est présentée dans le chapitre suivant. Les paramètres les plus influents sur le nombre de particules nanométriques générées sont la fluence laser et le débit d'air dans le système. Pour les particules submicroniques, il s'agit uniquement de la fluence laser.

L'aérosol est à la fois composé de nanoparticules, dont le diamètre médian en nombre varie entre 20 et 60 nm (diamètre de mobilité électrique), et de particules submicroniques, dont le diamètre médian en nombre varie entre 600 et 750 nm (diamètre aérodynamique). Le paramètre le plus influent sur la granulométrie des nanoparticules est le débit d'air dans la cellule d'ablation, et sur celle des particules submicroniques, la fluence laser. La majeure partie de la masse ablatée est retrouvée sur les particules submicroniques.

Les particules nanométriques et les particules submicroniques se distinguent également par leur morphologie. En effet, il a été mis en évidence, d'une part, des agrégats carbonés de particules

¹ Ouf, F.-X. (2006). Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France.

primaires et, d'autre part, des particules sphériques de dioxyde de titane. Ces deux types de particules ont été retrouvés par la mesure de leur masse volumique effective. En effet, ces essais ont permis de montrer que les particules ayant une masse volumique de l'ordre de 4 g/cm^3 correspondent aux particules sphériques de TiO_2 visualisées en microscopie. Les particules ayant une masse volumique inférieures correspondent aux agrégats carbonés visualisés en microscopie.

Nous verrons dans le chapitre 5 que la détermination et l'étude des caractéristiques, notamment physiques, des particules sont fondamentales, car elles permettent de comprendre leurs mécanismes de formation. Par ailleurs, les évolutions des caractéristiques des particules avec les paramètres opératoires, mises en évidence dans ce chapitre, seront analysées dans le chapitre 5 de ce mémoire.

Chapitre 4

Caractérisation des gaz émis lors de l'ablation par laser de peintures à $\tau=5$ ns et à $\lambda=532$ nm

4.1	Analyse des gaz par Chromatographie en Phase Gazeuse	83
4.1.1	Les gaz identifiés.....	83
4.1.2	Résultats.....	84
4.2	Analyse des gaz sur tubes réactifs	87
4.2.1	Les gaz identifiés.....	87
4.2.2	Résultats.....	87
4.3	Comparaison avec la littérature	89
4.4	Conclusion du quatrième chapitre	91

Il a été mis en évidence dans le chapitre 3 que la peinture ablatée se retrouve en moyenne à 40 % sous phase gazeuse pour la peinture verte, et à 65 %, pour la peinture bleue. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats concernant la caractérisation chimique des gaz émis lors de l'ablation par laser de la peinture acrylique de couleur verte et de la peinture époxy de couleur bleue, à la longueur d'onde λ de 532 nm, la durée de l'impulsion laser, τ , étant de 5 ns.

L'analyse des gaz, réalisée dans le cadre de cette étude, a porté sur un certain nombre de composés. Nous nous sommes focalisés sur les composés provenant de procédés de combustion, comme les hydrocarbures volatils, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

4.1 Analyse des gaz par Chromatographie en Phase Gazeuse

4.1.1 Les gaz identifiés

Les analyses par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à une Détection à Ionisation de Flamme (CPG-FID) ont permis d'identifier les hydrocarbures volatils non méthaniques possédant de deux à huit atomes de carbone. Ils ont été classés par familles chimiques : les alcanes, les cycloalcanes, les alcènes, les alcynes, les diènes et les hydrocarbures aromatiques monocycliques.

Les hydrocarbures volatils constituent une fraction essentielle des composés organiques volatils, couramment appelés COV^{1,2}. Les espèces qui contiennent de un à environ douze atomes de carbone sont présentes à l'état de vapeur. Au-delà, les hydrocarbures sont principalement associés aux particules. Les procédés de combustion sont des sources importantes de ces composés dans l'atmosphère.

¹ Toupance, G., Person, A., Le Moullec, Y., Maslet, P., & E. Perros, P. Techniques de l'Ingénieur, [P 4 031], 1-22.

² Bliefert, C., & Perraud, R. (2001). De Boeck Diffusion, ISBN 2-7445-0086-0.

Les alcanes sont des hydrocarbures aliphatiques saturés, les atomes de carbone et d'hydrogène n'étant liés que par des liaisons simples. Ils possèdent une formule brute de la forme C_nH_{2n+2} , où n est un entier naturel.

Les cycloalcanes sont des alcanes cycliques. Ce sont des alcanes sur lesquels les atomes de carbone sont liés par des liaisons simples de manière à former un cycle qui ne soit pas plan. Ils ont pour formule brute : C_nH_{2n} .

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés, ils sont caractérisés par la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons réactives entre deux atomes de carbone. Leur formule brute est : C_nH_{2n} .

Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence d'une triple liaison. Ils ont pour formule brute : C_nH_{2n-2} .

Les diènes sont des hydrocarbures insaturés qui contiennent deux doubles liaisons.

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques sont des hydrocarbures insaturés contenant un système cyclique. Le plus souvent, les cycles sont du type du benzène (C_6H_6) avec six atomes de carbone formant un hexagone. On dose en général pour ces composés les BTX (abréviation pour benzène, toluène, xylènes).

Dans l'atmosphère, les alcanes et dans une moindre mesure, les hydrocarbures aromatiques, sont les familles majoritaires. L'impact sur l'environnement et la santé est différent selon les espèces chimiques concernées. Certaines sont reconnues comme cancérigènes (par exemple, le benzène).

4.1.2 Résultats

Les résultats concernant les analyses par CPG-FID, réalisées sur les gaz issus de l'ablation par laser des deux peintures étudiées, sont regroupés dans le [Tableau 4.1](#) et dans le [Tableau 4.2](#).

Le dosage des différents composés a été effectué sur des gaz provenant d'ablations à diverses fluences. Les résultats sont présentés en termes de masse et ont été ramenés à un tir et à un centimètre carré de peinture ablatée. Ils ont également été ramenés à la masse de peinture ablatée grâce aux mesures de profondeurs ablatées (chapitre 3, partie 3.1).

Seuls les principaux hydrocarbures émis ont été mesurés pour la peinture verte. La peinture bleue a fait l'objet, quant à elle, d'une analyse plus détaillée. En effet, quarante-quatre hydrocarbures au total ont été dosés pour la peinture bleue et onze pour la peinture verte. Dans les tableaux, les trois composés les plus importants ont été répertoriés pour chaque famille. Le lecteur trouvera en [Annexe n°9](#) deux tableaux présentant, pour les deux peintures et les trois fluences étudiées, l'ensemble des hydrocarbures ayant été analysés.

Comme nous pouvons le noter sur les histogrammes de la [Figure 4.1](#), quelle que soit la peinture, ce sont les alcènes qui sont présents majoritairement, puis viennent les alcanes et les hydrocarbures aromatiques monocycliques. Ceci est également vrai quelle que soit la fluence.

À fluences égales, la masse de ces trois familles est supérieure pour la peinture verte par rapport à la peinture bleue, sauf pour la fluence de l'ordre de 2 J/cm^2 .

On note également, pour les deux peintures, une influence de la fluence sur la masse d'hydrocarbures émis par gramme de peinture ablatée.

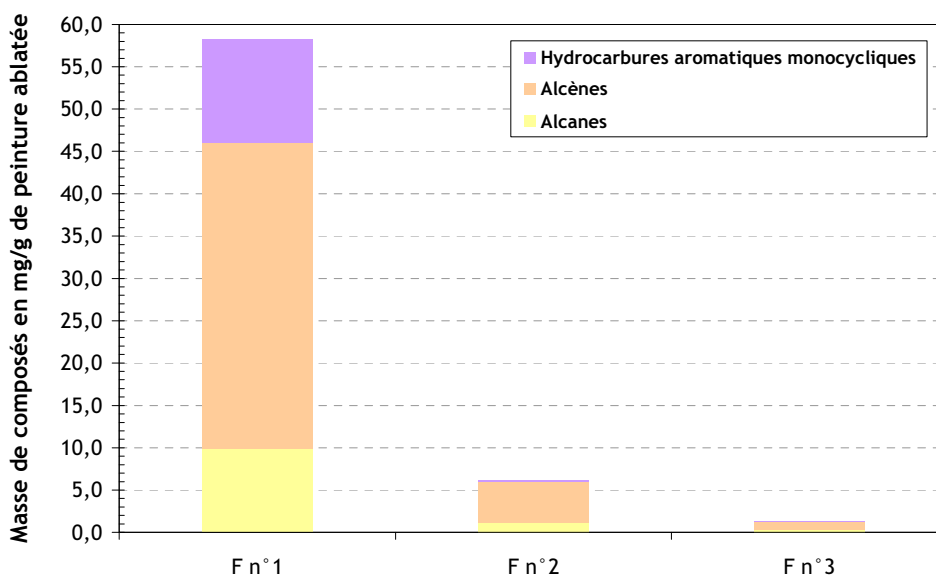
Pour la peinture verte, la masse en hydrocarbures diminue avec la fluence. Le même comportement est observé pour la peinture bleue.

Tableau 4.1 Masses d'hydrocarbures (HC) issus de l'ablation par laser de la peinture verte ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)

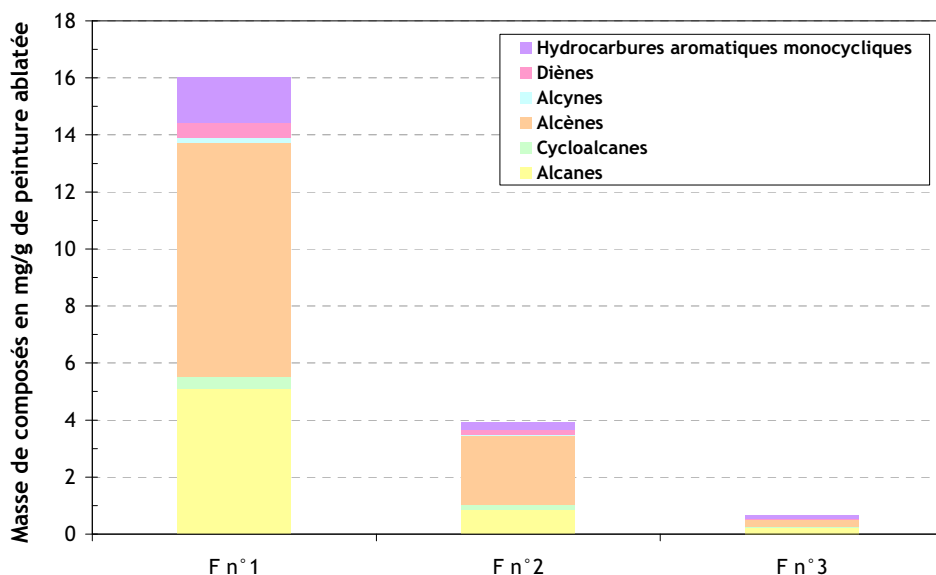
Peinture verte	F=0,2 +/- 0,03 J/cm ²		F=0,9 +/- 0,04 J/cm ²		F=2,4 +/- 0,1 J/cm ²	
	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]
Analyses CPG/FID						
Alcanes C ₂ à C ₉	121,8	9,9	67,9	1,1	23,9	0,3
éthane C ₂ H ₆	45,7	3,7	30,6	0,5	12,3	0,2
propane C ₃ H ₈	9,9	0,8	6,9	0,1	3,5	0,04
butane C ₄ H ₁₀	45,0	3,7	26,2	0,4	5,9	0,1
Alcènes C ₂ à C ₆	444,8	36,2	298,9	4,9	73,0	0,9
éthylène C ₂ H ₄	292,3	23,8	186,6	3,0	49,8	0,6
propène C ₃ H ₆	106,7	8,7	69,1	1,1	17,2	0,2
butène C ₄ H ₈	43,5	3,5	25,5	0,4	5,5	0,1
Hyd. Aro. monocycliques C ₆ à C ₈	149,9	12,2	9,7	0,2	3,0	0,04
benzène C ₆ H ₆	149,9	12,2	9,7	0,2	3,0	0,04
Somme gaz HC analysés	716,5	58,2	376,5	6,1	99,8	1,2

Tableau 4.2 Masses d'hydrocarbures (HC) issus de l'ablation par laser de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)

Peinture bleue	F=0,5 +/- 0,1 J/cm ²		F=1,0 +/- 0,1 J/cm ²		F=2,3 +/- 0,1 J/cm ²	
	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]
Analyses CPG/FID						
Alcanes C ₂ à C ₉	68,6	5,1	47,1	0,9	31,1	0,2
propane C ₃ H ₈	39,4	2,9	14,1	0,3	15,5	0,1
éthane C ₂ H ₆	10,7	0,8	7,0	0,1	5,5	0,04
butane C ₄ H ₁₀	4,2	0,3	5,9	0,1	4,9	0,03
Cycloalcanes C ₃ à C ₇	5,7	0,4	7,6	0,1	9,6	0,1
cyclohexane C ₆ H ₁₂	5,1	0,4	6,7	0,1	9,2	0,1
méthylcyclohexane C ₇ H ₁₄	0,4	0,03	0,7	0,01	0,3	0,002
cyclopropane C ₃ H ₆	0,1	0,01	0,1	0,00	0,1	0,001
Alcènes C ₂ à C ₆	110,5	8,2	130,7	2,4	105,3	0,2
éthylène C ₂ H ₄	70,7	5,2	82,7	1,5	74,1	0,003
propène C ₃ H ₆	25,4	1,9	31,7	0,6	22,4	0,2
isobutène C ₄ H ₈	5,0	0,4	6,8	0,1	4,2	0,03
Alcyne C ₂ acétylène C ₂ H ₂	2,5	0,2	2,2	0,04	0,5	0,003
Diènes C ₄ à C ₅	6,6	0,5	9,3	0,2	5,2	0,03
1,3-butadiène C ₄ H ₆	5,7	0,4	8,2	0,2	4,6	0,03
isoprène C ₅ H ₈	0,9	0,1	1,2	0,02	0,6	0,004
Hyd. Aro. monocycliques C ₆ à C ₈	21,6	1,6	14,1	0,3	17,7	0,1
benzène C ₆ H ₆	8,8	0,7	8,6	0,2	8,0	0,1
toluène C ₇ H ₈	7,1	0,5	1,2	0,02	5,3	0,04
xylènes C ₈ H ₁₀	5,7	0,4	4,3	0,1	4,5	0,03
Somme gaz HC analysés	215,6	16,0	211,1	3,9	169,4	0,6



(a) peinture verte - F n°1=0,2 J/cm², F n°2=0,9 J/cm², F n°3=2,4 J/cm²



(b) peinture bleue - F n°1=0,5 J/cm², F n°2=1,0 J/cm², F n°3=2,3 J/cm²

Figure 4.1 Histogrammes présentant les familles chimiques d'hydrocarbures dosées dans les gaz issus de l'ablation par laser de la peinture verte (a) et de la peinture bleue (b) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)

Les hydrocarbures identifiés ici ne représentent qu'une faible part de l'ensemble des gaz émis lors de l'ablation, comme l'en atteste le [Tableau 4.3](#).

Tableau 4.3 Proportion d'hydrocarbures émis par rapport à la masse totale des gaz produits et par rapport à la masse de peinture ablatée pour les trois fluences et les deux peintures

	Peinture verte		Peinture bleue		
	pourcentage des gaz émis (%)	pourcentage de la masse de peinture ablatée (%)	pourcentage des gaz émis (%)	pourcentage de la masse de peinture ablatée (%)	
F=0,2 J/cm ²	15	6	F=0,5 J/cm ²	3	2
F=0,9 J/cm ²	2	0,6	F=1,0 J/cm ²	0,6	0,4
F=2,4 J/cm ²	0,3	0,1	F=2,3 J/cm ²	0,2	0,1

Leur proportion représente au mieux 15 % de la masse totale des gaz émis lors de l'ablation (peinture verte, $F=0,2 \text{ J/cm}^2$). La masse totale de gaz émis a été déterminée par différence entre la masse de peinture ablatée et la masse de particules générées lors de l'ablation. La masse de peinture ablatée a été déduite des mesures de profondeurs ablatées et celle des particules générées de la pesée de filtres. Ces mesures ont été présentées dans le chapitre 3 (partie 3.1). La peinture ablatée se retrouve en moyenne à 40 % sous phase gazeuse pour la peinture verte et à 65 %, pour la peinture bleue.

Les hydrocarbures ne représentent également qu'une faible proportion de la masse de peinture ablatée. Elle atteint au mieux 6 % de la masse totale de peinture ablatée (peinture verte, $F=0,2 \text{ J/cm}^2$).

4.2 Analyse des gaz sur tubes réactifs

4.2.1 Les gaz identifiés

Les analyses sur tubes réactifs ont permis d'identifier, parmi les gaz émis, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

On décrit souvent les composés oxygénés de l'azote par la formule générale $\text{NO}_x^{1,2}$. Sous le terme « concentration en NO_x », on entend généralement la somme des concentrations du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO_2). Dans l'atmosphère, les oxydes d'azote sont émis lors de la combustion à haute température des combustibles fossiles. La forme prédominante dans les émissions est le monoxyde d'azote NO. Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont des gaz toxiques.

Dans l'atmosphère, l'émission principale de monoxyde de carbone (CO) provient de la combustion incomplète de composés hydrocarbonés et de composés contenant du carbone^{1,2}. La seconde source significative de CO est la réaction des composés organiques volatils avec les radicaux hydroxyles OH. Il s'agit d'un gaz très toxique.

4.2.2 Résultats

Les résultats concernant les analyses sur tubes réactifs ayant été réalisées sur les gaz issus de l'ablation par laser des deux peintures étudiées sont regroupés dans le [Tableau 4.4](#).

Comme précédemment, les résultats sont présentés en termes de masse et ont été ramenés à un tir et à un centimètre carré de peinture ablatée, ainsi qu'à la masse de peinture ablatée.

Les masses en monoxyde de carbone CO et en oxydes d'azote NO_x sont beaucoup plus importantes que celles des hydrocarbures dosés ici. En effet, leur masse est supérieure d'un facteur 130 à celle des hydrocarbures pour la peinture bleue, et d'un facteur 230 pour la peinture verte.

Comme nous pouvons le remarquer sur les histogrammes de la [Figure 4.2](#), les masses en monoxyde de carbone CO et en oxydes d'azote NO_x sont à peu près équivalentes, quelle que soit la peinture. La masse en monoxyde de carbone est supérieure à celle des oxydes d'azote. Le monoxyde d'azote NO représente probablement la plus grande part des NO_x émis. En effet, le dioxyde d'azote NO_2 ne représente que 10 % des NO_x produits pour les deux peintures.

¹ Toupance, G., Person, A., Le Moullec, Y., Mascllet, P., & E. Perros, P. Techniques de l'Ingénieur, [P 4 031], 1-22.

² Bliefert, C., & Perraud, R. (2001). De Boeck Diffusion, ISBN 2-7445-0086-0.

Tableau 4.4 Masses du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote issus de l'ablation par laser de la peinture verte et de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=0,6$ L/min, cellule en inox)

	Peinture verte $F=2,4 \pm 0,3$ J/cm ²		Peinture bleue $F=2,6 \pm 0,6$ J/cm ²	
	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]
Analyses sur tubes réactifs				
Monoxyde de carbone CO	18600	120	17200	120
Oxydes d'azote NO_x NO _x = NO + NO ₂	3500	7	4300	30
Dioxyde d'azote NO₂	460	1	400	3
Somme gaz analysés	22100	127	21500	150

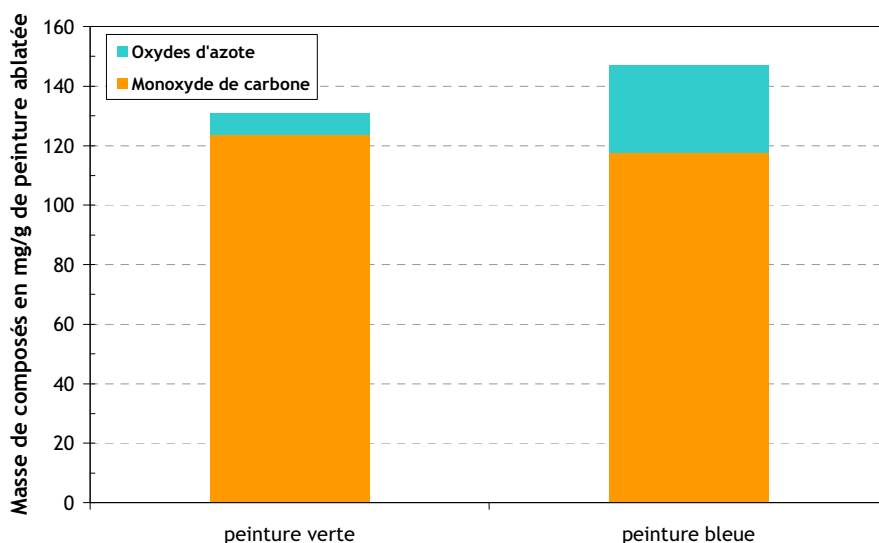


Figure 4.2 Histogrammes présentant les résultats sur les composés dosés par le biais des tubes réactifs pour les gaz issus de l'ablation par laser de la peinture verte et de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=0,6$ L/min, cellule en inox / peinture verte : $F=2,4$ J/cm² - peinture bleue : $F=2,6$ J/cm²)

Contrairement aux hydrocarbures identifiés précédemment, ces composés représentent une part beaucoup plus importante de l'ensemble des gaz émis et de la masse de peinture ablatée, comme l'en atteste le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 Proportion de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote émis par rapport à la masse totale des gaz produits et par rapport à la masse de peinture ablatée pour les deux peintures

	Peinture verte $F=2,4$ J/cm ²		Peinture bleue $F=2,6$ J/cm ²		
	pourcentage des gaz émis (%)	pourcentage de la masse de peinture ablatée (%)	pourcentage des gaz émis (%)	pourcentage de la masse de peinture ablatée (%)	
CO	32	12	CO	18	12
NO _x	2	0,7	NO _x	5	3
NO ₂	0,2	0,1	NO ₂	0,4	0,3
somme	34	13	somme	23	15

En effet, ils représentent au minimum 20 % de la masse de gaz émis et 10 % de la masse de peinture ablatée.

4.3 Comparaison avec la littérature

Seulement deux références relatives aux gaz émis par ablation laser de peintures^{1,2} ont été trouvées dans la littérature. En effet, dans le domaine général de l'utilisation de la technique de l'ablation par laser pour le nettoyage et la décontamination de surface, c'est l'efficacité du procédé^{3,4}, ainsi que la caractérisation physique des émissions particulières qui sont le plus souvent considérées⁵.

Les deux références citées ci-dessus portent sur l'ablation d'une peinture époxy, déposée sur les pales d'un rotor d'hélicoptère, par un laser Nd:YAG déclenché à courte durée d'impulsion (8 ns) et un laser Nd:YAG à longue durée d'impulsion (500 μ s). Les composés suivants ont été dosés dans les gaz prélevés lors de l'ablation de la peinture par les deux lasers : un certain nombre de composés organiques volatils (COV), le monoxyde de carbone, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, ce qui a permis d'établir une comparaison avec cette étude. Les gaz ont été collectés dans des sacs Tedlar. Les COV ont été analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC/SM). Le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote ont été mesurés avec des tubes réactifs Dräger. L'ablation se déroule en cellule ($Q=1$ L/min). Les conditions opératoires pour chacun des deux lasers mis en œuvre sont les suivantes :

- laser Nd:YAG déclenché (« *Q-Switch* ») : $\lambda=1064$ nm, $\tau=8$ ns, $E_{\text{laser}}=0,3$ J/impulsion, $F=1,1$ J/cm², $f=10$ Hz,
- laser Nd:YAG à longue durée d'impulsion : $\lambda=1064$ nm, $\tau=500$ μ s, $E_{\text{laser}}=0,2$ J/impulsion, $F=0,2$ J/cm², $f=500$ Hz.

La différence, au niveau de l'ablation réalisée avec ces deux lasers, réside principalement dans les mécanismes d'ablation. En effet, l'ablation réalisée avec le laser Nd:YAG à courte durée d'impulsion consiste à la fois en une vaporisation et en une éjection mécanique de la cible suite à l'interaction avec l'impulsion laser. Celle effectuée avec le laser à longue durée d'impulsion consiste au contraire à brûler la peinture. Les conditions d'ablation qui se rapprochent le plus de notre étude sont celles réalisées avec le laser à courte durée d'impulsion.

Les résultats sur l'analyse des composés émis sont présentés dans le [Tableau 4.6](#). Pour l'ablation réalisée avec le laser à courte durée d'impulsion, la concentration en monoxyde de carbone est du même ordre de grandeur que celles déterminées dans notre étude. Par contre, la concentration en oxydes d'azote est largement inférieure (d'un facteur pouvant atteindre 300). La concentration en COV est relativement proche de celles déterminées dans notre étude à la même fluence de travail, notamment pour la peinture verte (6,1 mg/g). Néanmoins la comparaison n'est pas aisée car les peintures et

¹ Reutzel, E.W., Keay, J.M., & Sills, C.A. (2004). In: Proceedings of the 23rd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO 2004), San Francisco, California, USA.

² Roberts, T., Reutzel, E., & Striebig, B. (2000). In: J. Kilduff, S. Komisar & M. Nymann, Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Thirty-Second Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Wastes Conference (pp. 739-743). CRC Press.

³ Andriani, S.E., Catalano, I.M., Daurelio, G., & Albanese, A. (2007). XVI International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, edited by D. Schuöcker, Proceedings of SPIE Vol. 6346, 634634.

⁴ Schuöcker, G.D., & Bielak, R. (2007). XVI International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, edited by D. Schuöcker, Proceedings of SPIE Vol. 6346, 634633.

⁵ Ostrowski, R., Marczak, J., Strzelec, M., & Barcikowski, S. (2007). Laser Technology VIII: Applications of Lasers, edited by W.L. Wolinski, Z. Jankiewicz, R.S. Romaniuk, Proceedings of SPIE Volume 6598, 65980V.

les conditions opératoires diffèrent d'une étude à l'autre et, pour les hydrocarbures volatils, les composés dosés ne sont pas identiques. Malgré cela, nous pouvons conclure que les résultats établis dans notre étude et dans celle de Reutzel *et al.*¹ ne présentent pas de fortes dissemblances pour le même type d'ablation.

On peut également noter que les deux techniques d'ablation différentes étudiées par Reutzel *et al.*¹ ne génèrent pas les mêmes quantités de gaz. En effet, l'ablation avec le laser à longue durée d'impulsion tend notamment à générer moins de monoxyde de carbone (facteur 1,7), plus d'oxydes d'azote (facteur 6) et plus de composés organiques volatils (facteur 2,8). On montre ainsi l'influence des paramètres opératoires et des mécanismes d'ablation sur la nature des émissions gazeuses générées. Elle est significative, mais ne modifie pas les ordres de grandeur, sauf pour les oxydes d'azote.

Tableau 4.6 Résultats de l'analyse de gaz par Reutzel *et al.*¹ issus du décapage de peinture avec un laser Nd:YAG Q-Switch à courte durée d'impulsion et un laser Nd:YAG à longue durée d'impulsion

	Average mg/g coating removed	
	Q-Switch Nd:YAG	Long-pulsed Nd:YAG
	CO, NO _x	
CO	116,0	69,1
NO ₂	0,1	0,6
nitrous gases	0,1	7,5
	COV	
Total COV	6,5	18,1
benzene	1,1	2,5
1,3-butadiyne	0,8	ND
unknown	0,5	ND
1-buten-3-yne	0,3	ND
toluene	0,3	1,2
phenylethyne	0,3	0,5
isobutylene	0,3	ND
1,3-butadiene	0,3	ND
1,2-propadiene	0,3	ND
styrene	0,2	0,7
unknown (contains oxygen)	ND	3,3
ethylene oxide	ND	2,7
acetone	ND	0,9
2-butenal	ND	0,7
all remaining	2,3	5,5

*ND=Not Detected

¹ Reutzel, E.W., Keay, J.M., & Sills, C.A. (2004). In: Proceedings of the 23rd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO 2004), San Francisco, California, USA.

4.4 Conclusion du quatrième chapitre

À la fluence pour laquelle l'ensemble des gaz étudiés ici ont été dosés ($\sim 2,5 \text{ J/cm}^2$), 34 % des gaz émis ont été identifiés pour la peinture verte et 23 % pour la peinture bleue. Le composé majoritaire est le monoxyde de carbone (32 % des gaz émis pour la peinture verte et 18 % pour la peinture bleue).

Nous supposons, comme Reutzet *et al.*¹ ci-dessus, qu'une grande part du pourcentage de gaz non identifiés correspond à du dioxyde de carbone et à de la vapeur d'eau.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif initial de la caractérisation des gaz émis était surtout de permettre une quantification des composés produits par un procédé d'ablation par laser de peintures, notamment en vue de l'industrialisation de la technique. En effet, dans cette optique, étant donné le caractère nocif de certaines espèces, il est nécessaire de réaliser des mesures afin d'équiper correctement le système d'évacuation et d'épuration. Les résultats fournis ici sont directement exploitables par l'industriel pour évaluer ses émissions sur un chantier, du fait qu'ils ont été exprimés par masse de peinture ablatée.

Un autre point intéressant de cette étude a été la mise en évidence de la très forte influence de la fluence sur la masse en hydrocarbures volatils.

Par ailleurs, une observation supplémentaire confirme que le panache de matière émis suite à l'interaction du faisceau laser avec la peinture est le siège de processus chimiques importants, fortement dépendants de la fluence. Sur la [Figure 4.3](#), on présente quelques photos de filtres sur lesquels des particules ont été prélevées lors de l'ablation des peintures verte et bleue pour différentes conditions de fluence.

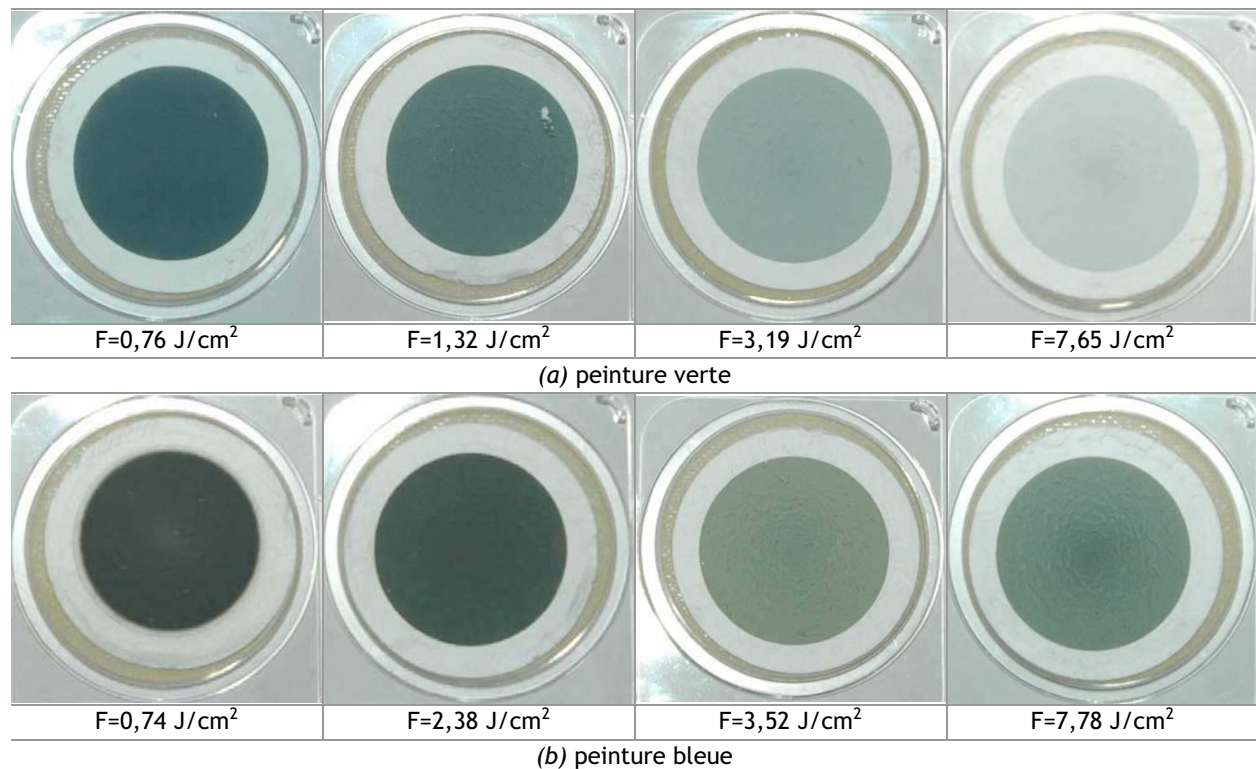


Figure 4.3 Clichés de filtres sur lesquels les particules ont été prélevées à différentes fluences suite à l'ablation par laser de la peinture verte (a) et de la peinture bleue (b)

¹ Reutzet, E.W., Keay, J.M., & Sills, C.A. (2004). In: Proceedings of the 23rd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO 2004), San Francisco, California, USA.

On note, pour les prélèvements correspondant aux deux peintures, des couleurs évoluant avec la fluence, notamment pour la peinture verte, pour laquelle un fort éclaircissement de la couleur du prélèvement avec la fluence est noté avec un passage d'un gris très foncé, presque noir, à un gris clair.

À la vue de ces constatations qualitatives, il semble y avoir une incidence de la fluence sur la composition chimique des particules et des gaz émis et donc sur leur formation. La quasi-absence d'hydrocarbures aux fluences les plus élevées pourrait être due à la formation en moindre quantité de ceux-ci ou, plus probablement, à leur combustion par réaction avec l'air ambiant. Une ablation sous une atmosphère d'azote pur permettrait de vérifier cette hypothèse. Pour ce qui est de la couleur des particules produites, une piste serait de réaliser la mesure de la fraction carbonée amorphe et de la fraction carbonée organique des particules et d'identifier les principales espèces composant la matière organique¹. Il est probable que ce soit le carbone amorphe aussi appelé « carbone suie » ou « black carbon » (carbone non fonctionnalisé, hautement polymérisé, non réactif) qui donne sa couleur plutôt noire à l'aérosol. Ce « black carbon » se retrouve aussi pour des combustions incomplètes. Une ablation sous une atmosphère d'azote permettrait également pour les particules de mieux comprendre les réactions chimiques se déroulant dans le panache.

Dans le chapitre suivant, les mécanismes de formation des particules sont identifiés et les résultats sur les caractéristiques physiques des particules en fonction des différents paramètres opératoires, présentés dans le chapitre 3, sont analysés.

¹ Masclat, P., & Cachier, H. (1998). *Analisis Magazine*, 26, 9, M11-M17.

Chapitre 5

Étude détaillée de l'influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques des particules et lien avec leurs mécanismes de formation

5.1	Granulométries et morphologies	95
5.2	Les particules nanométriques ayant une morphologie d'agrégat.....	97
5.2.1	Les particules primaires des agrégats	97
5.2.2	Influence du débit d'air dans la cellule d'ablation sur les distributions granulométriques des nanoparticules	98
5.2.2.1	<i>Les résultats de cette étude</i>	98
5.2.2.2	<i>Comparaison avec la littérature</i>	100
5.2.3	Influence de la cadence de tir sur les distributions granulométriques des nanoparticules.....	101
5.2.3.1	<i>Les résultats de cette étude</i>	101
5.2.3.2	<i>Comparaison avec la littérature</i>	103
5.2.4	Influence de la fluence sur les distributions granulométriques des nanoparticules	103
5.2.4.1	<i>Les résultats de cette étude</i>	103
5.2.4.2	<i>Comparaison avec la littérature</i>	105
5.2.5	Origine des nanoparticules agrégées	107
5.2.6	Conclusions.....	108
5.3	Les particules submicroniques ayant une morphologie sphérique	108
5.3.1	Distributions granulométriques et clichés de microscopie	108
5.3.2	Mécanisme à l'origine des particules sphériques de TiO ₂	110
5.3.3	Comparaison avec la littérature.....	112
5.4	Influence de la longueur d'onde d'ablation et de la durée de l'impulsion sur la granulométrie des particules.....	114
5.4.1	Comparaison entre les distributions granulométriques obtenues à $\lambda=1064$ nm et $\tau=94$ ns et à $\lambda=532$ nm et $\tau=5$ ns.....	114
5.4.2	Comparaison avec la littérature.....	116
5.5	Approche du comportement des agrégats avec le débit d'air dans la cellule d'ablation avec un modèle simple de coagulation	117
5.5.1	Le modèle de Smoluchowski	118
5.5.2	Présentation du modèle développé dans cette étude	119
5.5.3	Influence de la dilution	122
5.5.4	Exploitation	122
5.5.5	Sensibilité aux paramètres	124
5.5.6	Conclusion sur l'apport du modèle	126
5.6	Conclusion du cinquième chapitre.....	126

Les résultats présentés dans le chapitre 3 ont montré que l'aérosol émis lors d'un tir laser sur la peinture est hétérogène.

Les clichés de microscopie électronique en transmission et les analyses EDS ont mis en évidence que l'aérosol généré lors d'un tir laser sur une peinture est composé, d'une part, d'agrégats carbonés

de particules primaires nanométriques et d'autre part, de particules sphériques de dioxyde de titane (Figure 5.1).

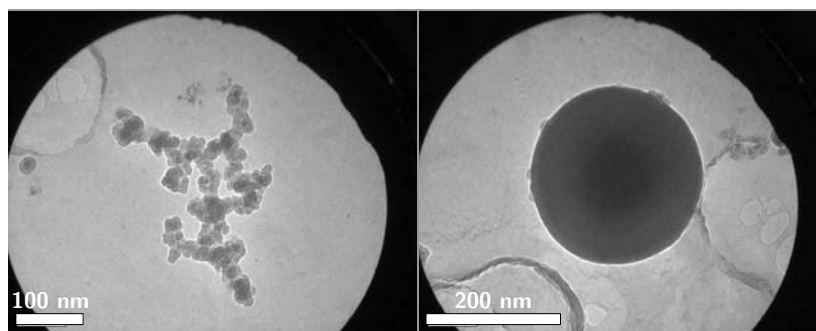


Figure 5.1 Clichés MET de l'aérosol émis lors de l'ablation par laser d'une peinture : mise en évidence d'agrégats et de particules sphériques ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=1$ J/cm², $f=10$ Hz, 89 tirs, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte)

Les analyses réalisées avec les deux granulomètres ont montré que l'aérosol est à la fois composé de particules nanométriques, très majoritaires en nombre, et de particules submicroniques (Figure 5.2).

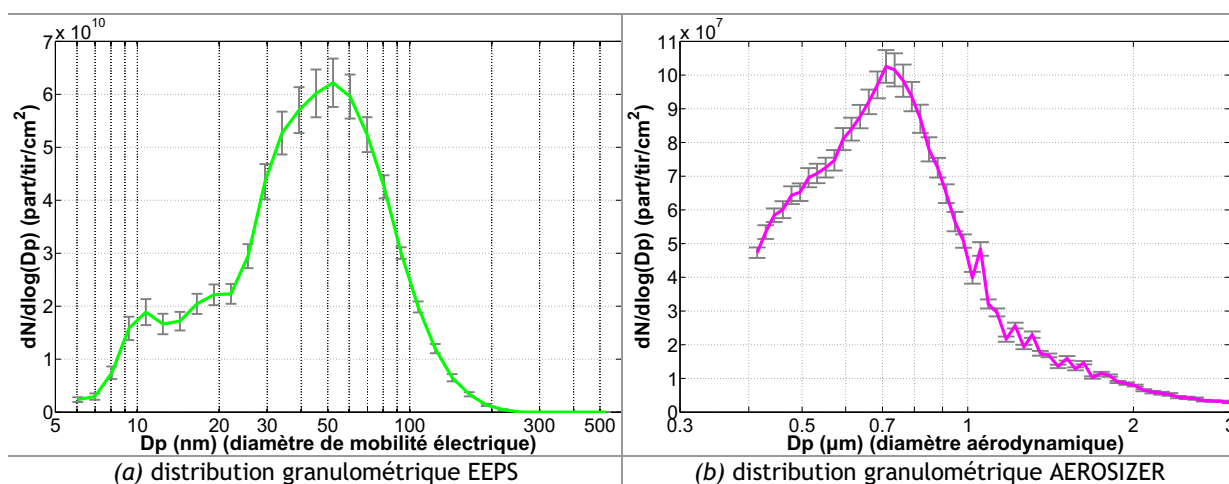


Figure 5.2 Distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'EEPS (a) et avec l'AEROSIZER (b) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,8$ J/cm², $f=10$ Hz, $Q=7,1$ L/min, cellule en inox, peinture verte)

Ces résultats permettent de conclure quant aux mécanismes de formation des particules. Les particules générées par ablation laser de peintures résultent de deux mécanismes différents de formation.

Les particules nanométriques, ayant une morphologie d'agrégat, résultent d'un mécanisme d'agglomération avec, comme étapes antérieures pour la formation des particules primaires sphériques, des mécanismes de nucléation, de condensation et de coagulation. Ces mécanismes ont été décrits en détail dans le chapitre 1.

Les particules submicroniques ayant une morphologie sphérique résultent, quant à elles, d'un mécanisme d'éjection. Un mécanisme de coagulation n'est pas envisagé car la concentration en particules ainsi que les fréquences de collision des particules entre elles devraient être extrêmement importantes afin de former, par coagulation, des particules ayant une taille comprise entre plusieurs centaines de nanomètres et plusieurs dizaines de micromètres.

Le but de ce chapitre est de montrer que les mécanismes de formation des particules permettent d'expliquer l'influence des paramètres opératoires sur leurs caractéristiques (ces résultats ont été

présentés dans le chapitre 3). Il s'agit également d'apporter une description de ces mécanismes de formation.

5.1 Granulométries et morphologies

On considère que la majorité des nanoparticules, mesurées par le granulomètre EEPS, correspondent aux agrégats visualisés en microscopie et que la majorité des particules submicroniques, détectées par le granulomètre AEROSIZER, correspondent aux particules sphériques de dioxyde de titane. Les résultats présentés ci-dessous le confirment.

Tout d'abord, la mesure de la masse volumique effective des particules (chapitre 3, partie 3.4) a permis d'aboutir à cette conclusion.

Par ailleurs, nous avons réalisé une visualisation en Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et une analyse chimique EDS (« *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* ») des particules prélevées sur les différents étages de la colonne d'impaction du granulomètre ELPI (chapitre 2, partie 2.3.3) afin d'obtenir une information sur la morphologie et sur la composition chimique élémentaire des particules en fonction de leur taille. Nous avons ensuite associé les clichés obtenus à la distribution granulométrique massique établie avec cet impacteur (chapitre 3, partie 3.2.4) (Figure 5.3).

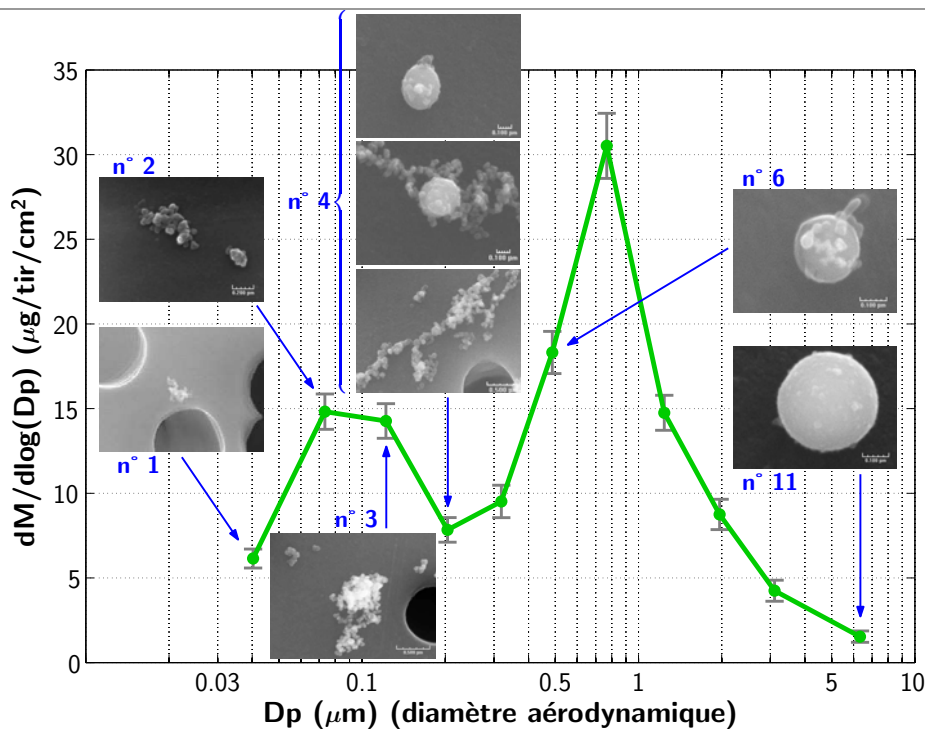


Figure 5.3 Clichés MEB des particules se trouvant sur les différents étages de l'impacteur ELPI ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=3$ J/cm², $f=10$ Hz, $Q=5,6$ L/min, cellule en inox, peinture verte / étage n°11 : 50 tirs, pas de dilution - étages n°6 et 4 : 45 tirs, dilution - étages n°3, 2 et 1 : 42 tirs, pas de dilution)

Le premier pic correspond essentiellement à des agrégats, et le second à des particules sphériques, avec une zone mixte entre les deux pics, où l'on retrouve à la fois les deux morphologies (Figure 5.3, n°4). Le lecteur trouvera en [Annexe n°10](#) un nombre plus important de clichés par étage.

Les analyses EDS réalisées sur ces particules confirment qu'un signal significatif en titane est mesuré pour les sphères. Il n'est pas ou peu retrouvé sur les agrégats pour lesquels un intense signal en carbone a été mesuré (Tableau 5.1).

Tableau 5.1 Spectres EDS issus de l'analyse de quelques particules visualisées en MEB présentes sur les différents étages de l'impacteur ELPI

Étage de l'impacteur	Diamètre géométrique moyen de l'étage	Spectres EDS issus de l'analyse des particules de l'étage
2	73 nm	
3	122 nm	
4	204 nm	
6	487 nm	
11	6,3 µm	

Précisons que les spectres obtenus sont entachés d'une réponse en carbone du fait du dépôt réalisé sur les échantillons avant l'analyse. Le pic en carbone est donc la somme des contributions du film carboné déposé en extrême surface et de la phase contenant du carbone dans l'échantillon. Ceci explique les pics carbone sur les spectres correspondant aux sphères. Néanmoins, on peut noter sur les clichés MEB la présence d'agrégats plus ou moins importants à la surface des sphères. Ceux-ci peuvent également contribuer au signal en carbone sur les spectres EDS des sphères. La présence d'agrégats sur les sphères a également été notée sur certains clichés MET (chapitre 3, partie 3.3.1).

On peut donc conclure que les particules correspondant au second pic, c'est-à-dire ayant un diamètre aérodynamique compris entre 200 nm et 5 μm (Figure 5.3) correspondent à des particules sphériques de TiO_2 . Par conséquent, la majorité d'entre elles a bien été mesurée par le granulomètre AEROSIZER. On rappelle que sa gamme de mesure débute à 400 nm (diamètre aérodynamique). Les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 200 nm correspondent, quant à elles, majoritairement à des agrégats carbonés. D'après les essais ayant permis de déterminer la masse volumique effective des particules (chapitre 3, partie 3.4), elles possèdent un diamètre de mobilité électrique compris entre 50 et 500 nm. Elles ont donc bien été mesurées par le granulomètre EEPS (gamme de mesure comprise entre 5 et 600 nm en diamètre de mobilité électrique).

On traitera dans ce chapitre, en premier lieu, les résultats sur les particules nanométriques carbonées ayant une morphologie d'agrégat (mesures EEPS) et, en second lieu, les résultats sur les particules sphériques de dioxyde de titane (mesures AEROSIZER).

5.2 Les particules nanométriques ayant une morphologie d'agrégat

Les distributions granulométriques des nanoparticules (Figure 5.2(a)) ont fait l'objet d'une étude détaillée afin d'expliquer les comportements de celles-ci, relatés dans le chapitre 3, avec les différents paramètres opératoires étudiés. On rappelle que le paramètre ayant la plus forte influence sur la granulométrie de ces particules est le débit d'air dans la cellule d'ablation. Néanmoins, nous verrons ici que la fluence et la cadence de tir, même si elles n'impactent pas de manière majeure la distribution granulométrique des nanoparticules, peuvent également avoir une influence significative sur certaines classes de tailles de ces particules.

Afin de réaliser cette étude, les distributions granulométriques EEPS ont été partagées en trois classes de tailles de particules : les très fines particules (diamètre D_p inférieur à 25 nm), les particules de taille intermédiaire (diamètre D_p compris entre 25 et 60 nm) et les particules de taille plus importante (diamètre D_p supérieur à 60 nm). Nous verrons que les paramètres opératoires étudiés ici n'ont pas la même influence sur les différentes classes de tailles du fait, principalement, du mécanisme d'agglomération à l'origine des agrégats nanométriques.

5.2.1 Les particules primaires des agrégats

Nous attribuons le premier mode des distributions EEPS (10-20 nm) (Figure 5.2(a)), qui correspond donc à la classe des très fines particules définie précédemment, aux particules primaires composant les agrégats.

En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, ce premier mode est insensible aux trois paramètres opératoires étudiés. Ceci sera de nouveau vérifié par la suite.

De plus, nous avons mesuré sur les clichés MET dans le chapitre 3 (partie 3.3.3) un diamètre moyen géométrique pour les particules primaires des agrégats de 16 nm, les diamètres mesurés se répartissant entre 9 et 27 nm. Ceci est donc concordant avec la position du premier mode sur les distributions EEPS. Il a même également été possible de trouver sur les clichés MET des particules primaires non agrégées (Figure 5.4).

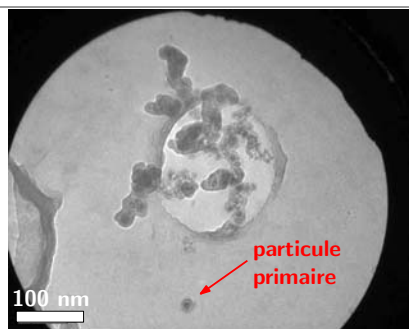


Figure 5.4 Cliché MET mettant en évidence une particule primaire « seule » de diamètre 14 nm

Le second mode des distributions EEPS correspond donc aux agrégats.

Le diamètre des particules primaires est régi par la condensation et la coagulation avec coalescence et se détermine dans le panache résultant de l'interaction, donc sur des échelles de temps très courtes (probablement sur quelques microsecondes d'après la littérature (chapitre 1)).

Le même type de résultats a été obtenu par Qi *et al.*¹ avec un granulomètre de mobilité électrique appelé FSENS (« *Fast-Scanning Electrical Nanoparticle Sizer* », gamme de mesure : 2-100 nm) sur des particules produites par ablation laser de ciment, d'inox et d'alumine. Les distributions obtenues présentent deux modes. Le premier se situe vers 5,7-6,6 nm et ne dépend ni du matériau, ni des conditions laser. Le second est localisé vers 80-90 nm pour le ciment et l'alumine ($\lambda=266$ nm) et vers 40-50 nm pour l'inox ($\lambda=266$ nm), et dépend de la nature de la cible, de la longueur d'onde d'ablation et de la fluence selon le matériau. Ils attribuent, comme dans notre cas, le premier mode aux particules primaires et le second, aux agrégats résultant de leurs collisions.

5.2.2 Influence du débit d'air dans la cellule d'ablation sur les distributions granulométriques des nanoparticules

5.2.2.1 Les résultats de cette étude

On rappelle que le nombre de particules nanométriques émises lors de l'ablation augmente fortement avec le débit d'air dans la cellule d'ablation (rappelé ici sur la Figure 5.5(a)-losanges vert) et qu'il y a un impact significatif de ce paramètre sur leurs distributions granulométriques (rappelé ici sur la Figure 5.5(b)). Ceci n'est pas lié au régime d'ablation mais à leur mécanisme de formation, l'agglomération.

Comme le nombre total de particules, celui des très fines particules et des particules de taille intermédiaire augmente avec le débit. Le nombre de particules de taille plus importante est relativement constant avec le débit (Figure 5.5(a)).

En représentant les distributions en pourcentage du nombre total de particules (Figure 5.5(b)) et en étudiant la fraction, en nombre, des gammes de tailles que nous avons définies (Figure 5.5(c)), des comportements significatifs de certaines d'entre elles avec le débit d'air dans la cellule d'ablation sont mis en évidence. En effet (Figure 5.5(c)), la fraction des très fines particules ($D_p < 25$ nm) augmente fortement avec le débit, celle des particules de taille intermédiaire ($25 < D_p < 60$ nm) reste relativement

¹ Qi, C., Chen, D.R., & Cheng, M.D. (2007). *Aerosol and Air Quality Research*, 7, 1-16.

constante avec le débit et celle des particules de taille plus importante ($D_p > 60$ nm) diminue fortement avec ce paramètre.

Ainsi, la croissance relative des particules les plus fines se fait au désavantage des particules ayant un diamètre supérieur à 60 nm. On peut également dire que c'est l'augmentation de la proportion en particules les plus fines ($D_p < 25$ nm) qui contribue le plus à la hausse du nombre total des nanoparticules avec le débit d'air dans la cellule d'ablation. La proportion en agrégats de taille intermédiaire ($25 < D_p < 60$ nm) est relativement constante. Ainsi, les particules primaires émises continuent de générer autant d'agrégats de cette classe de taille mais ceux-ci possèdent globalement un diamètre moins important, comme l'en atteste le fort déplacement du second mode des distributions vers des tailles inférieures (Figure 5.5(b)).

Un phénomène d'agglomération, défavorisé avec le débit d'air dans la cellule d'ablation, est ici mis en évidence.

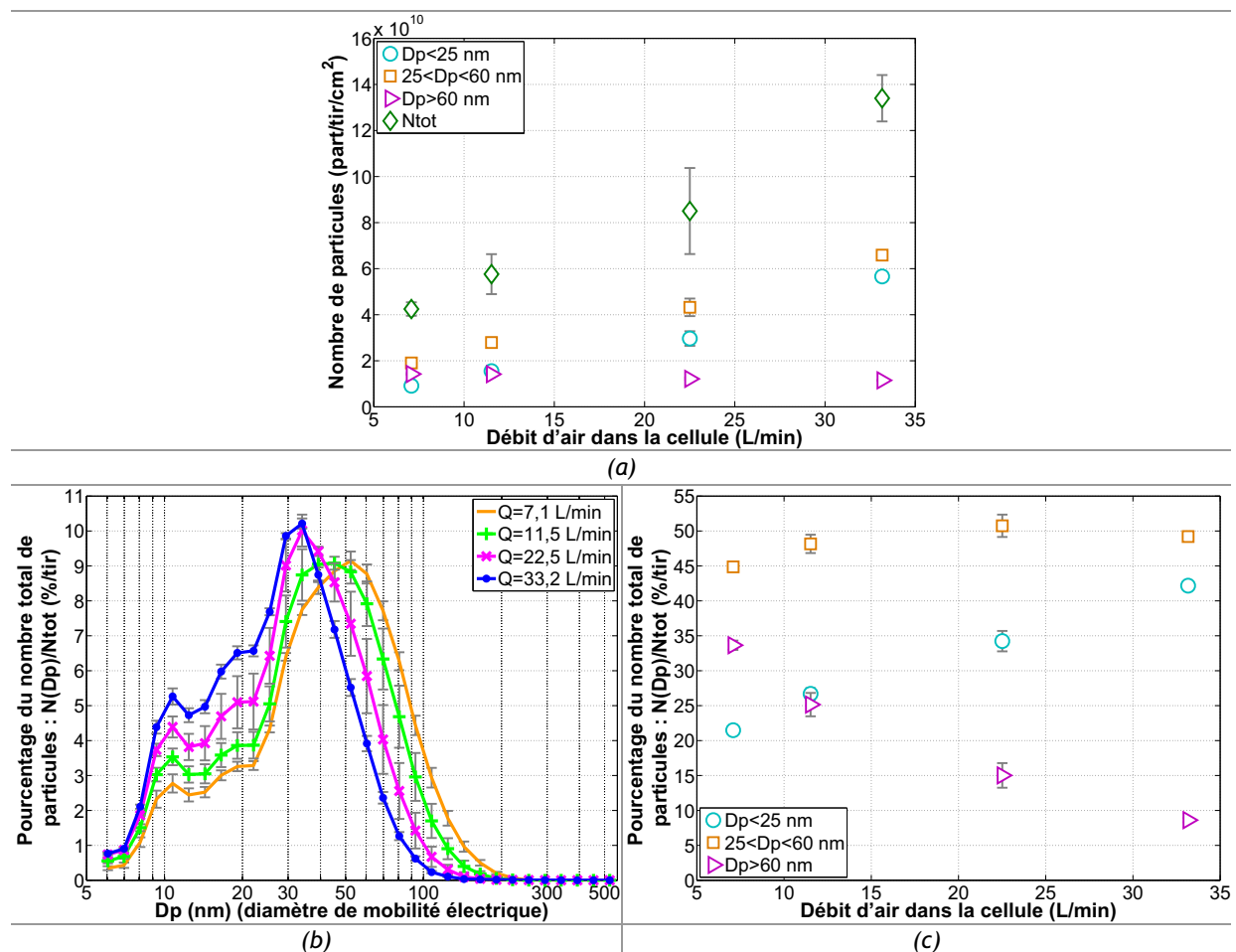


Figure 5.5 En fonction du débit d'air dans la cellule : nombre de particules de différentes classes de taille (a) / pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) et pourcentage en nombre de différentes classes de taille de particules (c) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=0,84$ J/cm², $f=10$ Hz, cellule en inox, peinture verte, résultats EEPS)

On considère que, lors de chaque tir laser, l'aérosol est émis sous la forme d'une bouffée qui consiste en un mélange d'air et de particules, occupant un certain volume, dans lequel se déroule l'agglomération. Il y a une incidence du débit d'air dans la cellule d'ablation sur la granulométrie des agrégats (Figure 5.5(b)), le second mode des distributions se déplace avec ce paramètre. Deux phénomènes peuvent expliquer cette tendance.

Le premier est la dilution du volume dans lequel les particules primaires interagissent pour former les agrégats, du fait de l'augmentation du débit d'air. La dilution a pour effet d'augmenter la taille de ce volume. Il en résulte une diminution de la concentration en particules primaires d'où une agglomération défavorisée car les fréquences de collision sont réduites. Au point de mesure, le nombre de particules primaires restantes est donc plus important et les agrégats formés sont de taille plus petite.

Le second phénomène est la variation, dans le système, du temps de séjour du volume dans lequel les particules interagissent. Le temps de séjour des particules dans le système est inversement proportionnel au débit d'air dans celui-ci. Ainsi, si elles ont moins le « temps » d'interagir entre elles, il en résulte que moins de collisions ont lieu. Par conséquent, au point de mesure, le nombre de particules primaires restantes est plus important si le temps de séjour diminue et les agrégats formés sont de taille plus petite.

La diminution de la concentration des particules primaires ou de leur temps de séjour dans le système défavorise leur agglomération. Cela permet d'expliquer les tendances, décrites au début de cette partie, des différentes classes de tailles de particules étudiées.

Afin de déterminer l'importance respective de la variation du temps de séjour dans le système et de l'effet de la dilution de la bouffée de particules sur l'agglomération des particules primaires, le comportement du nombre des particules nanométriques avec le débit d'air a été approché avec un modèle simple de coagulation. Ces résultats sont présentés dans la partie 5.5 de ce chapitre.

5.2.2.2 Comparaison avec la littérature

On présente dans le [Tableau 5.2](#) deux exemples représentatifs d'études portant sur l'influence du débit du gaz porteur sur les nanoparticules générées par un procédé d'ablation.

Tableau 5.2 Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence du débit du gaz porteur sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser (^aAnalyseur Électrique d'Aérosols, ^bSpectromètre Diffusif et Inertiel, ^c« Scanning Mobility Particle Sizer »)

Auteurs	Conditions	Observations avec le débit
Boulaud ¹ Boulaud <i>et al.</i> ^{2,3}	- cible : Cu - $\lambda=308$ nm, $\tau=27$ ns, $E=80$ mJ/tir, $f=100$ Hz - ablation en cellule sous Ar à P atm - $Q=0,1-2$ L/min - mesures : CNC, AEA ^a , SDI ^b , électromètre	- le diamètre moyen volumique de la distribution décroît de 200 nm à 80 nm avec le débit
Liu ⁴	- cible : Zn, Cu, Si - $\lambda=266$ nm, $\tau=6$ ns, $F=20$ J/cm ² , $f=10$ Hz - ablation en cellule sous Ar à P atm - $Q=0,5-1,5$ L/min - mesures : SMPS ^c	- diminution du diamètre médian en nombre avec le débit (par exemple pour le cuivre, il passe de 100 nm à 50 nm)

On note, comme dans notre cas, une diminution de la taille des particules avec l'augmentation du débit. Boulaud *et al.*^{1,2,3} interprètent ces variations avec un mécanisme d'agglomération, notamment de par la baisse du temps de séjour des particules avec le débit. Le changement obtenu par Liu⁴ au niveau de la taille des particules avec le débit d'air est également attribué à un mécanisme

¹ Boulaud, D. (1993). Aerosol production by laser ablation. Synthesis and Measurement of Ultrafine Particles, 31-40, Delft University Press.

² Boulaud, D., Chouard, J.C., Briand, A., Chartier, F., Lacour, J.L., Mauchien, P., & Mermet, J.M. (1992). Journal of Aerosol Science, 23, S225-S228.

³ Boulaud, D., & Chouard, J.-C. (1990). Rapport SPIN n° 90/6.

⁴ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

d'agglomération pendant le transport. Ces auteurs n'imputent pas les variations observées à un effet de dilution. Dans le cadre de notre étude, l'effet de la dilution et celui du temps de séjour sur l'agglomération des particules seront départagés quantitativement dans la partie 5.5 de ce chapitre.

5.2.3 Influence de la cadence de tir sur les distributions granulométriques des nanoparticules

5.2.3.1 Les résultats de cette étude

On rappelle que le nombre de particules nanométriques décroît légèrement avec la cadence de tir (rappelé ici sur la [Figure 5.6\(a\)](#), losanges vert). Il y a un léger impact de ce paramètre sur leurs distributions granulométriques (rappelé ici sur la [Figure 5.6\(b\)](#)). Ceci n'est pas lié à une diminution de la quantité de matière ablatée car sur la gamme de cadences de tir étudiée ici, il n'a pas été mis en évidence une influence de ce paramètre sur le volume de peinture ablatée (chapitre 3, partie 3.1.1). Nous verrons également par la suite que cette tendance avec la cadence de tir n'est observée que pour de faibles débits d'air dans le système.

Comme le nombre total de particules, celui des très fines particules et des particules de taille intermédiaire diminue très légèrement avec la cadence de tir. Le nombre de particules de taille plus importante est relativement constant avec la cadence ([Figure 5.6\(a\)](#)).

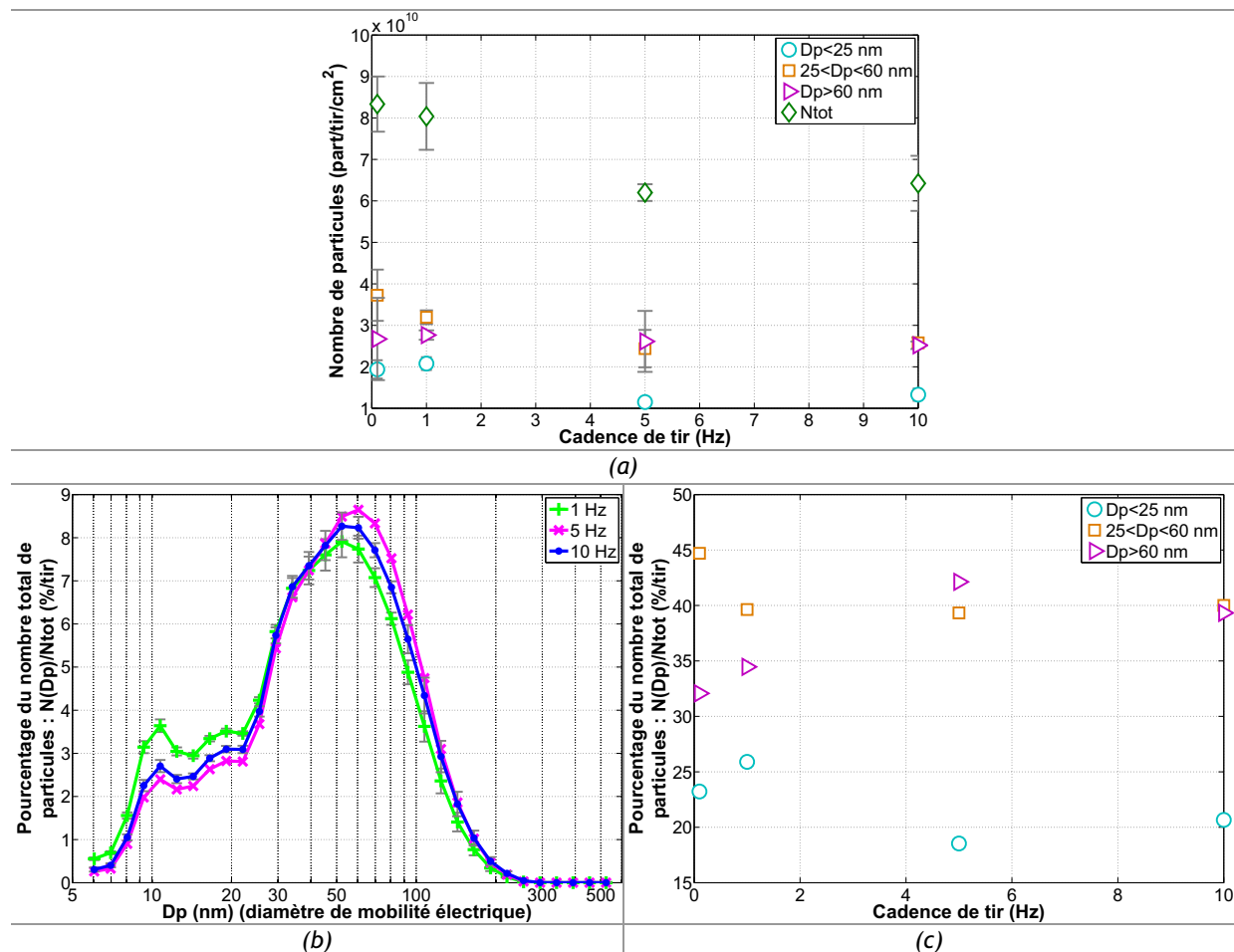


Figure 5.6 En fonction de la cadence de tir : nombre de particules de différentes classes de taille (a) / pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) / pourcentage en nombre de différentes classes de taille de particules (c) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,8$ J/cm², $Q=7,1$ L/min, cellule en inox, peinture verte)

Comme pour le débit d'air dans la cellule d'ablation, l'étude de la fraction, en nombre, de différentes gammes de tailles de particules révèle le comportement particulier de certaines d'entre elles avec la cadence de tir (Figure 5.6(b) et Figure 5.6(c)). En effet (Figure 5.6(c)), la fraction des très fines particules ($D_p < 25$ nm) et celle des particules de taille intermédiaire ($25 < D_p < 60$ nm) diminuent légèrement avec la cadence de tir et celle des particules de taille plus importante ($D_p > 60$ nm) augmente avec ce paramètre.

Ainsi, la décroissance relative des particules les plus fines se fait notamment à l'avantage des particules ayant un diamètre supérieur à 60 nm. Avec la cadence de tir, les agrégats formés présentent globalement une taille légèrement plus importante, comme l'en atteste le déplacement du second mode des distributions vers les diamètres supérieurs (Figure 5.6(b)).

Un phénomène d'agglomération, favorisé avec la cadence de tir, est ici mis en évidence.

Lors de chaque tir laser, l'aérosol est émis sous la forme d'une bouffée (mélange d'air et de particules) dans laquelle les particules primaires interagissent. En régime cadencé, les bouffées se suivent de manière plus ou moins rapprochée. Cela dépend de la valeur de la cadence de tir et du débit d'air dans le système.

En certaines parties du système, on peut supposer un mélange entre deux bouffées successives pour certaines conditions, ce qui permettrait d'expliquer les tendances observées ici. Précisément, il y a interaction entre deux bouffées successives de particules si le rapport « débit dans la ligne de prélèvement sur cadence de tir » devient inférieur au volume occupé par les particules. En cas d'interaction entre deux bouffées, le volume occupé par les particules primaires des deux bouffées est inférieur à la somme des volumes des deux bouffées. L'agglomération des particules primaires est alors favorisée par une augmentation de leur concentration.

Ceci permet donc d'expliquer les tendances observées ici, à savoir une diminution de la fraction des particules les plus fines avec la cadence, une diminution du nombre total de particules et un déplacement du mode des agrégats. Néanmoins, la cadence de tir ne possède pas une influence aussi prononcée que le débit d'air sur l'agglomération des particules primaires. Son effet reste relativement faible et disparaît lorsque le débit augmente. En effet, l'augmentation du débit d'air dans le système diminue les possibilités de mélange entre deux bouffées successives de particules. Ceci a été vérifié ici, comme nous pouvons le noter sur la Figure 5.7.

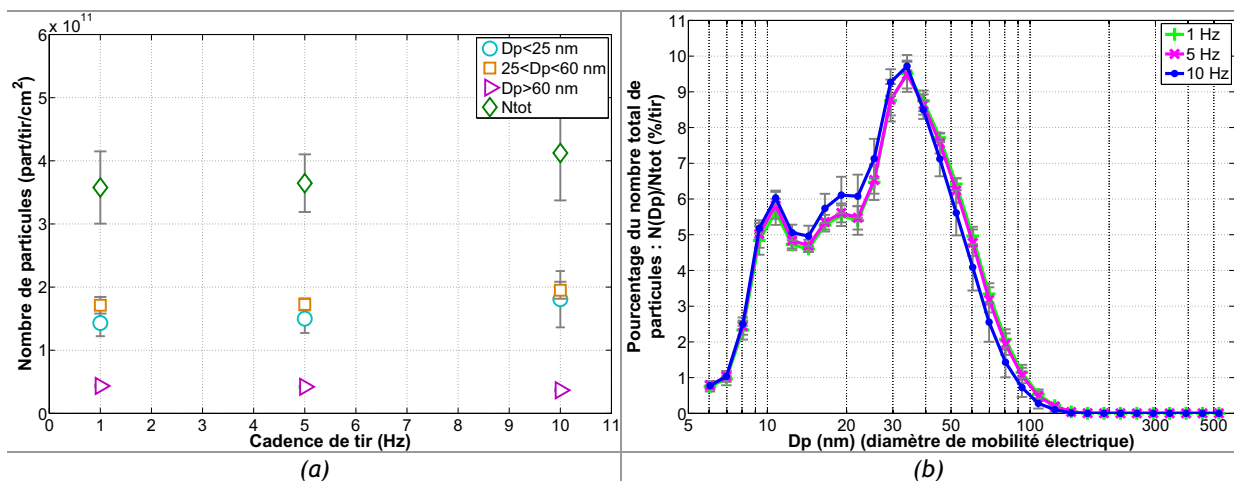


Figure 5.7 Nombre de particules de différentes classes de taille (a) et pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) en fonction de la cadence de tir ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=3,5$ J/cm², $Q=33,3$ L/min, cellule en inox, peinture bleue, résultats EEPS)

Sur la [Figure 5.7](#), l'essai présenté a été réalisé pour un débit d'air dans le système de 33 L/min alors que, sur la [Figure 5.6](#), les résultats présentés proviennent d'un essai réalisé à un débit de 7 L/min. Pour un débit de 33 L/min, il n'y a pas d'effet de la cadence de tir sur le nombre de particules émises ainsi que sur les proportions des différentes tailles de particules, car l'espace entre les volumes des bouffées d'aérosols augmente.

5.2.3.2 Comparaison avec la littérature

On présente dans le [Tableau 5.3](#) les résultats d'une étude ayant montré une influence significative de la cadence de tir sur les nanoparticules générées par ablation laser.

Tableau 5.3 Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence de la cadence de tir sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser

Auteurs	Conditions	Observations avec la cadence de tir
Landström <i>et al.</i> ¹ Marton <i>et al.</i> ²	<ul style="list-style-type: none"> - cible : graphite - $\lambda=193$ nm, $\tau=15$ ns, $F=2$ J/cm², $f=1-50$ Hz - ablation en cellule sous air ou N₂ à P atm - Q=1 standard L/min - mesures : SMPS 	<ul style="list-style-type: none"> - un mode vers 10 nm pour $f < 20$ Hz - un mode vers 60 nm pour $f > 20$ Hz au détriment du premier - la concentration totale en particules par tir est constante pour $f < 15$ Hz puis diminue - la concentration en fines particules (7-15 nm) diminue avec f

Pour Landström *et al.*¹ et Marton *et al.*², contrairement à notre cas, la coagulation et l'agglomération ne sont pas les mécanismes prédominants pour expliquer les tendances observées avec la cadence de tir. En effet, ils mettent en avant le fait que les impulsions laser interagissent avec les particules produites lors des tirs précédents pour des cadences de tir supérieures à 10 Hz. La diminution de la concentration en fines particules avec la cadence serait alors due, sur la base de calculs issus d'un modèle d'évaporation (modèle de Klot), à leur vaporisation suite à leur chauffage par les différentes impulsions laser se succédant. Cela leur permet également d'expliquer le déplacement de leur second mode, avec la cadence, vers des tailles plus petites.

Les tendances observées par ces auteurs proviennent probablement de leurs conditions opératoires particulières pour lesquelles l'interaction entre deux tirs laser est fortement favorisée, du fait de leur faible débit de prélèvement et d'une cadence de tir relativement élevée. Dans notre cas, une telle interaction est nettement moins probable, du fait de nos conditions expérimentales de débit (beaucoup plus élevées que dans cette étude) et de cadence (plus faibles que dans cette étude).

5.2.4 Influence de la fluence sur les distributions granulométriques des nanoparticules

5.2.4.1 Les résultats de cette étude

On rappelle que le nombre de particules nanométriques croît avec la fluence (rappelé ici sur la [Figure 5.8\(a\)](#), losanges vert) et qu'il n'y a qu'un impact modéré de ce paramètre sur leurs distributions granulométriques (rappelé ici sur la [Figure 5.8\(b\)](#)).

¹ Landström, L., Marton, Z.S., Boman, M., & Heszler, P. (2004). Applied Physics A, 79, 537-542.

² Marton, Zs., Landström, L., Boman, M., & Heszler, P. (2003). Materials Science & Engineering C, 23, 225-228.

Comme le nombre total de particules, celui des différentes classes de tailles que nous avons définies augmente avec la fluence (Figure 5.8(a)).

Comme pour les deux autres paramètres, l'étude de la fraction, en nombre, de différentes gammes de tailles de particules révèle le comportement singulier de certaines d'entre elles avec la fluence (Figure 5.8(b) et Figure 5.8(c)). En effet (Figure 5.8(c)), la fraction des très fines particules ($D_p < 25$ nm) diminue avec la fluence, celle des particules de taille intermédiaire ($25 < D_p < 60$ nm) augmente avec la fluence et celle des particules de taille plus importante ($D_p > 60$ nm) reste relativement constante avec ce paramètre.

Ainsi, la décroissance relative des particules les plus fines ($D_p < 25$ nm) se fait à l'avantage des particules ayant un diamètre compris entre 25 et 60 nm.

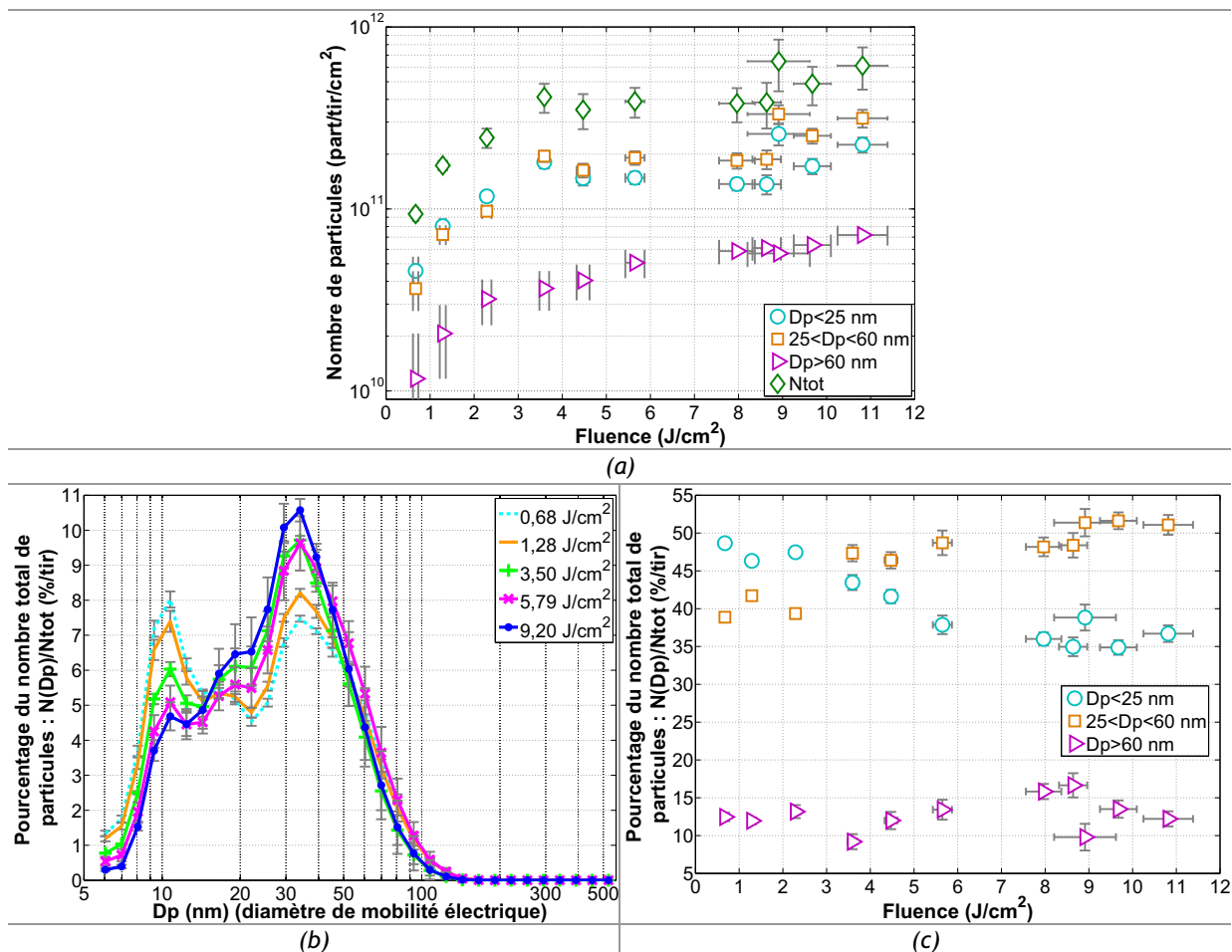


Figure 5.8 En fonction de la fluence : nombre de particules de différentes classes de taille (a) / pourcentage du nombre total de particules selon leur diamètre (b) / pourcentage, en nombre, de classes de taille de particules (c) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=33,4$ L/min, peinture bleue, cellule en inox)

Comme nous pouvons le noter sur la Figure 5.8(b), il n'y a pas d'incidence de la fluence sur la granulométrie des agrégats (particules de diamètre supérieur à 25 nm), le second mode des distributions ne se déplaçant pas avec ce paramètre. Avec le débit d'air et la cadence de tir, la granulométrie des agrégats est influencée, ce qui montre que ces deux paramètres jouent sur leur taille en favorisant ou en défavorisant l'agglomération des particules primaires.

Pour expliquer la non évolution de la granulométrie des agrégats avec la fluence, une augmentation, avec ce paramètre, du volume de la bouffée dans laquelle les particules primaires interagissent est envisagée. En effet, si ce volume était identique quelle que soit la fluence alors la taille des agrégats

gats formés augmenterait avec ce paramètre du fait de l'augmentation de la concentration en particules primaires. On rappelle que la quantité de matière ablatée augmente avec la fluence. Il en est donc de même pour le nombre de particules primaires. Ainsi, le déplacement du mode des agrégats n'est pas observé ici car la concentration en particules primaires est constante avec la fluence. Pour cela, le volume de la bouffée de particules doit donc augmenter de manière proportionnelle avec ce paramètre.

Le fait de considérer un volume d'interaction pour les particules primaires qui évolue avec la fluence sera validé dans la partie 5.5 de ce chapitre. Par ailleurs, nous verrons dans le chapitre 6 que ceci est compatible avec les clichés du panache de matière réalisés à différentes fluences.

Néanmoins, on observe avec la fluence, une diminution de la fraction des particules de 10 nm et une augmentation de celle ayant un diamètre compris entre 15 et 30 nm (Figure 5.8(b)). La fluence possède donc une incidence sur les particules primaires des agrégats (partie 5.2.1 de ce chapitre). Un changement de la forme de la première partie des distributions EEPs est clairement constaté ici. Or ceci n'a pas été observé avec la cadence de tir et avec le débit d'air dans le système (Figure 5.5(b) et Figure 5.6(b)). Ainsi, une légère augmentation de la taille des particules primaires des agrégats avec la fluence est mise en évidence. Ce paramètre influence donc les mécanismes à l'origine de ces particules (condensation et coagulation). Ceci est probablement lié à l'augmentation, avec la fluence, de la température du panache de matière. Une perspective à ce travail serait de réaliser des clichés MET des agrégats à différentes fluences afin de vérifier l'hypothèse émise ici concernant l'évolution de la taille des particules primaires des agrégats avec la fluence.

5.2.4.2 Comparaison avec la littérature

On trouve dans la littérature un certain nombre d'articles portant sur l'étude de l'influence de la fluence sur la granulométrie des nanoparticules émises par ablation laser. Dans notre cas, il n'a pas été mis en évidence une influence notable de ce paramètre sur la granulométrie globale des particules. Un effet sur la fraction des particules les plus fines a, par ailleurs, été noté. Une diminution de la fraction en fines particules (diamètre inférieur à 30 nm dans ce cas) avait également été constaté lors des essais réalisés sur ces peintures par Géléoc *et al.*^{1,2} avec le granulomètre ELPI (chapitre 3, partie 3.2.4).

On présente dans le Tableau 5.4 quelques résultats d'études portant sur l'influence de la fluence sur la taille des nanoparticules générées par un procédé d'ablation laser.

On remarque des comportements relativement variés avec la fluence selon les études. Les auteurs proposent différentes explications afin de corréliser leurs observations au mécanisme de formation de ces particules.

Par exemple, Liu³ attribue la diminution, avec la fluence, du diamètre médian des particules à l'augmentation de la vitesse d'expansion du panache de matière résultant de l'interaction, d'où un refroidissement plus rapide du milieu et un mécanisme de coagulation défavorisé.

¹ Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). 20^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, Paris, France.

² Géléoc, M., Brygo, F., Dauvois, V., Delanne, V. & Gensdarmes, F. (2005). European Aerosol Conference, EAC 2005, Ghent, Belgium, Editor : W. Maenhaut, ISBN 9080915939.

³ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

Par ailleurs, on trouve également d'autres argumentaires. Bereznai *et al.*¹ et Heszler *et al.*³ attribuent les deux modes qu'ils observent à deux mécanismes d'ablation différents. Selon eux, le premier correspond à une ablation photolytique et le second, à une ablation thermique. Camata *et al.*², quant à eux, attribuent leurs deux modes à deux mécanismes distincts de formation des particules. Le premier est un mécanisme de nucléation suivi d'une croissance par coagulation, le second, une éjection de la cible sous la forme de gouttelettes provenant de la couche fondue.

Tableau 5.4 Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence de la fluence sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser

Auteurs	Conditions	Observations avec la fluence
Bereznai <i>et al.</i> ¹	<ul style="list-style-type: none"> - cibles : B₄C, W - $\lambda=193$ nm, $\tau=15$ ns, $F=0,5-15$ J/cm², $f=1-50$ Hz - ablation en cellule sous N₂ à P atm - Q=1 standard L/min - mesures : SMPS 	<ul style="list-style-type: none"> - un mode vers 10-20 nm pour $F < 2$ J/cm² - apparition d'un second mode vers 30-50 nm pour $F > 2$ J/cm² au détriment du premier
Camata <i>et al.</i> ²	<ul style="list-style-type: none"> - cible : Csl - $\lambda=1064$ nm, $\tau=10$ ns, $F=0,05-2$ J/cm², $f=10$ Hz - ablation en cellule sous Ar avec P=75-760 Torr - Q=1 standard L/min - mesures : DMA + électromètre - MET 	<ul style="list-style-type: none"> - un mode vers 10 nm, augmente avec F - un second mode vers 50-100 nm : particules sphériques et compactes, ne varie pas avec F
Heszler ³	<ul style="list-style-type: none"> - cible : graphite - $\lambda=193$ nm, $\tau=15$ ns, $F=0,4-2,5$ J/cm², $f=50$ Hz - ablation en cellule sous N₂ avec P=1 bar - Q=1 standard L/min - mesures : SMPS - MET 	<ul style="list-style-type: none"> - 1 mode à $F < 1$ J/cm² : <7 nm - 2 modes à $F > 1$ J/cm² : <7 nm et 60-70 nm
Lee & Cheng ⁴	<ul style="list-style-type: none"> - cibles : ciment, Cr+ciment, inox, Al₂O₃ - $\lambda=266,532,1064$ nm, $\tau=3-5$ ns - $F=3,2-2400$ J/cm², $f=10$ Hz - ablation en cellule sous air filtré à P atm - Q=6,5 L/min - mesures : SMPS - MET 	<ul style="list-style-type: none"> - à $\lambda=266$ nm, augmentation du diamètre moyen géométrique avec F sauf pour Cr+ciment - à $\lambda=532$ nm, diminution du diamètre moyen géométrique avec F - à $\lambda=1064$ nm, pas de variation du diamètre moyen géométrique avec F
Liu ⁵	<ul style="list-style-type: none"> - cible : graphite, Cu, Si, Zn, laiton - $\lambda=266$ nm, $\tau=6$ ns, $F=1-50$ J/cm², $f=10$ Hz - ablation en cellule sous Ar à P atm - Q=1 L/min - mesures : SMPS 	<ul style="list-style-type: none"> - diminution du diamètre médian en nombre avec F pour les métaux (ex : pour Zn, il passe de 110 à 45 nm entre 1 et 45 J/cm²) - pas de dépendance du diamètre médian en nombre avec F pour Si et le graphite

Dans notre cas, compte tenu des comportements des deux modes obtenus sur les distributions granulométriques EEPS avec les paramètres opératoires et les observations MET, nous n'imputons pas ceux-ci à deux « origines » différentes. L'ensemble de nos résultats démontre bien que le premier mode des distributions correspond aux particules primaires des agrégats et le deuxième mode, aux agrégats eux-mêmes.

À titre de comparaison, nous incluons également ici des exemples de distributions granulométriques issues des études citées dans le [Tableau 5.4](#) afin de mettre l'accent sur la forme bien particulière des distributions obtenues ici ([Figure 5.9](#)).

¹ Bereznai, M., Heszler, P., Toth, Z., Wilhelmsson, O., & Boman, M. (2006). Applied Surface Science, 252, 4368-4372.

² Camata, R.P., Hirasawa, M., Okuyama, K., & Takeuchi, K. (2000). Journal of Aerosol Science, 31, 391-401.

³ Heszler, P. (2002). Applied Surface Science, 186, 538-545.

⁴ Lee, D.W., & Cheng, M.-D. (2004). Journal of Aerosol Science, 35, 1527-1540.

⁵ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

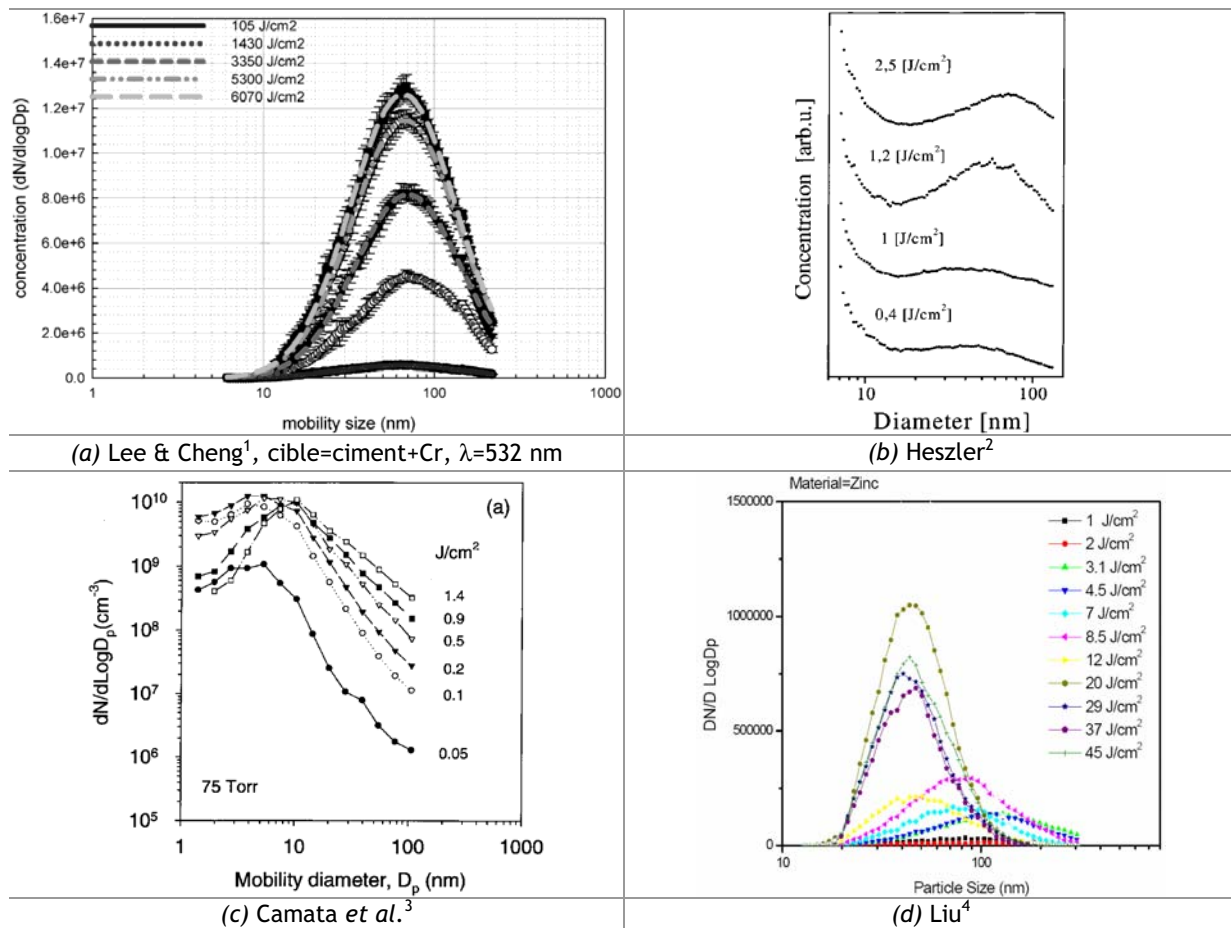


Figure 5.9 Exemples de distributions granulométriques de nanoparticules issues de procédés d'ablation par laser, relevées dans la littérature

La plupart des distributions granulométriques rencontrées dans la littérature, qui proviennent pour l'ensemble d'une mesure effectuée avec un granulomètre SMPS⁵ (« *Scanning Mobility Particle Sizer* », Annexe n° 4), suivent une loi de distribution lognormale et ne présentent que très rarement un premier mode au niveau des particules les plus fines. Une comparaison entre la réponse du granulomètre EEPs et celle du granulomètre SMPS sur une génération d'aérosols produits lors de l'ablation par laser d'une peinture est présentée en Annexe n° 4.

5.2.5 Origine des nanoparticules agrégées

La dégradation, par vaporisation, du polymère constituant la peinture pendant l'interaction laser-matière est à l'origine des agrégats nanométriques.

En effet, la déformulation des peintures (chapitre 1) a mis en évidence que la résine organique se décompose à des températures assez faibles (360-440 °C pour la peinture verte) contrairement au second composant majoritaire de la peinture, le pigment de dioxyde de titane, dont la température de vaporisation est de 2900 °C. Ainsi, l'évaporation du polymère a lieu préférentiellement.

¹ Lee, D.W., & Cheng, M.-D. (2004). *Journal of Aerosol Science*, 35, 1527-1540.

² Heszler, P. (2002). *Applied Surface Science*, 186, 538-545.

³ Camata, R.P., Hirasawa, M., Okuyama, K., & Takeuchi, K. (2000). *Journal of Aerosol Science*, 31, 391-401.

⁴ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

⁵ Il est basé, comme le granulomètre EEPs, sur l'analyse de la mobilité électrique des particules.

Les composés gazeux résultant de la vaporisation sont à l'origine des *nuclei* qui grossissent par condensation et par coagulation pendant la phase de refroidissement afin de former les particules primaires des agrégats.

Les analyses chimiques (EDS), dont les résultats ont été présentés dans le chapitre 3 (partie 3.3.3), valident cette origine : en effet, les agrégats sont composés majoritairement de carbone. La vaporisation du polymère est également à l'origine des gaz identifiés dans le chapitre 4.

5.2.6 Conclusions

Le mécanisme d'agglomération des particules primaires composant les agrégats permet ainsi d'expliquer l'influence des paramètres opératoires, notamment du débit d'air et de la cadence de tir, sur les caractéristiques des nanoparticules générées pendant le procédé d'ablation. Les particules primaires des agrégats ont pour origine la vaporisation du polymère et proviennent du grossissement de *nuclei* par condensation et par coagulation. Ces *nuclei* résultent, quant à eux, de la nucléation et de la condensation des composés gazeux issus de la vaporisation du polymère.

Les mécanismes de nucléation, de condensation et de coagulation sont le plus souvent avancés dans la littérature pour expliquer la formation des nanoparticules générées par interaction laser-matière. Néanmoins, comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, d'autres voies que l'agglomération sont proposées dans un certain nombre de références, afin d'expliquer le comportement de ces particules avec les conditions opératoires. Contrairement à ces auteurs, l'agglomération, dans notre étude, permet d'expliquer parfaitement les tendances observées.

Dans la partie 5.5 de ce chapitre, le comportement des agrégats, notamment en fonction du débit d'air dans la cellule d'ablation, sera approché par un modèle simple de coagulation. Il permettra de déterminer dans quelle partie du dispositif, ce mécanisme a lieu préférentiellement.

La condensation et la coagulation avec coalescence, mécanismes à l'origine des particules primaires, se réalisent dans et pendant l'expansion du panache de matière, probablement sur quelques microsecondes, comme l'indique très souvent la littérature (chapitre 1).

5.3 Les particules submicroniques ayant une morphologie sphérique

La majorité des particules submicroniques mesurées par le granulomètre AEROSIZER correspondent aux particules sphériques de dioxyde de titane mises en évidence par les clichés MET et MEB ainsi que les analyses EDS. Ainsi le pigment TiO₂, présent initialement dans la peinture, est à l'origine des particules submicroniques sphériques retrouvées à l'issue de l'ablation.

5.3.1 Distributions granulométriques et clichés de microscopie

Les distributions granulométriques obtenues avec l'AEROSIZER présentent un mode en nombre aux alentours de 700-800 nm et s'étendent entre 400 nm et 3 µm (diamètres aérodynamiques) (Figure 5.2(b)). Il est possible d'estimer leur diamètre « réel » (physique) avec la relation (3-9) présentée dans le chapitre 3 (partie 3.4.3), si l'on considère que toutes les particules mesurées par l'AEROSIZER sont des particules sphériques. On rappelle que cette relation permet de déterminer le diamètre géométri-

que d'une particule sphérique si l'on connaît son diamètre aérodynamique et sa masse volumique. Si l'on considère une masse volumique de $4,24 \text{ g/cm}^3$ pour le dioxyde de titane (TiO_2 forme rutile), les particules mesurées par le granulomètre AEROSIZER présentent des diamètres physiques allant de 180 nm à $1,4 \text{ }\mu\text{m}$ avec un mode vers 330-380 nm (en nombre).

Néanmoins, on note une incohérence entre ces valeurs et les mesures de taille des particules sphériques réalisées sur les clichés MET et dont les résultats ont été présentés dans le chapitre 3 (partie 3.3.2). En effet, les particules mesurées sur les clichés MET présentent un diamètre allant de 45 à 448 nm et celles ayant un diamètre supérieur à 190 nm ne représentent que 23 % de l'ensemble des particules ayant été mesurées.

Plusieurs raisons peuvent expliquer ces divergences :

- Les particules visualisées en microscopie ayant un diamètre inférieur à 190 nm ne peuvent pas être mesurées par le granulomètre AEROSIZER car elles possèdent un diamètre aérodynamique inférieur à 400 nm : elles sont donc en-dessous de la gamme de mesure de l'appareil.
- La distribution établie à partir des mesures sur les clichés est à prendre avec une certaine prudence car elle n'est probablement pas représentative de l'ensemble des particules de ce type qui sont émises lors de l'ablation. En effet, elle a été construite à partir de 183 mesures, ce qui n'est probablement pas suffisant pour établir une statistique correcte.

Nous précisons que les clichés que nous avons réalisés proviennent du même prélèvement et d'une seule grille de microscopie sur laquelle il a été transféré. En réalité, seulement une toute petite surface de la membrane sur laquelle les particules ont été prélevées (diamètre de 3 mm) est transférée sur la grille car on considère généralement que le prélèvement est homogène sur toute la surface de la membrane.

On se rend bien compte ici qu'il est difficile de fournir des mesures quantitatives à partir des clichés de microscopie car cela nécessite d'en réaliser et d'en exploiter un très grand nombre afin d'assurer la meilleure représentativité possible de l'aérosol émis. Nous n'avons pas eu ici la possibilité d'en effectuer de supplémentaires, mais nous rappelons que le but initial était surtout d'obtenir par ce biais des informations sur la morphologie des particules, et non d'établir par ce moyen leur distribution granulométrique, étant donné que ce renseignement était obtenu par ailleurs au moyen d'analyses spécifiques.

Les clichés de microscopie électronique ont néanmoins permis de mettre en évidence que la granulométrie des particules sphériques de dioxyde de titane commence à partir de quelques dizaines de nanomètres dans l'aérosol émis.

Sur la [Figure 5.10](#), on présente deux clichés MET (a) et un cliché MEB (b) sur lesquels se trouvent de petites particules sphériques de dioxyde de titane.

Le cliché MEB ([Figure 5.10\(b\)](#)) a été réalisé sur l'étage n°3 de l'impacteur ELPI (diamètre géométrique de 122 nm), c'est-à-dire au niveau du pic correspondant majoritairement aux agrégats carbonés ([Figure 5.3](#)).

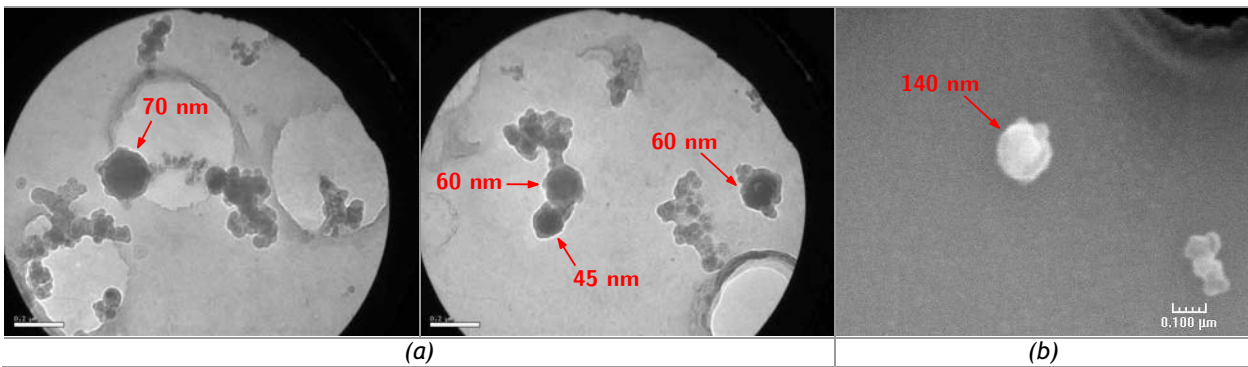


Figure 5.10 Clichés MET (a) et MEB (b) des petites particules sphériques de TiO_2

5.3.2 Mécanisme à l'origine des particules sphériques de TiO_2

En ce qui concerne les particules sphériques de TiO_2 , on suppose qu'elles se trouvent telles que nous les avons mesurées (en termes de taille et de morphologie) dans l'épaisseur de la peinture et qu'elles sont éjectées mécaniquement de celle-ci suite à l'interaction avec le faisceau laser. Cette hypothèse est validée par les différents points suivants :

- Lors de la déformulation de la peinture verte acrylique, une analyse granulométrique des particules de dioxyde de titane présentes dans celle-ci a été effectuée (chapitre 1, partie 1.1.2.1). Il a été mis en évidence une composition particulaire relativement homogène avec une frange principale comprise entre 200 et 700 nm et un mode aux alentours de 350 nm. Ainsi, dans la peinture, on trouve des particules de TiO_2 de granulométrie proche de celles se trouvant dans l'aérosol généré lors de l'ablation.
- Une observation au microscope électronique à balayage du fond d'un cratère qui résulte de l'interaction du faisceau laser avec la peinture, ainsi qu'une analyse élémentaire (EDS) des particules qui y sont présentes ont été réalisées (Figure 5.11).

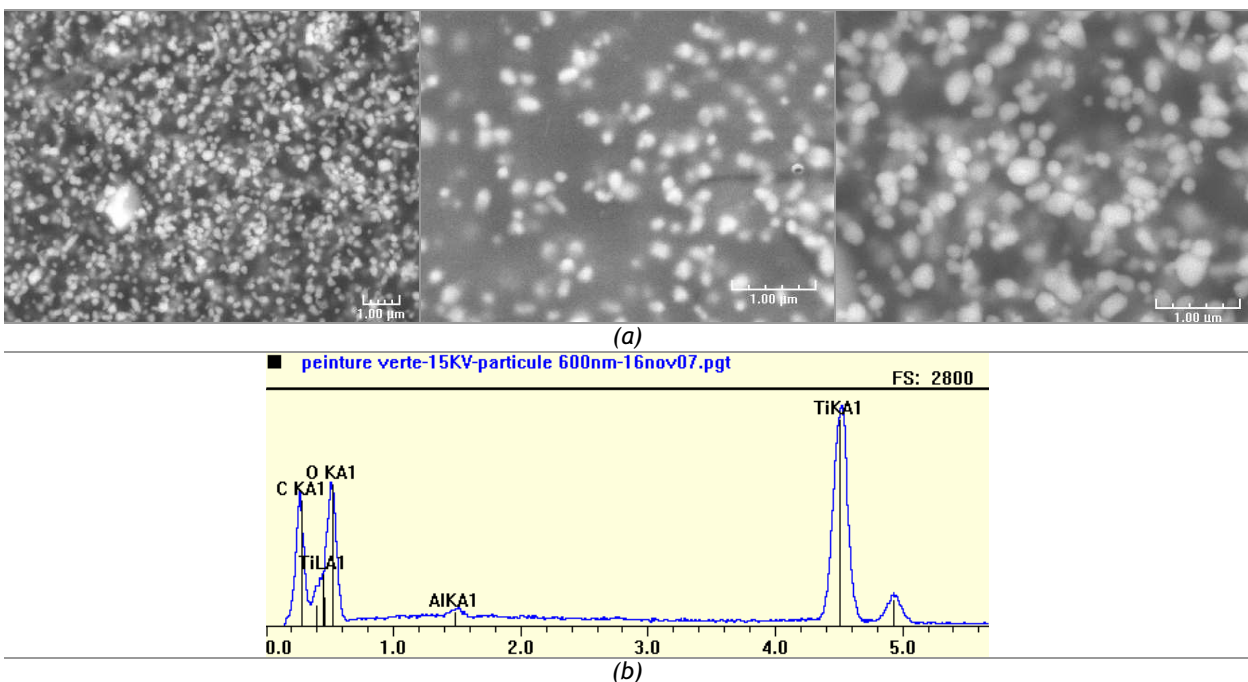


Figure 5.11 Analyses MEB (a) et EDS (b) du fond d'un cratère résultant de l'interaction du faisceau laser avec la peinture

On note la présence, au fond du cratère, de nombreuses particules qui apparaissent blanches. Il s'agit de particules de TiO_2 , comme l'en atteste le spectre EDS (Figure 5.11(b)). De plus, il apparaît très clairement que ces particules possèdent une morphologie sphérique. Ainsi, dans l'aérosol généré lors de l'ablation, on trouve des particules de TiO_2 de forme très proche de celles se trouvant dans la peinture.

Les deux points précédents valident ainsi l'hypothèse attribuée à l'origine des particules sphériques de TiO_2 de l'aérosol, à savoir leur présence initiale dans la peinture suivie, suite à l'interaction laser-matière, de leur éjection de celle-ci sous la même forme.

Étant donné que l'on retrouve des particules de TiO_2 au fond des cratères (Figure 5.11(a)), celles-ci ne sont donc pas ou très peu vaporisées. En effet, on trouve très peu de titane dans les agrégats (chapitre 3, partie 3.3.3) et la température de vaporisation du TiO_2 (2900°C) est très haute par rapport à celle du polymère ($360\text{-}440^\circ\text{C}$). Ainsi, la vaporisation du polymère a lieu préférentiellement.

Nous avons vu également dans le chapitre 3 (parties 3.1, 3.2.2 et 3.2.3) que le nombre et la granulométrie des particules submicroniques n'évoluent ni avec la cadence de tir, ni avec le débit d'air dans la cellule d'ablation. Elles ne sont donc pas influencées par les conditions opératoires, contrairement aux agrégats, ce qui montre que leur formation ne dépend pas de ces paramètres et ce qui valide l'éjection.

Néanmoins, il a été mis en évidence une influence significative de la fluence sur la taille de ces particules, avec notamment une tendance à la baisse avec ce paramètre (chapitre 3, parties 3.2.2 et 3.2.3).

Ceci peut s'expliquer avec les températures atteintes dans le panache de matière. En effet, nous verrons dans le chapitre suivant que l'intensité lumineuse émise par celui-ci augmente avec la fluence, et qu'il en est de même pour la température dans celui-ci. De plus, la distribution spatiale des températures dans le panache n'est pas homogène, avec notamment un maximum localisé au front.

Nous verrons dans le chapitre 6 que la majorité des particules de TiO_2 générées lors de l'ablation ne se trouvent pas dans cette zone. Néanmoins nous montrerons qu'une certaine proportion de celles-ci doit s'y trouver afin de pouvoir expliquer certaines mesures (notamment de diffusion). La température qui y règne a été estimée aux alentours de $3000\text{-}4000\text{ K}$. Il s'agit d'un ordre de grandeur, cette température n'ayant pas pu être mesurée très précisément. Cette température est probablement un peu différente ici (plus élevée) car les essais du chapitre 6 ont été réalisés sur un autre banc laser (le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion, chapitre 2, partie 2.5) pour lequel les éclaircissements mis en jeu sont plus faibles par rapport au banc sur lequel les essais de caractérisation physique des particules ont été effectués et dont les résultats sont présentés dans ce chapitre (banc laser « visible » à courte durée d'impulsion). Par ailleurs, les conditions sont requises pour qu'il y ait « claquage », c'est-à-dire un plasma, sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion.

La température de fusion du TiO_2 est de 2128 K et sa température de vaporisation est de 3173 K . On peut alors supposer une vaporisation partielle des particules de TiO_2 qui se trouvent dans la zone « chaude » du panache, conduisant ainsi à une diminution de leur taille.

Ceci permet d'expliquer la présence sur les clichés MET des petites particules sphériques de TiO_2 ainsi que la baisse du diamètre médian des distributions avec la fluence. En effet, quand la fluence augmente, la température au front du panache et les vitesses d'éjection augmentent aussi, comme nous le verrons dans le chapitre 6. On peut donc supposer que la taille des particules de TiO_2 se

trouvant dans la zone « chaude » du panache diminue quand la fluence augmente, ce qui peut permettre d'expliquer la diminution du diamètre médian des distributions avec ce paramètre.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la peinture est un milieu peu absorbant et très diffusant, notamment à cause de la présence de nombreuses particules de dioxyde de titane. La pénétration de la lumière dans ce matériau est due à la combinaison des effets d'absorption et de diffusion. Le « modèle à trois flux », développé par Brygo¹, montre l'importance des flux diffusés dans l'épaisseur de peinture. En effet, l'absorption des faisceaux diffus peut être jusqu'à deux fois plus importante que celle du flux incident collimaté. Le modèle montre également que le dépôt d'énergie n'est pas maximal à la surface.

On considère alors, pour expliquer l'éjection des particules de TiO₂, un chauffage du polymère autour de ces particules, par absorption des flux diffus, provoquant ainsi le changement de phase et la vaporisation locale du polymère, qui induit alors l'éjection mécanique du pigment.

On peut envisager un mécanisme d'éjection légèrement différent en surface de la peinture du fait de l'arrivée d'un faisceau incident collimaté sur les particules. On peut citer en référence les travaux de Grojo *et al.*² portant sur l'enlèvement par laser de particules de SiO₂ déposées sur des substrats en Si, dans le cadre du nettoyage de matériaux. Les particules de SiO₂ sont transparentes au faisceau laser qui les irradie. Dans ce cas, pour certaines fluences, l'ablation localisée du substrat sous les particules est envisagée pour expliquer leur éjection car la présence de petits cratères à l'endroit où se trouvaient les particules a été notée.

On peut, de même, supposer ici des effets de concentration lumineuse sous les particules qui provoqueraient le chauffage et l'ablation localisée du polymère principalement à cet endroit, et qui induiraient de ce fait l'éjection mécanique de la particule de TiO₂. Ceci n'est pas envisageable en profondeur, car il a été montré que la diffusion de la lumière y est multiple et isotrope et, de ce fait, ce sont bien les flux diffus qui sont à l'origine de l'éjection des particules de TiO₂.

5.3.3 Comparaison avec la littérature

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1 (partie 1.2.2), l'ablation par laser de matériaux, en régime nanoseconde, conduit à la génération d'un aérosol très hétérogène en termes de tailles et de morphologies des particules produites. En effet, des particules nanométriques seules ou agrégées sont formées mais aussi des particules de taille plus importante dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres et dont la morphologie peut être très variée (Figure 5.12).

Dans le chapitre 1 (partie 1.2.2.2), les différents mécanismes que les auteurs proposent afin d'expliquer la présence de ce type de particules ont été présentés. L'éjection, comme dans notre cas, est un mécanisme souvent envisagé. Le type de particules générées dépend essentiellement des conditions laser et de la nature de la cible.

Ces particules sont rarement mesurées avec des granulomètres dans les études rapportées dans la littérature car, pour de nombreuses applications, tels que le dépôt de couches minces ou l'analyse chimique (par exemple par LA-ICP-MS³), elles sont indésirables et on tente d'éviter leur formation.

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

² Grojo, D., Cros, A., Delaporte, Ph., & Sentis, M. (2007). *Applied Surface Science*, 253, 8309-8315.

³ Pour rappel, LA-ICP-MS : "Laser ablation combined with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry".

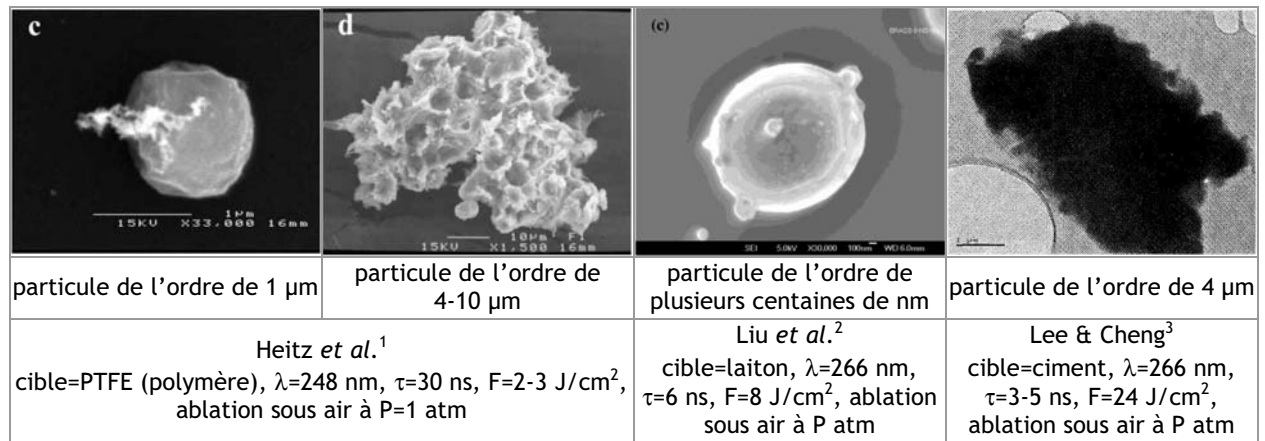


Figure 5.12 Clichés MEB et MET de particules submicroniques et microniques ne correspondant pas à des agrégats et issues de l'ablation par laser nanoseconde de différents matériaux

À titre de comparaison avec notre étude, on présente sur la [Figure 5.13](#) une distribution granulométrique de particules submicroniques et microniques établie avec un granulomètre APS⁴ et provenant de l'ablation d'alumine ainsi que des clichés MET de ces particules (Lee & Cheng³).

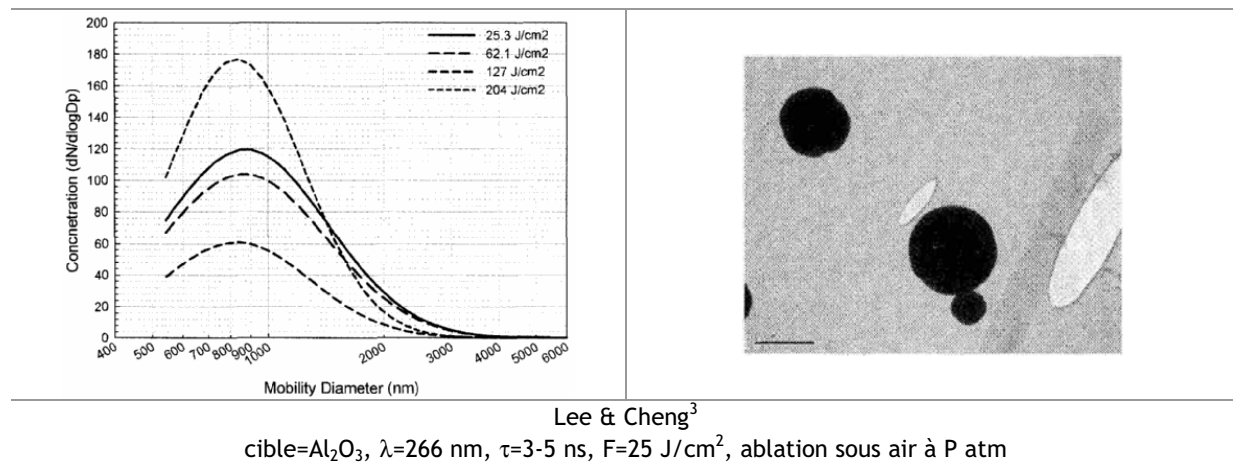


Figure 5.13 Distributions granulométriques en nombre, obtenues avec un APS, de particules submicroniques et microniques issues de l'ablation par laser nanoseconde d'alumine et cliché MET correspondant à ces particules

Ces auteurs ont également démontré la présence de particules nanométriques agrégées (diamètre modal de mobilité électrique en nombre de 60 nm). On retrouve donc pour cette étude des résultats relativement proches des nôtres en termes de distributions et de morphologies des particules submicroniques émises alors que les conditions opératoires et la nature de la cible diffèrent totalement. Un autre mécanisme de formation est envisagé par ces auteurs pour les « grosses » particules : la projection de gouttelettes de la périphérie de la surface irradiée par le faisceau laser. Ce type de mécanisme n'est pas envisagé pour l'ablation des peintures car il n'y a pas fusion du matériau pendant l'interaction et le régime de chauffage est volumique.

¹ Heitz, J., & Dickinson, J.T. (1999). Applied Physics A, Materials Science & Processing, 68, 515-523.

² Liu, C., Mao, X.L., Mao, S.S., Zeng, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2004). Analytical Chemistry, 76, 379-383.

³ Lee, D.W., & Cheng, M.D. (2006). Journal of the Air & Waste Management Association, 56, 1591-1598.

⁴ L'APS (« Aerodynamic Particle Sizer ») permet d'établir des distributions granulométriques en diamètres aérodynamiques, son principe de fonctionnement est identique à celui du granulomètre AEROSIZER.

5.4 Influence de la longueur d'onde d'ablation et de la durée de l'impulsion sur la granulométrie des particules

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2 (partie 2.5), des essais de caractérisation physique de particules émises par ablation laser de peintures ont été réalisés sur un autre banc laser. Par rapport aux essais dont les résultats ont été présentés dans ce chapitre et dans les deux chapitres précédents, les conditions d'ablation diffèrent. En effet, la longueur d'onde d'ablation est de 1064 nm et la durée de l'impulsion laser est de 94 ns (respectivement 532 nm et 5 ns pour l'autre banc).

L'objectif de ces essais est de vérifier s'il existe une influence de la longueur d'onde et de la durée de l'impulsion, notamment sur la granulométrie des particules générées lors de l'ablation car les essais de visualisation *in situ* du panache de matière, présentés dans le chapitre 6, ont été réalisés sur le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion.

Il est important de signaler que la grande différence entre les deux bancs réside en l'éclairement déposé sur la peinture lors de chaque tir. En effet, par exemple pour une même fluence de 2 J/cm^2 , il est de 400 MW/cm^2 pour une durée d'impulsion de 5 ns et de 21 MW/cm^2 pour 94 ns. Ainsi, entre les deux bancs, il y a un facteur 20 entre les éclairagements déposés lors de chaque tir sur la cible.

5.4.1 Comparaison entre les distributions granulométriques obtenues à $\lambda=1064 \text{ nm}$ et $\tau=94 \text{ ns}$ et à $\lambda=532 \text{ nm}$ et $\tau=5 \text{ ns}$

Les essais réalisés sur le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion avec les deux granulomètres, l'EEPS et l'AEROSIZER, ont mis en évidence une grande similitude des distributions granulométriques des nanoparticules et des particules submicroniques avec celles obtenues sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion (Figure 5.14).

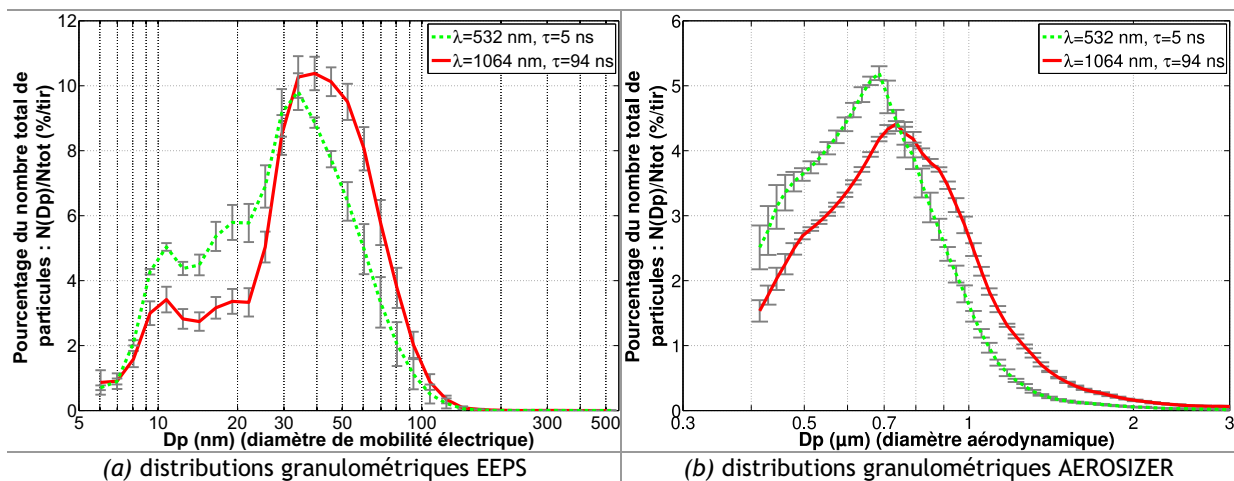


Figure 5.14 Distributions granulométriques en pourcentage du nombre total de particules obtenues avec l'EEPS (a) et l'AEROSIZER (b) pour le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion ($F=2,1 \text{ J/cm}^2$, $f=1 \text{ Hz}$, $Q=22,6 \text{ L/min}$) et pour le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion ($F=2,3 \text{ J/cm}^2$, $f=0,1 \text{ Hz}$, $Q=18,4 \text{ L/min}$) (peinture verte)

En effet, pour ce qui concerne les particules mesurées avec le granulomètre EEPS, la similitude des distributions est quasi-parfaite à la même fluence ($\sim 2 \text{ J/cm}^2$) (Figure 5.14(a)). On retrouve, pour le banc laser « infrarouge », le premier maximum vers 10-20 nm (mode des particules primaires).

Il est intéressant de mettre en évidence que la granulométrie des particules primaires des agrégats n'est pas différente entre les deux bancs. Cette similitude est un peu surprenante puisque les essais

réalisés sur le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion impliquent que l'éclairement déposé sur la peinture est 20 fois plus faible par rapport au banc laser « visible » à courte durée d'impulsion. Sur ce dernier, les conditions sont alors réunies pour qu'il y ait « claquage » et donc un plasma, contrairement au banc laser à longue durée d'impulsion, comme nous le verrons dans le chapitre 6. Ainsi, la présence d'un plasma ne semble pas modifier la granulométrie des particules primaires des agrégats.

La granulométrie des particules au-dessus de 25 nm (agrégats) est un peu différente entre les deux bancs (Figure 5.14(a)). La valeur exacte du second mode des distributions est de 38 nm pour le banc « infrarouge » et de 33 nm pour le banc « visible », soit un écart de 15 %. La répartition des différents diamètres n'est pas tout à fait identique. La part de particules ayant un diamètre inférieur à 30 nm est plus importante pour le banc « visible » et la tendance inverse est observée pour les particules ayant un diamètre supérieur.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les conditions opératoires, notamment en termes de débit de prélèvement, ne sont pas tout à fait identiques entre les deux bancs. En effet, il a été montré précédemment (partie 5.2.2) que la granulométrie des agrégats (deuxième mode des distributions EEPS) est fortement dépendante des conditions aérodynamiques de transfert des particules vers l'appareil de mesure.

Les distributions AEROSIZER présentent, pour les deux cas, un mode vers 700 nm. Sa valeur exacte est de 733 nm pour le banc « infrarouge » et de 681 nm pour le banc « visible », soit un écart de 8 %. Les particules submicroniques générées sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion ont tendance à être globalement plus petites que celles issues de la génération sur le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion.

Ce résultat peut être rapproché de ceux obtenus sur le banc laser « visible » lorsque l'on fait varier la fluence (chapitre 3, partie 3.2.2.1). En effet, la taille des particules submicroniques diminue lorsque la fluence augmente. Cet effet a été expliqué dans ce chapitre (partie 5.3.2) par l'augmentation de la température du panache avec la fluence avec pour conséquence une vaporisation partielle des particules de TiO_2 qui se trouvent dans la zone la plus chaude du panache. Nous verrons dans le chapitre 6 que cela ne concerne pas la majorité des particules de TiO_2 éjectées. Par ailleurs, comme nous l'avons précisé précédemment, sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion, les conditions sont requises pour qu'un plasma soit créé, ce qui favorise également la vaporisation des particules de TiO_2 qui se trouvent dans la zone de formation du plasma. Ainsi, il semble cohérent de trouver des particules submicroniques globalement plus petites sur le banc laser à courte durée d'impulsion du fait d'éclairements mis en jeu plus importants qui induisent de plus fortes températures et la présence d'un plasma.

Il est néanmoins intéressant de souligner que la présence du plasma affecte très peu les distributions granulométriques des particules submicroniques de TiO_2 . Étant donné qu'un nombre significatif d'entre elles a été mesuré sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion (chapitre 3, partie 3.1), ceci indique que beaucoup d'entre elles ne sont pas vaporisées. Les éclairements mis en œuvre sur ce banc se rapprochent de ceux des conditions classiques d'étude de la LIBS¹ par exemple. Cela signifie donc que cette technique d'analyse ne permettra pas de mesurer quantitativement le titane

¹ On rappelle que la LIBS (« *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* » pour spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser) consiste en l'analyse des raies d'émission d'un plasma résultant de l'interaction d'un faisceau laser avec une cible en vue de déterminer la composition chimique élémentaire quantitative de l'échantillon.

présent dans la peinture si celui-ci n'est pas vaporisé. La mesure des particules générées est donc un bon moyen, pour ce type de techniques, de s'assurer que la totalité de l'échantillon ablaté a été vaporisée.

Ainsi, réaliser une ablation de peinture à 1064 nm avec une durée d'impulsion de 94 ns ne change pratiquement pas la granulométrie des particules émises par rapport à une ablation à 532 nm avec une durée d'impulsion de 5 ns, alors que l'éclairement déposé est 20 fois plus important dans le second cas.

On présente en Annexe n° 11 une étude sur l'influence de la fluence sur le nombre et la granulométrie des particules émises sur le banc laser « infrarouge ». Des résultats similaires au banc laser « visible » ont été trouvés, à savoir une augmentation du nombre de particules générées avec ce paramètre, une très faible augmentation du diamètre médian des particules nanométriques et une diminution du diamètre médian des particules submicroniques.

5.4.2 Comparaison avec la littérature

À titre de comparaison avec notre étude concernant l'influence de la longueur d'onde d'ablation sur la granulométrie des particules émises par un procédé d'ablation, on peut citer les travaux de Lee & Cheng¹ (Tableau 5.5). Ces auteurs ont étudié la granulométrie de nanoparticules générées lors de l'ablation de divers matériaux sous différentes longueurs d'onde. Comme nous pouvons le noter, il n'a pas été mis en évidence par ces auteurs une influence majeure de la longueur d'onde d'ablation sur le diamètre des nanoparticules produites.

Tableau 5.5 Résultats relevés dans la littérature et issus d'études portant sur l'influence de la longueur d'onde d'ablation et de la durée de l'impulsion sur la granulométrie des nanoparticules émises par un procédé d'ablation par laser

Auteurs	Conditions	Observations avec la longueur d'onde et la durée de l'impulsion				
Lee & Cheng ¹	- cibles : ciment, Cr+ciment, inox, Al ₂ O ₃ - λ=266, 532, 1064 nm, τ=3-5 ns, - F=3,2 - 2400 J/cm ² , f=10 Hz - ablation en cellule sous air filtré à P atm - Q=6,5 L/min - mesures : SMPS -APS - MET	<i>valeurs du diamètre modal</i>				
			ciment	inox	Al ₂ O ₃	
		λ=266 nm	~ 60-70 nm	~ 30-40 nm		
		λ=532 nm	~ 70 nm		~ 40 nm	
	λ=1064 nm		~ 50-60 nm	~ 50-60 nm		
Koch <i>et al.</i> ²	- cible : laiton - λ=775 nm, τ=170 fs et 5 ns, - F=2,5 J/cm ² , f=10 Hz - ablation en cellule sous He à P atm - Q=1 L/min - mesures : impacteur basse pression	- ablation ns : distribution granulométrique en masse bimodale (10 nm et 600 nm) - ablation fs : distribution granulométrique en masse monomodale (10 nm)				
Gonzalez <i>et al.</i> ³	- cible : Zn, Al, alliages Zn+Al - λ=266 nm, τ=150 fs et 4 ns, - F=50 J/cm ² , f=10 Hz - ablation en cellule sous Ar à P atm - Q=1,25 L/min - mesures : DMA	<i>valeurs du diamètre modal</i>				
			Zn	alliage 1	alliage 2	Al
		τ=150 fs	80	90	100	150
	τ=5 ns	35	40	50	80	

¹ Lee, D.W., & Cheng, M.-D. (2004). Journal of Aerosol Science, 35, 1527-1540.

² Koch, J., Von Bohlen, A., Hergenröder, R., & Niemax, K. (2004). Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19, 267-272.

³ Gonzalez, J.J., Liu, C., Wen, S.B., Mao, X., & Russo, R.E. (2007). Talanta, 73, 567-576.

Concernant l'étude de l'influence de la durée de l'impulsion laser sur la granulométrie des particules émises lors d'un procédé d'ablation, on trouve surtout dans la littérature des comparaisons entre des régimes ayant, en termes de durée, plusieurs décades de différence (régime nanoseconde et régime femtoseconde), et non pas seulement quelques dizaines de nanosecondes, comme dans notre cas.

En effet, les études portant sur l'ablation femtoseconde se sont beaucoup développées ces dernières années, du fait de l'obtention, en termes de particules générées, de résultats très intéressants pour certaines applications¹, en comparaison avec le régime nanoseconde. Le lecteur trouvera dans le [Tableau 5.5](#) quelques résultats sur la granulométrie des particules issues de l'ablation par laser de divers matériaux en régime nanoseconde et femtoseconde.

Une grande différence a été notée entre les deux régimes. L'ablation nanoseconde et femtoseconde conduisent toutes les deux à la formation de très fines particules (quelques dizaines de nanomètres), mais l'apparition de particules de taille beaucoup plus importante ne se fait pas aux mêmes fluences. En général, il est nécessaire de mettre en œuvre des fluences plus fortes pour le régime femtoseconde. De plus, les mécanismes de formation des particules les plus fines en régime nanoseconde et femtoseconde seraient différents. En effet, des mécanismes de nucléation, de condensation et de coagulation sont proposés pour le régime nanoseconde alors que pour le régime femtoseconde, un mécanisme direct d'éjection de la cible est également envisagé^{2,3,4}. À l'heure actuelle, il n'y a pas encore de conclusions univoques concernant la formation des nanoparticules pour le régime femtoseconde, et de nombreuses études sont encore menées sur ce point⁵.

5.5 Approche du comportement des agrégats avec le débit d'air dans la cellule d'ablation avec un modèle simple de coagulation

Nous avons montré précédemment que les particules nanométriques, mesurées principalement par le granulomètre EEPs et par le CNC, étaient issues d'un processus d'agglomération de particules primaires sphériques de diamètre moyen estimé à 16 nm.

Cette agglomération a lieu une fois les particules primaires formées après l'impact laser sur l'échantillon, et se poursuit aussi bien dans la cellule d'ablation elle-même que dans les conduits d'acheminement des aérosols vers leur point de mesure.

Nous allons à présent déduire de nos mesures des informations sur la dynamique de ce mécanisme grâce à un modèle de collision analytique issu de la littérature, suffisamment simple pour être applicable à notre étude sans avoir recours à un paramétrage complexe.

Le paramètre prépondérant sur le nombre de particules par tir mesuré sur les appareils étant le débit, nous montrerons que parmi les deux hypothèses avancées en section 5.2.2 pour expliquer son influence : dilution de l'aérosol et variation de son temps de séjour dans le système, seule cette dernière hypothèse a un impact significatif sur les résultats observés.

¹ Amoruso, S., Ausanio, G., Barone, A.C., Bruzzese, R., Campana, C., & Wang, X. (2007). *Applied Surface Science*, 254, 1012-1016.

² Noël, S., Hermann, J., & Itina, T. (2007). *Applied Surface Science*, 253, 6310-6315.

³ Noël, S., & Hermann, J. (2007). *ROMOPTO 2006 : Eighth Conference on Optics*, edited by V.I. Vlad, *Proceedings of SPIE Volume 6785*, 67850F, 1-8.

⁴ Teghil, R., De Bonis, A., Galasso, A., Santagata, A., Villani, P., & Sordelet, D.J. (2007). *Chemical Physics Letters*, 438, 85-88.

⁵ Perrière, J., Boulmer-Leborgne, C., Benzerga, R., & Tricot, S. (2007). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 7069-7076.

5.5.1 Le modèle de Smoluchowski

Nous avons choisi d'appliquer le modèle de Smoluchowski¹, qui permet de décrire simplement la coagulation brownienne (encore appelée coagulation par diffusion thermique) d'un aérosol². Ce modèle considère l'évolution temporelle de la concentration et du diamètre de particules monodispersées dans un volume fixe. L'équation de Smoluchowski s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = -K \cdot C(t)^2 \quad (5-1)$$

$C(t)$ est la concentration instantanée de l'aérosol et K , le coefficient de coagulation exprimé en cm^3/s . En considérant ce dernier constant, l'équation (5-1) s'intègre selon la relation :

$$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C_0} = K \cdot t \quad (5-2)$$

C_0 est la concentration initiale des particules. L'équation (5-2) s'écrit également :

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + K \cdot C_0 \cdot t} \quad (5-3)$$

Dans notre cas, les particules nanométriques que nous observons se situent dans une gamme de diamètres allant approximativement de 10 nm à 80 nm. En considérant une pression et une température redevenues égales à leurs valeurs ambiantes après la formation des particules primaires, le coefficient de coagulation corrigé est donné par la formule :

$$K = \beta \cdot \frac{4 \cdot k_B \cdot T \cdot C_c}{3 \cdot \eta} \quad (5-4)$$

avec k_B , la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T , la température (K), C_c , le facteur de correction de Cunningham, η , le coefficient de viscosité dynamique du gaz (Pa.s) et β , le facteur de correction permettant de prendre en compte les tailles de particules inférieures à 100 nm.

Celui-ci peut être déterminé à partir de tables¹ dont un extrait est reporté dans le [Tableau 5.6](#).

Tableau 5.6 Valeurs du coefficient de coagulation K en fonction du diamètre des particules (P=101 kPa, T=20°C)

Diamètre (nm)	10	15	20	30	40	50	60	80
Coefficient K ($\times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$)	0,948	1,09	1,15	1,14	1,07	0,992	0,920	0,803

Puisque K présente peu de variations dans la plage étudiée, nous considérerons sa valeur constante et égale à $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$. L'équation (5-3) permet alors d'exprimer le temps caractéristique $t_{1/2} = 1/(K \cdot C_0)$, au bout duquel la concentration initiale est réduite d'un facteur deux, et dont le [Tableau 5.7](#) indique quelques valeurs en fonction de C_0 .

¹ Hinds, W.C. (1999). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-0-471-19410-1.

² On considère que la coagulation s'effectue uniquement grâce au mouvement brownien (diffusion).

Tableau 5.7 Quelques temps caractéristiques de la coagulation en fonction de la concentration initiale

C_0 (part/cm ³)	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²
$t_{1/2}$ (s)	1	0,1	0,01	0,001

5.5.2 Présentation du modèle développé dans cette étude

L'équation modélisant la coagulation étant déterminée, il est nécessaire pour l'appliquer de prendre en compte la géométrie du dispositif de prélèvement et de préciser les différentes hypothèses considérées.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que le système de dilution n'avait aucune influence sur la granulométrie des particules nanométriques au point de mesure (partie 2.6.2). Ce résultat montre qu'après le dilueur, la concentration est suffisamment basse pour que l'on puisse considérer que le processus d'agglomération devient très lent devant le temps de séjour. Par conséquent, nous considérerons que les mesures réalisées par les appareils sur le dispositif réel sont équivalentes à celles que l'on obtiendrait en l'absence de dilueur, directement à l'entrée de celui-ci. Dans ces conditions, le chemin emprunté par l'aérosol et dans lequel l'agglomération est susceptible d'avoir lieu se résume au schéma de la Figure 5.15.

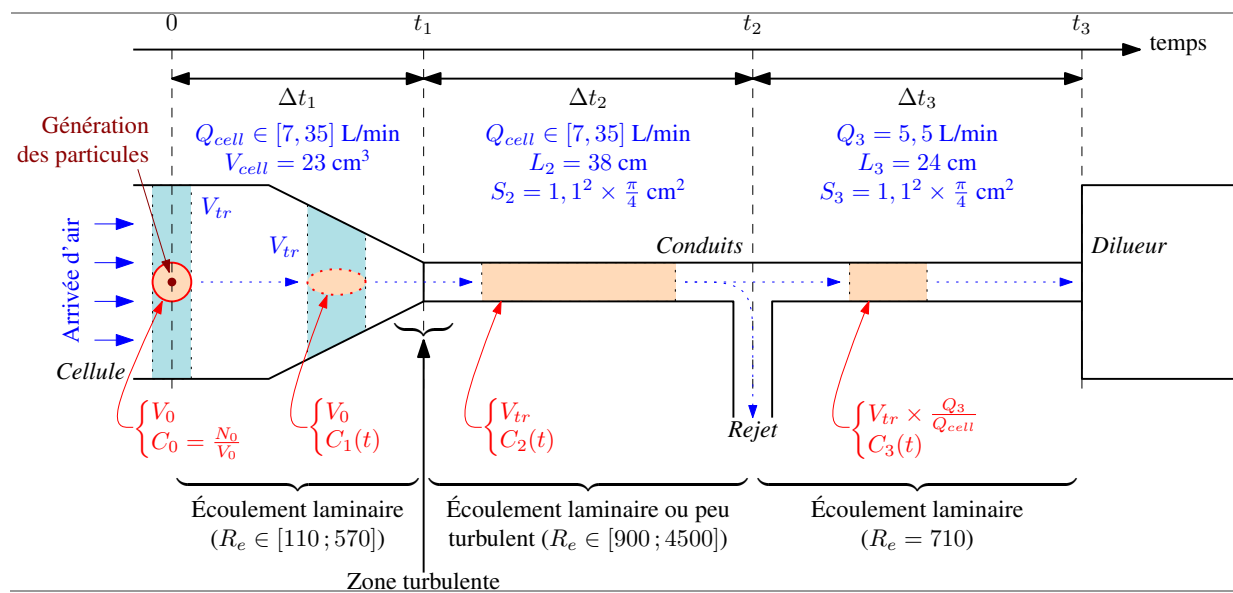


Figure 5.15 Schématisation de la partie du dispositif expérimental (Figures 2.4 et 2.5) dans laquelle l'agglomération se déroule (R_e sont les nombre de Reynolds de l'écoulement)

L'instant de génération des particules, par impact du faisceau laser sur l'échantillon, correspond à l'origine des temps.

On considère que, lors de chaque tir laser, l'aérosol est émis sous la forme d'une bouffée qui consiste en un mélange d'air et de particules, occupant un certain volume V₀, dans lequel les particules interagissent.

En fonction des débits d'air dans la cellule et les conduits d'acheminement, on distingue trois valeurs particulières de temps entre lesquelles les processus physiques considérés diffèrent :

- t₁ est le temps au bout duquel la bouffée de particules générées par un tir parvient à la sortie de la cellule. En considérant l'écoulement laminaire, on a t₁ = V_{cell}/Q_{cell}, où V_{cell} est le volume séparant la sortie de la cellule de sa section au point de génération (évalué à 23 cm³ depuis le milieu

de l'échantillon), et où Q_{cell} est le débit d'air dans la cellule (exprimé en cm^3/s). Pour les débits considérés, t_1 varie entre 40 ms et 200 ms.

Le volume initial V_0 , occupé par la bouffée, est considéré constant pendant toute la durée Δt_1 , du fait du caractère laminaire de l'écoulement. La concentration initiale en particules vaut alors : $C_0 = N_0/V_0$, avec N_0 , le nombre initial de particules primaires créées lors du tir laser. Lors du déplacement de la bouffée dans la cellule, la concentration $C_1(t)$ est alors définie par :

$$\frac{1}{C_1(t)} = \frac{1}{C_0} + K \cdot t \quad (5-5)$$

Par ailleurs, le volume de la bouffée V_0 est inclus dans une tranche d'air de volume constant V_{tr} , comprenant une part d'air « propre » en dehors de V_0 , et se déplaçant également en régime laminaire. En prenant l'hypothèse simplificatrice de V_0 sphérique, on estime ce volume V_{tr} par le produit de la section S_{cell} de la cellule (valant 5 cm^2) par le diamètre de V_0 , conduisant à la relation :

$$V_{tr} = S_{cell} \cdot \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_0}{\pi}} \quad (5-6)$$

Au temps t_1 , la turbulence présente en sortie de la cellule crée une homogénéisation au sein de V_{tr} entre l'air propre et les particules de la bouffée. Par conséquent, on trouve dans le conduit sortant de la cellule un volume V_{tr} homogène, pour lequel la concentration vaut (par égalité des nombres de particules) :

$$C_2(t_1) = C_1(t_1) \cdot \frac{V_0}{V_{tr}} \quad (5-7)$$

soit :

$$\frac{1}{C_2(t_1)} = \left(\frac{1}{C_0} + K \cdot \frac{V_{cell}}{Q_{cell}} \right) \cdot \frac{V_{tr}}{V_0} \quad (5-8)$$

- t_2 est le temps au bout duquel la bouffée de particules, homogénéisée dans le volume V_{tr} , parvient à la bifurcation vers le tuyau de rejet après la cellule. L'écoulement est ici laminaire, voir légèrement turbulent lorsque le débit augmente, la turbulence occasionnant une plus grande dilution, avec davantage d'air propre, aux deux extrémités du volume V_{tr} . En négligeant¹ cette éventuelle dilution, on a : $\Delta t_2 = t_2 - t_1 = L_2 \times S_2 / Q_{cell}$, où L_2 et S_2 sont respectivement la longueur et la section du tuyau. Pour les débits considérés, Δt_2 est compris entre 60 ms et 310 ms. Durant Δt_2 , la concentration $C_2(t)$ est alors déterminée par :

¹ Cette hypothèse majore la concentration, et donc l'influence de l'agglomération dans les tuyaux ; ce qui confortera d'autant plus les résultats que nous obtiendrons ultérieurement sur le lieu principal d'agglomération des particules produites.

$$\frac{1}{C_2(t)} = \frac{1}{C_2(t_1)} + K \cdot (t - t_1) \quad (5-9)$$

et l'on a :

$$\frac{1}{C_2(t_2)} = \left(\frac{1}{C_0} + K \cdot \frac{V_{cell}}{Q_{cell}} \right) \cdot \frac{V_{tr}}{V_0} + K \cdot \frac{L_2 \times S_2}{Q_{cell}} \quad (5-10)$$

À partir de ce moment, le débit devient imposé par le dilueur et égal à $Q_3=5,5$ L/min, le surplus étant évacué par le tuyau de rejet. La concentration $C_3(t_2)$ est égale à $C_2(t_2)$.

- t_3 est le temps correspondant à l'arrivée de la bouffée à l'entrée du dilueur. Comme mentionné précédemment, on considère ici que la concentration $C_3(t_3)$ est figée et n'évoluera plus. Durant l'intervalle $\Delta t_3 = t_3 - t_2 = L_3 \times S_3 / Q_3 \approx 250$ ms (avec L_3 et S_3 les longueur et section du tuyau), la concentration vaut :

$$\frac{1}{C_3(t)} = \frac{1}{C_3(t_2)} + K \cdot (t - t_2) \quad (5-11)$$

si bien que :

$$\frac{1}{C_3(t_3)} = \left(\frac{1}{C_0} + K \cdot \frac{V_{cell}}{Q_{cell}} \right) \cdot \frac{V_{tr}}{V_0} + K \cdot \frac{L_2 \times S_2}{Q_{cell}} + K \cdot \frac{L_3 \times S_3}{Q_3} \quad (5-12)$$

Notre calcul du nombre de particules par tir généré en sortie de cellule, à partir des données en concentration des appareils (CNC et EEPs), se base sur l'intégration de la concentration mesurée ramenée au débit d'air dans la cellule pour s'affranchir des différents « exhaust » présents dans le circuit de prélèvement. Dans le modèle présenté, cela revient à déterminer $N = C_3(t_3) \times V_{tr}$. On obtient alors l'équation générale :

$$N = \frac{1}{\left(\frac{1}{C_0} + K \cdot \frac{V_{cell}}{Q_{cell}} \right) \cdot \frac{1}{V_0} + \frac{K}{V_{tr}} \cdot \frac{L_2 \times S_2}{Q_{cell}} + \frac{K}{V_{tr}} \cdot \frac{L_3 \times S_3}{Q_3}} \quad (5-13)$$

qui s'écrit aussi :

$$N = \frac{1}{\frac{1}{N_0} + \frac{K}{V_0} \cdot \frac{V_{cell}}{Q_{cell}} + \frac{K}{S_{cell}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\pi}{6 \cdot V_0}} \cdot \left(\frac{L_2 \times S_2}{Q_{cell}} + \frac{L_3 \times S_3}{Q_3} \right)} \quad (5-14)$$

Cette dernière équation met en relation le nombre de particules par tir issu du traitement des données CNC et EEPs avec le nombre initial de particules primaires (N_0), le volume initial de la bouffée dans la cellule (V_0), le débit d'air dans la cellule (Q_{cell}) et les paramètres géométriques du dispositif.

5.5.3 Influence de la dilution

L'un des objectifs de ce modèle est de montrer que l'influence du débit dans la cellule sur le nombre de particules (augmentation de leur nombre par moindre agglomération lorsque Q_{cell} augmente) provient de la variation du temps de séjour de la bouffée de particules dans le système (évolution des durées Δt_1 et Δt_2) et non pas d'un effet de dilution du volume de celle-ci modifiant ainsi la concentration initiale C_0 sous l'influence de Q_{cell} .

L'absence de dilution de la bouffée de particules revient à considérer le volume V_0 indépendant du débit dans l'équation (5-14). Cette hypothèse est étayée par la grande différence entre les ordres de grandeur de la vitesse du fluide dans la cellule (au plus quelques mètres par seconde) et de celle de l'éjection des particules suite au tir laser (plusieurs centaines de mètres par seconde comme le montrera le chapitre 6), ce qui suggère que la bouffée occupe quasi-instantanément le volume V_0 quel que soit le débit d'air dans la cellule.

À l'inverse, considérer un effet de dilution se traduit par une dépendance de V_0 avec le débit, pouvant s'exprimer par la relation affine¹ $V_0 = V_i + \alpha \cdot Q_{cell}$, où α est un coefficient homogène à un temps. Dans ce cas, l'équation (5-14) peut être réécrite de la manière suivante :

$$N = \frac{1}{\frac{1}{N_0} + \frac{K}{(V_i + \alpha \cdot Q_{cell})} \cdot \frac{V_{cell}}{Q_{cell}} + \frac{K}{S_{cell}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\pi}{6 \cdot (V_i + \alpha \cdot Q_{cell})} \cdot \left(\frac{L_2 \times S_2}{Q_{cell}} + \frac{L_3 \times S_3}{Q_3} \right)}} \quad (5-15)$$

Pour valider l'hypothèse d'absence de dilution, nous utiliserons dans un premier temps cette dernière équation, plus générale, et montrerons que la bonne concordance avec les données expérimentales impose d'annuler le terme α , et donc de se ramener au cas où V_0 est constant.

5.5.4 Exploitation

Nos résultats de mesures fournissent des couples (Q_{cell}, N) pour différentes configurations expérimentales. Précisons ici que ce modèle est basé sur l'analyse d'un seul tir laser, un régime cadencé se traduisant simplement par une succession d'évènements ponctuels sans interaction entre eux (et ce, tant que le rapport Q_{cell}/f est supérieur à V_{ir} , ce qui sera toujours le cas pour les valeurs de V_0 déterminées ultérieurement) (f est la cadence de tir). Compte tenu de la simplicité de ce modèle, il n'est donc pas possible de reproduire l'influence de la cadence de tir que l'on a visualisée, et nous ne nous intéresserons donc pas à ce paramètre. En revanche, nous corrélerons le modèle et les résultats expérimentaux pour deux fluences : $0,84 \text{ J/cm}^2$ et $2,8 \text{ J/cm}^2$, pour lesquelles on dispose de relevés obtenus pour quatre valeurs du débit : $7,1 \text{ L/min}$, $11,5 \text{ L/min}$, $22,5 \text{ L/min}$ et $33,3 \text{ L/min}$.

Pour chaque fluence, nous cherchons ainsi les paramètres du modèle qui donnent la meilleure corrélation avec les points expérimentaux en nombre de particules par tir en fonction du débit. Ainsi, deux paramètres sont à déterminer dans le cas du modèle sans dilution (N_0 et V_0 dans l'équation (5-14))

¹ Dans le cas extrême, on pourrait établir une relation directe de proportionnalité entre V_0 et Q_{cell} . Néanmoins, cela conduirait à un volume de bouffée nul en l'absence de débit dans la cellule, ce qui n'est pas plausible : nous avons donc choisi une relation permettant d'obtenir un volume initial minimal V_i lorsque Q_{cell} est nul.

contre trois pour le modèle avec dilution (N_0 , V_i et α dans l'équation (5-15)). Cependant, nous pouvons estimer la valeur du nombre de particules primaires N_0 en supposant que le volume total de particules primaires, valant $N_0 \times (4/3) \times (D_p/2)^3$ avec D_p , le diamètre des particules primaires (16 nm), est égal au volume total de particules obtenu après traitement des données¹ EEPS. Le Tableau 5.8 récapitule ces données pour les deux configurations expérimentales retenues.

Tableau 5.8 Valeurs calculées du nombre de particules primaires N_0 pour les conditions de fluence étudiées pour le modèle

Fluence (J/cm ²)	0,84	2,8
Volume total (µm ³)	3,20×10 ⁴	6,84×10 ⁴
N_0 calculé	1,43×10 ¹⁰	3,19×10 ¹⁰

De cette manière, seul un ou deux paramètres restent à déterminer pour faire correspondre le modèle avec les données expérimentales. Cela est réalisé simplement à l'aide d'un logiciel permettant d'ajuster les résultats du modèle avec les points expérimentaux.

Comme précisé auparavant, nous avons tout d'abord utilisé le modèle prenant en compte la dilution (équation (5-15)). Le paramètre α obtenu est alors négatif (respectivement $-1,77 \times 10^{-5}$ s et $-3,75 \times 10^{-5}$ s pour 0,84 et 2,8 J/cm²), ce qui signifie que le volume de la bouffée diminue légèrement avec le débit, alors que l'on attendait une augmentation par dilution. Ce résultat n'est pas physique et nous permet de considérer que le volume V_0 est indépendant du débit dans la cellule.

En reprenant donc le modèle donné par l'équation (5-14), qui revient à imposer $\alpha=0$ dans le cas précédent, on ajuste à nouveau les données expérimentales pour déterminer la valeur de V_0 . Les résultats pour les deux fluences sont représentés sur la Figure 5.16.

On constate que, dans les deux cas, le modèle (courbe rouge) permet d'approcher les points expérimentaux de manière très satisfaisante, avec des volumes V_0 déterminés valant respectivement 39,1 mm³ pour la fluence de 0,84 J/cm² et 60,8 mm³ pour la fluence de 2,8 J/cm². En outre, ces volumes correspondent à une sphère de quelques millimètres de diamètre, ce qui est parfaitement plausible au vu de l'observation du panache de matière réalisée dans le chapitre suivant.

On a ainsi établi que la variation du nombre de particules prélevées avec le débit était due à l'évolution du temps de séjour, selon le modèle de l'équation (5-14). En réalité, l'évolution du volume de la bouffée dans son trajet vers l'appareil de mesure peut être plus complexe que la description que nous en avons faite. Notre démonstration montre toutefois que ce volume ne varie pas avec le débit.

Avec notre description, on peut aussi calculer le nombre de particules en sortie de la cellule. Pour cela, on reprend l'expression de $C_1(t_1)$ et l'on obtient l'équation simplifiée :

$$N = \frac{1}{\frac{1}{N_0} + \frac{K}{V_0} \cdot \frac{V_{cell}}{Q_{cell}}} \quad (5-16)$$

pour laquelle on fixe N_0 et V_0 aux valeurs déterminées précédemment. Le résultat obtenu est tracé en vert sur la Figure 5.16. Il montre que le nombre de particules en sortie de cellule est pratiquement

¹ On intègre pour cela le volume de particules calculé pour chaque classe de taille en assimilant le diamètre de mobilité électrique au diamètre de la sphère de volume équivalent à l'agrégat.

égal à celui obtenu en entrée du dilueur, ce qui prouve que l'essentiel de l'agglomération a lieu dans la cellule d'ablation où la concentration est la plus élevée. L'écart entre les courbes verte et rouge augmente sensiblement avec le débit, ce qui est dû au fait que la durée d'agglomération Δt_1 dans la cellule se réduit, augmentant la concentration $C_2(t_1)$ et donc la part d'agglomération ayant encore lieu en dehors de la cellule.

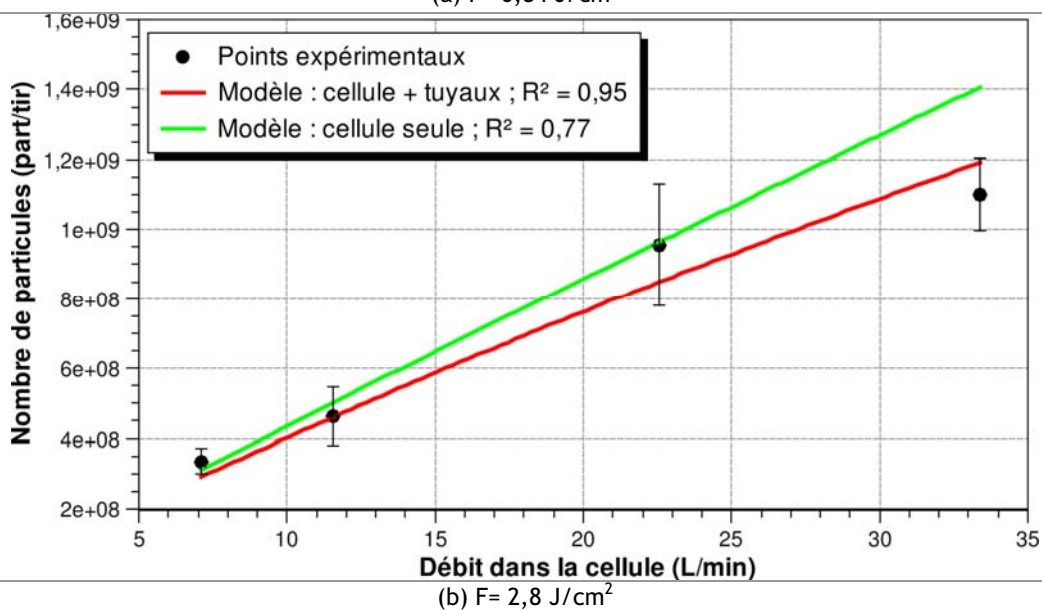
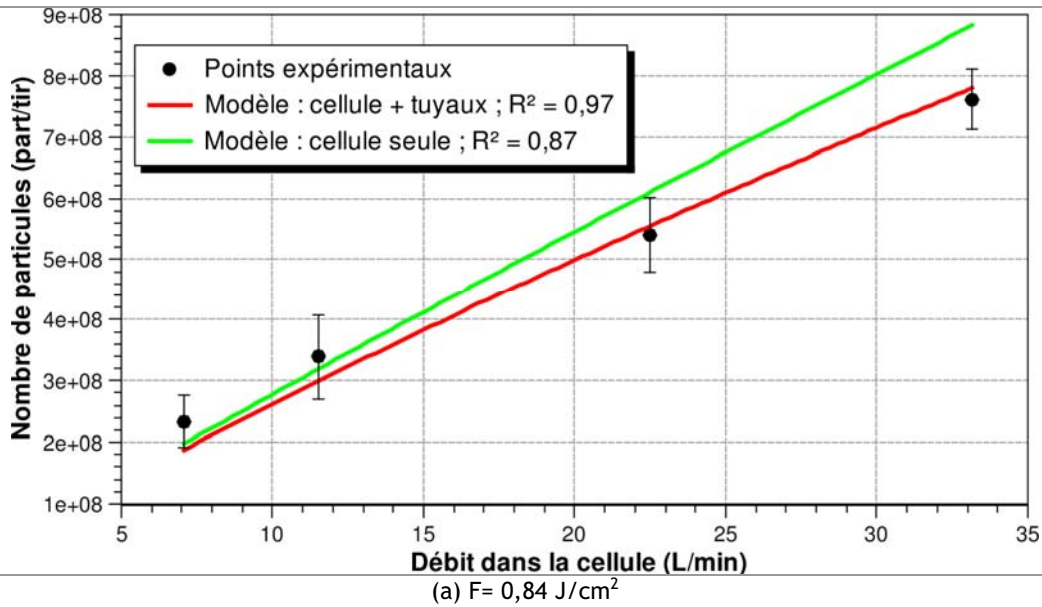


Figure 5.16 Ajustements des résultats expérimentaux (résultats EEPS) selon les différentes approches pour la fluence de $0,84$ et de $2,8 \text{ J/cm}^2$

5.5.5 Sensibilité aux paramètres

La fiabilité du modèle développé précédemment dépend de sa sensibilité aux hypothèses que nous avons faites pour le mettre en œuvre.

Tout d'abord, la sphéricité du volume contenant la bouffée d'aérosols n'intervient que dans les termes modélisant l'agglomération en dehors de la cellule : celle-ci n'est que marginale par rapport à l'agglomération effectuée à l'intérieur même de la cellule.

Ensuite, le nombre initial N_0 déterminé en fonction du volume total de particules est grand devant N , ce qui rend négligeable le terme $1/N_0$ dans l'équation (5-14) : le choix de N_0 a donc peu d'importance dans ce cas. De fait, cette hypothèse revient à considérer une concentration initiale suffisamment grande pour que la concentration au temps t_1 puisse être considérée comme indépendante de la concentration initiale. Ce résultat, a priori surprenant, s'explique très bien grâce à la [Figure 5.17](#).

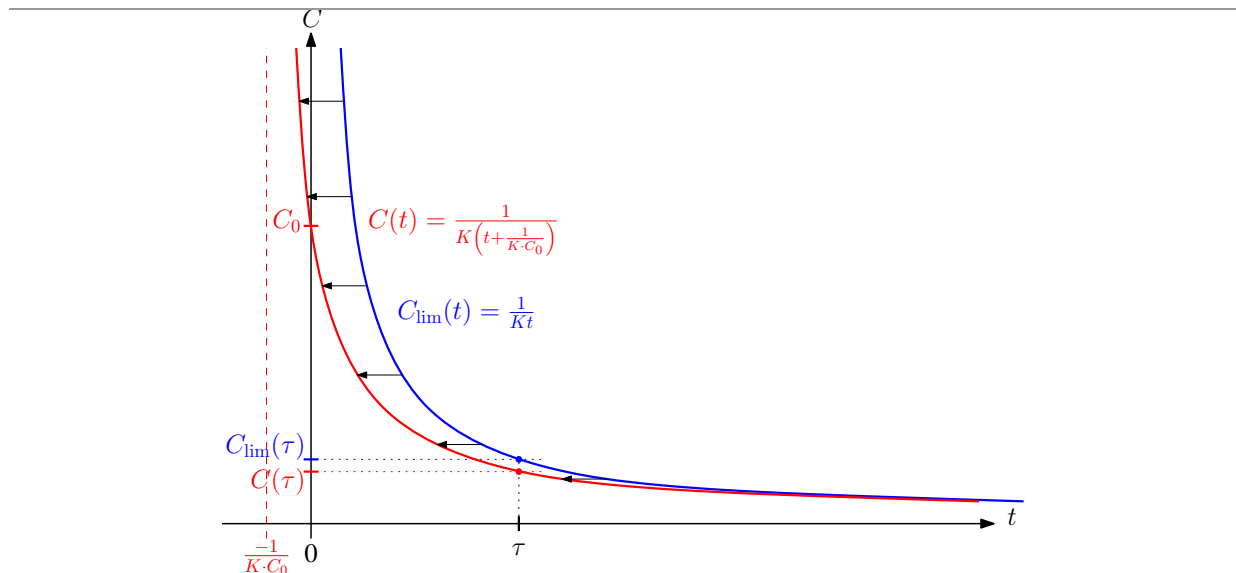


Figure 5.17 Schéma expliquant l'indépendance de la concentration initiale, à partir de certaines valeurs, sur le résultat de coagulation

En effet, l'équation (5-3) s'écrit aussi :

$$C(t) = \frac{1}{K \cdot \left(t + \frac{1}{K \cdot C_0} \right)} \quad (5-17)$$

Elle décrit $C(t)$ comme une translation de la fonction $1/(K \cdot t)$, de la valeur $-1/(K \cdot C_0)$, selon l'axe des abscisses. Lorsque C_0 est suffisamment grande et le temps d'observation (τ sur la [Figure 5.17](#)) suffisamment éloigné, la courbe réelle $C(t)$ se rapproche de la courbe limite $C_{\text{lim}}(t)$ et la valeur exacte de $C(\tau)$ devient quasiment identique à $1/(K \cdot \tau)$, indépendamment de la concentration initiale.

Selon l'hypothèse qui précède, le nombre N de particules prélevées se rapproche alors d'une relation de proportionnalité avec le produit $V_0 \times Q_{\text{cell}}$:

$$N \approx \frac{V_0}{K} \cdot \frac{Q_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} \quad (5-18)$$

Cela montre de façon très simple que le volume de la bouffée V_0 joue un rôle majeur sur le nombre de particules. Ce résultat est particulièrement intéressant car il montre que le nombre final de particules est, d'une part, indépendant du nombre initial N_0 (c'est-à-dire de la quantité de matière ablée), et d'autre part, est piloté par le volume de la bouffée V_0 .

Ce dernier point est à mettre en relation avec les résultats obtenus au chapitre 3 (partie 3.1) dans lequel est présentée l'évolution du nombre de particules générées avec la fluence. Il a été montré que le nombre de particules nanométriques et celui des particules submicroniques augmentent avec la fluence. S'il est clair que l'évolution du nombre des particules submicroniques est liée à l'augmentation de la quantité de matière ablatée avec ce paramètre (en effet, il a également été montré dans le chapitre 3 que la masse de particules émises augmente avec la fluence), les résultats du modèle montrent qu'il n'en est pas de même pour les particules nanométriques. La relation (5-18) montre bien que le nombre final de particules N augmente de manière directement proportionnelle avec V_0 , c'est-à-dire avec le volume dans lequel les particules primaires interagissent. Ainsi, l'augmentation du nombre de particules nanométriques avec la fluence est pilotée par celle du volume d'interaction V_0 et non par celle du nombre de particules primaires N_0 émises, c'est-à-dire non pas par l'augmentation de la quantité de matière ablatée avec la fluence.

Enfin, la linéarité de N avec le débit dans l'équation (5-18) concorde avec les points expérimentaux pour rejeter l'hypothèse d'une dilution de la bouffée de particules. En effet, introduire par exemple un terme en $\alpha \cdot Q_{cell}$ dans l'expression de N reviendrait à incorporer une composante quadratique avec Q_{cell} , ce qui se traduirait par une convexité de la courbe simulée qui n'est pas compatible avec les données expérimentales.

5.5.6 Conclusion sur l'apport du modèle

On a montré que l'évolution du nombre de particules prélevées avec le débit d'air était directement liée au temps de séjour des particules dans la cellule d'ablation. Le modèle présenté a permis d'écarter l'hypothèse d'un effet de dilution dû au débit, et de quantifier le volume V_0 de la bouffée dans lequel a lieu l'agglomération. Celui-ci est relativement petit et d'un ordre de grandeur conforme aux observations du panache que l'on effectuera dans le chapitre suivant.

Par ailleurs, le modèle a également permis de montrer que le nombre final de particules nanométriques, mesuré sur les instruments, est principalement piloté par le volume dans lequel les particules primaires composant les agrégats interagissent et non pas par le nombre initial de particules primaires.

En perspective, on pourrait envisager de complexifier le modèle présenté ici afin de rendre compte des effets de cadence sur le nombre de particules que l'on observe expérimentalement. Pour cela, il ne faudrait plus considérer un volume V_0 constant mais dont la taille croît entre le point de génération et la sortie de la cellule afin de pouvoir permettre un recouvrement entre deux bouffées d'aérosols. Néanmoins cela rajouterait au moins un paramètre ajustable et n'aurait d'intérêt qu'avec des investigations expérimentales complémentaires car la loi de croissance de V_0 n'est pas connue (visualisation de l'écoulement, etc.).

5.6 Conclusion du cinquième chapitre

L'analyse des résultats portant sur la caractérisation des particules produites lors de l'ablation par laser de peintures, présentés dans le chapitre 3 de ce mémoire, a permis de conclure à deux mécanismes de formation différents pour celles-ci.

Les agrégats carbonés nanométriques résultent d'un mécanisme d'agglomération de particules sphériques d'une dizaine de nanomètres. Les particules sphériques submicroniques de dioxyde de titane proviennent d'un mécanisme d'éjection.

Il a été mis en évidence une influence de la fluence, de la cadence de tir et du débit d'air dans la cellule d'ablation sur le nombre des particules nanométriques et en particulier sur la fraction des plus fines particules (diamètre inférieur à 25 nm). En effet, le nombre des particules nanométriques augmente avec la fluence et avec le débit et diminue avec la cadence (à faible débit d'air) tandis que leur fraction augmente avec le débit et diminue avec la fluence et la cadence.

Un mécanisme d'agglomération explique parfaitement bien les tendances avec la cadence et le débit d'air. Une augmentation de la cadence de tir, si le débit d'air est relativement faible, favorise l'agglomération des particules les plus fines pour former des agrégats. Une augmentation du débit, quant à elle, la défavorise. Concernant la fluence, des investigations plus poussées sont nécessaires afin de vérifier qu'une augmentation de la fluence induit bien une augmentation de la taille des particules primaires des agrégats.

L'influence du débit d'air sur le nombre des particules nanométriques agrégées a été approchée avec un modèle simple de coagulation. Il a permis de montrer que son augmentation provient essentiellement de la variation du temps de séjour des particules primaires dans le système et qu'elle n'est pas due à un effet de dilution de la bouffée initiale de particules. Il a également permis de mettre en évidence que l'essentiel du processus d'agglomération se déroule dans la cellule si bien que l'aérosol a déjà atteint un état stable dès la sortie de la cellule. Le volume de la bouffée de particules dans lequel a lieu l'agglomération a aussi été quantifié. Il est de l'ordre d'une dizaine de millimètres cube. Ce volume pilote entièrement le nombre final de particules nanométriques générées par l'ablation.

Les agrégats nanométriques proviennent de la vaporisation du polymère constituant la peinture. Les composés gazeux en résultant sont à l'origine des *nuclei* qui grossissent par condensation et par coagulation pendant la phase de refroidissement afin de former les particules primaires des agrégats.

Concernant les particules submicroniques sphériques de TiO_2 composant l'aérosol émis, il n'a pas été mis en évidence une influence de la cadence de tir et du débit d'air sur leur granulométrie. Par ailleurs, il a été montré que l'on trouve dans la peinture des particules de TiO_2 de granulométrie et de forme très proches de celles se trouvant dans l'aérosol généré. Ainsi, les particules de TiO_2 présentes dans l'épaisseur de peinture sont éjectées mécaniquement de celle-ci suite à l'interaction avec le faisceau laser. On considère un chauffage du polymère autour des particules de TiO_2 par absorption des flux diffus provoquant ainsi le changement de phase et la vaporisation locale du polymère, la conséquence étant l'éjection des particules de TiO_2 .

Un autre point intéressant de ce chapitre a été la mise en évidence de la quasi non influence du passage d'un éclaircissement de 21 MW/cm^2 à un éclaircissement 20 fois plus important sur la granulométrie des particules nanométriques et sur celle des particules submicroniques.

Nous verrons dans le chapitre suivant que la visualisation et l'analyse du panache de matière émis suite à l'interaction sont également de bons moyens de compréhension de la formation de particules issues d'un procédé d'ablation.

Chapitre 6

Visualisation du panache de matière émis lors de l'ablation par laser de peintures

6.1	L'absorption, la diffusion et l'extinction de la lumière par des particules.....	131
6.1.1	Absorption, diffusion, extinction.....	131
6.1.2	Diffusion de la lumière par une particule isolée	132
6.1.2.1	<i>Théorie de Mie</i>	134
6.1.2.2	<i>Théories asymptotiques de la théorie de Mie</i>	134
6.1.2.3	<i>Diffusion multiple</i>	135
6.1.3	Exemples théoriques : diffusion par des particules sphériques de taille et de nature différentes	136
6.2	État de l'art	139
6.2.1	Visualisation d'un panache d'ablation par ombroscopie.....	140
6.2.2	Visualisation d'un panache d'ablation par imagerie du signal lumineux diffusé	141
6.2.3	Visualisation d'un panache d'ablation par imagerie du signal lumineux émis	143
6.3	Dispositifs expérimentaux	145
6.3.1	Le banc laser d'ablation	145
6.3.2	La caractérisation <i>in situ</i> des particules.....	145
6.3.2.1	<i>Mesure de l'émission</i>	145
6.3.2.2	<i>Mesure de l'extinction et de la diffusion</i>	146
6.4	L'extinction de la lumière par le panache	149
6.4.1	Description qualitative des clichés obtenus à la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$	149
6.4.2	Stabilité tir à tir du phénomène observé	151
6.4.3	L'onde de choc	152
6.5	La diffusion de la lumière par le panache.....	156
6.6	L'émission de lumière par le panache	159
6.7	Estimation de la température du panache à partir du signal de l'émission	161
6.7.1	Le spectre de l'émission	161
6.7.1.1	<i>Dispositif expérimental de mesure spectrale</i>	161
6.7.1.2	<i>Spectres obtenus</i>	162
6.7.2	Estimation de la température du panache : 1 ^{ère} méthode à partir des intensités des raies atomiques d'émission	163
6.7.3	Estimation de la température du panache : 2 ^{nde} méthode à partir du spectre du fond continu et de la loi de Planck.....	165
6.7.4	Conclusion sur la température du panache.....	166
6.7.5	Estimation de la température du gaz ambiant comprimé derrière l'onde de choc .	167
6.8	Description du panache à partir des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission....	168
6.8.1	Comparaison des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission obtenus à $F=4,8 \text{ J/cm}^2$	168
6.8.2	Mesures sur la partie périphérique du panache : le « chapeau/éventail »	172
6.8.2.1	<i>Sections efficaces d'extinction et de diffusion « expérimentales »</i>	173
6.8.2.2	<i>Sections efficaces d'extinction et de diffusion « théoriques»</i>	175
6.8.2.3	<i>Conclusions sur les mesures de sections efficaces</i>	177
6.8.3	Mesure de l'intensité diffusée parallèle et perpendiculaire	179
6.9	Comparaison des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission à plusieurs fluences .	182
6.10	Conclusion du sixième chapitre	186

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, la caractérisation des particules produites lors de l'ablation par laser de peintures, ainsi que l'étude de l'évolution de leurs caractéristiques en fonction de différents paramètres opératoires, permet d'appréhender leurs mécanismes de formation.

Néanmoins, les caractérisations, effectuées par le biais des prélèvements, ont été réalisées sur des particules ayant atteint un certain état d'équilibre dans leur processus d'évolution. Elles ne permettent donc pas de rendre compte de leur évolution spatio-temporelle dans le panache de matière créé par l'interaction du faisceau laser avec la peinture.

Afin d'améliorer la compréhension des différentes étapes de la formation de ces particules, il est nécessaire de réaliser l'observation *in situ* du panache de matière formé aux premiers instants de l'interaction laser-matière. Cela nécessite la mise en œuvre de techniques non intrusives (optiques).

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé un banc de mesure permettant le suivi spatio-temporel du panache de matière résultant de l'interaction d'une impulsion laser de quelques dizaines de nanosecondes avec une peinture. Nous avons choisi de suivre l'expansion du panache d'ablation avec trois approches différentes afin d'obtenir des informations complémentaires sur la matière, et notamment sur les différents types de particules présentes. L'originalité de ce montage réside dans le fait que trois types de mesures différentes ont pu être réalisés sur un même panache quasi-simultanément.

Pour cela, nous avons réalisé le suivi temporel :

1. de l'onde de choc et de la matière présente par la technique de l'extinction,
2. des intensités lumineuses diffusées par les particules,
3. des intensités lumineuses émises par le panache, dont nous avons établi le spectre.

La technique de l'extinction permet de voir l'onde de choc ainsi que la matière présente et apporte des informations sur la densité de matière du panache. L'imagerie du signal lumineux diffusé par le panache permet la mise en évidence de la présence de particules (en général des particules submicroniques et microniques). L'imagerie du signal émis permet le suivi des zones les plus « chaudes » du panache. Il est possible de déterminer leur température par le biais du spectre de l'émission.

Nous avons travaillé sur des échelles de temps allant de quelques dizaines de nanosecondes après le tir d'ablation sur la peinture jusqu'à quelques dizaines de microsecondes après celui-ci afin d'obtenir la dynamique complète du panache dans notre fenêtre spatiale d'observation. Pour l'extinction et la diffusion, un laser ayant une durée d'impulsion de quelques nanosecondes a été utilisé afin d'éclairer très brièvement le panache pour « geler » son déplacement.

Nous faisons dans la première partie de ce chapitre un bref rappel théorique sur l'interaction entre un faisceau lumineux et une particule avant de passer à la présentation de l'état de l'art, des dispositifs expérimentaux et des résultats.

6.1 L'absorption, la diffusion et l'extinction de la lumière par des particules^{1,2,3,4,5,6}

L'étude de l'absorption, de la diffusion et de l'extinction d'une onde lumineuse par une particule permet d'avoir accès à certaines de ses caractéristiques telles que sa taille, son indice de réfraction, sa vitesse, sa température, etc. Les calculs présentés dans cette partie pour la diffusion de la lumière par une particule sphérique proviennent d'un programme Matlab, modélisant la théorie de Mie⁷.

6.1.1 Absorption, diffusion, extinction

Lorsque qu'une particule est placée dans un éclairage incident $E_{cl,i}$, celle-ci peut absorber et diffuser une partie de la puissance lumineuse qu'elle reçoit. La diffusion englobe la lumière diffractée, réfléchiée et réfractée par la particule. On appelle P_a , la puissance lumineuse absorbée par la particule et P_s , la puissance diffusée. Sur l'axe de propagation de la lumière, la puissance perdue P_e est due à la conjugaison de l'absorption et de la diffusion⁸. Il s'agit de l'extinction. On a :

$$P_e = P_a + P_s \quad (6-1)$$

On peut définir, pour une particule, sa section efficace d'absorption, S_a , celle de diffusion, S_s , et celle d'extinction, S_e . Les sections efficaces sont homogènes à des surfaces.

$$S_a = \frac{P_a}{E_{cl,i}} \quad (6-2)$$

$$S_s = \frac{P_s}{E_{cl,i}} \quad (6-3)$$

$$S_e = \frac{P_e}{E_{cl,i}} \quad (6-4)$$

$$S_e = S_a + S_s \quad (6-5)$$

On définit également les efficacités ou coefficients d'absorption Q_a , de diffusion, Q_s , et d'extinction, Q_e , de la particule. Ils sont obtenus en normalisant les sections efficaces correspondantes par la surface projetée de la particule. Pour une particule sphérique de rayon a , on a :

$$Q_a = \frac{S_a}{\pi \cdot a^2} \quad (6-6)$$

¹ Bohren, C.F., & Huffman, D.R. (1983). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-29340-7.

² Onofri, F. (2005). 5^{ème} École d'Automne, Vélométrie et Granulométrie Laser en Mécanique des Fluides, St-Pierre d'Oléron, France.

³ Renoux, A., & Boulaud, D. Techniques de l'Ingénieur, AF 3 613.

⁴ Kleitz, A., & Boulaud, D. Techniques de l'Ingénieur, R 2 360, 1-26.

⁵ Gouesbet, G., & Gréhan, G. Techniques de l'Ingénieur, AF 3 460, 1-14.

⁶ Hou, F. (2005). Thèse de Doctorat, Université Paris X-Nanterre, France.

⁷ Programme développé au Laboratoire d'Énergétique et d'Économie d'Énergie de l'Université Paris Ouest Nanterre La Défense par F. Hou.

⁸ Pour la diffusion, l'indice « s » est adopté pour « scattering ».

$$Q_s = \frac{S_s}{\pi \cdot a^2} \quad (6-7)$$

$$Q_e = \frac{S_e}{\pi \cdot a^2} \quad (6-8)$$

$$Q_e = Q_a + Q_s \quad (6-9)$$

Les valeurs des sections efficaces S et des coefficients Q sont dépendantes du diamètre de la particule D_p , de son indice de réfraction m et de la longueur d'onde de l'éclairement incident λ .

On rappelle que l'indice de réfraction complexe du milieu d'une particule, m , est défini ainsi :

$$m = n - ik \quad (6-10)$$

où, n est la partie réelle de l'indice et k , sa partie imaginaire. n rend compte de la vitesse de propagation de la lumière dans la particule et k , de l'absorption de la lumière dans la particule.

Par exemple, le coefficient d'extinction d'une particule est proportionnel à son diamètre à la puissance quatre si son paramètre de taille, x , est inférieur à 0,15. Le paramètre de taille d'une particule (nombre sans dimension) rapporte son diamètre D_p à la longueur d'onde λ de l'onde incidente :

$$x = \frac{\pi \cdot D_p}{\lambda} \quad (6-11)$$

Pour $x > 30$, le coefficient d'extinction de la particule atteint la valeur limite de 2. Pour des paramètres de taille compris entre 0,15 et 30, le calcul du coefficient d'extinction est délicat, et la courbe $Q_e=f(x)$ présente de nombreux minimas et maximas.

6.1.2 Diffusion de la lumière par une particule isolée

On considère une particule de forme arbitraire éclairée par une onde électromagnétique plane (Figure 6.1).

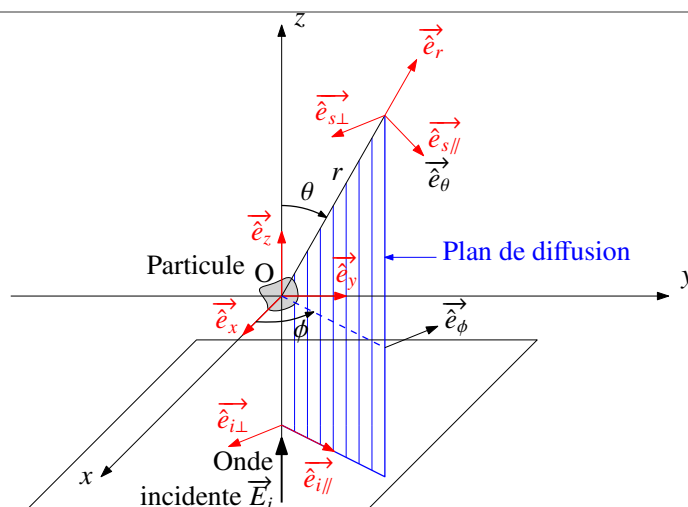


Figure 6.1 Représentation schématique de la diffusion d'une onde par une particule (d'après Bohren & Huffman (1983))

Le champ électrique incident E_i sur la particule est décomposable en une composante $E_{i//}$, parallèle au plan de diffusion, dirigée selon $\hat{e}_{i//}$ et en une composante $E_{i\perp}$, perpendiculaire à celui-ci, dirigée selon $\hat{e}_{i\perp}$.

Le champ électrique diffusé E_s est, de façon semblable, décomposable en une composante $E_{s//}$, parallèle au plan de diffusion, dirigée selon $\hat{e}_{s//}$ et en une composante $E_{s\perp}$, perpendiculaire à celui-ci, dirigée selon $\hat{e}_{s\perp}$.

L'interaction lumière-particule étant supposée linéaire, on peut écrire la proportionnalité entre le champ diffusé et le champ incident, comme suit¹ :

$$\begin{pmatrix} E_{s//} \\ E_{s\perp} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik'(r-z)}}{-ik'r} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i//} \\ E_{i\perp} \end{pmatrix} \quad (6-12)$$

Les éléments complexes S_1, S_2, S_3, S_4 de la matrice des amplitudes de diffusion définissent complètement la diffusion. Ils dépendent de l'angle de diffusion θ et de l'angle azimutal ϕ .

Nous avons représenté sur la Figure 6.2, le schéma de la Figure 6.1 appliqué à notre configuration expérimentale qui sera décrite dans le détail dans la partie 6.3 de ce chapitre.

Dans notre étude, nous avons choisi d'observer la diffusion à 90° par souci de simplicité du montage optique. La lumière incidente que nous utilisons pour éclairer le nuage de particules produit par l'ablation est celle d'un laser. Il est polarisé horizontalement. La lumière incidente est donc polarisée perpendiculairement par rapport au plan de diffusion. La composante parallèle est donc nulle ($E_{i//} = 0$). Ainsi, en mesurant $E_{s//}$ et $E_{s\perp}$, il est possible de déterminer respectivement les termes S_3 et S_1 de la matrice.

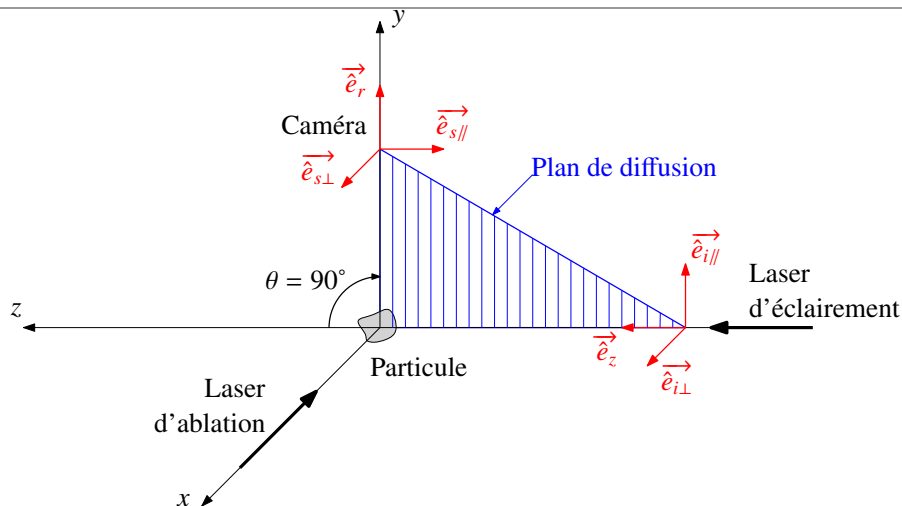


Figure 6.2 Représentation schématique de la diffusion de la lumière par une particule dans notre configuration expérimentale

¹ Dans l'expression (6-12) k' est le nombre d'onde, $k'=2\pi/\lambda$.

6.1.2.1 Théorie de Mie

Cette théorie traite le problème de la diffusion d'une onde plane par une particule sphérique homogène et isotrope en résolvant les équations de Maxwell. Le développement de la résolution ne sera pas abordé ici. On a alors :

$$\begin{pmatrix} E_{s//} \\ E_{s\perp} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik'(r-z)}}{-ik'r} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i//} \\ E_{i\perp} \end{pmatrix} \quad (6-13)$$

Au terme de développements mathématiques complexes, les éléments S_1 et S_2 ainsi que les sections efficaces et les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction peuvent être formulés à partir de l'indice de réfraction complexe et du diamètre de la particule. Les éléments S_3 et S_4 de la matrice des amplitudes de diffusion sont nuls.

Il est possible, en appliquant cette théorie ainsi que celles qui en sont dérivées (partie 6.1.2.2), de déterminer notamment la taille de particules sphériques. Un moyen pour accéder à cette information est, entre autres, la mesure de leur taux de polarisation^{1,2,3} que nous ne développerons pas ici.

Dans notre configuration expérimentale (Figure 6.2), si les particules dans le panache de matière sont sphériques, on a : $E_{s//} = 0$ et la mesure de $E_{s\perp}$ donne accès à S_1 .

6.1.2.2 Théories asymptotiques de la théorie de Mie

Ces théories permettent de prédire certaines des propriétés de diffusion de la lumière par des particules sphériques dont le diamètre est très petit ou très grand devant la longueur d'onde incidente λ . Il s'agit de théories simplificatrices issues de celle de Mie.

- **Théorie de Rayleigh (modèle du dipôle)**

La théorie de Rayleigh permet de décrire simplement les propriétés de diffusion de très petites particules sphériques. Elle est valable quand le paramètre de taille des particules est largement inférieur à 1 (en pratique, $x < 0,3$), c'est-à-dire quand leur diamètre est très petit devant la longueur d'onde. Elle considère que chaque point de la particule est soumis au même champ électromagnétique. La particule produit alors un champ induit qui engendre la création d'un moment dipolaire au sein de celle-ci. En résolvant le problème du dipôle statique, on obtient pour les éclairissements diffusés I_s à la distance r ($E_{cl,i}$ étant l'éclairissement incident) :

$$\begin{pmatrix} E_{cl,s//} \\ E_{cl,s\perp} \end{pmatrix} = \frac{k^4 |\alpha|^2}{2r^2} \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{cl,i//} \\ E_{cl,i\perp} \end{pmatrix} \quad (6-14)$$

où α est la polarisabilité de la particule, avec pour une sphère :

¹ Le taux de polarisation τ' d'une particule est défini comme le rapport entre l'éclairissement diffusé par celle-ci pour un éclairissement incident polarisé perpendiculaire par rapport au plan de diffusion et l'éclairissement diffusé par celle-ci pour un éclairissement incident polarisé parallèle par rapport au plan de diffusion. On a : $\tau' = |S_1|^2 / |S_2|^2$.

² Hervé, P., Kleitz, A., Hamouda, A., & Leporcq, B. (1994). J. Aerosol Sci., 25, suppl. 1, S525-S526.

³ Akiki, R., Bailly, Y., Lemoine, L., Guerneur, F., & Hervé, P. (2007). Colloque CMOI, Arcachon, France.

$$\alpha = \pi \cdot \frac{D_p^3}{2} \cdot \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (6-15)$$

Les sections efficaces ainsi que les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction peuvent être exprimés en fonction de k' et de α . Nous ne les développerons pas ici.

L'intensité diffusée par la particule est inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde. Ainsi, les petites particules diffusent beaucoup plus les courtes longueurs d'onde (bleu) que les longues (rouge). Elle est également proportionnelle à la puissance sixième de la dimension de la particule. Ainsi, l'efficacité de diffusion croît très rapidement avec la taille des particules (la croissance n'est qu'en D_p^2 pour les particules dont le diamètre D_p est très grand devant la longueur d'onde). L'indicatrice de diffusion est symétrique, la particule diffuse autant vers l'avant que vers l'arrière.

- **Lois de l'optique géométrique et de la diffraction**

Les lois de l'optique géométrique et de la diffraction sont applicables quand le paramètre de taille des particules est largement supérieur à 1 (en pratique, $x > 30$), c'est-à-dire quand leur diamètre est très grand devant la longueur d'onde. La diffusion est orientée principalement vers l'avant. L'intensité diffusée est proportionnelle à D_p^2 .

Pour conclure sur cette partie portant sur la diffusion de la lumière par une particule, la théorie complète de Mie doit être utilisée quand $0,3 < x < 30$. Dans ce domaine, l'intensité diffusée par la particule dépend, de manière complexe, du paramètre de taille et de l'indice de réfraction de la particule.

La théorie de Mie a été étendue ou généralisée à différentes formes de particules (cylindrique, ellipsoïdale...). Par ailleurs, d'autres théories ont été développées pour les particules non sphériques telles que les agrégats. On peut citer en exemple la RDG-FA (Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregates), qui traite de la diffusion de la lumière par des particules de morphologie fractale. Elle permet la détermination de leur section efficace d'absorption, de diffusion totale et de diffusion angulaire^{1,2}.

6.1.2.3 Diffusion multiple³

Lorsqu'un photon émis par la source est diffusé successivement par plusieurs particules, on parle de « diffusion multiple ». Si les particules sont assez éloignées les unes des autres, le problème se ramène à une succession de diffusions simples. Si les particules sont très proches les unes des autres, elles diffusent comme des agrégats. On parle alors de diffusion cohérente et, dans ce cas, le problème ne peut plus se décomposer en une succession de diffusions simples. Le caractère multi diffusif d'un milieu dépend de la concentration volumique en particules dans le milieu, de leur granulométrie (D_p) et de leurs propriétés optiques (m), de la longueur d'onde incidente (λ) et de l'épaisseur géométrique du milieu à traverser (l).

¹ Sorensen, C.M. (2001). *Aerosol Science and Technology*, 35, 648-687.

² Yon, J., Rozé, C., Girasole, T., Copalle, A., & Talbaut, M. (2008). 23^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, Paris, France

³ Onofri, F. (2005). 5^{ème} École d'Automne, Vélométrie et Granulométrie Laser en Mécanique des Fluides, St-Pierre d'Oléron, France.

Pour être en régime de diffusion simple, il faut, en première approximation, que :

$$\Lambda = \frac{1}{C \cdot S_e} \geq l \quad (6-16)$$

$$C \cdot S_e \cdot l \leq 1 \quad (6-17)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-C \cdot S_e \cdot l} \geq 0,4 \text{ (valeur indicative)} \quad (6-18)$$

Λ est le libre parcours moyen des photons (entre deux interactions avec une particule), C , la concentration en nombre de particules par unité de volume, S_e , la section efficace d'extinction des particules, l , l'intensité lumineuse transmise par les particules, et I_0 , l'intensité de l'onde incidente.

6.1.3 Exemples théoriques : diffusion par des particules sphériques de taille et de nature différentes

Les résultats issus de la caractérisation physico-chimique des aérosols émis lors de l'ablation par laser d'une peinture, présentés dans les parties précédentes, ont permis de montrer que le panache généré est composé, d'une part, de particules sphériques de dioxyde de titane, de plusieurs centaines de nanomètres et, d'autre part, d'agrégats carbonés de plusieurs dizaines de nanomètres, dont la taille des particules primaires sphériques est inférieure à 30 nm.

L'objet de ce chapitre étant l'étude spatio-temporelle par des mesures optiques des particules composant le panache, il nous a semblé intéressant d'étudier la réponse théorique, notamment en termes d'intensité diffusée, de particules ayant des caractéristiques semblables à celles identifiées grâce aux prélèvements. Pour cela, nous avons appliqué la théorie de Mie, d'une part, à des particules sphériques de TiO_2 , et d'autre part, à des particules sphériques carbonées.

- **Application de la théorie de Mie à des particules sphériques de dioxyde de titane**

La théorie de Mie a été appliquée à des particules sphériques de TiO_2 ayant un diamètre de l'ordre de 300-400 nm. En effet, nous avons montré précédemment que l'aérosol généré lors de l'ablation est composé de particules sphériques de TiO_2 de quelques centaines de nanomètres, avec un mode (en nombre) vers 330-380 nm (diamètre géométrique). Ces particules se trouvent telles que nous les avons mesurées (en termes de taille et de morphologie) dans l'épaisseur de la peinture et elles sont éjectées mécaniquement de celle-ci, suite à l'interaction avec le faisceau laser (chapitre 5, partie 5.3). Elles possèdent ainsi la même taille dans le panache que lors du prélèvement.

Pour la particule sphérique de TiO_2 , nous avons choisi $n=2,74$ (partie réelle de l'indice de réfraction) et, pour simplifier, $k=0$ (partie imaginaire)¹. Les calculs ont été réalisés à $\lambda=532$ nm (cas expérimental), la lumière incidente est non polarisée.

L'intensité diffusée par une particule sphérique de TiO_2 en fonction de l'angle d'observation θ est représentée sur la [Figure 6.3](#).

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

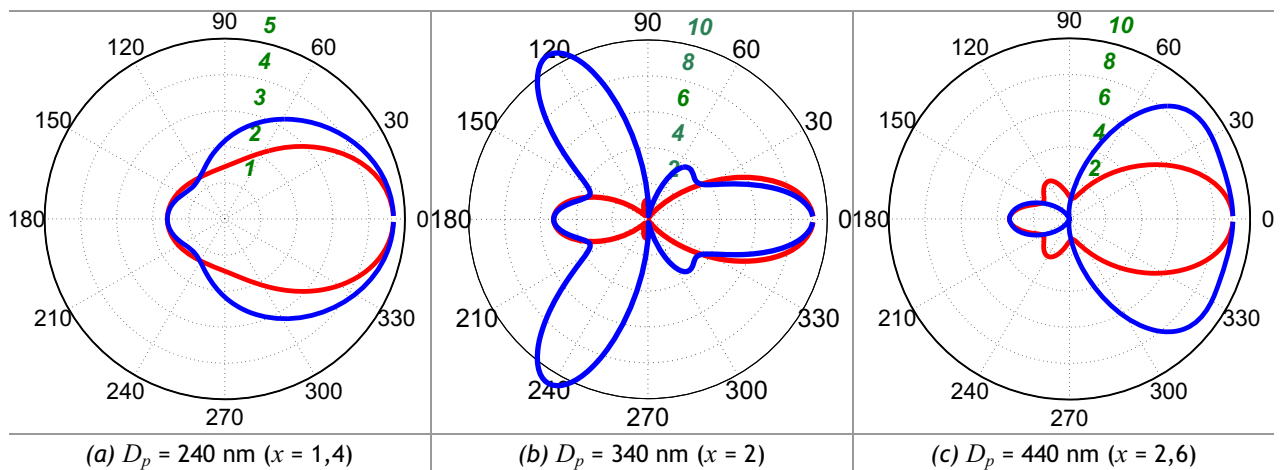


Figure 6.3 Particule sphérique de TiO_2 ($n=2,74$, $k=0$) : indicatrices de diffusion en fonction de l'angle θ pour 3 diamètres (a) (b) (c) (rouge : intensité diffusée parallèle, bleu : intensité diffusée perpendiculaire) ($\lambda=532$ nm)

L'intensité diffusée par une particule sphérique de TiO_2 en fonction de son diamètre pour un angle d'observation θ donné est représentée sur la Figure 6.4. Ce dernier a été pris égal à 90° , car il s'agit de l'angle d'observation dans notre configuration expérimentale.

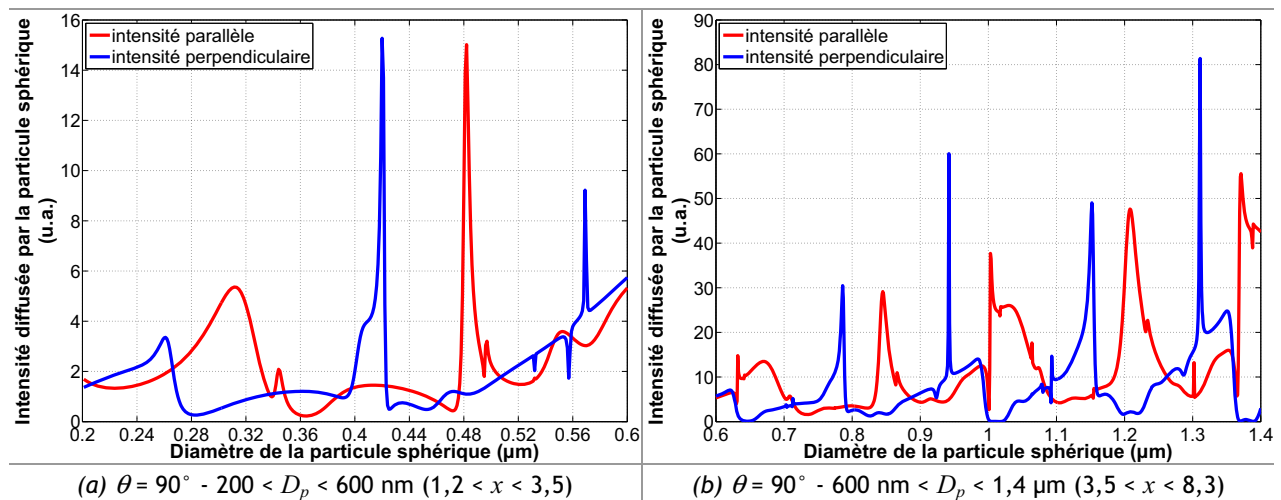


Figure 6.4 Particule sphérique de TiO_2 ($n=2,74$, $k=0$) : intensité diffusée en fonction du diamètre pour un angle d'observation donné (a) (b) ($\lambda=532$ nm)

Sur la gamme de taille considérée, l'intensité diffusée (polarisée perpendiculaire et parallèle par rapport au plan de diffusion) par la particule dépend fortement de sa granulométrie et de l'angle d'observation (Figure 6.3 et Figure 6.4). Par exemple à 340 nm, la diffusion est vers l'avant et vers l'arrière tandis qu'à des tailles inférieures et supérieures, elle est surtout vers l'avant (Figure 6.3). À 90° , l'intensité diffusée n'est pas une fonction monotone de la taille de la particule (Figure 6.4).

• **Application de la théorie de Mie à des particules sphériques carbonées**

La théorie de Mie a été appliquée à des particules sphériques carbonées ayant un diamètre inférieur à 30 nm. En effet, nous avons montré précédemment que l'aérosol généré lors de l'ablation est composé d'agrégats carbonés dont les particules primaires sont sphériques et dont la taille s'étend entre 9 et 27 nm, leur diamètre moyen étant de 16 nm (chapitre 3, partie 3.3.3). On applique la théorie de Mie à des particules de cette taille car la visualisation du panache est réalisée sur quelques microsecondes après le tir d'ablation sur la peinture. On considère qu'à ces temps les particules carbonées sont encore à l'état de particules primaires sphériques nanométriques. En effet, nous avons montré dans

le chapitre 5 que plusieurs dizaines de millisecondes étaient nécessaires pour que les particules s'agglomèrent (chapitre 5, partie 5.5), ce qui est bien supérieur aux échelles de temps qui seront étudiées par la suite.

Ne connaissant pas l'indice de réfraction m de ces particules, des choix ont été effectués. Leur partie réelle n a été choisie voisine de 1,5 (indice du polymère composant les peintures). Par contre, la partie imaginaire k de l'indice est difficile à estimer. Les calculs ont alors été réalisés pour deux « types » de particules carbonées, c'est-à-dire possédant pour la partie imaginaire de l'indice des valeurs extrêmes.

Les premières particules testées possèdent un k égal à 0,5 et nous les appelons les particules de « type suie » (particules absorbantes). En effet, il s'agit d'une valeur classique pour des suies issues de la combustion de matières organiques¹.

Les secondes particules testées possèdent un k égal à $4,2 \times 10^{-4}$ et nous les appelons les particules de « type peinture » (particules non absorbantes). En effet, cette valeur de k a été déterminée selon la relation (6-19)², à partir du coefficient d'absorption α_a de la peinture verte, déterminé par Brygo³ dans ses travaux.

$$k = \frac{\alpha_a \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \quad (6-19)$$

avec $\alpha_a = 1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ et $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Les petites particules de « type suie », contrairement aux particules de TiO_2 , diffusent la lumière dans toutes les directions et cela indépendamment de leur taille (Figure 6.5). La composante perpendiculaire est isotrope, la composante parallèle est anisotrope.

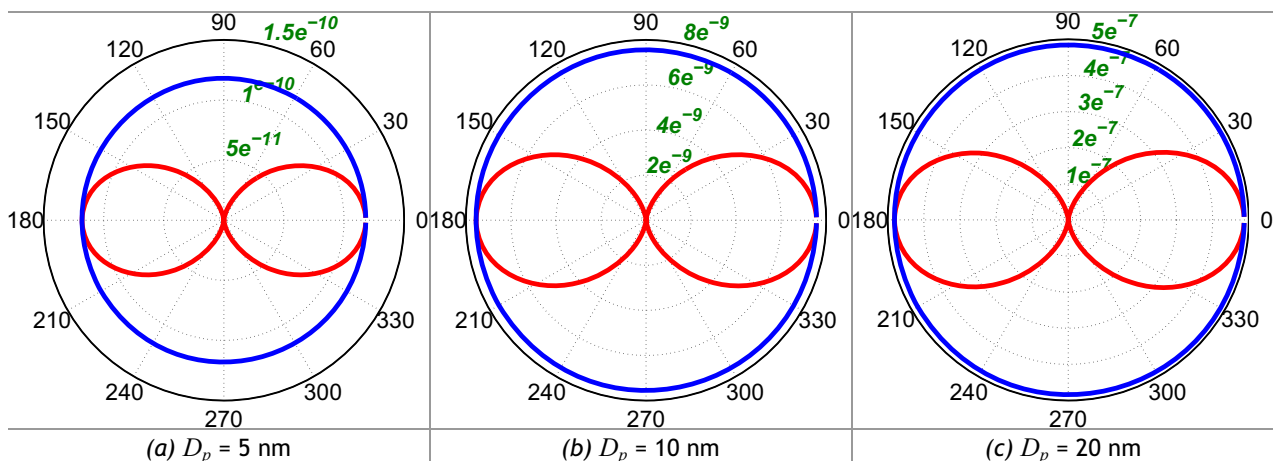


Figure 6.5 Particule sphérique de « type suie » ($n=1,5$, $k=0,5$) : indicatrices de diffusion en fonction de l'angle θ pour 3 diamètres (a) (b) (c) (rouge : intensité diffusée parallèle, bleu : intensité diffusée perpendiculaire) ($\lambda=532 \text{ nm}$)

Par contre, l'intensité diffusée par une particule de ce type et celle diffusée par une particule de TiO_2 ne sont pas du tout du même ordre de grandeur, l'intensité diffusée par la particule de « type suie » étant nettement plus faible. Par exemple, à 90° , une particule de 15 nm de « type suie » diffuse 10^8 fois moins la lumière qu'une particule de TiO_2 de 300 nm, du fait de sa nature, d'une part, et de sa

¹ Ouf, F.-X. (2006). Thèse de doctorat, Université de Rouen, France.

² Hinds, W.C. (1999). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-0-471-19410-1.

³ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

taille, d'autre part. On note également que, conformément à la théorie de Rayleigh, l'intensité diffusée polarisée parallèle à 90° s'annule. L'intensité diffusée perpendiculaire est une fonction monotone du diamètre de la particule (Figure 6.6).

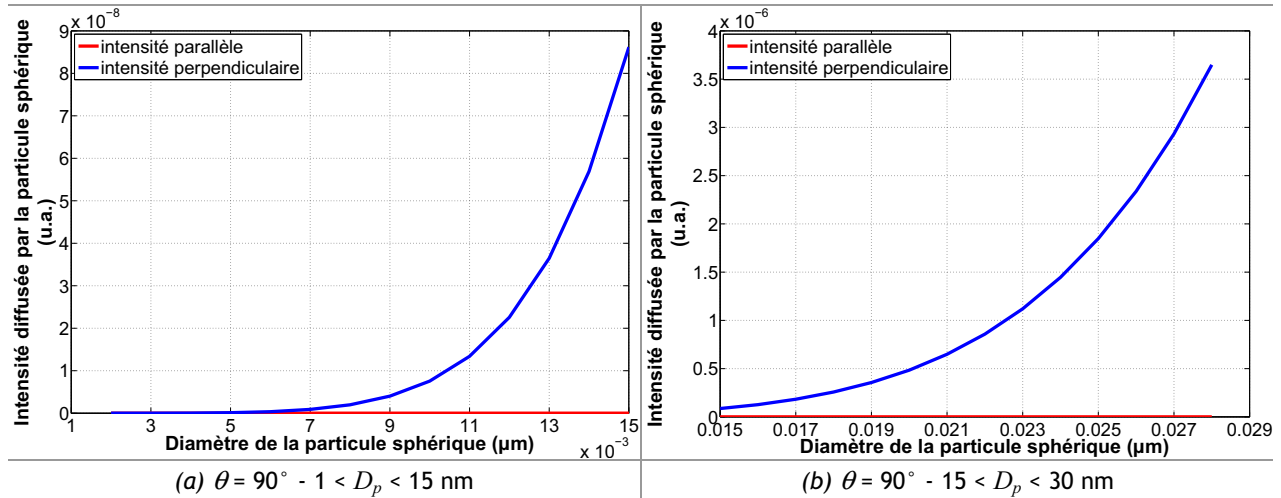


Figure 6.6 Particule sphérique de « type suie » ($n=1,5$, $k=0,5$) : intensité diffusée en fonction du diamètre pour un angle d'observation donné (a) (b) ($\lambda=532$ nm)

Les petites particules de « type peinture » possèdent, quant à elles, des indicatrices de diffusion identiques à celles des particules de « type suie ». De plus, l'intensité diffusée est également une fonction monotone du diamètre de la particule. Étant donné que des diamètres identiques sont considérés pour les deux types de particules (c'est-à-dire des particules ayant le même paramètre de taille), leur diffusion est régie par la même théorie (Rayleigh). Les intensités diffusées selon l'angle d'observation et la dimension de la particule par celles de « type peinture » suivent donc les mêmes tendances que celles des particules de « type suie ». On note néanmoins une différence entre les valeurs des intensités diffusées par les deux types de particules. En effet, celles-ci sont plus faibles pour les particules de « type peinture ». Une particule de cette nature diffuse deux fois moins qu'une particule de même diamètre mais de « type suie ».

Nous allons maintenant présenter quelques résultats de la littérature portant sur la visualisation d'un panache d'ablation.

6.2 État de l'art

On trouve dans la littérature de nombreuses études portant sur la visualisation du panache résultant de l'interaction d'une impulsion laser avec un matériau. Pour cela, différentes techniques sont utilisées afin d'assurer le suivi de la matière éjectée, sur des échelles de temps allant de quelques nanosecondes après le tir laser sur la cible à plusieurs secondes. Les techniques les plus couramment rencontrées ont été décrites dans le chapitre 1 (partie 1.2.3.2).

On présente dans cette section quelques résultats de la littérature, portant sur la visualisation d'un panache d'ablation, obtenus avec les techniques optiques suivantes : l'ombroscopie, l'imagerie du signal lumineux émis et diffusé par le panache. Il s'agit des techniques mises en œuvre dans cette étude. Nous verrons ainsi que les clichés de la littérature sont très différents de ceux que nous obtenons. Ceci provient de la nature du matériau que nous étudions. Comme nous l'avons déjà relaté auparavant, la peinture est un support très peu étudié en interaction laser-matière. La plupart des études

se focalisent, en effet, sur des matériaux de composition plus simple, comme les métaux. L'étude du panache est alors un bon moyen d'obtenir une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu lors de ce régime d'interaction singulier.

Par ailleurs, la comparaison de nos résultats avec la littérature reste difficile car, en plus de la nature peu courante du matériau étudié ici, les conditions d'ablation que nous mettons en œuvre, notamment en termes d'éclairement, sont elles aussi peu classiques en interaction laser-matière. En effet, nous travaillons avec des éclaircissements relativement « faibles » (inférieurs à 50 MW/cm^2) en comparaison avec la littérature (ils sont en général plus de 100 fois supérieurs). L'ablation est ici réalisée avec des impulsions relativement « longues » (une centaine de nanosecondes) alors que, couramment, ce sont des impulsions de durée beaucoup plus courte qui sont appliquées (quelques nanosecondes).

Notre étude permet ainsi d'apporter de nouveaux résultats pour l'ablation, d'une part, d'un matériau de nature complexe et, d'autre part, sous des conditions d'éclairement relativement « douces ».

6.2.1 Visualisation d'un panache d'ablation par ombroscopie

Afin de visualiser la matière émise ainsi que l'onde de choc, la technique la plus rencontrée dans la littérature est celle de l'ombroscopie. Elle se rapproche de la technique de l'extinction, que nous avons choisie préférentiellement, car elle apporte des informations quantitatives sur la densité de matière du panache. Pour cela, on divise, point par point, le cliché du panache réalisé dans l'axe du laser d'éclairement, par un cliché à « blanc », c'est-à-dire avec le laser d'éclairement seul. L'image obtenue est alors représentative du taux de transmission du panache. Notons que ce type de technique n'est que très rarement utilisée sur des panaches d'ablation.

On présente sur la [Figure 6.7](#) des clichés, obtenus par la technique de l'ombroscopie, de l'onde de choc et du panache de matière formés lors de l'ablation par laser, en régime nanoseconde, de différents matériaux sous des conditions diverses. On remarque que la façon dont la matière est éjectée est bien spécifique du matériau ablaté et des conditions opératoires.

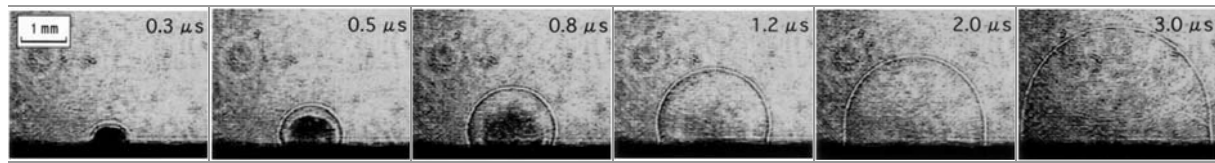
Pour l'ablation du graphite (Kokai *et al.*¹), la matière n'est visible que jusqu'à 800 ns, ensuite elle ne l'est plus, du fait, selon les auteurs, d'une densité trop faible. Elle est éjectée selon une forme très évasée.

Contrairement au graphite, lors de l'ablation de silicium et de cuivre (Liu²), l'éjection de la matière ne s'effectue pas selon une large distribution angulaire mais selon un jet perpendiculaire à la surface pour le silicium, et selon un cône pour le cuivre. Selon l'auteur, il s'agit de l'éjection de gouttelettes, du fait de l'interaction d'une onde de choc « interne » avec la surface liquide de l'échantillon. L'onde de choc que l'on voit nettement sur les clichés est, quant à elle, appelée onde de choc « externe ». L'onde de choc « interne » réalise des allers-retours dans le corps du panache et heurte ainsi une à plusieurs fois la surface de l'échantillon, provoquant alors l'éjection de gouttelettes. Sur les clichés, la matière sous phase vapeur donnant naissance par la suite aux agrégats nanométriques n'est pas visible du fait de densités trop faibles. En effet, pour ces matériaux, la grande partie du volume ablaté est concentrée sur les gouttelettes. Pareillement au graphite (Kokai *et al.*¹), l'onde de choc est hémisphé-

¹ Kokai, K., Takahashi, K., Shimizu, K., Yudasaka, M., & Iijima, S. (1999). *Applied Physics A*, 69, S223-S227.

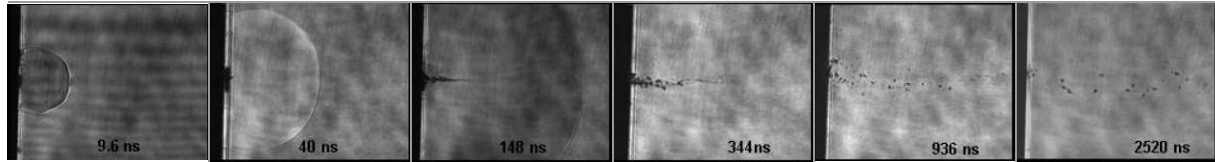
² Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

rique. Néanmoins, cet auteur a noté une distorsion de l'onde de choc lors de l'ablation du cuivre à 51 J/cm^2 , qu'il attribue à l'ionisation des molécules d'air par le faisceau d'ablation.



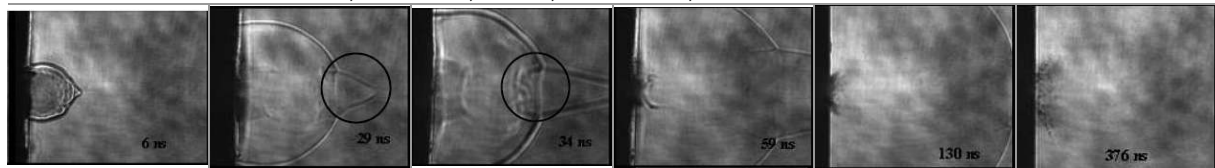
Kokai *et al.*¹

cible : graphite, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=8 \text{ ns}$, $F=12 \text{ J/cm}^2$, ablation sous Ar à 70 kPa



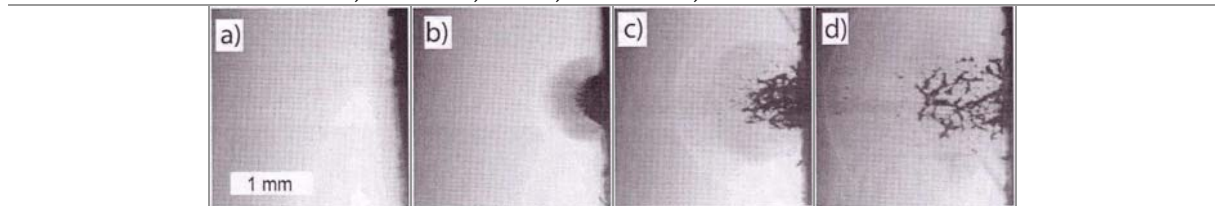
Liu²

cible : Si, $\lambda=266 \text{ nm}$, $\tau=4 \text{ ns}$, $F=51 \text{ J/cm}^2$, ablation sous air à P atm



Liu²

cible : Cu, $\lambda=266 \text{ nm}$, $\tau=4 \text{ ns}$, $F=51 \text{ J/cm}^2$, ablation sous air à P atm



Hauer³ (a) 10 ns (b) 400 ns (c) 1300 ns (d) 2500 ns

cible : polymère dopé avec du carbone (1 %), $\lambda=1064 \text{ nm}$, $F=6,6 \text{ J/cm}^2$, ablation sous air à P atm

Figure 6.7 Relevé dans la littérature de clichés, obtenus par la technique de l'ombroscopie, de l'onde de choc et du panache de matière formés lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses

On distingue, sur les clichés obtenus par Hauer³ pour l'ablation d'un polymère dopé par du carbone (1 %), deux parties dans le panache ne présentant pas les mêmes densités. Celle de densité plus faible, derrière l'onde de choc, est attribuée à de petits « fragments » et à une phase vapeur et celle de densité plus importante, à des « fragments » de polymère plus gros.

Nous verrons par la suite que la forme qu'adopte le panache de matière issu de l'ablation d'une peinture est bien caractéristique de ce matériau et ne ressemble pas du tout aux formes couramment rencontrées dans la littérature.

6.2.2 Visualisation d'un panache d'ablation par imagerie du signal lumineux diffusé

L'imagerie du signal lumineux diffusé par le panache permet la mise en évidence de la présence de particules (en général, des particules submicroniques et microniques). Nous n'avons trouvé dans la littérature que très peu d'études ayant utilisé la technique de la diffusion de la lumière pour l'étude

¹ Kokai, K., Takahashi, K., Shimizu, K., Yudasaka, M., & Iijima, S. (1999). *Applied Physics A*, 69, S223-S227.

² Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

³ Hauer, R.H. (2004). PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss.

d'un panache d'ablation. On présente sur la [Figure 6.8](#) des clichés représentatifs des intensités lumineuses diffusées par les particules formées lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses.

Comme nous pouvons le noter, les premiers temps d'observation du panache après le tir d'ablation sur le matériau sont relativement longs en comparaison avec les clichés d'ombroscopie présentés dans la partie précédente. En effet, la visualisation ne commence qu'à partir de quelques dizaines ou centaines de microsecondes après le tir d'ablation. Pour ces études, un signal de diffusion est mesuré jusqu'à plusieurs dizaines de millisecondes après le tir sur le matériau. Celui-ci reste relativement confiné près de la surface de l'échantillon.

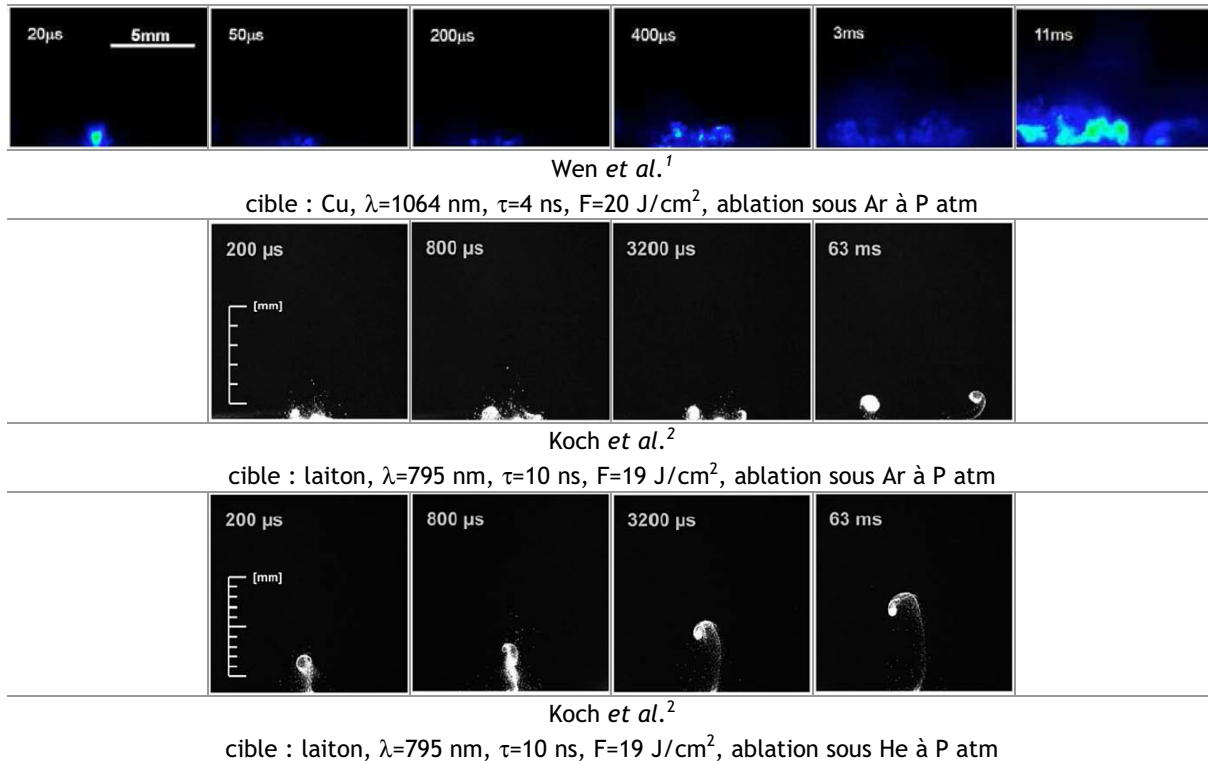


Figure 6.8 Relevé dans la littérature de clichés représentatifs des intensités lumineuses diffusées par le panache de matière formé lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses

Comme nous le verrons par la suite, il nous a été possible, contrairement aux études présentées ici, de visualiser le panache issu de l'ablation d'une peinture, par imagerie du signal lumineux diffusé, à des temps très courts après le tir laser sur la peintures (dès quelques centaines de nanosecondes). Néanmoins, nous n'avons pas réalisé de clichés de diffusion à des temps d'observation aussi longs que ces deux études, du fait d'un signal se trouvant très majoritairement en-dehors du champ de la caméra à ces temps. En effet, notre champ spatial d'observation en diffusion est de l'ordre du millimètre carré.

Pour Wen *et al.*¹, les mécanismes de condensation et de coagulation, à l'origine des particules nanométriques générées lors de l'ablation du cuivre, débutent à l'interface entre le panache de vapeurs et le gaz environnant. Ceci provient du fait que cette partie du panache présente une densité plus faible et qu'elle se refroidit plus vite de par son contact avec le gaz environnant. Néanmoins, ces auteurs considèrent, que plusieurs centaines de microsecondes après le tir d'ablation, ces mêmes méca-

¹ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 123105, 1-15.

² Koch, J., Schlamp, S., Rösger, T., Fliegel, D., & Günther, D. (2007). *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 20-29.

nismes ont lieu aussi près de la surface de l'échantillon. Cela se produit quand la température du panache près de l'échantillon est inférieure à la température d'ébullition de la cible. La température du panache étant alors à cet endroit plus faible qu'en son centre, les mécanismes de condensation et de coagulation sont favorisés. Selon ces auteurs, les particules formées près de la surface de l'échantillon sont de taille plus importante (environ 100 nm) que celles situées en périphérie du panache (environ 10 nm) et sont donc visualisables par la technique de la diffusion.

Selon Koch *et al.*¹, lors de l'ablation de laiton sous une atmosphère d'argon, le signal diffusé observé correspond à la présence d'un aérosol dense. Il est confiné à l'intérieur de tourbillons se propageant radialement, du fait de la formation d'un plasma au-dessus de la surface de l'échantillon, et qui empêche l'expansion verticale de l'aérosol. Ceci n'est pas observé pour l'ablation de ce matériau sous une atmosphère d'hélium où l'aérosol est plus dispersé avec une éjection verticale. Les auteurs expliquent cette différence par la masse atomique et la viscosité plus faibles de l'hélium par rapport à l'argon et par sa conductivité thermique plus importante qui favorisent la dispersion de l'aérosol. Par ailleurs, une autre explication donnée par ces auteurs est la non formation d'un plasma au-dessus de la surface de la cible lors de l'ablation sous une atmosphère d'hélium (le seuil de claquage de l'hélium étant supérieur à celui de l'argon).

Nous verrons par la suite que les signaux de diffusion que nous obtenons pour le panache issu de l'ablation sous air ambiant d'une peinture diffèrent totalement de ceux relevés dans la littérature.

Les résultats de la littérature confortent le modèle présenté dans le chapitre précédent pour quantifier la coagulation (chapitre 5, partie 5.5) en montrant que le panache se disperse très peu sur des échelles de temps relativement longues. L'hypothèse d'un petit volume, composé d'un mélange de particules et d'air, évoluant peu et dans lequel les particules s'agglomèrent est donc renforcée ici à la vue des résultats de la littérature.

6.2.3 Visualisation d'un panache d'ablation par imagerie du signal lumineux émis

L'imagerie du signal lumineux émis par le panache d'ablation permet le suivi des zones les plus émissives. Établir le spectre du signal permet de déterminer l'état de la matière (passage éventuel sous la forme atomique et ionique mettant ainsi en évidence la présence d'un plasma). Il est également possible de déterminer, par le biais du spectre d'émission, la température du panache. La visualisation d'un panache d'ablation par cette technique ainsi que l'étude du spectre de l'émission sont couramment rencontrées dans la littérature.

On présente sur la [Figure 6.9](#) des clichés représentatifs des intensités lumineuses émises par le panache formé lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses. De nouveau, les signaux obtenus dépendent de la nature du matériau ablaté et des conditions opératoires.

Pour les clichés obtenus par Wen *et al.*², une forme de « champignon » est notée aux premiers instants. Selon ces auteurs, la région la plus intense observée jusqu'à environ 100 ns après l'impulsion laser correspond à la propagation de l'onde de choc interne dans le corps du panache. Ensuite, la formation de tourbillons près de la surface de l'échantillon est mise en évidence. Ils sont attribués à la création d'une couche limite entre le panache de vapeurs et l'échantillon du fait du fort gradient de vitesse

¹ Koch, J., Schlamp, S., Rösger, T., Fliegel, D., & Günther, D. (2007). *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 20-29.

² Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 023115, 1-13.

entre ces deux éléments. Une expansion plus rapide du panache, due par exemple à une fluence plus grande ou à une ablation dans un gaz ambiant plus léger, induit la génération de tourbillons plus importants. On assiste alors à une déformation de la forme du panache, elle s'étend et la région la plus émissive se déplace vers le front.

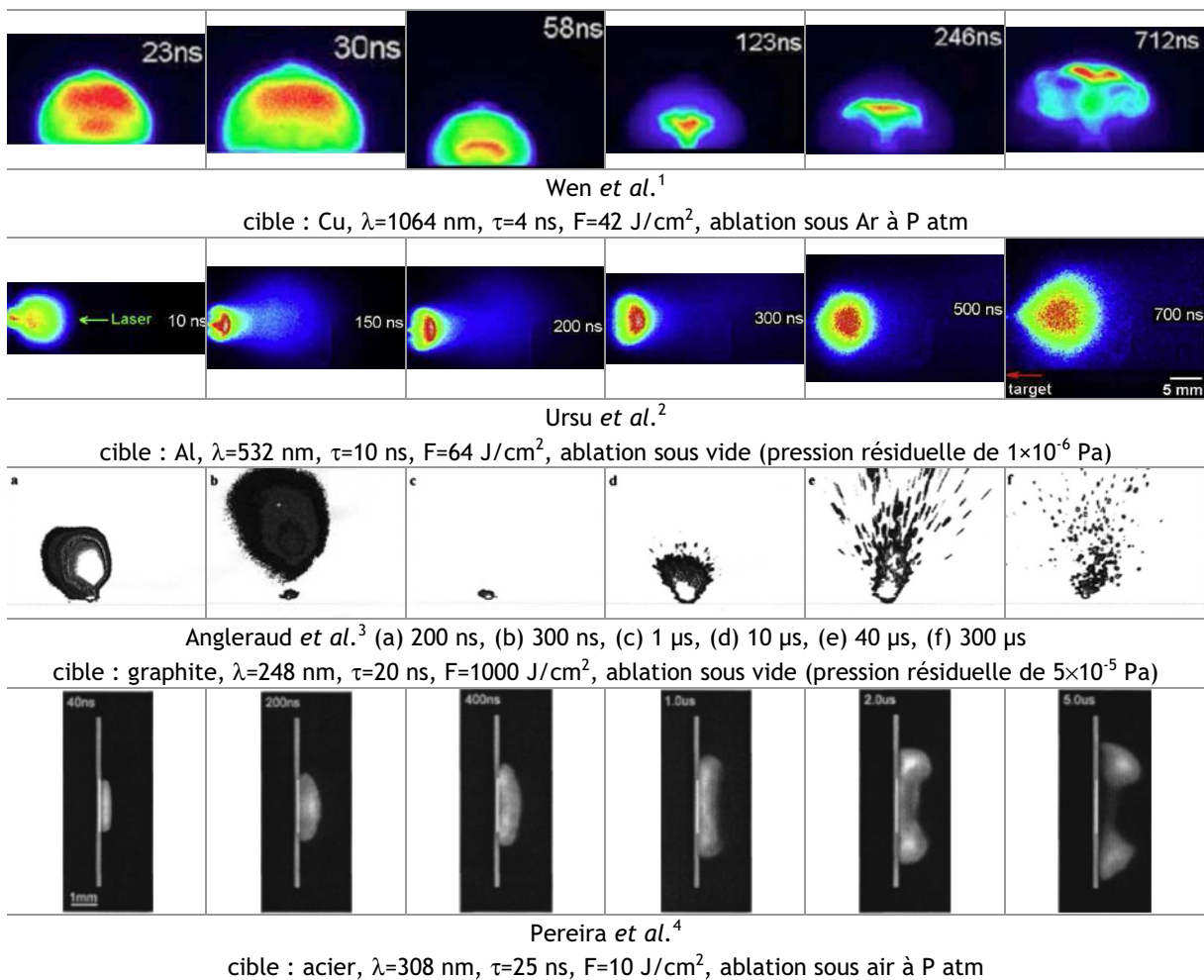


Figure 6.9 Relevé dans la littérature de clichés représentatifs des intensités lumineuses émises par le panache de matière formé lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses

Pour les clichés obtenus dans le vide (Ursu *et al.*², Angleraud *et al.*³), les formes adoptées par les signaux d'émission sont totalement différentes par rapport à une ablation dans un gaz ambiant, du fait notamment de la non interaction avec celui-ci. Ursu *et al.*² mettent en évidence un signal d'émission qui se scinde en deux parties au cours de l'expansion. Les auteurs attribuent ce signal à un plasma, la première partie correspondant à des espèces ionisées et la seconde, à des particules neutres. Angleraud *et al.*³ observent un signal d'émission en deux temps. Tout d'abord, un nuage lumineux est noté puis, quelques microsecondes plus tard, des particules lumineuses microniques sont éjectées.

Néanmoins, les signaux obtenus peuvent différer d'une étude à une autre, même si les conditions de pression sont identiques. Contrairement à Wen *et al.*¹, Pereira *et al.*⁴ n'observent pas une forme de « champignon » mais une émission (plasma) qui reste confinée près de la surface de l'échantillon. Aux

¹ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 023115, 1-13.

² Ursu, C., Gurlui, S., Focsa, C., & Popa, G. (2008). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267, 446-450.

³ Angleraud, B., Garrelie, F., Tétard, F., & Catherinot, A. (1999). *Applied Surface Science*, 138-139, 507-511.

⁴ Pereira, A., Delaporte, P., Sentis, M., Marine, W., Thomann, A.L., & Boulmer-Leborgne, C. (2005). *Journal of Applied Physics*, 98, 064902, 1-8.

premiers instants, l'expansion est normale puis rapidement elle devient radiale et deux zones de forte intensité, de part et d'autre de la zone ablatée, apparaissent. Cette forme particulière du panache est attribuée à la formation d'une zone de basse pression derrière le panache, ce qui induit la génération de deux tourbillons à sa périphérie.

Nous verrons par la suite que les signaux d'émission que nous obtenons pour le panache issu de l'ablation ressemblent à ceux obtenus par Wen *et al.*¹ et possèdent une forme caractéristique de « champignon ».

Les dispositifs expérimentaux nous ayant permis de mesurer les intensités lumineuses émises, diffusées et éteintes par le panache de matière générée lorsque l'on réalise un tir laser sur une peinture sont présentés dans la partie suivante.

6.3 Dispositifs expérimentaux

6.3.1 Le banc laser d'ablation

Le banc laser d'ablation est le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion. Il a été présenté dans le chapitre 2 de ce mémoire (partie 2.5).

On rappelle que très peu d'études portent sur la visualisation d'un panache résultant de l'interaction d'une impulsion laser de plusieurs dizaines de nanosecondes avec un matériau. En général, des impulsions d'une durée plus courte (quelques nanosecondes) sont considérées.

6.3.2 La caractérisation *in situ* des particules

Autour du laser d'ablation ($\lambda=1064$ nm, $\tau=94$ ns), deux caméras et un second laser ont été mis en place afin de réaliser, sous différents points de vue physiques, l'imagerie rapide du panache créé lors d'un tir laser sur la peinture.

6.3.2.1 Mesure de l'émission

Le dispositif expérimental est présenté sur la [Figure 6.10](#). Les intensités lumineuses émises par le panache sont mesurées grâce à une caméra intensifiée ICCD Princeton Instruments (modèle PI-MAX2: 1003) possédant une matrice de 1024×1024 pixels de dimensions $12,8 \times 12,8 \mu\text{m}^2$. L'intensificateur est un modèle Gen II dont la gamme spectrale se situe entre 200 et 900 nm. La caméra est équipée d'un tube sur lequel des densités optiques peuvent être intercalées et un objectif de microscope ajusté. Afin d'observer le panache dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre, un objectif de grossissement $\times 5$ a été utilisé (ouverture numérique de 0,12). Le déclenchement de la caméra en synchronisation externe est assuré par son PTG (« *Programmable Timing Generator* ») qui permet le contrôle de la durée de la porte et du délai de déclenchement. L'étalonnage spatial de la caméra a été effectué avec une mire étalonnée. Le logiciel de commande et d'acquisition des données est WinSpec32.

¹ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 023115, 1-13.

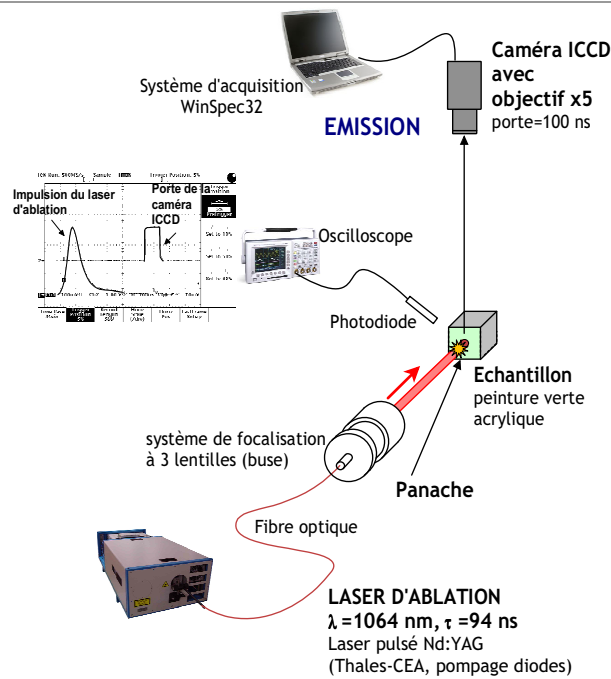


Figure 6.10 Dispositif expérimental pour la mesure des intensités lumineuses émises par le panache de matière

La caméra est placée à 90° par rapport au panache (Figure 6.10). Une acquisition de l'intensité émise par le panache est réalisée lors de chaque tir sur la cible, pour un temps d'observation donné après le tir, grâce à une synchronisation entre le laser d'ablation et la caméra. En effet, le déclenchement du laser pour un tir s'effectue par le biais d'une horloge (générateur d'impulsion à cadence variable) qui envoie l'ordre de déclenchement, d'une part au laser et, d'autre part, au PTG de la caméra. Le PTG déclenche alors la caméra après un retard ajusté pour obtenir le moment d'observation désiré après le tir d'ablation. Pour ces essais, nous avons travaillé avec un gain de 250 et une porte de 100 ns sur la caméra. Nous avons fait varier le temps d'observation après le tir d'ablation entre 100 ns et 20 μ s.

Néanmoins il a été mis en évidence une gigue temporelle (jitter) entre l'ordre de déclenchement du laser d'ablation et l'impulsion laser pouvant atteindre 70 ns (crête à crête). Par conséquent, pour chaque essai, une mesure du temps entre le maximum de l'impulsion laser et le front de montée du signal de la caméra a été réalisée. Pour cela, la porte de la caméra ainsi que le signal en sortie d'une photodiode placée sur le banc afin de détecter l'impulsion laser ont été visualisés sur un oscilloscope (Figure 6.10). Les temps indiqués sur les clichés, qui seront présentés dans la suite de ce mémoire, correspondent à ces mesures.

6.3.2.2 Mesure de l'extinction et de la diffusion

Les intensités lumineuses transmises et diffusées par le panache sont mesurées simultanément et respectivement grâce à une caméra CCD et à la caméra ICCD décrite précédemment et utilisée dans la même configuration (Figure 6.11).

La caméra CCD (PULNIX TM-6AM) est une caméra analogique sensible dans le visible et possédant une matrice de 752x582 pixels de dimensions 8,6x8,3 μ m². Les images sont récupérées grâce au système d'acquisition SPIRICON et le logiciel LBA-PC. L'étalonnage spatial de la caméra a été effectué avec une mire étalonnée.

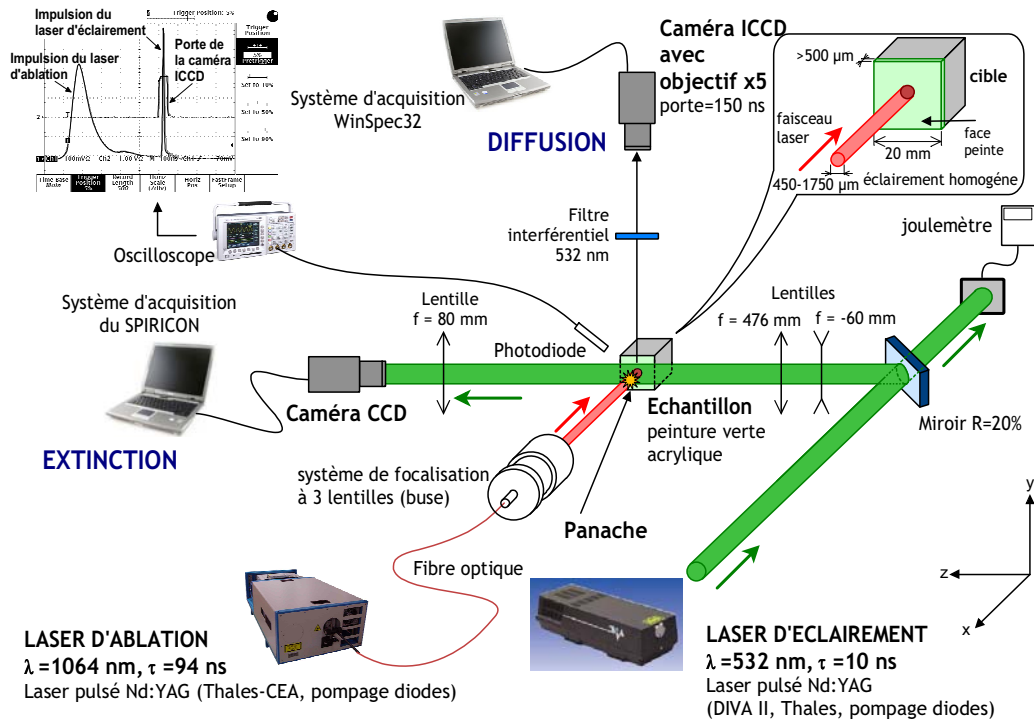


Figure 6.11 Dispositif expérimental pour la mesure des intensités lumineuses transmises et diffusées par le panache de matière

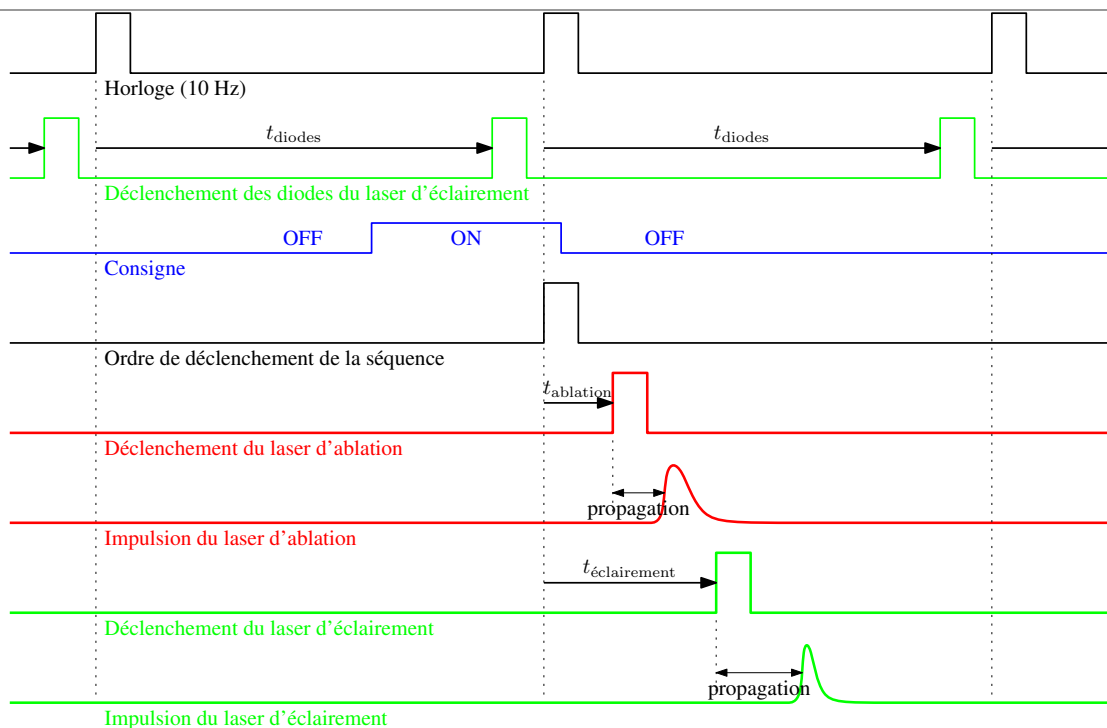
Pour les mesures de transmission et de diffusion, le panache est éclairé avec un laser pulsé Nd:YAG DIVA II Thales pompé par diodes laser émettant à 532 nm, sa durée d'impulsion étant de 10 ns (± 1 ns) (largeur à mi-hauteur). Dans la suite on appellera ce laser, le laser d'éclairement. Un système optique sur le trajet du faisceau combinant un miroir et un système afocal à deux lentilles permettent respectivement de n'utiliser qu'une partie de l'énergie délivrée par le laser (~ 20 mJ en sortie du laser) et d'obtenir un faisceau de diamètre suffisamment important¹ pour éclairer en totalité le panache au niveau de l'échantillon.

Pour les mesures d'extinction, la caméra CCD est placée dans l'axe du laser d'éclairement avec en amont une lentille convergente afin d'imager le panache sur le capteur avec un grandissement de 2. Pour les mesures de diffusion, un filtre interférentiel (transmittance de 60 % à 532 nm) a été placé entre la caméra ICCD et le panache afin de ne récupérer que le signal diffusé par les particules.

Une acquisition de l'intensité transmise et diffusée par le panache est réalisée lors de chaque tir sur la cible pour un temps d'observation donné après le tir grâce à une synchronisation entre le laser d'ablation, la caméra ICCD et le laser d'éclairement. Le laser d'ablation et la caméra ICCD sont déclenchés de la même manière que pour l'émission. La caméra CCD se déclenche sur un niveau d'intensité lumineuse imposé, à chaque tir du laser d'éclairement. Les diodes du laser d'éclairement sont déclenchées par deux générateurs d'impulsions DG535 (Stanford Research Systems) placés en série, ce qui permet d'obtenir un retard supérieur à la période de l'horloge. La caméra ICCD et le laser d'éclairement sont déclenchés simultanément. On trouvera sur la [Figure 6.12](#) un chronogramme expliquant la réalisation des déclenchements successifs du laser d'ablation et du laser d'éclairement. Pour ces essais, nous avons travaillé avec un gain de 250 et une porte de 150 ns sur la caméra ICCD et, sur la

¹ En effet, le diamètre du faisceau en sortie du laser n'est que de 1 mm.

caméra CCD, avec un gain réglé au maximum. Nous avons fait varier le temps d'observation après le tir d'ablation entre 50 ns et 50 μ s.



Légende

- **Horloge** : elle synchronise la séquence de déclenchement des 2 lasers. Elle est cadencée à 10 Hz par division du champ radiofréquence des modulateurs acousto-optiques du laser d'ablation (27 MHz).
- **Déclenchement des diodes du laser d'éclairement** : ce signal est généré à partir du front d'horloge précédent par un retard t_{diodes} obtenu par deux DG535.
- **Consigne** : commande manuelle des tirs laser par un bouton-poussoir.
- **Ordre de déclenchement de la séquence** : ce signal recopie une impulsion du signal d'horloge suite à la commande manuelle.
- **Déclenchement du laser d'ablation** : réglé par un DG535 ($t_{ablation}$, fixe) suite à l'ordre de déclenchement de la séquence, ce signal provoque l'arrêt du champ radiofréquence des modulateurs acousto-optiques, générant un tir du laser d'ablation. Il s'ensuit une impulsion mesurée sur la photodiode.
- **Déclenchement du laser d'éclairement** : réglé par un DG535 ($t_{éclairement}$, variable) suite à l'ordre de déclenchement de la séquence, ce signal commande la "pockels" du laser d'éclairement. Il s'ensuit une impulsion mesurée sur la photodiode.

Figure 6.12 Chronogramme expliquant la réalisation des déclenchements successifs du laser d'ablation et du laser d'éclairement

De la même manière que pour l'émission, une mesure de la durée entre les maxima des impulsions du laser d'ablation et du laser d'éclairement a été réalisée pour chaque essai, grâce à l'oscilloscope et à la photodiode, afin de connaître le temps exact d'observation (Figure 6.11). Nous vérifions également que, pour chaque tir, l'impulsion du laser d'éclairement se trouve bien dans la porte de la caméra ICCD.

Par ailleurs, la mesure de l'énergie de chaque tir du laser d'éclairement a été effectuée lors de chaque essai grâce à un joulemètre placé en permanence sur le banc (GENTEC modèle QE25SP-S-MBDO) (Figure 6.11). En effet, cela s'est avéré nécessaire car le laser DIVA pouvait présenter au cours d'une même journée d'essais une diminution de l'énergie délivrée d'un tir à un autre pouvant atteindre plus d'un facteur 4. Afin de pouvoir comparer les clichés entre eux, une normalisation de chacun par rapport à une énergie fixe du laser d'éclairement, choisie à 5 mJ, a dû être réalisée, cela nécessitant par conséquent le relevé de l'énergie associée à chacun des clichés.

La peinture étudiée lors de ces essais est la peinture acrylique de couleur verte.

On présente dans les parties 6.4, 6.5 et 6.6 les clichés d'extinction, de diffusion et d'émission du panache obtenus lors d'un tir laser sur une peinture.

6.4 L'extinction de la lumière par le panache

6.4.1 Description qualitative des clichés obtenus à la fluence de 4,8 J/cm²

Les clichés représentatifs des intensités lumineuses transmises par le panache à différents temps après le tir du laser d'ablation sur la peinture sont présentés sur la [Figure 6.13](#). La fluence est de 4,8 J/cm² et il s'agit du quatrième tir d'une séquence de six tirs réalisés en un même endroit de l'échantillon.

Dans l'optique de réaliser des mesures quantitatives sur les clichés, il a été choisi d'acquérir un nombre représentatif de tirs par temps d'observation afin d'augmenter la précision des mesures et de s'affranchir d'une éventuelle dépendance avec le numéro de tir en un endroit de l'échantillon (effet de creusement). En un même endroit de l'échantillon, pour un temps d'observation donné, six tirs ont été réalisés et acquis sur la caméra CDD ([Figure 6.11](#)).

Le panache créé lors de chaque tir d'ablation sur la peinture est éclairé par un tir du laser d'éclairage et acquis au niveau de la caméra CCD. Par ailleurs, avant chaque série de tirs en un endroit, des clichés « blancs » sont effectués, c'est-à-dire sans le tir d'ablation. Chaque cliché obtenu pour un temps d'observation et un numéro de tir donnés est normalisé par rapport à l'énergie du tir du laser d'éclairage et est divisé par un cliché « blanc ». Un programme a été développé sous le logiciel Matlab afin de réaliser le traitement des matrices brutes fournies par la caméra CCD.

Les clichés présentés sur la [Figure 6.13](#) sont alors représentatifs du taux de transmission τ_t du panache en fonction du temps ; τ_t étant défini comme le rapport de l'intensité avec et sans particules en tous points de la matrice. Comme nous l'avons précisé précédemment, cette technique de l'extinction apporte des informations sur la densité de matière du panache. En rouge ($\tau_t \rightarrow 1$), nous avons les zones peu denses en matière et en bleu ($\tau_t \rightarrow 0$), celles qui le sont, elles « éteignent » la lumière.

Cette étude permet ainsi d'obtenir un suivi visuel de l'expansion spatio-temporelle de la matière. Les clichés mettent en évidence, dans le panache, trois parties distinctes possédant des formes et des cinétiques différentes ([Figure 6.14](#)).

En périphérie du panache, nous avons une onde de choc suivie d'une éjection de matière selon une forme bien particulière de « champignon » dont on voit apparaître successivement la première partie que l'on appellera le « chapeau » puis la seconde partie, le « pied » ([Figure 6.14](#)).

La partie « chapeau », possédant une large distribution angulaire, apparaît dès les premières dizaines de nanosecondes après le tir d'ablation. Elle est visible jusque 2 μ s environ et sa densité, très importante au départ, diminue au cours de l'expansion ([Figure 6.13](#)).

La partie « pied » ne commence à être visible qu'à partir de 250 ns ([Figure 6.13](#)). La matière est éjectée selon un jet cylindrique directif, perpendiculaire à la surface. Ses dimensions à sa base sont celles du cratère rond formé (~ 450 μ m).

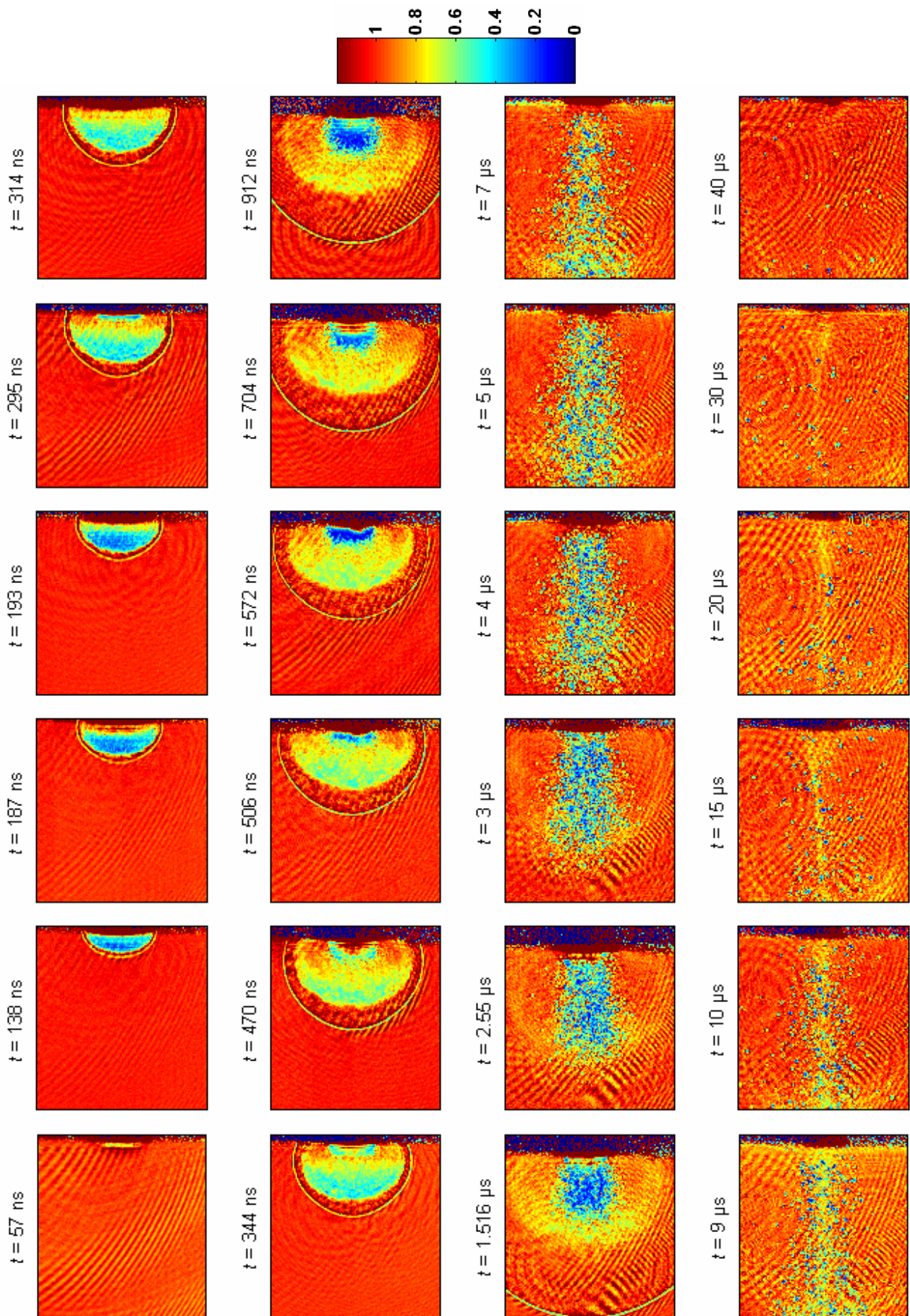


Figure 6.13 Clichés des intensités lumineuses transmises par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture ($F=4,8$ J/cm², 4^{ème} tir du laser d'ablation, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions clichés : 2,02x1,88 mm)

La densité du « pied » est importante dès le départ, sa progression entraîne sa dilution faisant apparaître de petits « amas » de matière correspondant probablement à des groupes de particules dont le taux de transmission reste très faible.

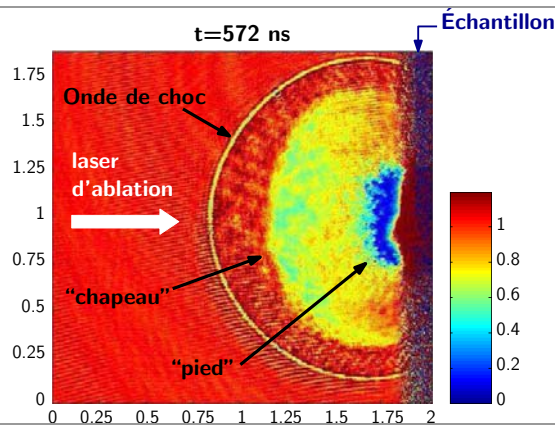


Figure 6.14 Cliché d'extinction à 572 ns après le tir d'ablation sur la peinture : identification des différents éléments du panache ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions du cliché en mm)

Les clichés d'extinction seront comparés à ceux obtenus selon les deux autres points de vue physiques (diffusion et émission) dans la partie 6.8 de ce chapitre dans laquelle une interprétation sera proposée.

6.4.2 Stabilité tir à tir du phénomène observé

La stabilité tir à tir du phénomène observé a été analysée afin de mettre en évidence une éventuelle influence du creusement sur le panache de matière. Les clichés d'extinction du panache correspondant à une succession de tirs en un même endroit de l'échantillon sont présentés sur la Figure 6.15. Comme nous pouvons le noter, une bonne stabilité au niveau de la forme du panache est observée pour les tirs n° 2 à 15 en un même endroit de l'échantillon. Le panache correspondant au premier tir sur la surface de la peinture est, quant à lui, légèrement différent : il est plus petit par rapport aux autres tirs et la partie « chapeau » du « champignon » est beaucoup moins visible.

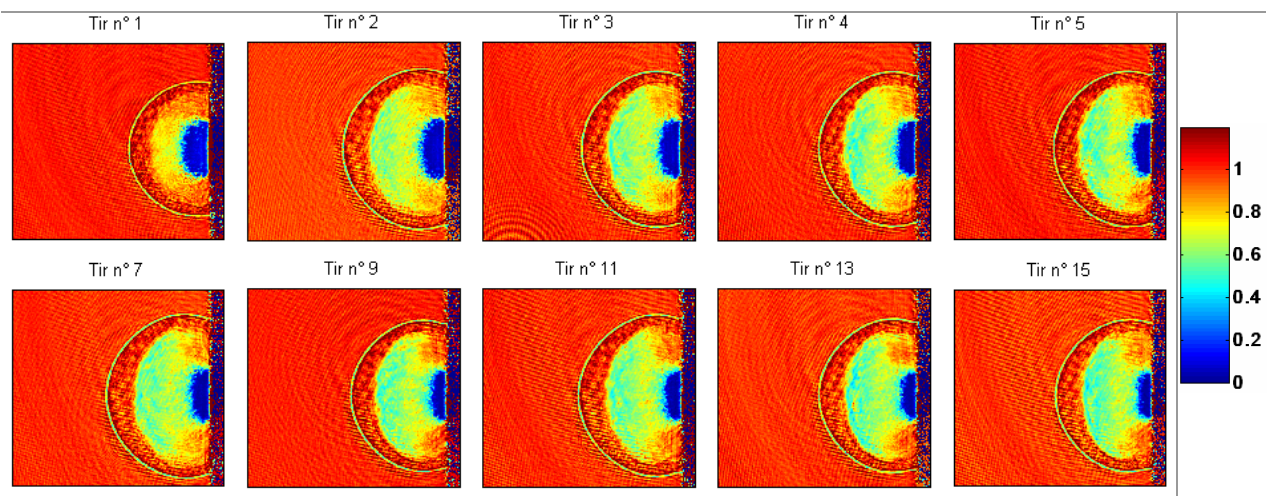


Figure 6.15 Clichés des intensités lumineuses transmises par le panache à environ 500 ns après le tir d'ablation pour différents tirs successifs en un endroit de la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions clichés : $2,02 \times 1,88 \text{ mm}$)

Les distances parcourues par l'onde de choc, par le « pied » et par le « chapeau » du « champignon », aux différents temps d'observation, pour les différents tirs réalisés en un même endroit de l'échantillon, ont également été relevées. Notons que pour chacune des parties, c'est la position du front moyen qui a été mesurée. En effet, certains amas, en périphérie du « pied », peuvent présenter des vitesses supérieures. Les résultats sont présentés sur la [Figure 6.16](#). On retrouve une réponse différente pour le premier tir réalisé sur la surface de la peinture.

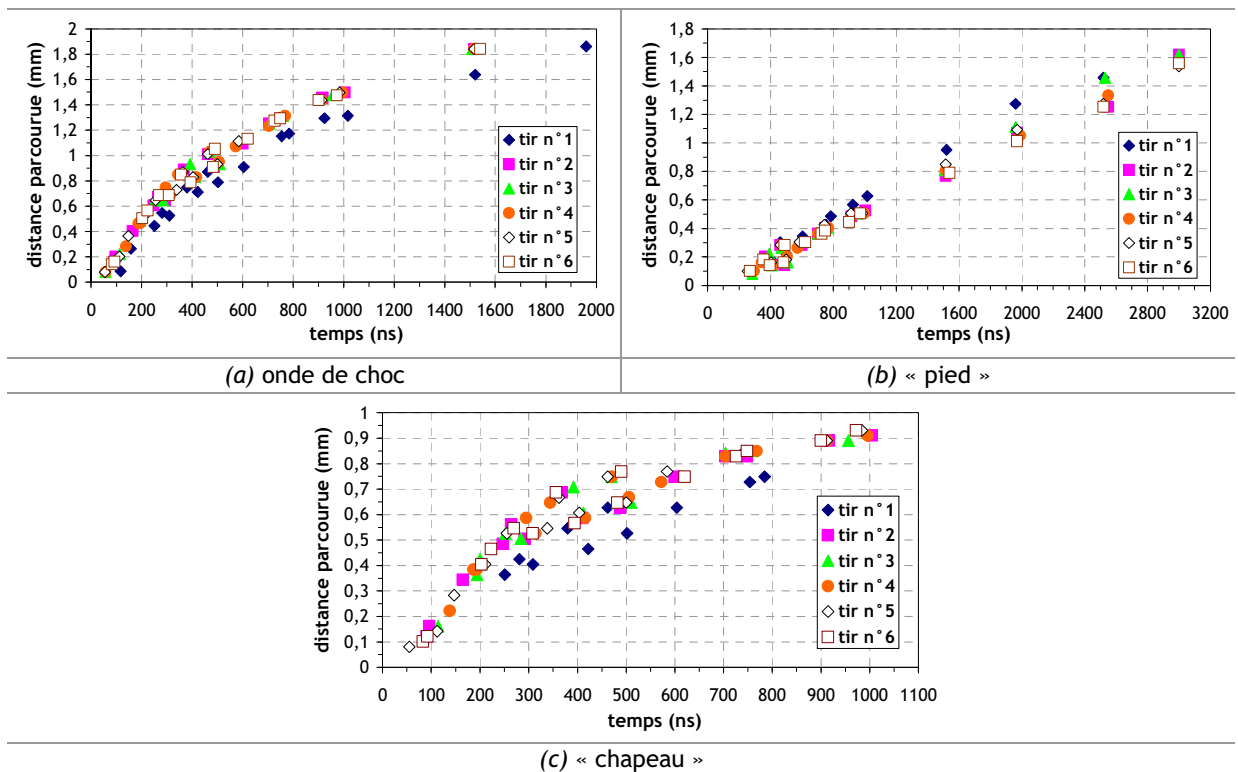


Figure 6.16 Mesures sur les clichés d'extinction : distances parcourues par l'onde de choc (a), par le « pied » (b) et par le « chapeau » (c) du panache en fonction du temps pour différents tirs successifs en un endroit de la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$)

Les mesures quantitatives (notamment de vitesses), qui seront présentées dans la suite de ce chapitre, ne prennent alors pas en compte le premier tir mais l'ensemble des tirs suivants. La différence du premier tir provient du fait qu'il sert à enlever une première couche qui n'est pas entièrement représentative de la peinture, sans doute polluée par diverses poussières, etc.

6.4.3 L'onde de choc

Sur la [Figure 6.13](#), entre 138 et 912 ns, l'onde de choc est parfaitement visible. Pendant les 300 premières nanosecondes, la matière éjectée (le « chapeau » du « champignon ») ne ralentit pas comme le montre la [Figure 6.16\(c\)](#) sur laquelle la pente des points expérimentaux reste constante. Cette matière, dont la vitesse est supersonique (de l'ordre du km/s), crée devant elle une onde de choc qui se déplace dans l'air ambiant. Le gaz, balayé par l'onde de choc, se retrouve entre celle-ci et la matière éjectée après avoir été porté à une température et à une pression élevées (les valeurs de température seront présentées dans la partie 6.7.5 de ce chapitre). La zone entre l'onde de choc et le « chapeau » sur les clichés d'extinction, dont le taux de transmission est de l'ordre de 1, correspond donc à de l'air ambiant chaud et comprimé ([Figure 6.13](#)). Cette zone est particulièrement bien visible entre 300 et 900 ns. Lorsque la masse totale d'air balayé par l'onde de choc devient comparable à celle de la ma-

tière éjectée à grande vitesse, cette dernière est freinée, comme on peut le noter sur la [Figure 6.16\(c\)](#). Ce freinage peut s'expliquer, du moins semi-quantitativement, par la conservation de l'énergie cinétique. Sur les clichés entre 300 et 900 ns, le freinage de la matière, et même son arrêt, sont bien observés. En effet, entre 900 et 1500 ns, le « chapeau » ne s'est pratiquement pas développé.

L'onde de choc résulte donc de l'expansion de la matière éjectée de la cible et de la compression du gaz ambiant qui en découle. Sa vitesse dépend principalement de l'énergie laser déposée sur l'échantillon. La relation liant la distance parcourue par l'onde de choc et le temps mis pour la franchir a été étudiée par de nombreux auteurs^{1,2}. Il en résulte que la théorie de Sedov^{3,4} est souvent utilisée pour décrire son déplacement (« *blast wave model* ») :

$$r = \xi_0 \cdot \left(\frac{E}{\rho_0} \right)^{1/(2+\beta)} \cdot t^{2/(2+\beta)} \text{ soit } r = \text{const} \times t^{2/5} \quad (6-20)$$

avec, r (m), la distance entre la surface de l'échantillon et le front de l'onde de choc, ξ_0 , une constante qui vaut approximativement 1 dans l'air à pression atmosphérique, E (J), l'énergie nécessaire à la création de l'onde de choc, ρ_0 , la densité du gaz ambiant et t (s), le temps mis par l'onde de choc pour atteindre la distance r . Le paramètre β représente la dimension de la propagation (pour une propagation sphérique : $\beta=3$, cylindrique : $\beta=2$ et plane : $\beta=1$). Aux distances auxquelles les mesures ont été réalisées, la géométrie de l'onde de choc est sphérique soit $\beta=3$.

Cette relation est valable si : la durée de l'impulsion laser est inférieure à t , le diamètre de la surface d'impact sur la cible est plus petit que r , et la pression derrière l'onde de choc est beaucoup plus grande que la pression ambiante^{1,5}.

Cette théorie traduit le dépôt soudain d'une forte énergie en un point et le déplacement dans les trois dimensions de l'onde qui en résulte. La naissance de l'onde de choc issue d'un procédé d'ablation n'est pas parfaitement similaire car elle résulte de l'expansion de la matière qui est éjectée. C'est pourquoi, en général, ce modèle n'est pas applicable à l'ensemble du domaine de temps considéré, notamment sur les premières dizaines de nanosecondes.

De nombreuses études portent sur la modélisation de l'expansion d'une onde de choc résultant de l'interaction d'un faisceau laser avec une cible^{6,7}. Selon ces études, aux premiers instants, l'expansion est assimilée à une expansion libre où le gaz ambiant ne joue aucun rôle (les forces mises en jeu étant inférieures aux forces de freinage induites par le gaz). La distance parcourue est directement proportionnelle au temps (similaire au vide). Puis la vitesse de déplacement diminue à cause de la résistance du gaz ambiant et l'onde se propage selon la théorie de Sedov. Enfin, au bout d'un certain temps, elle finit par atteindre la vitesse du son, la pression derrière l'onde de choc devenant comparable à celle du gaz ambiant. L'onde de choc devient alors une onde sonore classique continuant à se propager à la vitesse du son. L'équation (6-20) perd alors sa validité.

Nous avons appliqué l'équation (6-20) à nos points expérimentaux, obtenus pour trois fluences : 4,8 - 2,6 et 2,1 J/cm² (les clichés d'extinction correspondant à ces deux dernières fluences seront présentés

¹ Zeng, X., Mao, X.L., Greif, R., & Russo, R.E. (2005). Applied Physics A, 80, 237-241.

² Marton, Z., Landström, L., & Heszler, P. (2004). Applied Physics A, 79, 579-585.

³ Sedov, L.I. (1959). Translation from the 4th Russian edition, edited by M. Holt. Academic Press.

⁴ Zel'dovich, Ya.B., & Raizer, Yu.P. (2002). Dover Publications, Inc., ISBN 0-486-42002-7.

⁵ Jeong, S.H., Greif, R., & Russo, R.E. (1998). Applied Surface Science, 127-129, 1029-1034.

⁶ Arnold, N., Gruber, J., & Heitz, J. (1999). Applied Physics A, 69, S87-S93.

⁷ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). Journal of Applied Physics, 101, 023114, 1-13.

dans la partie 6.9 de ce chapitre). Elle est applicable aux points à partir de $t=200$ ns pour la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$, à partir de $t=300$ ns pour la fluence de $2,6 \text{ J/cm}^2$, et à partir de $t=700$ ns pour la fluence de $2,1 \text{ J/cm}^2$. Avant ces temps, l'évolution de la distance parcourue par l'onde de choc en fonction de temps est linéaire. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.17.

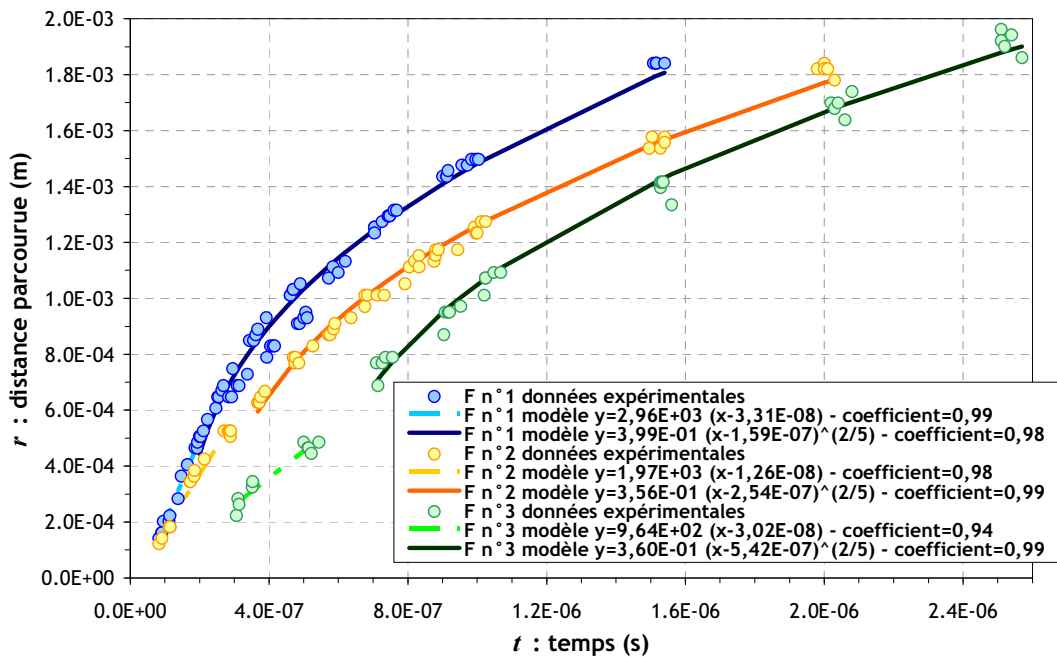


Figure 6.17 Application de la théorie de Sedov aux données expérimentales de cette étude (F n°1= $4,8 \text{ J/cm}^2$, F n°2= $2,6 \text{ J/cm}^2$, F n°3= $2,1 \text{ J/cm}^2$)

Il est alors possible de déterminer, à partir des valeurs de la constante de l'équation (6-20) (issues des ajustements de la Figure 6.17), celles de E (équation (6-20)) et de calculer le rapport E/E_{laser} , avec E_{laser} , l'énergie de l'impulsion laser ($8,5 \text{ mJ}$ ici). Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.1.

La valeur « trop » élevée de E pour la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$ (supérieure à l'énergie de l'impulsion laser) peut s'expliquer par une grande sensibilité du terme constant de l'équation (6-20) à la dispersion des points expérimentaux. En effet, sur la courbe de la Figure 6.17 correspondant à cette fluence, on note notamment pour les temps de 300, 400 et 500 ns une plus grande dispersion des points par rapport aux autres temps d'observation. Il nous est difficile de donner une explication à ceci, d'autant plus que ce problème n'a pas été rencontré pour les deux autres fluences. Nous avons choisi de conserver, pour le terme constant de l'équation (6-20), la valeur donnée par l'ajustement en gardant l'ensemble des points expérimentaux mais en estimant l'incertitude sur les résultats présentés.

Tableau 6.1 Détermination, à partir de la théorie de Sedov, des énergies mises en jeu pour la génération de l'onde de choc observée lors de l'ablation par laser de peinture

	Dans cette étude		
	4,8 J/cm ²	2,6 J/cm ²	2,1 J/cm ²
E (mJ)	12,1	6,9	7,3
E/E_{laser} (%)	140 +/- 50	80 +/- 20	86 +/- 20

La théorie de Sedov est basée sur l'hypothèse que l'énergie est délivrée en un point et que toute cette énergie sert à la « création » de l'onde de choc qui part de ce point. Dans ce cas, on a alors $E=E_{laser}$. On trouve ici $E < E_{laser}$. Ceci provient du fait que la présence d'un panache de matière, ainsi

qu'une interaction entre celui-ci et le gaz ambiant ne sont pas prises en compte dans la théorie de Sedov¹. C'est son éjection, et notamment celle de la partie « chapeau », qui est à l'origine de l'onde de choc. Les valeurs déterminées ici pour le rapport E/E_{laser} restent relativement élevées par rapport à celles relevées dans la littérature.

En effet, à titre de comparaison, on présente dans le Tableau 6.2 des rapports E/E_{laser} ayant été relevés dans diverses études de la littérature.

Tableau 6.2 Relevé dans la littérature de valeurs du rapport E/E_{laser}

Comparaison avec la littérature								
	Marton <i>et al.</i> ² cible : graphite, $\lambda=193$ nm, $\tau=15$ ns	Jedynski <i>et al.</i> ³ cible : céramique $\lambda=193$ nm, $\tau=20$ ns	Wen <i>et al.</i> ⁴ cible : Cu, $\lambda=1064$ nm, $\tau=4$ ns					
	N_2, P atm	$(H_2O)_g, P=20$ Pa	Ar, P atm		Ne, P atm		He, P atm	
	$F=[1-3]$ J/cm ²	$F=7$ J/cm ²	14 J/cm ²	42 J/cm ²	14 J/cm ²	42 J/cm ²	14 J/cm ²	42 J/cm ²
E/E_{laser} (%)	7,4	20	35	31	40	36,7	70	60

On remarque qu'ils varient beaucoup d'une étude à l'autre, qu'il y a peu d'influence de la fluence sur leur valeur, mais un effet avec la nature du gaz ambiant est noté. Le rapport E/E_{laser} augmente quand la masse atomique du gaz diminue. Les auteurs expliquent cela de la manière suivante : l'expansion du panache étant plus lente dans un gaz ambiant ayant une masse atomique plus élevée, alors la densité massique, la température et la densité électronique du panache sont plus importantes dans ce type de gaz. Cela induit, selon eux, du fait de cette forte densité électronique, une réflexion d'une part significative de l'impulsion du laser d'ablation, réduisant ainsi le rapport E/E_{laser} .

En se basant sur les interprétations de ces auteurs, on pourrait expliquer de la même manière que les fortes valeurs déterminées ici pour le rapport E/E_{laser} proviennent du fait que le faisceau d'ablation n'est pas réfléchi par une forte densité électronique, c'est-à-dire par un plasma. En effet, nous pensons que les conditions requises pour qu'il y ait un « claquage » ne sont pas réunies ici. Nous développerons ce point plus en détail dans la partie 6.7 de ce chapitre.

Dans le Tableau 6.3 sont présentés des résultats de la littérature concernant les vitesses atteintes par l'onde de choc créée suite à l'ablation de matériaux de nature diverse sous différentes conditions. Nous y avons également fait apparaître les vitesses de l'onde de choc produite suite à l'ablation de la peinture verte acrylique sous différentes fluences. On note que les vitesses sont relativement semblables lorsque l'ablation est réalisée sous le même gaz ambiant, sous les mêmes conditions de pression et à des fluences proches. La nature du matériau ne semble pas avoir d'influence.

Pour tous les exemples présentés ici, la vitesse de l'onde de choc augmente quand la fluence augmente. Le paramètre influençant le plus la vitesse de l'onde de choc est la nature du gaz dans laquelle elle se propage. Par exemple, il y a un facteur de l'ordre de 2 entre sa vitesse dans l'argon et celle dans l'hélium (Wen *et al.*⁴). Ainsi sa vitesse croît quand la masse atomique du gaz décroît. Ceci est dû au fait que la masse volumique de l'argon est beaucoup plus importante que celle de l'hélium : il en résulte des collisions plus nombreuses entre atomes et molécules dans l'argon, d'où des vitesses moins conséquentes atteintes dans l'argon par rapport à l'hélium.

¹ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 023114, 1-13.

² Marton, Z., Landström, L., & Heszler, P. (2004). *Applied Physics A*, 79, 579-585.

³ Jedynski, M., Hoffmann, J., Mroz, W., & Szymanski, Z. (2008). *Applied Surface Science*, 255, 2230-2236.

⁴ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 023115, 1-13.

Tableau 6.3 Relevé dans la littérature des vitesses atteintes par l'onde de choc générée lors de l'ablation par laser en régime nanoseconde de différents matériaux sous des conditions diverses

Auteurs	Conditions d'ablation		Vitesse de l'onde de choc après le tir d'ablation (m/s)			
			à 100 ns	à 200 ns	à 400 ns	à 1000 ns
Cette étude	- cible : peinture acrylique verte - $\lambda=1064$ nm, $\tau=94$ ns - ablation sous air P atm	- F=4,8 J/cm ²	3000	2262	1510	784
		- F=2,6 J/cm ²	2400	1703	1248	754
		- F=2,1 J/cm ²	/	1429	1270	891
Kokai <i>et al.</i> ¹	- cible : graphite - $\lambda=1064$ nm, $\tau=8$ ns, F=12 J/cm ² - ablation sous Ar à 70 kPa		2000	2000	1750	1500
Wen <i>et al.</i> ² Liu ³	- cible : Cu - $\lambda=266$ nm, $\tau=4$ ns - ablation sous air P atm	F=1,1 J/cm ²	3200	2000	1350	820
		F=20 J/cm ²	3250	3000	1375	/
Wen <i>et al.</i> ⁴	- cible : Cu - $\lambda=1064$ nm - $\tau=4$ ns - P atm	- sous Ar, F=14 J/cm ²	6000	4000	2265	1600
		- sous Ar, F=42 J/cm ²	7500	4750	3250	1600
		- sous Ne, F=14 J/cm ²	7000	5000	3250	1900
		- sous Ne, F=42 J/cm ²	9000	5500	3750	2250
		- sous He, F=14 J/cm ²	10500	7500	4875	3000
		- sous He, F=42 J/cm ²	13500	9000	6000	3600
Hauer ⁵	- cible : polymère - $\lambda=1064$ nm, $\tau=5$ ns, F=6,6 J/cm ² - ablation sous air à P atm		3820	2355	1985	1265

6.5 La diffusion de la lumière par le panache

Les clichés représentatifs des intensités lumineuses diffusées par le panache à différents temps après le tir du laser d'ablation sur la peinture sont présentés sur la [Figure 6.18](#). La fluence est de 4,8 J/cm² et il s'agit du quatrième tir d'une séquence de 12 tirs réalisés en un même endroit de l'échantillon. On rappelle que les clichés de diffusion et les clichés d'extinction, présentés dans la partie précédente, sont acquis simultanément. En un même endroit de l'échantillon, pour un temps d'observation donné, douze tirs ont été réalisés et acquis sur la caméra ICCD ([Figure 6.11](#)).

Le panache créé lors de chaque tir du laser d'ablation sur la peinture est éclairé par un tir du laser d'éclairement et acquis au niveau de la caméra ICCD. Par ailleurs, avant chaque série de tirs en un endroit, des clichés « blancs » sont effectués, c'est-à-dire sans le tir d'ablation. Chaque cliché obtenu pour un temps d'observation et un numéro de tir donnés est corrigé de la valeur des densités optiques présentes devant le détecteur de la caméra, normalisé par rapport à l'énergie du tir du laser d'éclairement et on lui soustrait un cliché « blanc ». Un programme a été développé sous le logiciel Matlab afin de réaliser le traitement des matrices brutes fournies par la caméra ICCD. Les échelles de couleur, qui accompagnent les clichés de diffusion, correspondent alors à des intensités lumineuses corrigées.

¹ Kokai, K., Takahashi, K., Shimizu, K., Yudasaka, M., & Iijima, S. (1999). *Applied Physics A*, 69, S223-S227.

² Wen, S.-B., Mao, X., Liu, C., Greif, R., & Russo, R. (2007). *Journal of Physics: Conference Series*, 59, 343-347.

³ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

⁴ Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101, 023115, 1-13.

⁵ Hauer, R.H. (2004). PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss.

Cette étude sur la diffusion permet d'observer les particules présentes ainsi que leur évolution spatio-temporelle, et peut théoriquement apporter des informations sur leur granulométrie. En effet, le diamètre d'une particule peut être déterminé par l'intensité lumineuse qu'elle diffuse, plus ou moins aisément selon le domaine de taille où l'on se trouve, comme nous l'avons vu dans la partie 6.1 de ce chapitre.

Les clichés de diffusion mettent en évidence, dans le panache, deux parties distinctes, possédant des formes et des cinétiques différentes, que l'on appellera le « chapeau » ou l'« éventail » et le « pied » du panache ([Figure 6.19](#)).

On retrouve, sur les 500 premières nanosecondes, la forme de « champignon » visualisée sur les clichés d'extinction ([Figure 6.18](#)). En périphérie du panache, la partie « chapeau » est intense aux premiers instants. À environ 700 ns, sa forme devient celle d'un « éventail » dont l'intensité semble plus faible que celle du « chapeau ». Une explication de l'ensemble de ces comportements sera proposée dans la partie 6.8 de ce chapitre. Nous verrons, en particulier, qu'aux temps inférieurs à 500 ns, un signal d'émission s'ajoute à celui de la diffusion. Cet « éventail » reste en périphérie du panache. La partie « chapeau/éventail » possède une large distribution angulaire.

Un second signal de diffusion commence à être visible vers 300 ns, marquant ainsi le début d'une éjection de particules et correspondant au « pied » du « champignon » visualisé sur les clichés d'extinction ([Figure 6.18](#)). On retrouve cette forme de jet cylindrique directif et perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Son expansion fait apparaître des amas de particules diffusants.

Ces clichés seront comparés à ceux obtenus selon les deux autres points de vue physiques (extinction et émission) dans la partie 6.8 de ce chapitre dans laquelle une interprétation sera proposée.

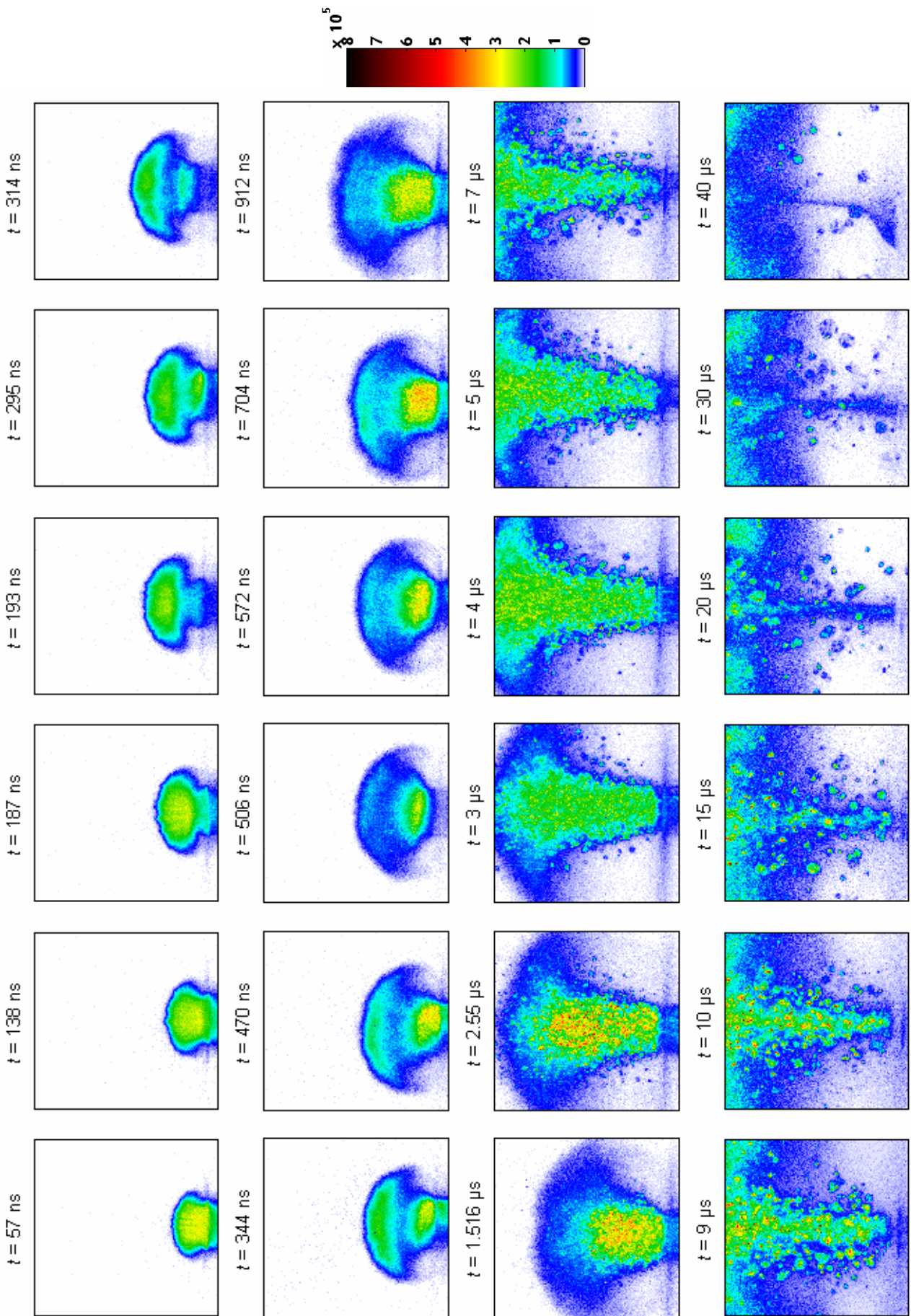


Figure 6.18 Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, à travers le filtre interférentiel à 532 nm, à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, 4^{ème} tir du laser d'ablation, échelle normalisée (u.a.), dimensions clichés : 1,76x1,83 mm)

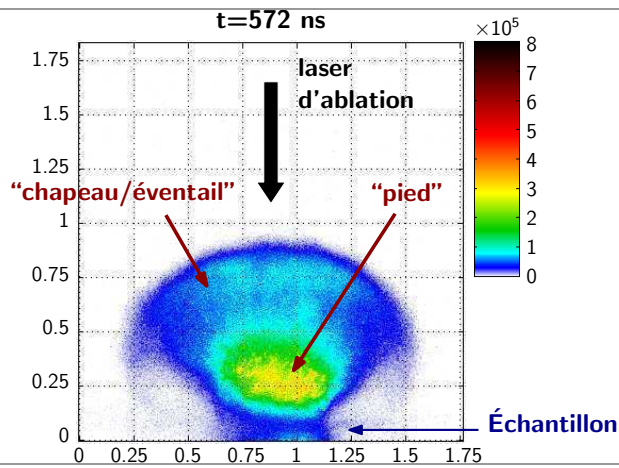


Figure 6.19 Cliché de diffusion à 572 ns après le tir d'ablation : identification des différents éléments du panache ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, échelle normalisée (u.a.), dimensions du cliché en mm)

6.6 L'émission de lumière par le panache

Les clichés représentatifs des intensités lumineuses émises par le panache à différents temps après le tir du laser d'ablation sur la peinture sont présentés sur la [Figure 6.20](#). La fluence est de $4,8 \text{ J/cm}^2$ et il s'agit du quatrième tir d'une séquence de 12 tirs réalisés en un même endroit de l'échantillon. On rappelle que les clichés d'émission ont fait l'objet d'une campagne d'essais supplémentaires car ils ne pouvaient pas être acquis en même temps que les clichés d'extinction et de diffusion. En un même endroit de l'échantillon, pour un temps d'observation donné, 12 tirs ont été réalisés et acquis sur la caméra ICCD ([Figure 6.10](#)).

Le panache créé lors de chaque tir du laser d'ablation sur la peinture est acquis au niveau de la caméra ICCD. Par ailleurs, avant chaque série de tirs en un endroit, des clichés « blancs » sont effectués, c'est-à-dire sans le tir d'ablation. Chaque cliché obtenu pour un temps d'observation et un numéro de tir donnés est corrigé de la valeur des densités optiques présentes devant le détecteur de la caméra et on lui soustrait un cliché « blanc ». Un programme a été développé sous le logiciel Matlab afin de réaliser le traitement des matrices brutes fournies par la caméra ICCD. Les échelles de couleur, qui accompagnent les clichés d'émission, correspondent alors à des intensités lumineuses corrigées.

Cette étude sur l'émission de lumière par le panache permet de réaliser un suivi des zones les plus émissives de celui-ci.

Les clichés d'émission mettent bien en évidence la forme de « champignon » identifiée précédemment sur les clichés d'extinction et de diffusion ([Figure 6.21](#)). Le « chapeau » du « champignon » est particulièrement bien visible contrairement au « pied » qui disparaît très vite au cours de l'expansion ([Figure 6.20](#)). Par conséquent, nous ne définirons qu'une seule partie dans le panache visualisé par la technique de l'émission : il s'agit du « chapeau » du « champignon » ([Figure 6.21](#)).

Le signal d'émission apparaît dès les premières dizaines de nanosecondes après le tir d'ablation sur la peinture, et est très intense sur les premières 300 nanosecondes, puis décroît ensuite progressivement au cours de l'expansion ([Figure 6.20](#)). Un signal est néanmoins mesuré jusqu'environ $5 \mu\text{s}$ après le tir d'ablation.

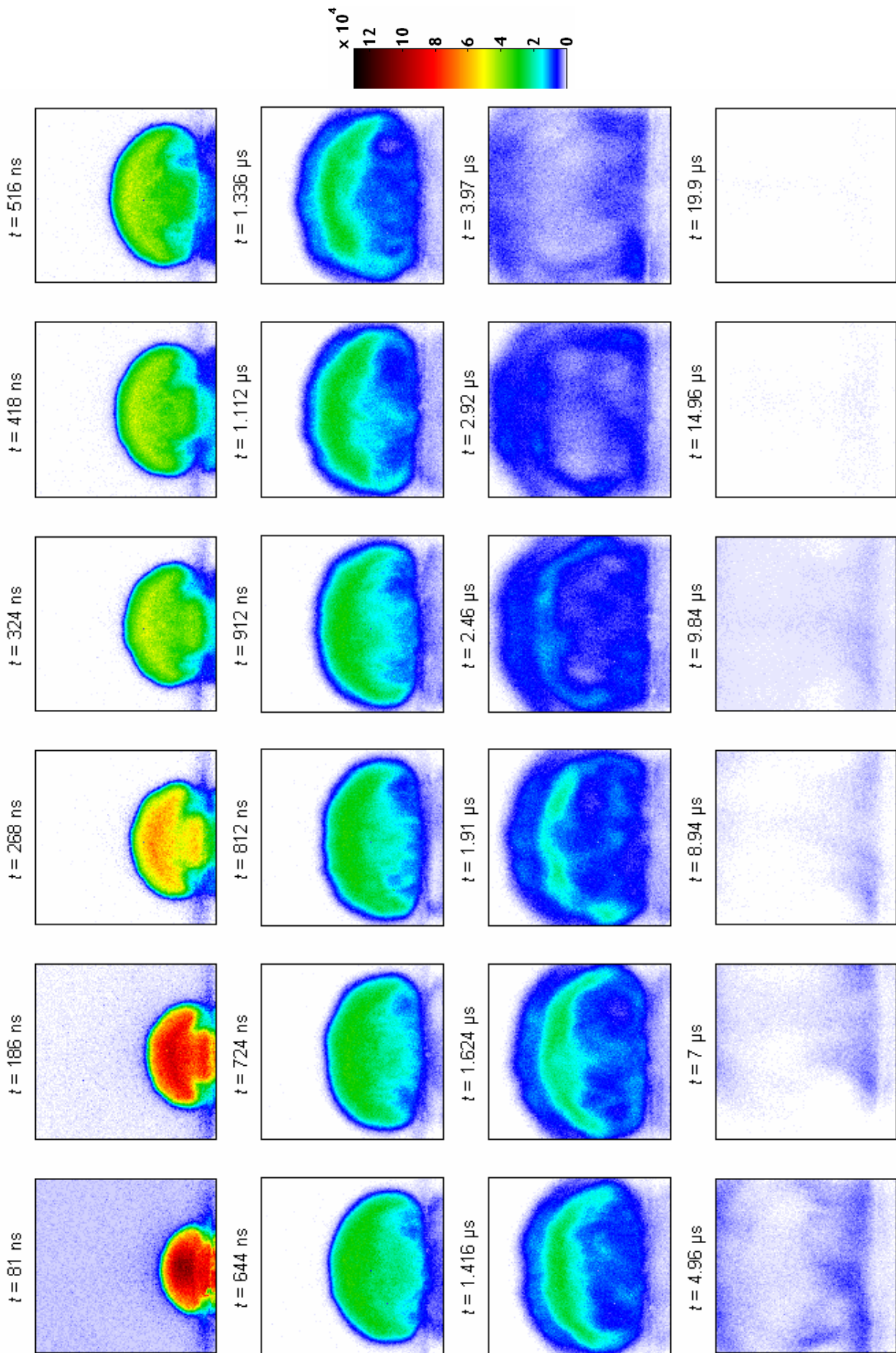


Figure 6.20 Clichés des intensités lumineuses émises par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, 4^{ème} tir du laser d'ablation, échelle corrigée (u.a.), dimensions clichés : 1,76x1,83 mm)

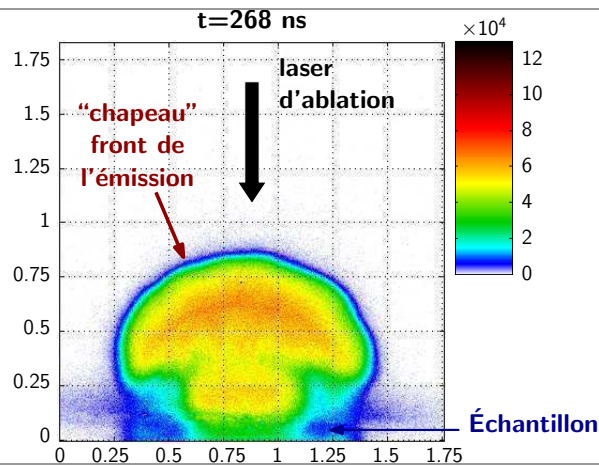


Figure 6.21 Cliché d'émission à 268 ns après le tir d'ablation sur la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, échelle corrigée (u.a.), dimensions du cliché en mm)

À partir de 300 ns, la distribution spatiale en intensité sur la surface du « champignon » est beaucoup moins homogène. Le maximum est localisé au niveau du « chapeau » en périphérie. En comparaison, l'émission au niveau du « pied » est pratiquement négligeable (celui-ci n'est ensuite plus visible). Le spectre du signal de l'émission a été établi, ce qui nous a permis de déterminer la température du panache. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

6.7 Estimation de la température du panache à partir du signal de l'émission

En plus des différentes mesures spatiales réalisées avec les caméras CCD et ICCD, quelques mesures spectrales sur la lumière émise par le panache ont été réalisées pour la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$. Ces essais ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire Réactivité des Surfaces et Interfaces (CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI). Ces mesures ont permis d'estimer la température du panache. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes différentes. Afin de compléter cette partie, la température du gaz ambiant comprimé entre l'onde de choc et le panache de matière a également été déterminée à partir des mesures de la vitesse de l'onde de choc.

6.7.1 Le spectre de l'émission

6.7.1.1 Dispositif expérimental de mesure spectrale

La mesure spectrale a été réalisée avec un spectromètre à large bande ayant néanmoins une haute résolution en collectant et en transportant la lumière émise par une fibre optique. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 6.22. Afin de collecter le maximum de lumière, l'entrée de la fibre (diamètre de cœur : $550 \mu\text{m}$) a été placée au plus près du panache, soit à environ 3 mm, et a été orientée vers celui-ci. La fibre est connectée à un spectromètre Echelle ESA 3000 (LLA, gamme spectrale : 200-780 nm, résolution : $\lambda/\Delta\lambda=10000$) muni d'un détecteur ICCD. Celui-ci est synchronisé sur le laser d'ablation par le biais d'un générateur d'impulsions DG535 (Stanford Research Systems). Nous avons fait varier la durée de l'acquisition (porte de l'ICCD) entre 1 et $5 \mu\text{s}$ et le délai de déclenchement entre 200 ns et $6 \mu\text{s}$ après le tir d'ablation. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit correct, il a

été nécessaire de travailler avec des durées d'acquisition d'au moins 1 μ s et de faire une accumulation sur plusieurs tirs.

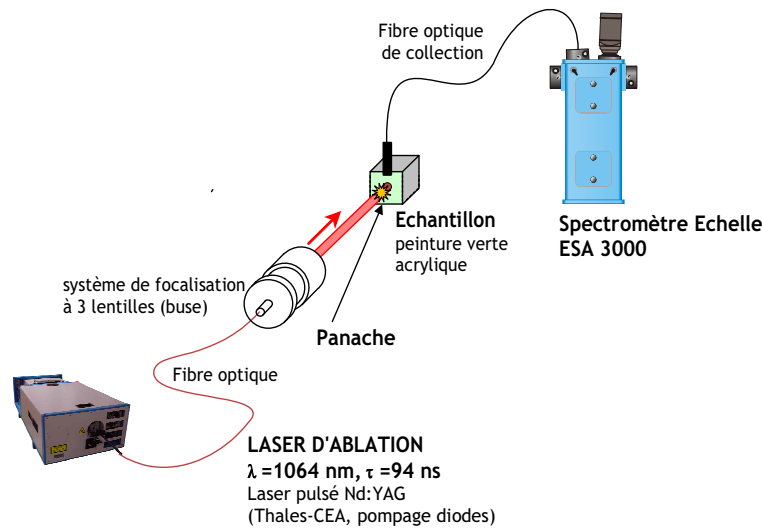


Figure 6.22 Dispositif expérimental pour la détermination du spectre de l'émission lumineuse du panache

6.7.1.2 Spectres obtenus

Même avec une acquisition pendant la quasi-totalité de la durée de l'émission lumineuse, le spectre obtenu se présente comme un fond continu sur lequel le bruit de photons empêche de repérer toute raie, notamment lorsque l'on effectue une accumulation sur un nombre faible de tirs. Une petite partie du spectre, obtenu pour 10 tirs laser sur la peinture, est présentée sur la Figure 6.23. Nous verrons, dans la partie 6.7.2, que néanmoins quelques raies ont pu être observées en accumulant sur 50 tirs. On remarque des minima vers 494 nm et 505 nm qui sont dus à la conception des spectromètres Echelle qui ont une réponse non monotone en fonction de la longueur d'onde. Pour tenir compte de cette variabilité, tous les calculs décrits dans les paragraphes suivants ont été réalisés après normalisation par division des résultats bruts par la fonction de transfert du système [fibre optique + spectromètre + détecteur]. Le spectre du fond continu permettra de mesurer la température des particules en utilisant la loi de Planck (partie 6.7.3).

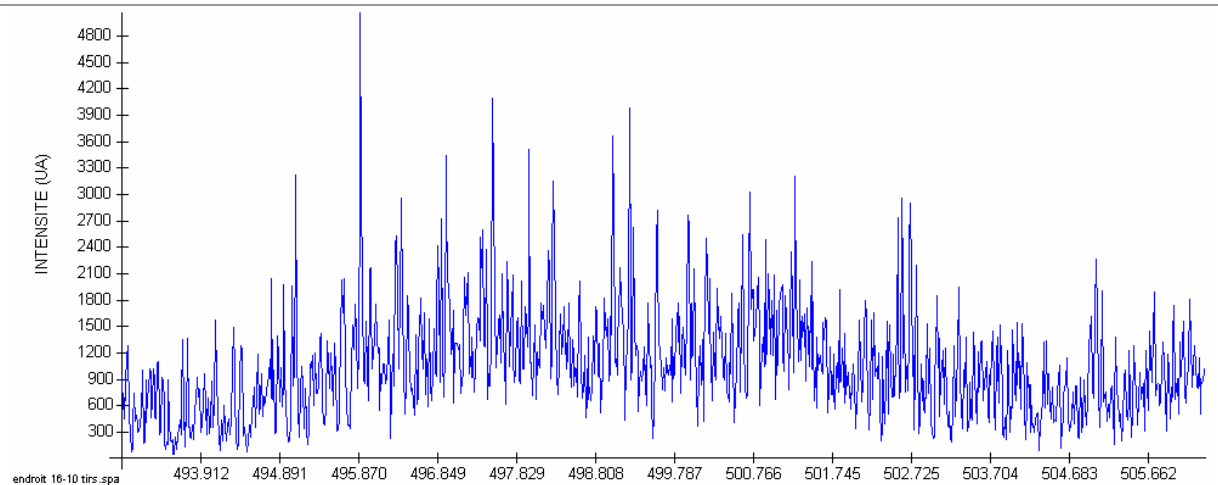


Figure 6.23 Partie du spectre brut de l'émission lumineuse du panache, sans normalisation par la fonction de transfert, obtenu avec un délai de 200 ns et une porte de 5 μ s suite à 10 tirs laser sur la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$)

6.7.2 Estimation de la température du panache : 1^{ère} méthode à partir des intensités des raies atomiques d'émission

Un spectre avec une accumulation sur 50 tirs a été réalisé. Une partie de celui-ci est présentée sur la Figure 6.24. Il est alors possible de repérer quelques raies. Quatre raies majoritaires ont été identifiées, elles correspondent au titane neutre. Sur l'ensemble du spectre, on détecte quelques autres raies du titane. Aucune raie ionique n'ayant été observée, cela montre que le milieu n'est que très peu ionisé.

Le fait de trouver dans le spectre des raies du titane valide l'hypothèse présentée dans le chapitre 5 pour expliquer la présence de particules de TiO₂ de petite taille sur les clichés de microscopie et la diminution du diamètre de ces particules avec la fluence (chapitre 5, partie 5.3.2). En effet, il avait été supposé qu'une petite partie des particules de TiO₂ éjectées pouvait être vaporisée partiellement en se retrouvant dans les zones les plus chaudes du panache.

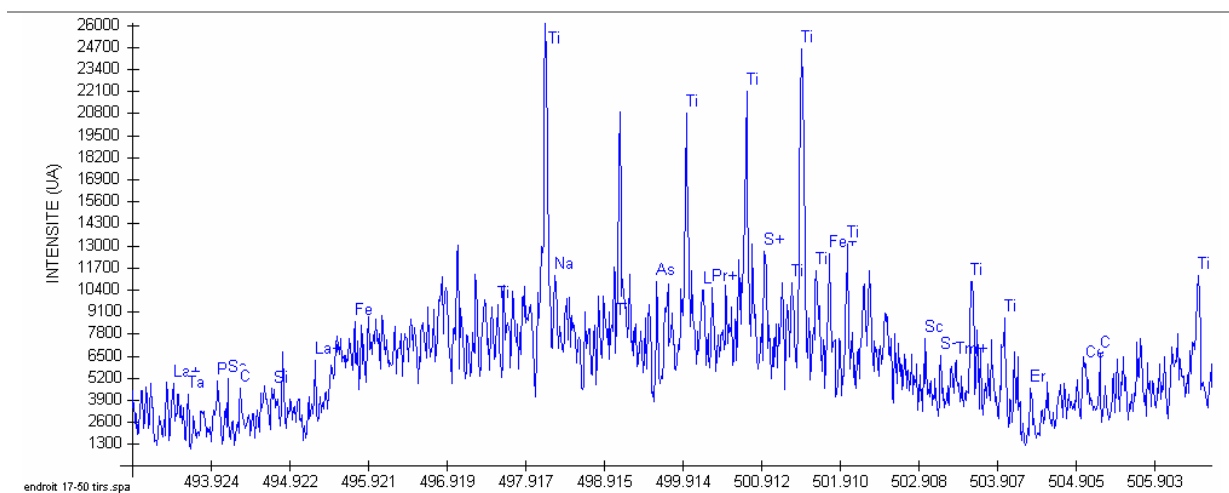


Figure 6.24 Partie du spectre brut de l'émission lumineuse du panache, sans normalisation par la fonction de transfert, obtenu avec un délai de 200 ns et une porte de 5 μ s suite à 50 tirs laser sur la peinture ($F=4,8$ J/cm²)

Les intensités des raies du titane permettent d'estimer la température de ces atomes. La méthode est décrite ci-dessous. Elle est surtout utilisée pour déterminer des températures dans des plasmas.

En faisant l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local dans le plasma, l'intensité i d'une raie d'émission, correspondant à la transition entre deux niveaux E_{sup} et E_{inf} d'une espèce s , est donnée par l'équation (6-21). On appelle ici espèce un élément donné sous une forme donnée (atomique ou ionisée).

$$i = N_s \cdot A \cdot \frac{g_{\text{sup}} \cdot e^{\left(\frac{-E_{\text{sup}}}{k_B \cdot T}\right)}}{\lambda \cdot U_s(T)} \quad (6-21)$$

avec N_s , la densité d'espèces s , A , la probabilité de transition pour la raie considérée, g_{sup} , le degré de dégénérescence du niveau supérieur, k_B , la constante de Boltzmann, T , la température du plasma, λ , la longueur d'onde de la transition et $U_s(T)$, la fonction de partition de l'espèce s à la température T . Les paramètres spectroscopiques, A , g_{sup} et E_{sup} , sont disponibles dans la littérature.

L'intensité mesurée d'une raie i_{mes} est reliée à l'intensité émise i par un facteur expérimental G qui dépend du dispositif expérimental, des conditions de mesure et de l'efficacité du système de collection optique :

$$i_{mes} = G \cdot C_s \cdot A \cdot \frac{g_{sup} \cdot e^{\left(\frac{-E_{sup}}{k_B \cdot T}\right)}}{\lambda \cdot U_s(T)} \quad (6-22)$$

avec C_s , la concentration de l'espèce s .

En prenant le logarithme de l'équation (6-22), on obtient l'équation (6-23) :

$$\ln\left(\frac{\lambda \cdot i_{mes}}{g_{sup} \cdot A}\right) = \ln\left(\frac{G \cdot C_s}{U_s(T)}\right) - \left(\frac{E_{sup}}{k_B \cdot T}\right) \quad (6-23)$$

Définissons les variables x et y suivantes : $x = E_{sup}$ et $y = \ln\left(\frac{\lambda \cdot i_{mes}}{g_{sup} \cdot A}\right)$.

On obtient alors l'équation (6-24) qui est celle d'une droite :

$$y = m \cdot x + q_s, \text{ avec } m = -\frac{1}{k_B \cdot T} \text{ et } q_s = \ln\left(\frac{G \cdot C_s}{U_s(T)}\right) \quad (6-24)$$

Cette droite est alors tracée en mesurant les intensités de plusieurs raies d'une même espèce s , et la température du plasma T est calculée à partir de la pente m de la droite obtenue :

$$T = -\frac{1}{k_B \cdot m} \quad (6-25)$$

La première étape consiste donc à repérer les raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon et à mesurer leur intensité. Dans cette méthode, il est important de différencier les raies atomiques et les raies ioniques d'un même élément. Comme il a été précisé précédemment, les intensités des raies sont normalisées par la fonction de transfert du système [fibre optique+spectromètre+détecteur] et l'espèce étudiée ici est le titane atomique. Les données spectroscopiques des raies du Ti atomique utilisées sont présentées en Annexe n° 12. La droite obtenue est présentée sur la Figure 6.25.

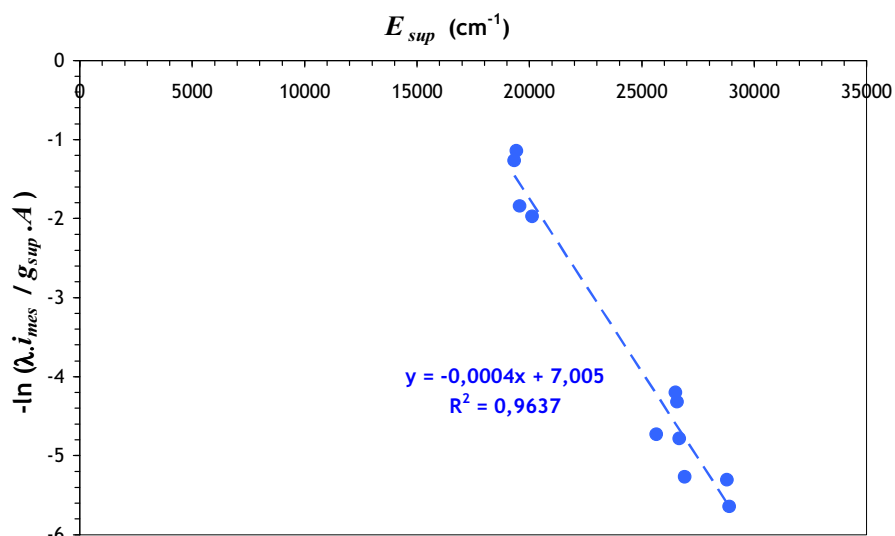


Figure 6.25 Droite de Boltzmann pour déterminer la température du panache avec les raies du Ti atomique

La pente de la droite donne une température de 3300 K (± 500 K) pour le panache. Il s'agit d'un ordre de grandeur pour la température moyenne de la zone la plus émissive du panache, c'est-à-dire de la partie frontale d'après les clichés d'émission (Figure 6.20).

6.7.3 Estimation de la température du panache : 2^{nde} méthode à partir du spectre du fond continu et de la loi de Planck

Il est possible d'estimer la température de la partie appelée « chapeau » du panache grâce au spectre du fond continu et à la loi de Planck car cette partie correspond à la zone la plus émissive du panache (partie 6.6).

Pour s'affranchir du bruit de photons, les spectres d'émission du corps noir et ceux du panache induit par laser, présentés ci-dessous, ont été lissés par moyenne sur 1300 points successifs (c'est-à-dire sur un intervalle de longueurs d'onde de 10 à 20 nm environ). Les spectres présentés dans cette partie résultent donc d'un lissage des spectres initiaux après la division de ceux-ci par la fonction de transfert du système (Figure 6.26 et Figure 6.27).

La loi de Planck est rappelée ici (équation (6-26)). Elle définit la distribution de luminance énergétique monochromatique du rayonnement thermique du corps noir en fonction de la température thermodynamique.

$$L_\lambda = \frac{2 \cdot h \cdot c_\lambda^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc_\lambda/k_B\lambda T} - 1} \quad (6-26)$$

avec L_λ , la luminance énergétique monochromatique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), c_λ , la vitesse du rayonnement électromagnétique dans le milieu (m/s), h , la constante de Planck ($6,6 \times 10^{-34}$ J.s), k_B , la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) et T , la température de la surface du corps noir (K).

Nous avons d'abord validé la mise en œuvre de cette méthode. Pour cela, nous avons réalisé l'acquisition du spectre d'émission d'un corps noir à 1173 K avec la fibre optique et le spectromètre décrits précédemment. Nous avons ensuite comparé le spectre obtenu à celui donné théoriquement par la loi de Planck (loi d'émission du corps noir) à la même température et sur la même gamme de longueurs d'onde (Figure 6.26(a)). Les mesures expérimentales correspondent parfaitement à la théorie.

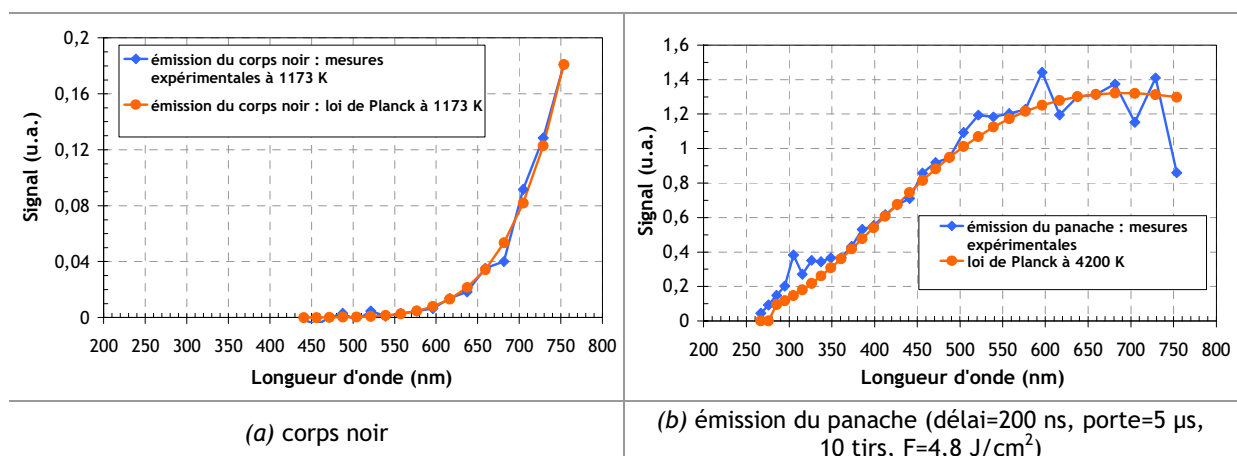


Figure 6.26 Spectre d'émission d'un corps noir (a) et spectre d'émission du panache (b) ajustés par la loi de Planck

Ensuite, nous avons réalisé sur nos mesures expérimentales d'émission un ajustement avec la loi de Planck (Figure 6.26(b)). Les deux courbes coïncident très bien pour une température de 4200 K.

Ainsi, nous pouvons conclure que la zone la plus émissive du panache, la partie « chapeau », possède une température moyenne voisine de 4200 K (± 500 K). On précise, en effet, que cette température a été déterminée à partir d'un spectre couvrant à peu près toute la durée de l'émission. Ainsi, la valeur de température obtenue avec cette méthode est du même ordre de grandeur que celle déterminée précédemment avec la première méthode.

Le lissage réalisé sur les spectres d'émission permet une forte amélioration du rapport signal sur bruit. Il devient alors possible d'obtenir une résolution temporelle. Des spectres enregistrés pour plusieurs retards par rapport au tir du laser d'ablation sont représentés sur la Figure 6.27.

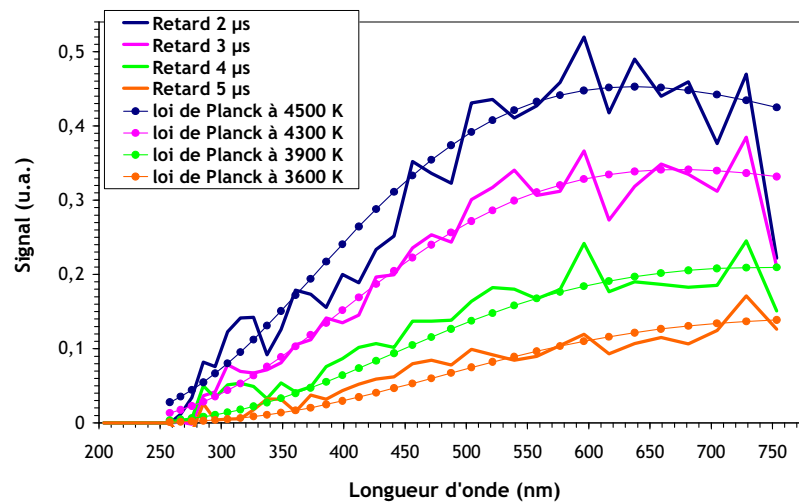


Figure 6.27 Spectres d'émission du panache à différents temps après le tir d'ablation (durée de la porte ICCD=1 µs, intégration sur 10 tirs laser, $F=4,8$ J/cm²). Les ajustements par la loi de Planck ont également été représentés.

L'intensité du signal émis diminue au cours du temps, ce qui est concordant avec les clichés d'émission obtenus sur la caméra ICCD (Figure 6.20). Cette diminution traduit la baisse de la température du panache comme nous pouvons le noter sur la Figure 6.27. En effet, les spectres pour chaque retard ont été ajustés par la loi de Planck. À 2 µs après le tir d'ablation, une température de 4500 K a été déterminée. Elle est de 4300 K à 3 µs, de 3900 K à 4 µs et de 3600 K à 5 µs.

6.7.4 Conclusion sur la température du panache

Les deux méthodes utilisées ont permis de déterminer la température moyenne de la zone la plus chaude du panache. Il s'agit de sa partie périphérique, appelée « chapeau ». Sa température est de l'ordre de 3000-4000 K.

L'obtention d'une température de cet ordre de grandeur permet de penser qu'il n'y a pas création d'un « plasma », dans le sens où il ne se produit pas de « claquage ». En effet, les températures atteintes dans un panache d'ablation, relevées dans la littérature, sont beaucoup plus importantes que celles-ci, généralement d'un facteur 3 ou 4^{1,2}. Dans ces études, les auteurs parlent de « plasma ». Par exemple, Zeng *et al.*¹ ont déterminé une température pour le plasma variant entre 40000 et 10000 K

¹ Zeng, X., Mao, X.L., Greif, R., & Russo, R.E. (2005). Applied Physics A, Materials Science & Processing, 80, 237-241.

² Wen, S.-B., Mao, X., Liu, C., Greif, R., & Russo, R. (2006). Journal of Applied Physics, 100, 053104, 1-14.

entre 10 et 200 ns après le tir laser sur la cible (ablation de silicium sous air à pression atmosphérique, $\lambda=266$ nm, $\tau=3$ ns, $F=11$ J/cm²). Wen *et al.*¹, quant à eux, ont déterminé une température pour le plasma variant entre 11000 et 7500 K entre 2 et 15 μ s après le tir laser sur la cible (ablation de cuivre sous air à pression atmosphérique, $\lambda=1064$ nm, $\tau=4$ ns, $F=11$ J/cm²). Ces températures ont été calculées à partir des intensités des raies majoritaires du spectre d'émission du panache.

L'hypothèse de la non création d'un plasma avait déjà été émise dans la partie 6.4.3 de ce chapitre, suite à la détermination de l'énergie mise en jeu pour la création de l'onde de choc.

Par ailleurs, il a été montré que les spectres d'émission ne présentent pas de raies ioniques. Le milieu n'est donc pas ionisé, ce qui permet d'avancer qu'un plasma n'est pas créé dans nos conditions d'étude.

Ainsi, l'exploitation de différents résultats a permis de montrer que, dans les conditions d'ablation étudiées ici, un plasma n'est pas formé suite à l'interaction d'une peinture avec un faisceau laser de quelques millijoules et d'une durée d'une centaine de nanosecondes. Ce type de résultat est peu courant en interaction laser-matière. Ceci peut être corrélé avec les éclaircissements relativement « faibles » mis en œuvre dans cette étude (inférieurs à 50 MW/cm²), qui ne correspondent pas aux conditions « classiques » d'interaction laser-matière rencontrées dans la littérature.

Il a alors été conclu que le fond continu de la [Figure 6.27](#) correspond à une émission thermique de type « corps noir ». Dans cette partie du spectre, ce sont les solides ou les plasmas assez denses qui absorbent. Étant donné que, précédemment, il a été montré qu'un plasma n'est pas formé, la présence de particules absorbantes dans la partie « chapeau » du panache est donc mise en évidence. Il a été montré que les produits issus de l'ablation de la peinture consistent en des particules carbonées provenant de la vaporisation du polymère de la peinture et en des particules de TiO₂. Ces dernières ne sont pas des particules absorbantes en comparaison avec des particules carbonées. Ainsi, ces résultats attestent de la présence, dans le « chapeau » du panache, de particules carbonées.

6.7.5 Estimation de la température du gaz ambiant comprimé derrière l'onde de choc

La zone se trouvant entre l'onde de choc et la partie « chapeau » du panache de matière, dont le taux de transmission est de l'ordre de 1, et que l'on visualise nettement sur les clichés d'extinction ([Figure 6.13](#)), correspond au gaz ambiant comprimé entre ces deux éléments. Il est possible d'estimer sa température à partir de la vitesse de l'onde de choc, avec la relation suivante^{2,3} :

$$M_1 = \frac{v_1}{(\gamma \cdot R \cdot T_1)^{1/2}} \quad (6-27)$$

avec M_1 , le nombre de Mach de l'onde de choc, v_1 , la vitesse de l'onde de choc (m/s), γ , le coefficient adiabatique ($\gamma=1,4$ pour l'air), R , la constante des gaz parfaits ($R=287,04$ m²/s²/K pour l'air) et T_1 , la température devant l'onde de choc soit celle du gaz ambiant dans lequel elle se propage (K).

Pour une valeur de M_1 donnée, des tables² donnent accès au rapport T_2/T_1 avec T_2 , la température derrière l'onde de choc c'est-à-dire celle du gaz ambiant comprimé derrière celle-ci.

¹ Wen, S.-B., Mao, X., Liu, C., Greif, R., & Russo, R. (2006). *Journal of Applied Physics*, 100, 053104, 1-14.

² Zucrow, M.J., & Hoffman, J.D. (1976). John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-98440-X.

³ On considère que l'onde de choc est normale et qu'elle se déplace dans un gaz parfait.

Nous avons tracé sur la [Figure 6.28](#) l'évolution de la température T_2 en fonction du temps pour la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$.

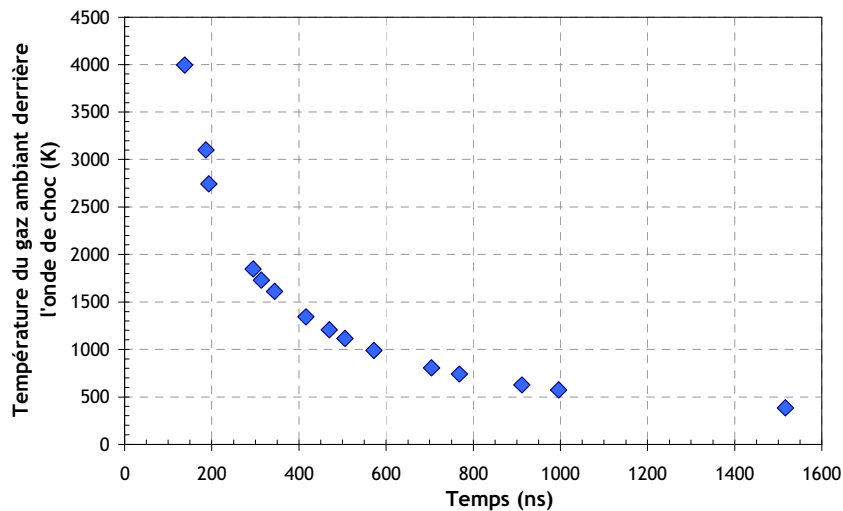


Figure 6.28 Température du gaz ambiant comprimé derrière l'onde de choc en fonction du temps pour une fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$

La température du gaz ambiant derrière l'onde de choc diminue avec le temps de manière assez brutale sur les premières centaines de nanosecondes. La température est de 4000 K à 150 ns , de 1800 K à 300 ns , de 1000 K à 600 ns et de 400 K à $1,5 \mu\text{s}$.

À titre de comparaison, on peut citer les travaux de Marton *et al.*¹. Ces auteurs ont estimé la température du gaz ambiant derrière l'onde de choc à partir des vitesses de celle-ci pour différentes fluences (ablation de graphite sous air à pression atmosphérique, $\lambda=193 \text{ nm}$, $\tau=16 \text{ ns}$, $F=1-25 \text{ J/cm}^2$). Les températures mesurées par ces auteurs sont voisines de celles que nous avons obtenues. À 10 ns après le tir d'ablation, la température est de 3000 K pour une fluence de $2,5 \text{ J/cm}^2$ et de 3500 K pour 5 J/cm^2 .

6.8 Description du panache à partir des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission

6.8.1 Comparaison des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission obtenus à $F=4,8 \text{ J/cm}^2$

Sur la [Figure 6.29](#) sont présentés, en vis-à-vis, et avec la même échelle spatiale, les clichés d'extinction (colonne a), de diffusion (colonne b) et d'émission (colonne d) avec leurs échelles respectives pour différents temps après le tir d'ablation à la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$. Il s'agit ici de comparer le panache selon les divers points de vue physiques abordés dans cette étude. Notons que les temps d'observation pour l'extinction, la diffusion et l'émission ne sont pas parfaitement identiques car seuls les clichés d'extinction et de diffusion ont pu être réalisés simultanément. À cause des problèmes de jitter relatés au début de ce chapitre, il était peu probable d'obtenir, pour les clichés d'émission, des temps d'observation rigoureusement identiques par rapport à l'extinction et la diffusion. Néanmoins,

¹ Marton, Zs., Heszler, P., Mechler, A., Hopp, B., Kantor, Z., & Bor, Zs. (1999). Applied Physics A, 69, S133-S136.

le temps d'observation exact pour chaque cliché est connu grâce à la mesure réalisée par le biais de la photodiode et de l'oscilloscope placés sur le montage expérimental ([Figure 6.11](#)).

Les clichés de diffusion (colonne b) doivent être analysés avec précaution. Ils comportent, en effet, une contribution due à l'émission qui est très importante pour les temps courts. Afin de mettre ce phénomène en évidence, une série de clichés supplémentaires est proposée sur la [Figure 6.29](#) (colonne c). Il s'agit de clichés représentatifs des intensités lumineuses émises par le panache, obtenus selon le même protocole que ceux présentés en colonne d, mais dans la configuration d'obtention des clichés de diffusion (colonne b), c'est-à-dire en sélectionnant uniquement la longueur d'onde de 532 nm grâce à un filtre interférentiel placé entre la caméra ICCD et le panache, mais sans éclairage du panache. Ces clichés ont été réalisés à chaque temps d'observation et mettent en évidence la contribution du signal d'émission sur les clichés de diffusion. Le signal de diffusion « réel » s'obtient alors en soustrayant le signal d'émission (colonne c) au signal de diffusion (colonne b). Au cours de l'expansion, on peut noter que le signal d'émission s'atténue de plus en plus sur les clichés de diffusion.

Par le relevé sur les clichés, des distances atteintes par les différents éléments du panache aux différents temps étudiés, une estimation de la vitesse de chacun d'entre eux a pu être effectuée en extinction, en diffusion et en émission.

Notons que pour chacune des parties du panache, c'est le front moyen qui a été mesuré. Les relevés ont été réalisés jusqu'aux premières microsecondes (avant la sortie du panache du champ de la caméra). Des régressions ont été appliquées aux séries de points pour la détermination des vitesses. Ces régressions ont été réalisées sur l'ensemble des tirs effectués en un même endroit de l'échantillon, en excluant le premier tir pour les raisons évoquées dans la partie 6.4.2 de ce chapitre. Les résultats sont présentés sur la [Figure 6.30](#).

La vitesse du « chapeau » et celle du front de l'émission diminuent au cours du temps ([Figure 6.31](#)). La vitesse initiale du « chapeau » (en extinction) est de 2,3 km/s puis de 1 km/s à 400 ns et de 200 m/s à 1 μ s.

Les dynamiques des parties que nous avons dénommées « chapeau » sur les clichés d'extinction, « chapeau/éventail » sur les clichés de diffusion et « chapeau » sur les clichés d'émission sont relativement semblables. Ceci est parfaitement visible sur les clichés de la [Figure 6.29](#). On parle de « chapeau/éventail » en diffusion car la forme « chapeau » se transforme en une forme « éventail » au cours de l'expansion. Les écarts relevés au niveau des vitesses proviennent du fait que la mesure de la position du front du « chapeau » s'avère difficile sur les clichés d'extinction car, au cours de l'expansion, celui-ci est de moins en moins visible. Par ailleurs, le relevé de la position de l'échantillon sur les clichés de diffusion et d'émission est approximatif car celui-ci est difficilement visible sur ces clichés.

La vitesse du « pied », quant à elle, est constante, évaluée à 500 m/s. La partie « pied » en extinction coïncide parfaitement avec la partie « pied » en diffusion. Ceci est parfaitement visible sur les clichés de la [Figure 6.29](#).

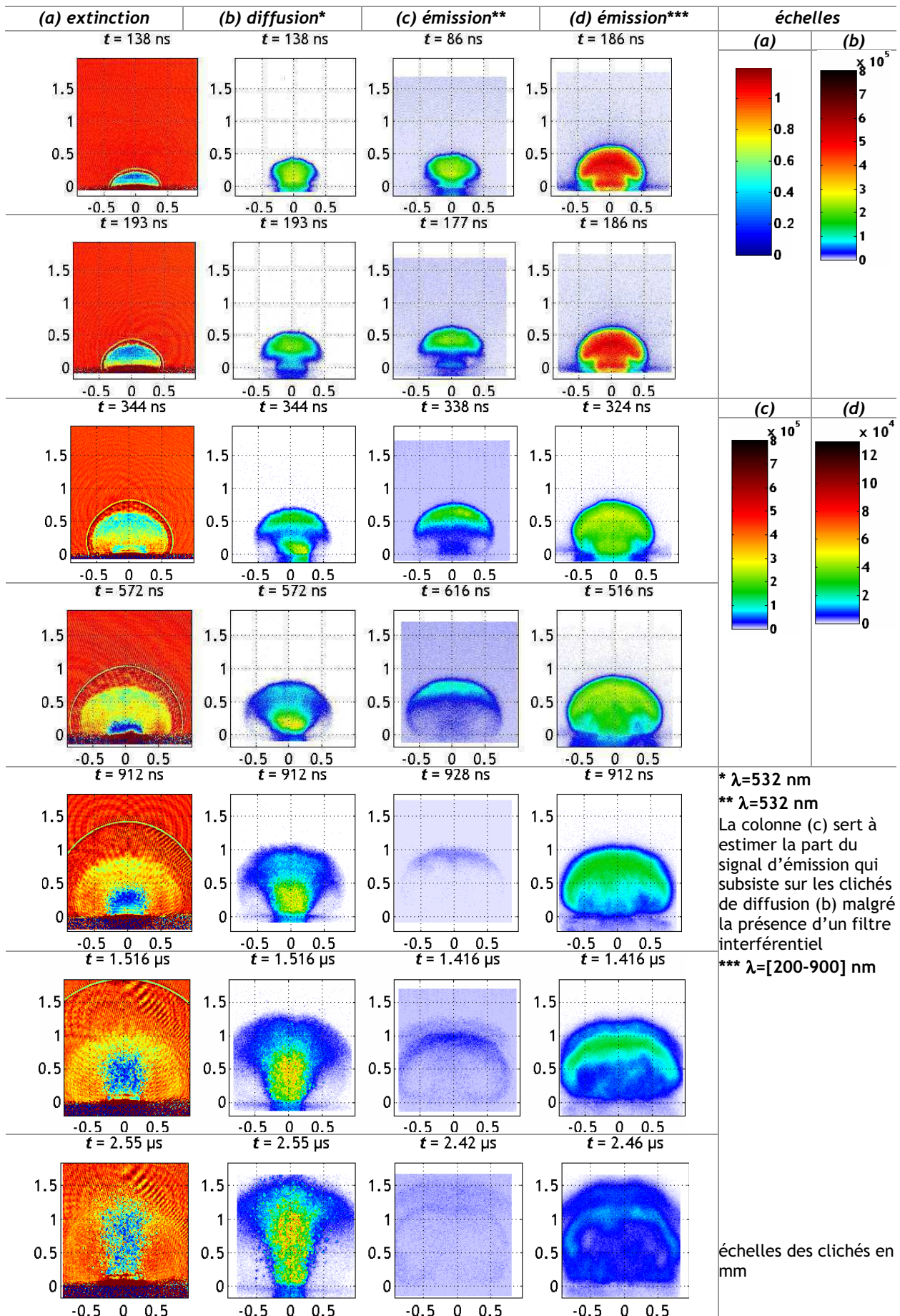


Figure 6.29 Clichés des intensités lumineuses transmises (a), diffusées à travers le filtre interférentiel (b), émises à travers ce même filtre (c) et émises sans le filtre interférentiel (d) par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture à 4,8 J/cm² et les échelles associées aux différents points de vue

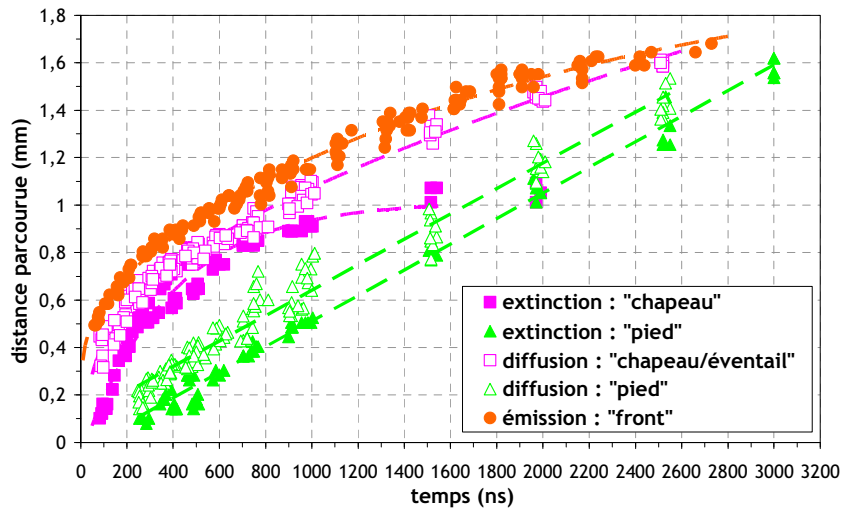


Figure 6.30 Distances parcourues par les différents éléments du panache en fonction du temps selon les divers points de vue physiques ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$)

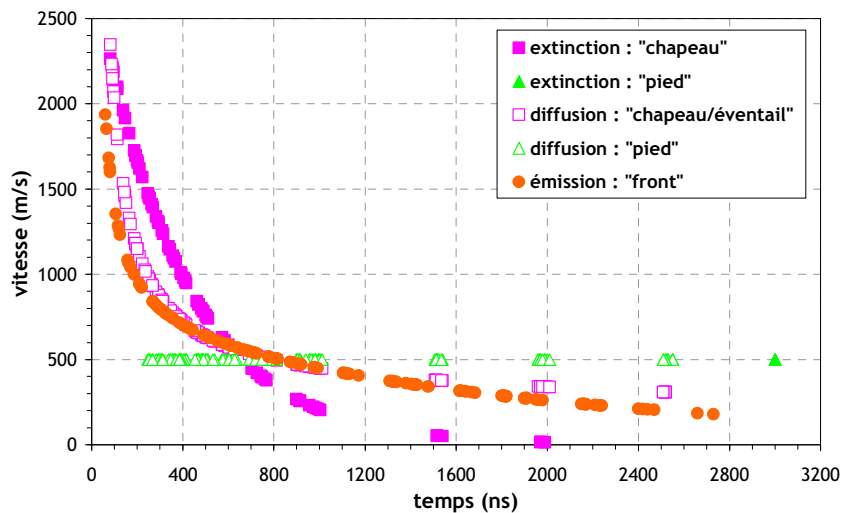


Figure 6.31 Vitesses des différents éléments du panache en fonction du temps selon les divers points de vue physiques ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$)

La partie périphérique du panache, le « chapeau » du « champignon », sur les premières centaines de nanosecondes, est très dense et elle éteint complètement la lumière (Figure 6.29, colonne a). Pour cette partie, à ces temps, un signal d'émission (colonne c et colonne d) est également obtenu. Les clichés présentés en colonne c permettent d'affirmer que la partie « chapeau » sur les clichés de diffusion (colonne b) ne correspond pas à un signal de diffusion mais principalement à un signal d'émission. Par la suite, le signal d'émission diminue en intensité (colonnes c et d) et contribue de moins en moins aux clichés de diffusion (colonne b). Ainsi, à partir de 600 ns environ, dans la partie « chapeau », qui possède plutôt à partir de ce temps une forme d'« éventail » sur les clichés de la colonne b, on commence à observer un signal de diffusion. À partir de 600 ns après le tir d'ablation, cette partie diffuse donc la lumière de manière relativement constante (colonne b), en émet de moins en moins (légèrement en bordure) (colonnes c et d) et l'éteint de moins en moins (colonne a). En effet, sa densité optique diminue au cours de l'expansion et elle devient de moins en moins visible en extinction.

La partie « pied » du « champignon », d'après les clichés d'extinction (colonne a) et de diffusion (colonne b), apparaît environ 300 ns après le tir d'ablation. Cette partie diffuse la lumière (colonne b), n'en émet pas (colonnes c et d) et l'éteint (colonne a). Le signal de diffusion est de plus en plus mar-

qué au cours de l'expansion (colonne b), l'intensité diffusée étant beaucoup plus importante que dans l'« éventail ». En effet, en certains endroits du « pied », celle-ci peut être jusqu'à six fois plus forte qu'au niveau de l'« éventail ». Elle présente une densité optique importante (colonne a) dès le départ et sa progression fait apparaître de petits « amas » de matière correspondant probablement à des groupes de particules dont le taux de transmission reste très faible. Ces petits « amas » sont retrouvés sur les clichés de diffusion (colonne b). Ainsi, la partie centrale du panache, que nous avons dénommée « pied » possède une réponse totalement différente de sa partie périphérique, en termes d'extinction, de diffusion et d'émission de la lumière. Ces distinctions seront expliquées par la suite.

Sur les clichés d'extinction (colonne a) et de diffusion (colonne b), on peut avoir l'impression que l'échantillon émet de la matière, de manière continue, pendant toute la durée d'observation. Cette hypothèse est très peu probable car la température de la surface de l'échantillon décroît rapidement par conduction. Nous sommes donc plutôt en présence d'une distribution de vitesse. Dans l'épaisseur de peinture chauffée, les particules se trouvant plus en profondeur sont moins accélérées par la détente des gaz, produits par la dégradation de la partie organique de la peinture, que celles proches de la surface.

Dans les chapitres précédents, il a été démontré que l'aérosol émis lors d'un tir laser sur la peinture est composé, d'une part, d'agrégats carbonés dont les particules primaires présentent une taille de l'ordre d'une dizaine de nanomètres et, d'autre part, de particules sphériques de dioxyde de titane de quelques centaines de nanomètres. Par ailleurs, il a été montré que (chapitre 5, partie 5.5) plusieurs dizaines de millisecondes sont nécessaires pour que les particules primaires des agrégats s'agglomèrent. L'agglomération se produit donc sur des échelles de temps très supérieures à la microseconde. Les particules sphériques de dioxyde de titane et les particules primaires à l'origine des agrégats doivent donc être retrouvées dans le panache visualisé ici.

À l'équilibre thermodynamique, les espèces les plus légères possèdent des vitesses supérieures à celles des plus lourdes. Cela nous amène à faire les deux hypothèses suivantes :

- la première hypothèse est que la partie périphérique du panache, c'est-à-dire le « chapeau/éventail », observée aux temps présentés ici, est composée principalement des particules primaires carbonées formant les agrégats,
- la seconde hypothèse est que les particules sphériques de dioxyde de titane se trouvent préférentiellement dans la partie centrale du panache, c'est-à-dire dans le « pied ».

On présente, dans les parties suivantes, un certain nombre de mesures quantitatives réalisées sur les clichés d'extinction et de diffusion, avec pour objectif la validation de ces hypothèses.

6.8.2 Mesures sur la partie périphérique du panache : le « chapeau/éventail »

Dans cette partie, l'« extinction » et la « diffusion », observées dans la partie périphérique du panache, sont quantifiées. Pour cela, la section efficace d'extinction du « chapeau » et la section efficace de diffusion de l'« éventail » ont été déterminées. Cette dernière a été calculée en faisant l'hypothèse que la diffusion est isotrope.

6.8.2.1 Sections efficaces d'extinction et de diffusion « expérimentales »

La section efficace d'extinction de la partie « chapeau » du panache et celle de diffusion de la partie « éventail » ont été définies pour le quatrième tir d'ablation en un même endroit de la surface de la peinture à la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$ pour différents temps d'observation (Figure 6.13 et Figure 6.18).

- **Sections efficaces d'extinction « expérimentales »**

Un programme de traitement a été développé sous Matlab sur la base de la fonction « contour » de ce logiciel afin d'isoler la partie « chapeau » du reste du cliché (Figure 6.32).

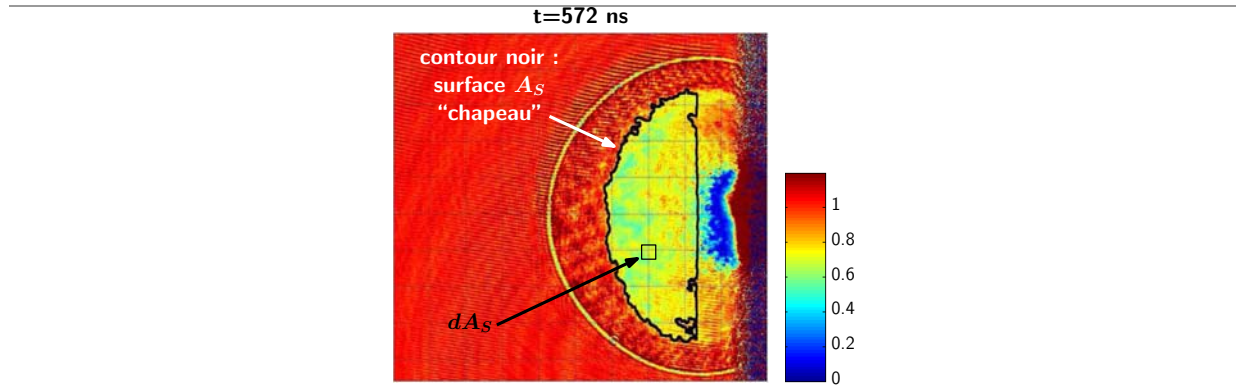


Figure 6.32 Exemple d'application du programme « contour » sur un cliché d'extinction pour la partie « chapeau » ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$)

Les sections efficaces d'extinction « expérimentales » $S_{e,exp}$ du « chapeau » ont été déterminées à partir du taux de transmission τ_t du « chapeau ».

Le taux de transmission τ_t d'un nuage de particules peut être exprimé de la manière suivante (loi de Beer-Lambert) :

$$\tau_t = \exp(-l \cdot C \cdot S_{e,part}) \quad (6-28)$$

avec l , l'épaisseur du nuage de particules (m), C , le nombre de particules par unité de volume (part/m^3) et $S_{e,part}$, la section efficace d'extinction d'une particule du nuage (m^2).

Pour une portion du nuage de section S , contenant N particules dans un volume V ($V=l \times S$), on peut aussi écrire :

$$\tau_t = \exp\left(-\frac{l}{V} \cdot N \cdot S_{e,part}\right) = \exp\left(-\frac{S_{e,tot}}{S}\right) \quad (6-29)$$

$S_{e,tot}$ est la section efficace totale de la portion de nuage considéré ($S_{e,tot}=N \times S_{e,part}$).

On en déduit :

$$S_{e,tot} = S \cdot \ln\left(\frac{1}{\tau_t}\right) \quad (6-30)$$

L'équation (6-30) peut être appliquée à un élément de surface dA_S du « chapeau », ce qui conduit, par intégration dans la surface totale délimitée par le programme « contour », à :

$$S_{e,exp} = \iint_{A_{S,chapeau}} dS_{e,tot} = \iint_{A_{S,chapeau}} \ln\left(\frac{1}{\tau_t}\right) dA_S \quad (6-31)$$

avec $S_{e,exp}$, la section efficace d'extinction « expérimentale » du « chapeau », τ_t , le taux de transmission en un point de la matrice et $A_{S,chapeau}$, la surface du « chapeau ».

- **Sections efficaces de diffusion « expérimentales »**

Le programme « contour » a également été utilisé sur les clichés de diffusion pour évaluer les intensités intégrées diffusées par l'« éventail ». Afin de s'affranchir de la « composante émission » sur les clichés de diffusion, le signal d'émission (Figure 6.29, colonne c) a été soustrait aux clichés de diffusion (Figure 6.29, colonne b). Le programme « contour » a été appliqué à la résultante (Figure 6.33).

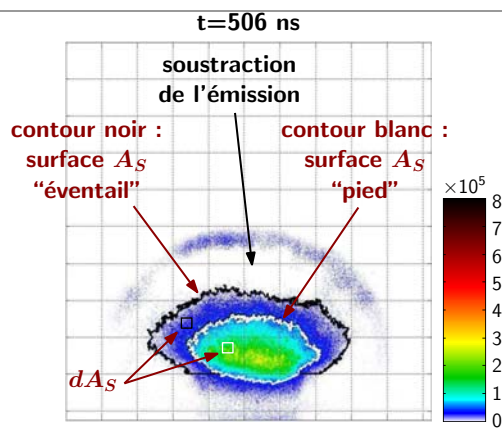


Figure 6.33 Exemple d'application du programme « contour » sur un cliché de diffusion corrigé de l'émission (F=4,8 J/cm²)

L'intensité intégrée diffusée I_S par « l'éventail » a été déterminée selon la relation suivante :

$$I_S = \iint_{A_{S,éventail}} I_d dA_S \quad (6-32)$$

avec, I_d , la valeur de l'intensité diffusée, corrigée de l'émission, en un point de la matrice et $A_{S,éventail}$, la surface de l'éventail.

La section efficace de diffusion « expérimentale » $S_{s,exp}$ de l'« éventail » a été définie à partir des mesures d'intensités intégrées diffusées I_S selon la relation suivante :

$$S_{s,exp} = 2 \times \frac{I_S}{I_{ref}} \quad (6-33)$$

avec I_{ref} , l'intensité intégrée diffusée par 1 m² d'une feuille de papier blanc placée à 45° par rapport au rayonnement laser incident sur notre banc expérimental en configuration « diffusion ». Le lecteur trouvera en [Annexe n°13](#) le détail de la détermination de la section efficace de diffusion « expérimentale » de l'« éventail », $S_{s,exp}$.

- **Résultats**

L'évolution de la section efficace d'extinction « expérimentale » du « chapeau » et celle de la section efficace de diffusion « expérimentale » de l'« éventail », en fonction du temps, sont présentées sur la [Figure 6.34](#).

La valeur de la section efficace d'extinction « expérimentale » du « chapeau », entre 200 ns et 600 ns, est comprise entre $1,6 \times 10^{-7}$ m²/tir et 2×10^{-7} m²/tir. On considère que cette dispersion est représentative de l'incertitude de la mesure sur la valeur de la section efficace d'extinction, du fait de

la méthode utilisée pour la déterminer. On considère alors que la section efficace d'extinction « expérimentale » du « chapeau » du panache possède une valeur moyenne de $1,8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{tir}$. Des mesures n'ont pas été effectuées à des temps inférieurs à 200 ns car la partie « chapeau » présente des taux de transmission trop faibles. Par ailleurs, les mesures effectuées à des temps supérieurs à 600 ns n'ont pas été prises en compte du fait de taux de transmission trop élevés. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le « chapeau » en extinction est de moins en moins visible au cours de l'expansion, ce qui permet d'expliquer la baisse observée sur la [Figure 6.34](#).

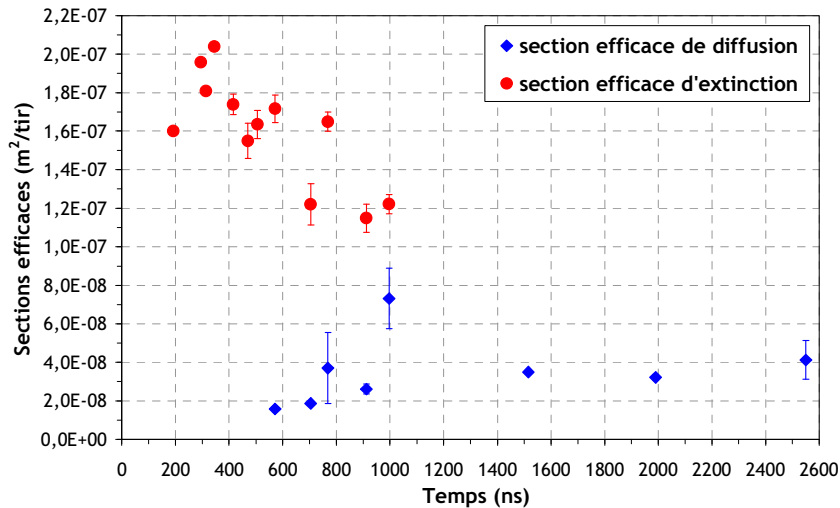


Figure 6.34 Sections efficaces « expérimentales » d'extinction et de diffusion du « chapeau/éventail » en fonction du temps (4^{ème} tir, $F=4,8 \text{ J/cm}^2$)¹

La valeur de la section efficace de diffusion « expérimentale » de l'« éventail », entre 600 ns et 2,6 μs , est comprise entre $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{tir}$ et $4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{tir}$ avec une valeur extrême à $7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{tir}$. On considère, comme pour l'extinction, que cette dispersion est représentative de l'incertitude de la mesure sur la valeur de la section efficace de diffusion, du fait de la méthode utilisée pour la déterminer. La section efficace de diffusion « expérimentale » de l'« éventail » du panache possède alors une valeur moyenne de $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{tir}$. Des mesures n'ont pas été effectuées à des temps inférieurs à 600 ns du fait de la forte contribution de signal de l'émission dans le signal de diffusion. La détermination de la section efficace de diffusion sur un cliché sur lequel une forte contribution de l'émission a été soustraite s'avère très approximative. Des mesures n'ont pas été effectuées à des temps supérieurs à 2,6 μs du fait de la sortie du champ de la caméra de la partie « éventail ».

6.8.2.2 Sections efficaces d'extinction et de diffusion « théoriques »

Nous avons appliqué la théorie de Mie à des particules sphériques carbonées, de diamètre inférieur à 30 nm, de deux « types » : « suie »² et « peinture »³ (partie 6.1.3 de ce chapitre). On rappelle que l'on suppose que les particules primaires des agrégats carbonés, identifiés lors des prélèvements, se trouvent principalement dans le « chapeau/éventail » du panache. Par ailleurs, il a été montré dans les chapitres précédents que la majorité des agrégats carbonés sont mesurés avec le granulomètre EEPS, que leurs particules primaires sont sphériques et possèdent un diamètre inférieur à 30 nm.

¹ Les barres d'erreur, sur les points de la [Figure 6.34](#), représentent la dispersion des mesures réalisées sur un même cliché avec le programme « contour » pour lequel le seuil de détection est manuellement ajusté entre deux valeurs extrêmes. Comme nous pouvons le noter, la dispersion est relativement faible.

² Partie réelle de l'indice de réfraction $n=1,5$ et partie imaginaire $k=0,5$.

³ Partie réelle de l'indice de réfraction $n=1,5$ et partie imaginaire $k=4,2 \times 10^{-4}$.

Sur la [Figure 6.35](#) est présentée l'évolution, en fonction de son diamètre D_p , des sections efficaces d'absorption S_a , de diffusion S_s et d'extinction S_e d'une particule sphérique de « type suie » et de « type peinture ».

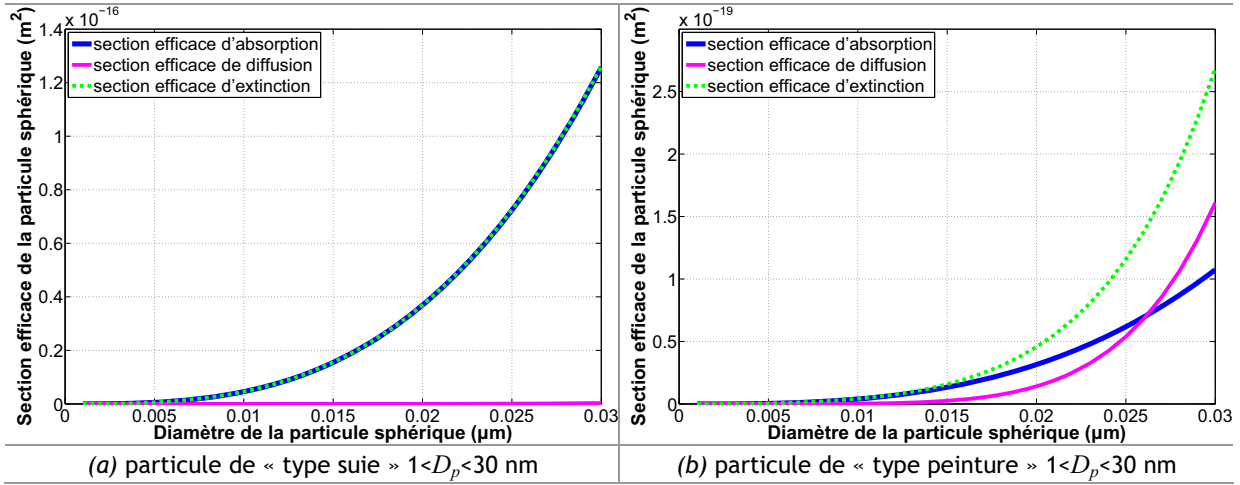


Figure 6.35 Sections efficaces théoriques S_a , S_s et S_e d'une particule sphérique de « type suie » ($n=1,5$ et $k=0,5$) (a) et de « type peinture » ($n=1,5$ et $k=4,2 \times 10^{-4}$) (b) en fonction de son diamètre D_p ($\lambda=532$ nm)

Les sections efficaces « théoriques » d'extinction et de diffusion du « chapeau/éventail » ont été déterminées pour différentes tailles de particules (comprises entre 1 et 30 nm) à partir du volume total de particules mesurées par le granulomètre EEPS. On considère que les particules dans le « chapeau/éventail » sont monodispersées. Une section efficace « théorique » d'extinction et une de diffusion ont donc été déterminées pour chaque taille de particule étudiée.

Les particules détectées par le granulomètre EEPS correspondent, pour la majorité, à des agrégats carbonés et non à leurs particules primaires. Nous avons alors estimé le volume total de particules par tir mesuré par l'EEPS à une fluence de $4,7 \text{ J/cm}^2$ en multipliant le nombre de particules détectées par canal par le volume d'une sphère de diamètre D_p correspondant au canal en question, puis en sommant les résultats obtenus par taille. Il s'agit d'une approximation car les agrégats sont assimilés à des sphères. Nous avons ensuite déterminé le nombre de particules sphériques de diamètre D_p correspondant à ce volume total¹. Nous avons fait varier les diamètres D_p possibles entre 1 et 30 nm, ce qui a permis d'obtenir autant de valeurs de nombres de particules $N(D_p)$ que de valeurs distinctes de D_p . Nous avons ensuite appliqué l'équation (6-34) afin de déterminer, pour un diamètre D_p donné de particule dans la partie frontale du panache, la section efficace « théorique » de diffusion et d'extinction du « chapeau/éventail ».

$$S_{th} = \sum_{D_p} N(D_p) \cdot S_{part}(D_p) \tag{6-34}$$

avec, S_{th} , la section efficace « théorique » d'extinction ou de diffusion du « chapeau/éventail » (m^2/tir), $N(D_p)$, le nombre de particules par tir de diamètre D_p (D_p étant compris entre 1 et 30 nm) et $S_{part}(D_p)$, la section efficace « théorique » d'extinction ou de diffusion d'une particule sphérique de « type suie » ou de « type peinture » de diamètre D_p (m^2) ([Figure 6.35](#)).

Les sections efficaces « théoriques » d'extinction et de diffusion du « chapeau/éventail » ont donc été déterminées à partir de la section efficace « théorique » d'extinction et de diffusion d'une

¹ Pour cela, nous avons divisé le volume total de particules par le volume d'une particule sphérique de diamètre D_p .

particule sphérique de « type suie » et de « type peinture » de diamètre D_p (Figure 6.35) et du nombre de particules $N(D_p)$ de ce diamètre.

Les résultats sont présentés sur la Figure 6.36.

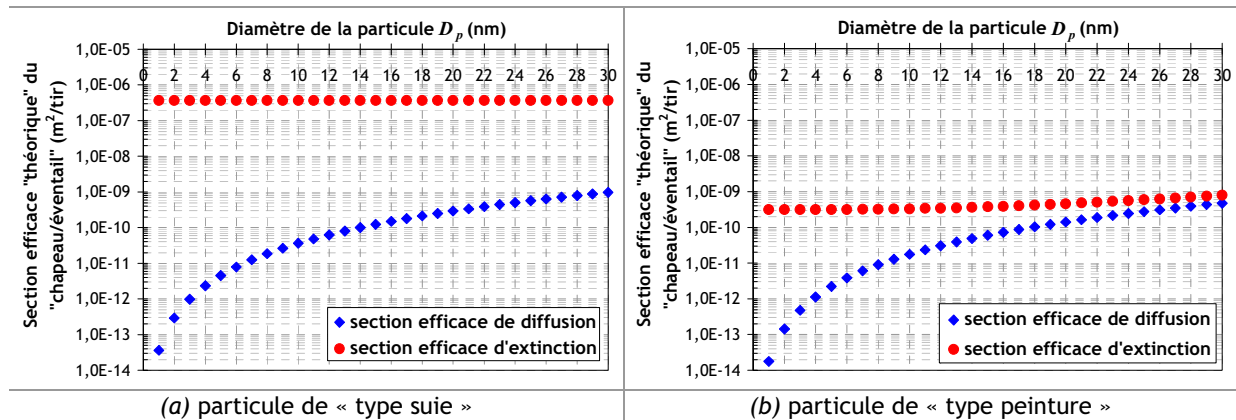


Figure 6.36 Sections efficaces « théoriques » de diffusion $S_{s,th}$ et d'extinction $S_{e,th}$ du « chapeau/éventail » en fonction du diamètre des particules pour des particules de « type suie » (a) et de « type peinture » (b)

6.8.2.3 Conclusions sur les mesures de sections efficaces

La section efficace d'extinction « théorique » du « chapeau » du panache, pour des particules de « type suie », correspond, à un facteur 2 près ($4 \times 10^{-7} m^2/tir$) (Figure 6.36(a)), à la section efficace d'extinction « expérimentale » du « chapeau » ($1,8 \times 10^{-7} m^2/tir$) (Figure 6.34). La section efficace d'extinction « théorique » du « chapeau », pour des particules de « type peinture », n'est pas du tout du même ordre de grandeur (de l'ordre de $5 \times 10^{-10} m^2/tir$) (Figure 6.36(b)).

Par ailleurs, nous avons vérifié que l'extinction du « chapeau » ne provient pas de la diffusion de particules de TiO_2 si l'on fait l'hypothèse qu'un certain nombre d'entre elles se trouve dans cette partie du panache (cette hypothèse sera vérifiée par la suite). Pour cela, nous avons calculé, avec l'équation (6-34)¹, la section efficace d'extinction de l'ensemble des particules de TiO_2 générées lors d'un tir laser sur la peinture en utilisant les résultats fournis par le granulomètre AEROSIZER. Il s'agit d'un cas extrême car, en comparant la valeur obtenue à celle mesurée pour la partie « chapeau », cela revient à considérer que toutes les particules de TiO_2 émises se trouvent dans le « chapeau ». La section efficace d'extinction de l'ensemble des particules de TiO_2 générées est de $6 \times 10^{-8} m^2/tir$. Elle est égale à leur section efficace de diffusion car la faible absorption du TiO_2 rend sa section efficace d'absorption négligeable devant sa section efficace de diffusion. On remarque que la section efficace d'extinction des particules de TiO_2 n'est pas du tout du même ordre de grandeur que celle mesurée pour le « chapeau ». On peut donc conclure que l'extinction de la lumière par le « chapeau » est principalement due à l'absorption par des particules carbonées et non à la diffusion par des particules de TiO_2 .

Ainsi, étant donné que les ordres de grandeur sont bons pour les particules de « type suie », on peut dire que ce résultat valide l'hypothèse de la présence dans le « chapeau » de matière carbonée ayant un indice imaginaire du même ordre de grandeur que celui habituellement observé pour des suies issues d'un procédé de combustion. Il s'agit donc bien des particules primaires des agrégats, identifiés lors des prélèvements. D'après la Figure 6.36, l'extinction du « chapeau » ne dépend pas, à masse

¹ La théorie de Mie a été appliquée à des particules sphériques de TiO_2 ($n=2,74$, $k=0$) possédant un diamètre compris entre 100 nm et 1 μm pour déterminer la section efficace d'extinction d'une particule de ce type en fonction de son diamètre.

constante, du diamètre des particules. Il ne nous est donc pas possible de détecter le grossissement des particules primaires des agrégats dans le « chapeau » par la mesure du signal d'extinction.

Ces particules absorbantes forment, lorsqu'elles ne sont pas trop « diluées », un corps noir (parties 6.7.3 et 6.7.4). Cela a permis de mesurer dans la partie frontale du panache des températures de l'ordre de 3000-4000 K.

Une information supplémentaire peut être déduite des mesures quantitatives de sections efficaces de diffusion de l'« éventail ». La section efficace de diffusion « expérimentale » de l'« éventail » est environ 250 fois plus importante que la section efficace de diffusion « théorique », si l'on considère des particules de 15 nm de « type suie » ([Figure 6.34](#) et [Figure 6.36\(a\)](#)). Elle est environ 750 fois plus grande que la section efficace de diffusion « théorique », si l'on tient compte de particules de « type peinture » de cette taille ([Figure 6.36\(b\)](#)). Ceci s'explique par le fait que les particules primaires carbonées, présentes dans la partie frontale du panache, sont trop petites pour fournir un signal de diffusion significatif. Ainsi, le signal de diffusion au niveau de l'« éventail » n'est pas dû à ces particules. Il provient alors forcément de particules de TiO_2 ¹.

Il est donc restrictif de considérer que la partie frontale du panache est uniquement composée de particules primaires carbonées. Dans ce cas, la section efficace de diffusion « théorique », que nous avons déterminée pour l'« éventail », est largement sous-évaluée par la non prise en compte d'une contribution de particules de TiO_2 au signal de diffusion. En effet, par rapport aux particules carbonées, du fait de leur taille plus importante et de leur nature, leur section efficace de diffusion est plus conséquente. Par exemple, une particule de dioxyde de titane de 100 nm possède une section efficace de diffusion 1500 fois plus importante qu'une particule carbonée de « type suie » de 30 nm. Par ailleurs, ceci est en accord avec une hypothèse du chapitre précédent, à savoir la présence de particules de TiO_2 d'une centaine de nanomètres dans la zone la plus chaude du panache (chapitre 5, partie 5.3.2).

La méthode utilisée pour déterminer les sections efficaces d'extinction et de diffusion « expérimentales » et « théoriques » pour le « chapeau » ne peut pas être appliquée au « pied ».

En effet, le « pied » possède un taux de transmission extrêmement faible (proche de zéro) ([Figure 6.13](#)) ce qui induit des erreurs de mesure importantes pour la détermination de sa section efficace d'extinction « expérimentale ».

Par ailleurs, ce très faible taux de transmission implique de la diffusion multiple ou de l'auto-absorption. En effet, on peut noter sur la [Figure 6.37](#) ainsi que sur plusieurs autres clichés de diffusion ([Figure 6.18](#) et [Figure 6.40](#)) que le signal diffusé par le « pied » n'est pas homogène sur toute sa surface : la zone du côté gauche est moins intense. On rappelle que le panache est éclairé du côté droit. Ainsi, les particules situées dans la partie gauche ne reçoivent pas l'éclairement de la source contrairement à celles localisées du côté droit du « pied ». Dans ce cas, la section efficace de diffusion du « pied » ne peut pas se déduire directement de la somme des sections efficaces des particules en présence.

¹ On rappelle que l'intensité diffusée par une particule carbonée et par une particule de TiO_2 ne sont pas du tout du même ordre de grandeur (partie 6.1.3). Par exemple, une particule de 15 nm de « type suie » diffuse 10^8 fois moins la lumière qu'une particule de TiO_2 de 300 nm.

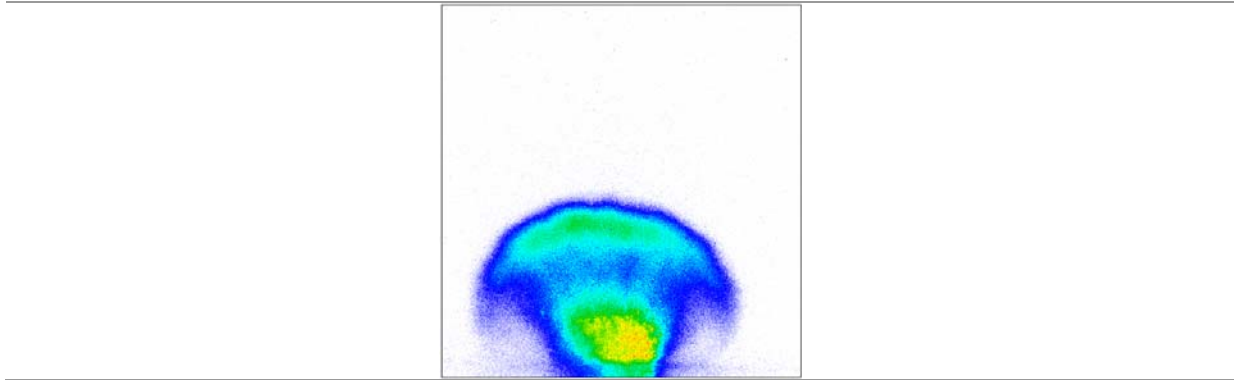


Figure 6.37 Cliché représentatif des intensités lumineuses diffusées par le panache à 470 ns après le tir d'ablation sur la peinture ($F=4,8 \text{ J/cm}^2$, 4^{ème} tir du laser d'ablation, dimensions clichés : $1,76 \times 1,83 \text{ mm}$)¹

Ainsi, l'extraction d'informations quantitatives dans ces conditions n'est pas facile et n'a pas été tentée.

Néanmoins, la forme qu'adopte le « pied » et la présence d'un fort signal de diffusion dans celui-ci valide l'hypothèse de la présence, dans le « pied » du panache, des particules sphériques submicroniques de dioxyde de titane identifiées lors des prélèvements. En effet, le signal de diffusion étant important dès l'apparition du « pied », cela renforce l'idée que celui-ci soit composé de particules de taille conséquente et fortement diffusantes comme celles de TiO_2 (partie 6.1). De ce fait, on peut attribuer principalement l'extinction observée dans le « pied » à la diffusion multiple, l'absorption de ces particules étant négligeable devant leur diffusion.

En outre, le mécanisme d'éjection proposé précédemment pour ces particules est lui aussi conforté par la forme bien particulière de « jet » que possède le « pied » du panache. Étant donné que les particules de TiO_2 ont une masse plus importante que les particules carbonées, leur accélération est de ce fait plus faible ; il est ainsi cohérent de les retrouver « derrière » les particules carbonées.

6.8.3 Mesure de l'intensité diffusée parallèle et perpendiculaire

Des essais supplémentaires ont été réalisés en plaçant, entre la caméra ICCD et le filtre interférentiel à 532 nm, un polariseur. L'objectif est de séparer la lumière diffusée par le panache, polarisée parallèlement et perpendiculairement par rapport au plan de diffusion. Ces mesures ont été réalisées à la fluence de $4,8 \text{ J/cm}^2$ pour différents temps après le tir d'ablation. Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure 6.38 (colonnes a et b). Les clichés des intensités émises à travers les deux filtres ont également été ajoutés (colonne c). Comme nous ne disposions que d'une seule caméra, l'acquisition des clichés pour les deux polarisations et l'émission s'est faite sur des numéros de tir, en un même endroit, distincts et également à des temps légèrement différents à cause des problèmes de « jitter » relatés précédemment.

Nous avons vu dans la partie 6.1.2 de ce chapitre que, si les particules dans le panache sont sphériques et de taille quelconque, alors la composante parallèle de l'intensité diffusée est nulle (Théorie de Mie). En faisant abstraction du signal de l'émission (colonne c) sur les clichés de diffusion, on peut noter que la partie « éventail » n'est pas présente sur les clichés de diffusion en polarisation parallèle (colonne b). Ainsi, cette série d'essais confirme que la partie « éventail » du panache est composée de

¹ La partie supérieure du « chapeau » correspond à un signal d'émission qui s'ajoute à celui de la diffusion.

particules sphériques que l'on attribue à de petites particules de dioxyde de titane, comme nous l'avons vu dans la partie précédente.

On peut noter ici que le signal pour le « pied » du panache n'est pas nul sur les clichés de diffusion en polarisation parallèle (colonne b). La partie précédente a permis de montrer que le « pied » est composé majoritairement de particules submicroniques sphériques de particules de TiO_2 . La présence du « pied » sur les clichés en polarisation parallèle est probablement due à la diffusion multiple, présente dans le « pied ».

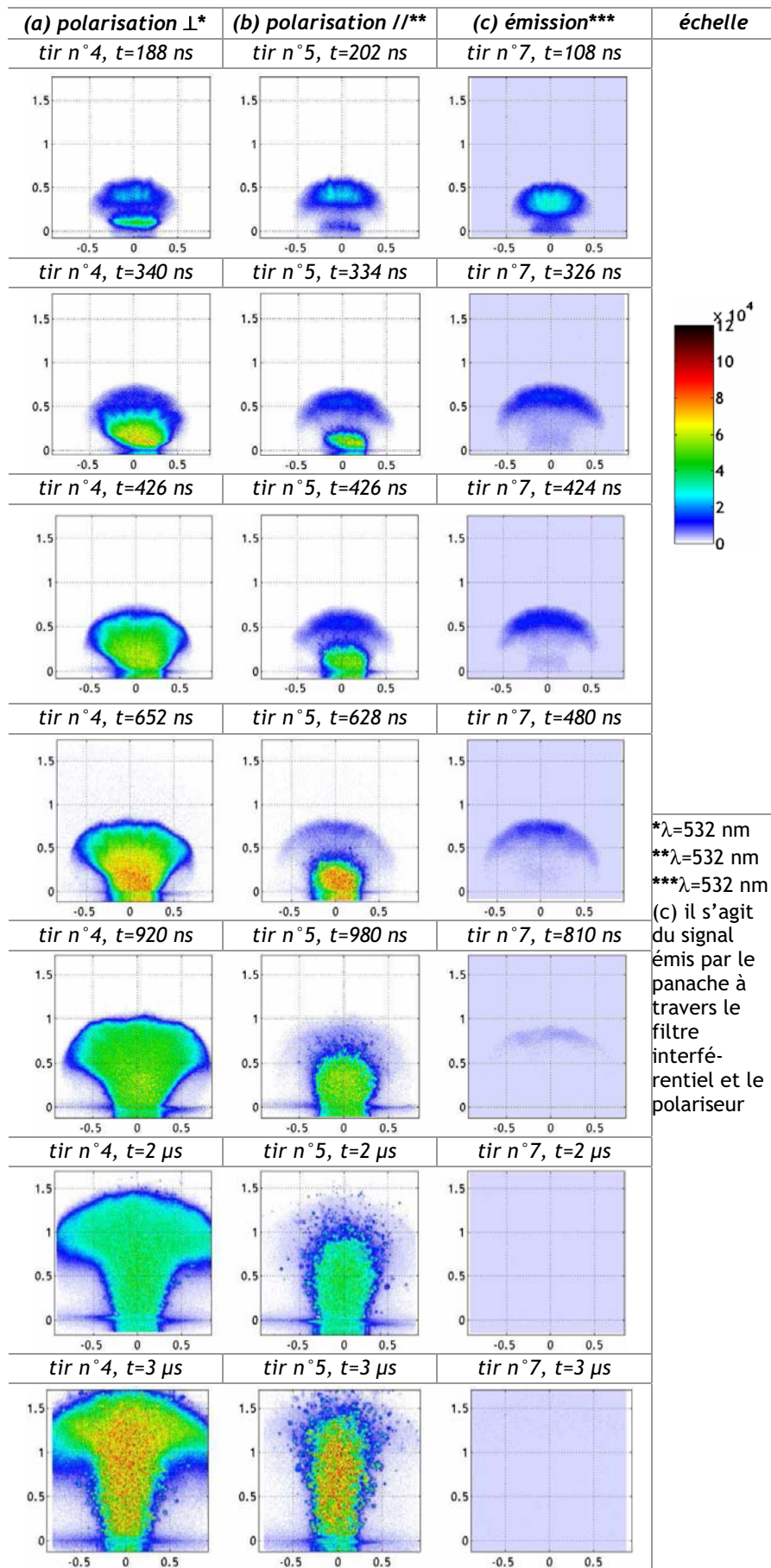


Figure 6.38 Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, polarisées perpendiculairement (a) et parallèlement (b) et émises (c), à travers le filtre interférentiel à 532 nm et le polariseur pour divers temps après le tir d'ablation sur la peinture ($F=4,8$ J/cm², porte caméra=200 ns, échelle normalisée (u.a.))

6.9 Comparaison des clichés d'extinction, de diffusion et d'émission à plusieurs fluences

Les clichés d'extinction, de diffusion et d'émission pour trois fluences différentes : 4,8 - 2,6 et 2,1 J/cm² sont présentés sur la [Figure 6.39](#), la [Figure 6.40](#) et la [Figure 6.41](#). Ceux-ci ont été ramenés à la même échelle spatiale.

Les clichés aux trois fluences sont relativement semblables. On retrouve sur les clichés à 2,6 et 2,1 J/cm² les parties du panache identifiées à 4,8 J/cm² : une onde de choc suivie d'une éjection de matière, mais dont la forme de « champignon » est beaucoup moins marquée. On y retrouve néanmoins les parties « chapeau », « éventail » et « pied ».

On peut noter qu'en extinction ([Figure 6.39](#)), la partie « chapeau » pour les deux fluences les plus faibles est beaucoup moins dense qu'à 4,8 J/cm² aux mêmes temps d'observation et, à 2,1 J/cm², elle est même difficilement décelable. Par ailleurs, les temps d'apparition après le tir d'ablation sont plus longs. En effet, l'onde de choc et la partie « chapeau » commencent à apparaître vers 100 ns à 2,6 J/cm² et vers 300 ns à 2,1 J/cm². La partie « pied », également très dense, devient visible vers 300 ns à 2,6 J/cm² et vers 900 ns à 2,1 J/cm². Sa base est plus large aux deux fluences les plus faibles, car on rappelle que sur le banc d'étude le changement de la fluence se réalise en faisant varier le diamètre du faisceau. La matière le constituant est également éjectée selon un jet cylindrique directif et perpendiculaire à la surface et dont la périphérie a tendance à adopter une forme de pointe.

Sur les clichés de diffusion à 2,6 et 2,1 J/cm² ([Figure 6.40](#)), la partie « éventail » commence à apparaître vers 100 ns après le tir d'ablation et la partie « pied » vers 200 ns à 2,6 J/cm², et vers 600 ns à 2,1 J/cm². On retrouve un signal de diffusion beaucoup plus important dans le « pied » du panache par rapport à l'« éventail ».

En outre, on peut esquisser une comparaison inter-fluences dès lors que l'éjection des particules dans le « pied » est terminée et que le signal reste confiné dans la fenêtre de la caméra. On détermine ainsi les temps suivants : 5 µs pour F=2,1 J/cm², 3 µs pour F=2,6 J/cm² et 1,5 µs pour F=4,8 J/cm², pour lesquels une comparaison entre clichés semble possible. Notons que la diminution du temps considéré avec la fluence est ici due à l'augmentation des vitesses d'éjection avec ce paramètre, comme le montre la [Figure 6.42](#). Pour ces trois configurations, l'intensité intégrée est sensiblement identique (entre 4,5×10¹⁰ et 5,5×10¹⁰ u.a.). Par ailleurs, les nombres de particules submicroniques relevées par l'AEROSIZER à ces fluences sont également très proches ([Annexe n° 11](#), [Figure M](#)). On peut alors pré-supposer l'existence d'un lien entre ces paramètres, sans pour autant l'établir de manière quantitative du fait des incertitudes dues à la diffusion multiple dans le « pied ».

Il est également intéressant de noter, sur les clichés de diffusion réalisés à la plus faible fluence, que la propagation de la partie frontale du panache ralentit énormément et est même traversée par le « pied » aux temps les plus longs. Ainsi, les particules primaires des agrégats, qui se trouvent dans cette partie, restent particulièrement confinées. Ce constat est en accord avec les résultats issus du modèle présenté dans le chapitre 5 (partie 5.5) relatifs aux volumes de la bouffée dans lesquels les particules primaires interagissent. Le lecteur trouvera en [Annexe n° 14](#) l'ensemble des clichés ayant été réalisés à cette fluence afin de visualiser la dynamique complète du panache pour cette condition.

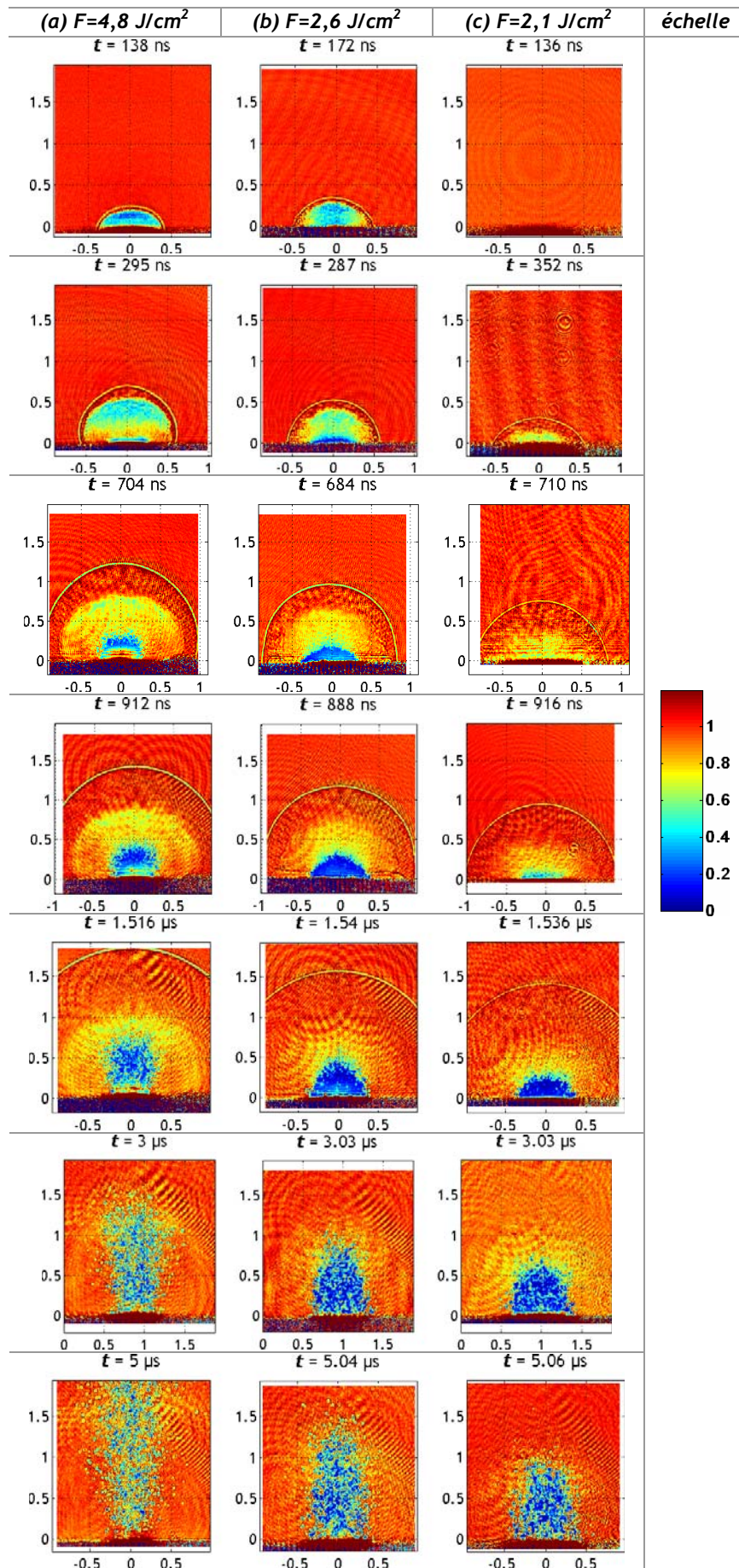


Figure 6.39 Clichés des intensités lumineuses transmises par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=4,8 \text{ J/cm}^2$ (a), $F=2,6 \text{ J/cm}^2$ (b) et $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (c) (4^{ème} tir du laser d'ablation, échelle correspondant au taux de transmission, dimensions clichés : $2,02 \times 1,88 \text{ mm}$)

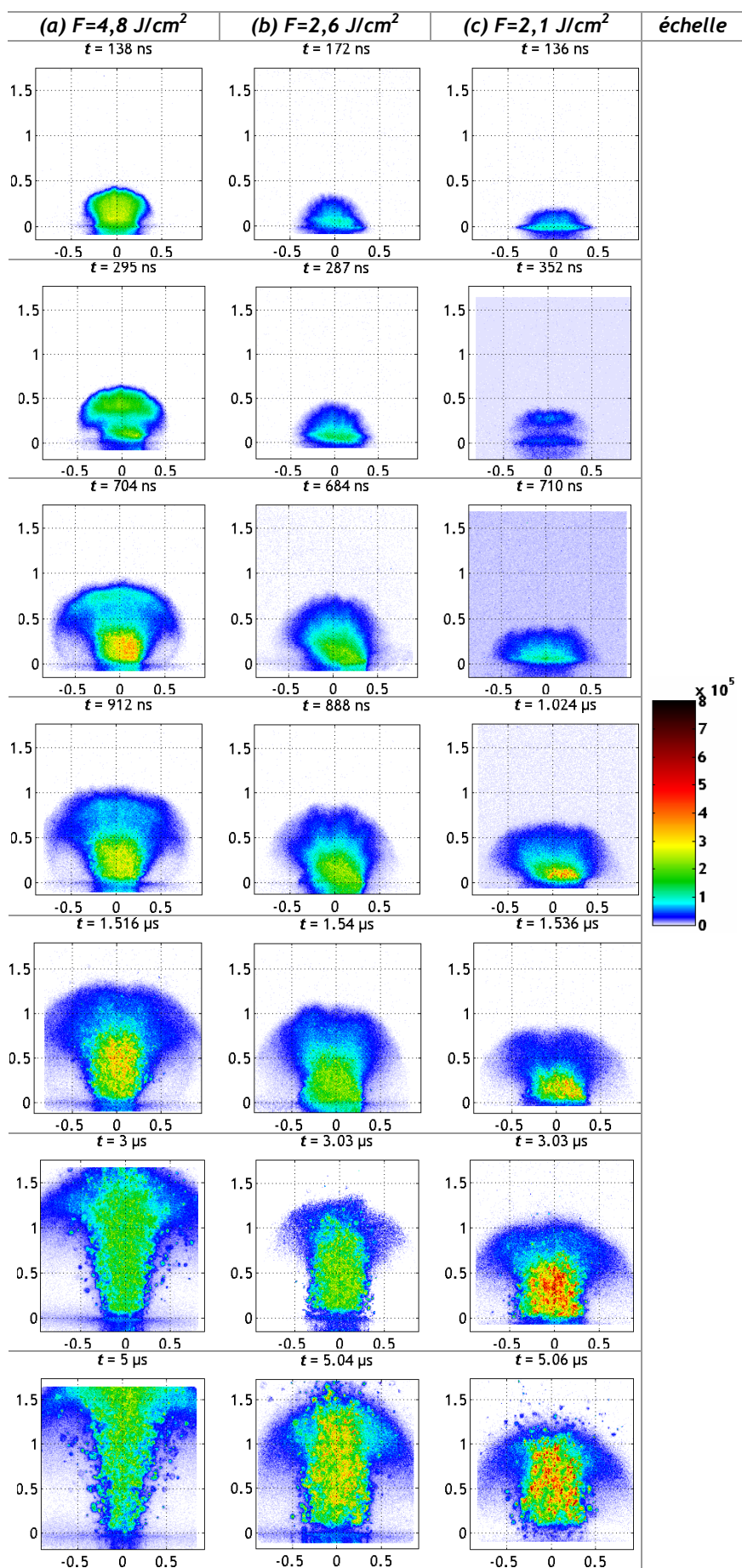


Figure 6.40 Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, à travers le filtre interférentiel à 532 nm, à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=4,8 \text{ J/cm}^2$ (a), $F=2,6 \text{ J/cm}^2$ (b) et $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (c) (4^{ème} tir du laser d'ablation, échelle normalisée (u.a.), dimensions clichés : 1,76×1,83 mm)

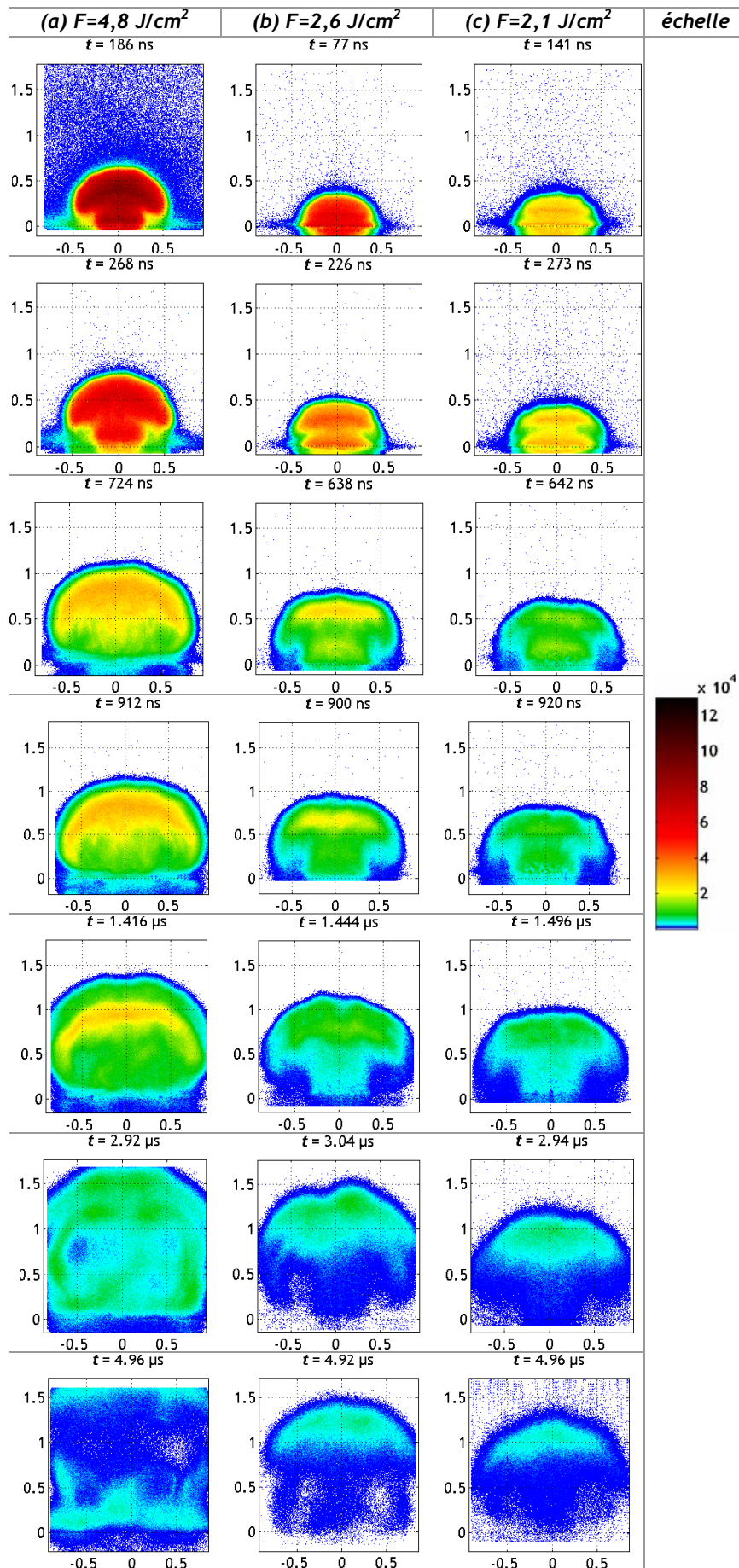


Figure 6.41 Clichés des intensités lumineuses émises par le panache à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=4,8 \text{ J/cm}^2$ (a), $F=2,6 \text{ J/cm}^2$ (b) et $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (c) (4^{ème} tir du laser d'ablation, échelle corrigée, dimensions clichés : $1,76 \times 1,83 \text{ mm}$)

On retrouve sur les clichés d'émission aux fluences de 2,6 et 2,1 J/cm² la forme de « champignon » identifiée à 4,8 J/cm² (Figure 6.41). L'émission lumineuse apparaît dès les premières dizaines de nanosecondes et est assez intense sur les 300 premières nanosecondes puis décroît ensuite progressivement au cours de l'expansion. Un signal est néanmoins mesuré jusqu'à environ 5 μs après le tir d'ablation. De même qu'à 4,8 J/cm², la distribution spatiale en intensité sur la surface du « champignon » n'est pas homogène, le maximum se situant en périphérie. L'intensité du signal émis décroît avec la fluence.

Les vitesses des différents éléments du panache diminuent avec la fluence (Figure 6.42). Par exemple, la vitesse initiale du « chapeau » est de 2,5 km/s à 4,8 J/cm², de 1,5 km/s à 2,6 J/cm² et de 900 m/s à 2,1 J/cm². La vitesse du « pied » est constante quelle que soit la fluence. Elle est de 500 m/s à 4,8 J/cm², de 300 m/s à 2,6 J/cm² et de 200 m/s à 2,1 J/cm².

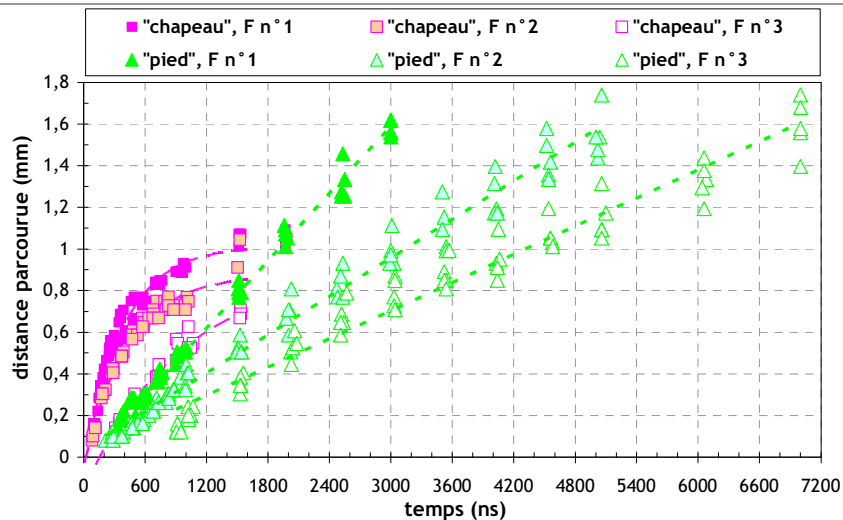


Figure 6.42 Mesures sur les clichés d'extinction : distances parcourues par le « chapeau » et par le « pied » du panache en fonction du temps pour F n°1=4,8 J/cm², F n°2=2,6 J/cm² et F n°3=2,1 J/cm²

6.10 Conclusion du sixième chapitre

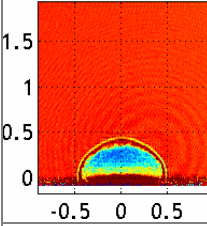
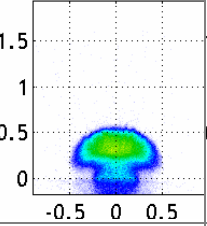
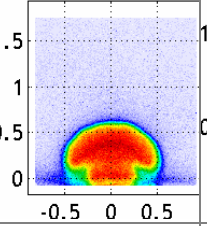
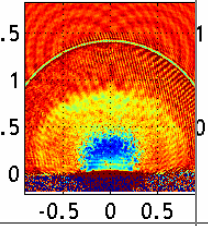
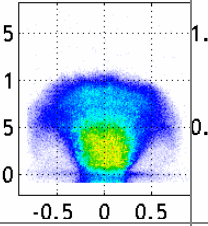
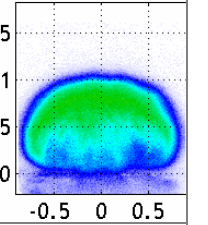
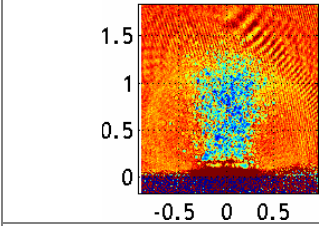
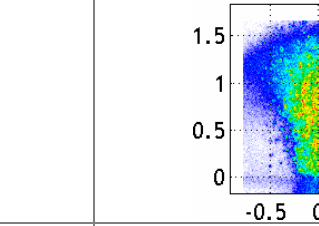
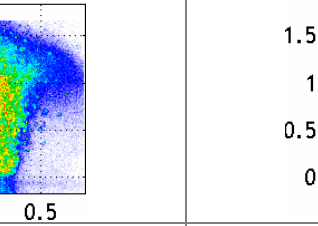
Le panache de matière résultant de l'interaction d'une impulsion laser de quelques centaines de nanosecondes avec une peinture possède une forme caractéristique de « champignon » dont les différentes parties, la partie frontale appelée « chapeau » et la partie centrale appelée « pied », possèdent des cinétiques différentes.

L'originalité de notre montage expérimental réside dans le fait que trois types de mesures distinctes (extinction, diffusion et émission) ont pu être réalisés sur un même panache d'ablation quasi-simultanément.

Du fait de la nature du matériau étudié et des conditions d'ablation mises en œuvre, les deux types de particules émises lors de l'interaction d'une impulsion laser avec une peinture ont été mises en évidence, dès les premiers instants de l'interaction, par la technique de l'extinction et celle de la diffusion. Par ailleurs, on souligne qu'il a été montré qu'un plasma n'est pas formé suite à l'interaction, ceci étant dû aux faibles éclaircissements mis en œuvre ici.

Les résultats de ce chapitre ont été regroupés dans le Tableau 6.4.

Tableau 6.4 Tableau récapitulatif des résultats du chapitre 6

PARTIE FRONTALE DU PANACHE le « chapeau/éventail »					
le « chapeau » sur les premières centaines de nanosecondes après le tir d'ablation sur la peinture			le « chapeau/éventail » vers 500 ns après le tir d'ablation NB : le « chapeau », au cours de l'expansion, adopte une forme d'« éventail » surtout en diffusion		
en extinction	en diffusion	en émission	en extinction	en diffusion	en émission
$t = 193$ ns	$t = 193$ ns	$t = 186$ ns	$t = 912$ ns	$t = 912$ ns	$t = 912$ ns
					
- forte extinction - section efficace du « chapeau » correspondant à celle de particules carbonées	- il ne s'agit pas d'un signal de diffusion mais d'un signal d'émission	- forte émission - température de l'ordre de 3000-4000 K : zone la plus chaude du panache - pas de plasma - signal thermique de type « corps noir » : présence de particules absorbantes	- le signal d'extinction diminue au cours du temps : disparition de la forme « chapeau »	- présence d'un signal de diffusion - section efficace de l'« éventail » ne correspondant pas à des particules carbonées → signal de diffusion dû à des particules de TiO ₂	- le signal d'émission diminue au cours de l'expansion : la température baisse
PARTIE CENTRALE DU PANACHE le « pied »					
en extinction	en diffusion	en émission			
$t = 2.55$ μ s	$t = 2.55$ μ s	$t = 2.46$ μ s			
					
- forte extinction - une forme de « jet » directif et perpendiculaire à la surface - présence d'amas de matière qui éteignent la lumière	- forte diffusion (par rapport à la partie frontale) - une forme de « jet » directif et perpendiculaire à la surface - présence d'amas de matière qui diffusent la lumière	- très faible émission			

L'étude des clichés obtenus ainsi que les différentes mesures quantitatives réalisées ont permis de montrer que les particules primaires des agrégats carbonés, identifiés lors des prélèvements, se trouvent majoritairement dans la partie frontale du panache. Les particules sphériques submicroniques de TiO₂, identifiées lors des prélèvements, se trouvent, quant à elles, majoritairement dans le « pied » du panache dont la forme valide le mécanisme d'éjection.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude a permis de réaliser la caractérisation des aérosols émis lors de l'ablation par laser, en régime impulsif nanoseconde, de deux peintures murales : une peinture acrylique de couleur verte et une peinture époxy de couleur bleue. Il s'agit de peintures utilisées couramment dans l'industrie du bâtiment, comme par AREVA pour le zonage de ses installations.

Les analyses réalisées avec les granulomètres ont permis de mettre en évidence que l'aérosol produit lors d'un tir laser sur les peintures est composé de deux classes bien distinctes de particules : d'une part, des particules nanométriques (mesures EEPS), très majoritaires en nombre, et d'autre part, des particules submicroniques (1000 fois moins nombreuses) (mesures AEROSIZER). Les distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'EEPS présentent deux modes : un premier aux alentours de 10-20 nm et un second variant entre 30 et 70 nm selon les conditions opératoires. Les distributions granulométriques AEROSIZER présentent un mode aux alentours de 700-800 nm.

Ces particules possèdent des morphologies qui diffèrent grandement. Les particules nanométriques correspondent à des agrégats de nature quasi-fractale, dont les particules primaires ont un diamètre de l'ordre d'une quinzaine de nanomètres. Le premier mode des distributions granulométriques des nanoparticules correspond aux particules primaires et le second, aux agrégats. Les particules submicroniques, quant à elles, sont sphériques. Des analyses chimiques ont montré que les agrégats sont composés majoritairement de carbone et les sphères, de dioxyde de titane.

La mesure de la masse volumique effective des particules, mesure peu communément réalisée sur un aérosol hétérogène, s'est avérée, après avoir effectué quelques développements, très efficace pour dissocier les deux types de particules présentes. En effet, les essais réalisés ont permis de montrer que l'aérosol comprend des particules dont la masse volumique effective est constante avec leur diamètre et proche de 4 g/cm^3 . Elles correspondent aux particules submicroniques sphériques de dioxyde de titane. L'aérosol comprend également des particules dont la masse volumique effective évolue entre $2,8$ et $0,2 \text{ g/cm}^3$ selon une loi puissance avec leur diamètre. Il s'agit des agrégats nanométriques carbonés.

Par ailleurs, il a été estimé que la peinture ablatée se retrouve en moyenne à 60 %, en masse, sous forme particulaire pour la peinture verte et à 35 % pour la peinture bleue. La matière restante se présente alors sous la forme de gaz dont les principaux composés présents ont été identifiés.

L'influence de trois paramètres opératoires sur les caractéristiques des particules, notamment sur leur granulométrie, a été étudiée. Il s'agit de la fluence laser, de la cadence de tir et du débit d'air dans le système. Il n'y a pas d'influence du débit d'air et de la cadence de tir sur le mode des particules primaires ainsi que sur celui des particules submicroniques. En revanche, le diamètre des agrégats diminue fortement avec le débit d'air et augmente légèrement avec la cadence pour de faibles débits. Cependant, il n'y a pas d'évolution de ce mode avec la fluence. Par ailleurs, la taille des particules primaires a tendance à légèrement augmenter avec la fluence et celle des particules submicroniques, à diminuer avec ce paramètre.

Compte tenu du procédé d'ablation et étant donné leur composition essentiellement carbonée, les agrégats nanométriques proviennent de la vaporisation du polymère constituant la peinture. Les composés gazeux en résultant sont à l'origine des *nuclei* qui grossissent par condensation et par coagulation pendant la phase de refroidissement du panache de matière afin de former les particules primaires. Celles-ci, ensuite, s'agglomèrent pour former les agrégats.

Le phénomène d'agglomération des particules primaires a été approché avec un modèle de coagulation (modèle de Smoluchowski). Ce modèle a permis de mettre en évidence que le processus d'agglomération des particules primaires se déroule dans une bouffée, qui consiste en un mélange d'air et de particules, occupant un certain volume. Ce volume a été quantifié, il est de l'ordre de quelques dizaines de millimètres cubes. Il a été montré que le processus d'agglomération est essentiellement piloté par la variation du temps de séjour de ce volume dans le système. Un autre résultat important du modèle est le rôle primordial joué par ce volume d'interaction sur le nombre final de particules nanométriques. Celui-ci n'est en effet pas piloté par la quantité de matière ablatée, comme les particules submicroniques, mais par le volume qu'occupent les particules primaires et qui dépend de la fluence. Ainsi, par ce modèle, il a été possible d'interpréter l'influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques des particules nanométriques générées lors de l'ablation.

Concernant les particules submicroniques sphériques de dioxyde de titane, un mécanisme d'éjection peut être proposé. En effet, on trouve dans la peinture des particules de TiO_2 de granulométrie et de forme très proches de celles composant l'aérosol généré. Ainsi, les particules de TiO_2 , présentes initialement dans l'épaisseur de peinture, se retrouvent telles quelles dans l'aérosol. Le polymère, autour des particules de TiO_2 , est chauffé par absorption des flux diffusés par ces particules, ce qui provoque le changement de phase et la vaporisation locale du polymère, la conséquence étant l'éjection mécanique des particules de TiO_2 . Ce mécanisme permet alors d'expliquer que la cadence de tir et le débit d'air dans le système n'influencent pas la granulométrie de ces particules. Concernant la fluence, la vaporisation partielle des particules de TiO_2 se trouvant dans les zones les plus chaudes du panache peut expliquer les tendances observées.

Ainsi, cette étude, de par sa nature expérimentale, a permis d'obtenir une base de données riche et solide sur les aérosols émis lors de l'ablation par laser en régime impulsionnel nanoseconde de peintures, matériaux de nature relativement complexe. L'analyse détaillée des résultats obtenus a confirmé leurs mécanismes de formation.

L'évolution des particules nanométriques a été modélisée. Il a été mis en évidence une très bonne adéquation, tant du point de vue qualitatif que quantitatif, entre les points expérimentaux et les prévisions du modèle. Ainsi, il a été possible de déterminer les paramètres qui pilotent la formation des particules nanométriques.

Dans cette étude, les aérosols émis ont également fait l'objet d'une caractérisation « pendant leur formation », c'est-à-dire sur des temps très courts, de quelques nanosecondes à quelques microsecondes après le tir d'ablation sur la peinture. Pour cela, un montage expérimental original a été mis en œuvre. Il a permis de réaliser trois types de mesures optiques *in situ*, effectuées quasi-simultanément sur un même panache d'ablation au cours de son expansion.

Le panache de matière possède une forme caractéristique de « champignon ». La partie périphérique du panache est appelée le « chapeau » et la partie centrale, le « pied ». Par ailleurs, le panache est précédé d'une onde de choc.

La partie périphérique du panache, le « chapeau », est très dense et émet de la lumière aux premiers instants de l'interaction laser-matière. Le spectre d'émission, représentatif de cette zone, ne présente que quelques raies atomiques mais pas de raies ioniques. Il correspond à une émission thermique de type « corps noir ». Une température de l'ordre de 3000-4000 K a été évaluée. Il en a été conclu que **les conditions ne sont pas réunies pour qu'il y ait ici formation d'un plasma**. La mesure de la section efficace d'extinction du « chapeau » a permis de montrer que cette partie est majoritairement composée de particules carbonées. Ainsi, **les particules primaires des agrégats, identifiés lors des prélèvements, se trouvent majoritairement dans la partie frontale du panache**.

La partie centrale du panache, le « pied », se présente sous la forme d'un jet cylindrique directif et perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Elle diffuse la lumière, l'éteint fortement mais n'en émet pas. Son expansion fait apparaître de petits « amas » de matière correspondant à des groupes de particules qui éteignent et diffusent fortement la lumière. Ainsi, **les particules sphériques de dioxyde de titane submicroniques, identifiées lors des prélèvements, se trouvent principalement dans la partie centrale du panache**. Le mécanisme d'éjection, proposé pour ces particules, est conforté par la forme caractéristique qu'adopte le « pied ».

Ainsi, l'étude du panache d'ablation, par des techniques optiques *in situ*, a permis d'obtenir des résultats complémentaires de ceux issus de la caractérisation d'un aérosol prélevé. Il a été possible de visualiser le phénomène, dès les premiers instants de l'interaction laser-matière, et de conforter les mécanismes de formation proposés.

Par ailleurs, on souhaite également souligner que **ce travail montre la bonne adéquation de l'ensemble des moyens métrologiques mis en œuvre dans cette étude** car ceux-ci ont permis de réaliser une caractérisation fine des aérosols produits et de mettre en évidence des évolutions caractéristiques. En effet, on peut citer en exemple l'association en parallèle des deux granulomètres utilisés ici qui ont permis la mesure de toutes les tailles de particules générées lors de l'ablation. Par ailleurs, s'agissant d'instruments extrêmement sensibles, il a été possible de détecter des évolutions avec les paramètres opératoires, ce qui apporte des informations sur les mécanismes de formation des particules. Il s'agit de techniques relativement simples à mettre en œuvre dont l'avantage est d'apporter un nombre important d'informations tant sur les caractéristiques des particules que sur leurs mécanismes de formation.

De plus, les résultats de cette étude sont directement extrapolables à d'autres configurations, par exemple industrielles. En effet, nous nous sommes attachés à présenter nos résultats sous la forme de « taux d'émission » et à modéliser certains comportements. Il est alors possible pour l'industriel d'utiliser ces données pour dimensionner, autour de son procédé d'ablation, un dispositif adéquat de captage et de traitement des aérosols produits.

Il serait intéressant de poursuivre ce travail par les différents points suivants :

Dans le cadre de l'application de l'ablation par laser pour la décontamination nucléaire, l'étape suivante serait de travailler avec des peintures contaminées par des radionucléides tels que le césium. L'objectif serait alors d'évaluer l'efficacité de décontamination de la surface et de déterminer sous quelle forme (particulaire ou gazeuse) sont transférés les radionucléides une fois l'ablation achevée.

Il a été mis en évidence dans le chapitre 4 de ce mémoire une influence de la fluence sur la masse des hydrocarbures volatils générés et sur la « couleur » des particules prélevées. Ces observations qua-

litatives permettent de penser que l'étude des mécanismes chimique se produisant dans le panache pourrait se révéler prometteuse. Il s'agirait alors d'identifier les composés qui participent à la formation des particules primaires des agrégats.

Il serait également intéressant d'approfondir l'analyse des résultats présentés dans le chapitre 6. On peut envisager d'utiliser les clichés d'émission, obtenus avec la caméra ICCD, pour déterminer plus précisément la température du panache. Un étalonnage de la caméra avec un corps noir serait alors nécessaire afin de pouvoir convertir les intensités lumineuses en températures. Une évolution spatio-temporelle fine de la température du panache pourrait alors être obtenue.

Enfin, comme nous l'avons déjà précisé, les techniques métrologiques des aérosols utilisées dans cette étude, notamment les compteurs de particules et les granulomètres, sont des techniques extrêmement sensibles. On peut alors envisager, grâce à celles-ci, de réaliser une étude des produits émis à des fluences sous le seuil d'ablation qui est un régime particulier de l'interaction laser-matière. Par exemple, il serait intéressant de déterminer précisément le seuil d'endommagement du matériau, qui peut être une donnée utile pour les applications de nettoyage par laser, par exemple pour les œuvres d'art.

Bibliographie détaillée

Albert, O., Roger, S., Glinec, Y., Loulergue, J.C., Etchepare, J., Boulmer-Leborgne, C., Perrière, J., & Millon, E. (2003). Time-resolved spectroscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and femtosecond lasers. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 76, 319-323.

Andriani, S.E., Catalano, I.M., Daurelio, G., & Albanese, A. (2007). Marker and pen graffiti cleaning on diverse calcareous stones by different laser techniques. *XVI International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers*, edited by D. Schuöcker, Proceedings of SPIE Vol. 6346, 634634.

Angleraud, B., Girault, C., Champeaux, C., Garrelie, F., Germain, C., & Catherinot, A. (1996). Study of the expansion of the laser ablation plume above a boron nitride target. *Applied Surface Science*, 96-98, 117-121.

Angleraud, B., Garrelie, F., Tétard, F., & Catherinot, A. (1999). Study of particles ejected after pulsed laser ablation of a graphite target. *Applied Surface Science*, 138-139, 507-511.

Akiki, R., Bailly, Y., Lemoine, L., Guermeur, F., & Hervé, P. (2007). Mesure simultanée de la vitesse et la granulométrie d'un brouillard de particules d'huile. *CMOI 2007, Huitième colloque international francophone, Méthodes et techniques optiques pour l'industrie*, Arcachon, France.

Amoruso, S., Ausanio, G., Barone, A.C., Bruzzese, R., Campana, C., & Wang, X. (2007). Nanoparticles size modifications during femtosecond laser ablation of nickel in vacuum. *Applied Surface Science*, 254, 1012-1016.

Arnold, N., Gruber, J., & Heitz, J. (1999). Spherical expansion of the vapour plume into ambient gas: an analytical model. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 69, S87-S93.

Autric, M. (1999). Diagnostics du panache d'ablation. *Journal de Physique IV France, Pr5*, 131-134.

Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications. Second Edition. *Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc.*, ISBN 0-471-35636-0.

Bidin, N., Qindeel, R., Daud, M.Y., & Bhatti, K.A. (2007). Plasma splashing from Al and Cu materials induced by an Nd:YAG pulsed laser. *Laser Physics*, 17, 10, 1222-1228.

Bereznai, M., Heszler, P., Toth, Z., Wilhelmsson, O., & Boman, M. (2006). Measurements of nanoparticle size distribution produced by laser ablation of tungsten and boron-carbide in N₂ ambient. *Applied Surface Science*, 252, 4368-4372.

Bliefert, C., & Perraud, R. (2001). Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets. *De Boeck Diffusion*, ISBN 2-7445-0086-0.

Bogaerts, A., & Chen, Z. (2005). Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modelling investigation. *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 1280-1307.

Bohren, C.F., & Huffman, D.R. (1983). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. *Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc.*, ISBN 0-471-29340-7.

Bondoux, A. Colorants et pigments. *Techniques de l'Ingénieur, AM 3 234*, 1-8.

Boulaud, D., & Chouard, J.-C. (1990). Caractérisation de la granulométrie et de l'état de charge électrique des particules émises lors d'une opération d'ablation laser. *Rapport SPIN n°90/6*.

Boulaud, D., Chouard, J.C., Briand, A., Chartier, F., Lacour, J.L., Mauchien, P., & Mermet, J.M. (1992). Experimental study of aerosol production by laser ablation. *Journal of Aerosol Science*, 23, S225-S228.

Boulaud, D. (1993). Aerosol production by laser ablation. *Synthesis and Measurement of Ultrafine Particles*, Proceedings of the International Workshop on the Synthesis and Measurement of Ultrafine Particles, held in Delft, Netherlands, on May 28-29, 1993, Editors: Marijnissen, J.C.M., & Pratsinis, S., 31-40, Delft University Press.

Brygo, F. (2005). Étude de l'interaction laser-matière appliquée à la décontamination de peinture. *Thèse de doctorat*, Université de Bourgogne, France.

Brygo, F., Dutouquet, Ch., Le Guern, F., Oltra, R., Semerok, A., & Weulersse, J.M. (2006). Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation. *Applied Surface Science*, 252, 2131-2138.

Bulatov, V., Khalmanov, A., & Schechter, I. (2003). Study of the morphology of a laser-produced aerosol plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 1282-1286.

Bushaw, B.A., & Alexander, M.L. (1998). Investigation of laser ablation plume dynamics by high-resolution time-resolved atomic absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*, 127-129, 935-940.

Camata, R.P., Hirasawa, M., Okuyama, K., & Takeuchi, K. (2000). Observation of aerosol formation during laser ablation using a low-pressure differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 31, 391-401.

Champonnois, F., Cormont, P., Géléoc, M., Hubert, C., Lascoutouna, C., Thro, P.Y., & Wodling, P. (2006). Procédé et dispositif d'ablation laser d'une couche superficielle d'une paroi, telle qu'un revêtement de peinture dans une installation nucléaire. *Brevet n°FR2887161, EP1899082, WO2006136669.*

Chen, Y., Bulatov, V., Singer, L., Stricker, J., & Schechter, I. (2005). Mapping and elemental fractionation of aerosols generated by laser-induced breakdown ablation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 1090-1097.

Craciun, V., Bassim, N., Singh, R.K., Craciun, D., Hermann, J., & Boulmer-Leborgne, C. (2002). Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon. *Applied Surface Science*, 186, 288-292.

Delaporte, Ph., Gastaud, M., Marine, W., Sentis, M., Uteza, O., Thouvenot, P., Alcaraz, J.L., Le Samedy, J.M., Blin, D. (2003). Dry excimer laser cleaning applied to nuclear decontamination. *Applied Surface Science*, 208-209, 298-305.

Deno, H., Kamemoto, T., Nemoto, S., Koshio, A., & Kokai, F. (2008). Formation of TiN-Ir particle films using pulsed-laser deposition and their electrolytic properties in producing hypochlorous acid. *Applied Surface Science*, 254, 2776-2782.

Dewalle, P., Sortais, C., Pontreau, S., Vendel, J., Weulersse, J.-M., Semerok, A., & Grisolia, C. (2007). Characterization of aerosols produced by laser-matter interaction. *First Workshop on the Dust in Fusion Plasmas*, Warsaw, Poland.

Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). Caractérisation d'aérosols générés par ablation laser de peintures sur béton. *20^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, CFA 2004*, Paris, France.

Géléoc, M., & Gensdarmes, F. (2004). Characterization of laser-generated aerosols in Nd:YAG ablation of paint from concrete surfaces. *23rd American Association for Aerosol Research Annual Conference, AAAR 2004*, Atlanta, USA.

Géléoc, M., Blanc, C., Brygo, F., Hubert, C., & Tabarant, M. (2005). Décapage de peintures COGEMA par laser basse cadence, bilan des mesures et analyses granulométriques. *Rapport interne CEA*, réf : NT DPC/SCP/05-140.

Géléoc, M., Brygo, F., Dauvois, V., Delanne, V., & Gensdarmes, F. (2005). Characterization of laser-generated aerosols during Nd:YAG ablation of paint. *European Aerosol Conference, EAC 2005*, Ghent, Belgium, Editor : W. Maenhaut, ISBN 9080915939, p.636.

Géléoc, M., Champonnois, F., Weulersse, J.M., Gensdarmes, F., Dauvois, V., Delanne, V., Blanc, C., Tabarant, M., Hubert, C., & Lascoutouna, C. (2005). Laser-based surface decontamination process: aerosol characterization. *2nd International Symposium on Nanotechnology and Occupational Health, ISNO 2005*, Minneapolis, USA.

Geohegan, D.B. (1992). Fast intensified-CCD photography of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ laser ablation in vacuum and ambient oxygen. *Applied Physics Letters*, 60 (22), 2732-2734.

Geohegan, D.B., Poretzky, A.A., Duscher, G., & Pennycook, S.J. (1998). Time-resolved imaging of gas phase nanoparticles synthesis by laser ablation. *Applied Physics Letters*, 72, 23, 2987-2989.

Gonzalez, J.J., Liu, C., Wen, S.B., Mao, X., & Russo, R.E. (2007). Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements. *Talanta*, 73, 567-576.

Gonzalez, J.J., Liu, C., Wen, S.B., Mao, X., & Russo, R.E. (2007). Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements. *Talanta*, 73, 577-582.

Gouesbet, G., & Gréhan, G. Diffusion des faisceaux laser par des particules. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 3 460, 1-14.

Grojo, D., Cros, A., Delaporte, Ph., & Sentis, M. (2007). Experimental investigation of ablation mechanisms involved in dry laser cleaning. *Applied Surface Science*, 253, 8309-8315.

Hathorne, E.C., James, R.H., Savage, P., & Alard, O. (2008). Physical and chemical characteristics of particles produced by laser ablation of biogenic calcium carbonate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 240-243.

Hauer, R.H. (2004). Laser ablation of polymers studied by time resolved methods. *PhD Thesis*, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss.

Heitz, J., & Dickinson, J.T. (1999). Characterization of particulates accompanying laser ablation of pressed polytetrafluoroethylene (PTFE) targets. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 68, 515-523.

Heitz, J., Arenholz, E., & Dickinson, J.T. (1999). Particles in laser ablation of polytetrafluoroethylene. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 69, S467-S470.

Hervé, P., Kleitz, A., Hamouda, A., & Leporcq, B. (1994). Determination of submicronic particle size distribution by means of polarized light: Application to condensation nuclei and turboreactors. *Journal of Aerosol Science*, 25, S525-S526.

Heszler, P. (2002). Emission spectroscopy and size distribution of gas phase nanoparticles generated by laser-based methods. *Applied Surface Science*, 186, 538-545.

Heszler, P., Elihn, K., Landström, L., & Boman, M. (2002). Formation and emission spectroscopy of laser-generated nanoparticles. *Smart Materials and Structures*, 11, 631-639.

Hinds, W.C. (1999). *Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. Second Edition. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-0-471-19410-1.

Hola, M., Konecna, V., Mikuska, P., Kaiser, J., Palenikova, K., Prusa, S., Hanzlikova, R., & Kanicky, V. (2008). Study of aerosols generated by 213 nm laser ablation of cobalt-cemented hard metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 1341-1349.

Horn, I., & Günther, D. (2003). The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS. *Applied Surface Science*, 207, 144-157.

Hou, F. (2005). Caractérisation de particules submicroniques par analyse de l'intensité et de la polarisation du rayonnement diffusé. *Thèse de Doctorat*, Université Paris X-Nanterre, France.

INRS (2006). Peintures en phase aqueuse (ou peintures à l'eau). Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention. *Collection des aide-mémoire techniques, Edition INRS ED 955*, ISBN 2-7389-1301-6.

Itina, T.E., Sentis, M., & Marine, W. (2006). Synthesis of nanoclusters by nanosecond laser ablation: Direct simulation Monte Carlo modelling. *Applied Surface Science*, 252, 4433-4438.

Itina, T.E., Gouriet, K., Zhigilei, L.V., Noël, S., Hermann, J., & Sentis, M. (2007). Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short laser ablation. *Applied Surface Science*, 253, 7656-7661.

Jedynski, M., Hoffmann, J., Mroz, W., & Szymanski, Z. (2008). Plasma plume induced during ArF laser ablation of hydroxyapatite. *Applied Surface Science*, 255, 2230-2236.

Jeong, S.H., Greif, R., & Russo, R.E. (1998). Propagation of the shock wave generated from excimer laser heating of aluminium targets in comparison with ideal blast wave theory. *Applied Surface Science*, 127-129, 1029-1034.

Jeong, S.H., Borisov, O.V., Yoo, J.H., Mao, X.L., & Russo, R.E. (1999). Effects of particle size distribution on inductively coupled plasma mass spectrometry signal intensity during laser ablation of glass samples. *Analytical Chemistry*, 71, 22, 5123-5130.

Jullien, R., & Botet, R. (1987). Aggregation and fractal aggregates. ISBN 9971-50-248-8.

Kleitz, A., & Boulaud, D. Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols. *Techniques de l'Ingénieur*, R 2 360, 1-26.

Koch, J., Von Bohlen, A., Hergenröder, R., & Niemax, K. (2004). Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 267-272.

Koch, J., Schlamp, S., Rösgen, T., Fliegel, D., & Günther, D. (2007). Visualization of aerosol particles generated by near infrared nano- and femtosecond laser ablation. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 20-29.

Koch, J., Wälle, M., Dietiker, R., & Günther, D. (2008). Analysis of Laser-Produced Aerosols by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Transport Phenomena and Elemental Fractionation. *Analytical Chemistry*, 80, 4, 915-921.

Kokai, K., Takahashi, K., Shimizu, K., Yudasaka, M., & Iijima, S. (1999). Shadowgraphic and emission imaging spectroscopic studies of the laser ablation of graphite in an Ar gas atmosphere. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 69, S223-S227.

Köylü, Ü.Ö., Faeth, G.M., Farias, T.L., & Carvalho, M.G. (1995). Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100, 621-633.

Köylü, Ü.Ö., Xing, Y., & Rosner, D.E. (1995). Fractal morphology analysis of combustion-generated aggregates using light scattering and electron microscope images. *Langmuir*, 11, 4848-4854.

Kuhn, H.R., Koch, J., Hergenröder, R., Niemax, K., Kalberer, M., & Günther, D. (2005). Evaluation of different techniques for particle size distribution measurements on laser-generated aerosols. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 894-900.

Kuhn, H.-R., & Günther, D. (2005). The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 434-441.

Kusch, H.-G., Heinze, T., & Wiedemann, G. (2003). Hazardous emissions and health risk during laser cleaning of natural stones. *Journal of Cultural Heritage*, 4, 38s-44s.

Landström, L., Marton, Z.S., Boman, M., & Heszler, P. (2004). Monitoring nanoparticle formation during laser ablation of graphite in an atmospheric-pressure ambient. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 79, 537-542.

- Laout, J.-C.** Protection et décoration par peinture. *Techniques de l'Ingénieur, M 1 505*, 1-36.
- Laout, J.-C.** Formulation des peintures. Mise en œuvre des polymères utilisés. *Techniques de l'Ingénieur, J 2 272*, 1-23.
- Laout, J.-C.** Formulation des peintures. Physico-chimie et matières pulvérulentes. *Techniques de l'Ingénieur, J 2 270*, 1-17.
- Laout, J.-C.** Formulation des peintures. Pigments et colorants. *Techniques de l'Ingénieur, J 2 271*, 1-5.
- Lee, D.W., & Cheng, M.-D. (2004).** Investigations of nanoparticle generation during surface decontamination by laser ablation at low fluence. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1513-1526.
- Lee, D.W., & Cheng, M.-D. (2004).** Particle generation by laser ablation during surface decontamination. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1527-1540.
- Lee, D.W., & Cheng, M.D. (2006).** Particle generation by ultraviolet-laser ablation during surface decontamination. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 1591-1598.
- Liu, C., Mao, X.L., Mao, S.S., Zeng, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2004).** Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass: particulate and ICPMS measurements. *Analytical Chemistry*, 76, 379-383.
- Liu, C.L. (2005).** A study of particle generation during laser ablation with applications. *PhD Thesis*, University of California, Berkeley, USA.
- Liu, C.Y., Mao, X.L., Greif, R., & Russo, R.E. (2007).** Time resolved shadowgraph images of silicon during laser ablation: shockwaves and particle generation. *Journal of Physics: Conference Series*, 59, 338-342.
- Lowndes, D.H., Rouleau, C.M., Thundat, T., Duscher, G., Kenik, E.A., & Pennycook, S.J. (1998).** Silicon and zinc telluride nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation: size distributions and nanoscale structure. *Applied Surface Science*, 127-129, 355-361.
- Luk'yanchuck, B.S., Marine, W., Anisimov, S.I., & Simakina, G.A. (1999).** Condensation of vapor and nanoclusters formation within the vapour plume, produced by ns-laser ablation of Si, Ge and C. *Part of the SPIE Conference on Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing IV*, San Jose, California, USA, SPIE Vol. 3618, 434-452.
- Lushnikov, A.A., Maksimenko, V.V., & Pakhomov, A.V. (1989).** Fractal aggregates from laser plasma. *Journal of Aerosol Science*, 20, 8, 865-870.
- Lushnikov, A.A. (1996).** Laser induced aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 27, 1, S377-S378.
- Mahfouz, R., Cadete Santos Aires, F.J., Brenier, A., Jacquier, B., & Bertolini, J.C. (2008).** Synthesis and physico-chemical characteristics of nanosized particles produced by laser ablation of a nickel target in water. *Applied Surface Science*, 254, 5181-5190.
- Makino, T., Suzuki, N., Yamada, Y., Yoshida, T., Seto, T., & Aya, N. (1999).** Size classification of Si nanoparticles formed by pulsed laser ablation in helium background gas. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 69, S243-S247.
- Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D.-R., & Pui, D.Y.H. (2000).** Performance evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor. *Journal of Aerosol Science*, 31, 2, 249-261.
- Marton, Zs., Heszler, P., Mechler, A., Hopp, B., Kantor, Z., & Bor, Zs. (1999).** Time-resolved shock-wave photography above 193-nm excimer laser-ablated graphite surface. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 69, S133-S136.
- Marton, Zs., Landström, L., Boman, M., & Heszler, P. (2003).** A comparative study of size distribution of nanoparticles generated by laser ablation of graphite and tungsten. *Materials Science & Engineering C*, 23, 225-228.

- Marton, Z., Landström, L., & Hesler, P. (2004).** Early stage of the material removal during ArF laser ablation of graphite. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 79, 579-585.
- Masclet, P., & Cachier, H. (1998).** L'aérosol atmosphérique. Caractéristiques physico-chimiques. *Analisis Magazine*, 26,9, M11-M17.
- Mateo, M.P., Civrtnickova, T., Fernandez, E., Ramos, J.A., Yanez, A., & Nicolas, G. (2009).** Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass. *Applied Surface Science*, 255, 10, 5579-5583.
- Noël, S., Hermann, J., & Itina, T. (2007).** Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals. *Applied Surface Science*, 253, 6310-6315.
- Noël, S., & Hermann, J. (2007).** Influence of irradiation conditions on plume expansion induced by femtosecond laser ablation of gold and copper. *ROMOPTO 2006 : Eighth Conference on Optics*, edited by V.I. Vlad, Proceedings of SPIE Volume 6785, 67850F, 1-8.
- Onofri, F. (2005).** Diffusion de la lumière en Mécanique des Fluides. 5^{ème} École d'Automne, Vélométrie et Granulométrie Laser en Mécanique des Fluides, St-Pierre d'Oléron, France.
- Ostrowski, R., Marczak, J., Strzelec, M., & Barcikowski, S. (2007).** Nano and microparticles emission during laser cleaning of stone. *Laser Technology VIII: Applications of Lasers*, edited by W.L. Wolinski, Z. Jankiewicz, R.S. Romaniuk, Proceedings of SPIE Volume 6598, 65980V, 1-8.
- Ouf, F.-X. (2006).** Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie. *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen, France.
- Ozawa, E., Kawakami, Y., & Seto, T. (2001).** Formation and size control of tungsten nanoparticles produced by Nd:YAG laser irradiation. *Scripta Materialia*, 44, 2279-2283.
- Pereira, A., Delaporte, P., Sentis, M., Marine, W., Thomann, A.L., & Boulmer-Leborgne, C. (2005).** Optical and morphological investigation of backward-deposited layer induced by laser ablation of steel in ambient air. *Journal of Applied Physics*, 98, 064902, 1-8.
- Perrière, J., Boulmer-Leborgne, C., Benzerga, R., & Tricot, S. (2007).** Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 7069-7076.
- Qi, C., Chen, D.R., & Cheng, M.D. (2007).** Using a fast-scanning electrical nanoparticle sizer to characterize nanoparticles from laser ablation. *Aerosol and Air Quality Research*, 7, 1-16.
- Renoux, A., & Boulaud, D. (1998).** Les aérosols. Physique et Métrologie. *Lavoisier, Technique & Documentation*, ISBN 2-7430-0231-X.
- Renoux, A., & Boulaud, D.** Physique des aérosols. Partie 2. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 3 613, 1-26.
- Reutzel, E.W., Keay, J.M., & Sills, C.A. (2004).** Laser paint stripping process emissions: Q-switched vs. pulsed Nd:YAG laser. In: *Proceedings of the 23rd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO 2004)*, San Francisco, California, USA.
- Roberts, T., Reutzel, E., & Striebig, B. (2000).** Emissions characterization of laser-removed paint. In: *J. Kilduff, S. Komisar & M. Nymann, Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Thirty-Second Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Wastes Conference* (pp. 739-743). CRC Press.
- Savina, M., Xu, Z., Wang, Y., Reed, C., & Pellin, M. (1999).** Laser ablation studies of concrete. In: *Proceedings of the 18th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO 1999)*, San Diego, California, USA.
- Schuöcker, G.D., & Bielak, R. (2007).** Laser ablation and competitive technologies in paint stripping of heavy anti-corrosion coatings. *XVI International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers*, edited by D. Schuöcker, Proceedings of SPIE Vol. 6346, 634633, 1-10.
- Sedov, L.I. (1959).** Similitary and dimensional methods in mechanics. Translation from the 4th Russian edition, edited by M. Holt. Academic Press.

- Seto, T., Kawakami, Y., Suzuki, N., Hirazawa, M., Kano, S., Aya, N., Sasaki, S., & Shimura, H. (2001). Evaluation of morphology and size distribution of silicon and titanium oxide nanoparticles generated by laser ablation. *Journal of Nanoparticle Research*, 3, 185-191.
- Semerok, A., Farcage, D., Dewalle, P., Fomichev, S., Thro, P.-Y., Grisolia, C., Coad, P., & Widdowson, A. (2008). Laser detritiation system tests in the beryllium handling facility and JET environment (Task JW6-FT-3.30). *Document technique DEN*, réf : NT DPC/SCP/08-292 indice A, CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/08-DO-96.
- Sorensen, C.M. (2001). Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Science and Technology*, 35, 648-687.
- Teghil, R., De Bonis, A., Galasso, A., Santagata, A., Villani, P., & Sordelet, D.J. (2007). Role and importance of nanoparticles in femtosecond pulsed laser ablation deposition of Al-Cu-Fe quasicrystal. *Chemical Physics Letters*, 438, 85-88.
- Thareja, R.K., & Shukla, S. (2007). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by laser ablation of zinc in liquid. *Applied Surface Science*, 253, 8889-8895.
- Torrisi, L., Caridi, F., Margarone, D., & Borrielli, A. (2008). Plasma-laser characterization by electrostatic mass quadrupole analyzer. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 266, 308-315.
- Toupance, G., Person, A., Le Moullec, Y., Masclat, P., & E. Perros, P. Pollution atmosphérique gazeuse. Mesure des gaz. *Techniques de l'Ingénieur*, [P 4 031], 1-22.
- Ullmann, M., Friedlander, S.K., & Schmidt-Ott, A. (2002). Nanoparticle formation by laser ablation. *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 499-509.
- Ursu, C., Gurlui, S., Focsa, C., & Popa, G. (2008). Space- and time-resolved optical diagnostics for the study of laser ablation plasma dynamics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267, 446-450.
- Van Gulijk, C., Marijnissen, J.C.M., Makkee, M., Moulijn, J.A., & Schmidt-Ott, A. (2004). Measuring soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 35, 633-655.
- Vatry, A., Naiim Habib, M., Delaporte, Ph., Sentis, M., Grojo, D., Grisolia, C., & Rosanvallon, S. (2009). Experimental investigation on laser removal of carbon and tungsten particles. *Applied Surface Science*, 255, 10, 5569-5573.
- Webb, R.L., Dickinson, J.T., & Exarhos, G.J. (1997). Characterization of particulates accompanying laser ablation of NaNO₃. *Applied Spectroscopy*, 51, 5, 707-717.
- Wen, S.-B., Mao, X., Liu, C., Greif, R., & Russo, R. (2006). Radiative cooling of laser ablated vapor plumes: experimental and theoretical analyses. *Journal of Applied Physics*, 100, 053104, 1-14.
- Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). Expansion of the laser ablation vapor plume into a background gas. I. Analysis. *Journal of Applied Physics*, 101, 023114, 1-13.
- Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). Laser ablation induced vapour plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis. *Journal of Applied Physics*, 101, 023115, 1-13.
- Wen, S.-B., Mao, X., Liu, C., Greif, R., & Russo, R. (2007). Expansion and radiative cooling of the laser induced plasma. *Journal of Physics: Conference Series*, 59, 343-347.
- Wen, S.-B., Mao, X., Greif, R., & Russo, R.E. (2007). Experimental and theoretical studies of particle generation after laser ablation of copper with a background gas at atmospheric pressure. *Journal of Applied Physics*, 101, 123105, 1-15.
- Witschger, O., & Fabries, J.-F. (2005). Particules ultra-fines et santé au travail. 1-Caractéristiques et effets potentiels sur la santé. *Hygiène et sécurité au Travail*, 199, 21-35.

Witten, T.A., & Sander, L.M. (1981). Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Physical Review Letters*, 47, 19, 1400-1403.

Yon, J., Rozé, C., Girasole, T., Copalle, A., & Talbaut, M. (2008). Extension de l'applicabilité de la RDG-FA à des agrégats constitués de gros monomères avec prise en compte des interactions lumineuses multiples au sein des agrégats. 23^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, Paris, France.

Yoo, J.H., Borisov, O.V., Mao, X., & Russo, R.E. (2001). Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 73, 10, 2288-2293.

Zel'dovich, Ya.B., & Raizer, Yu.P. (2002). Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena. *Dover Publications, Inc.*, ISBN 0-486-42002-7.

Zeng, X., Mao, X.L., Greif, R., & Russo, R.E. (2005). Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 80, 237-241.

Zhigilei, L.V. (2003). Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 76, 339-350.

Zucrow, M.J., & Hoffman, J.D. (1976). Gas Dynamics, Volume 1. *John Wiley & Sons, Inc.*, ISBN 0-471-98440-X.

Annexes

Annexe n° 1 : Analyse de la structure moléculaire des constituants de la peinture verte par IRTF

Analyse de la structure moléculaire du liant organique

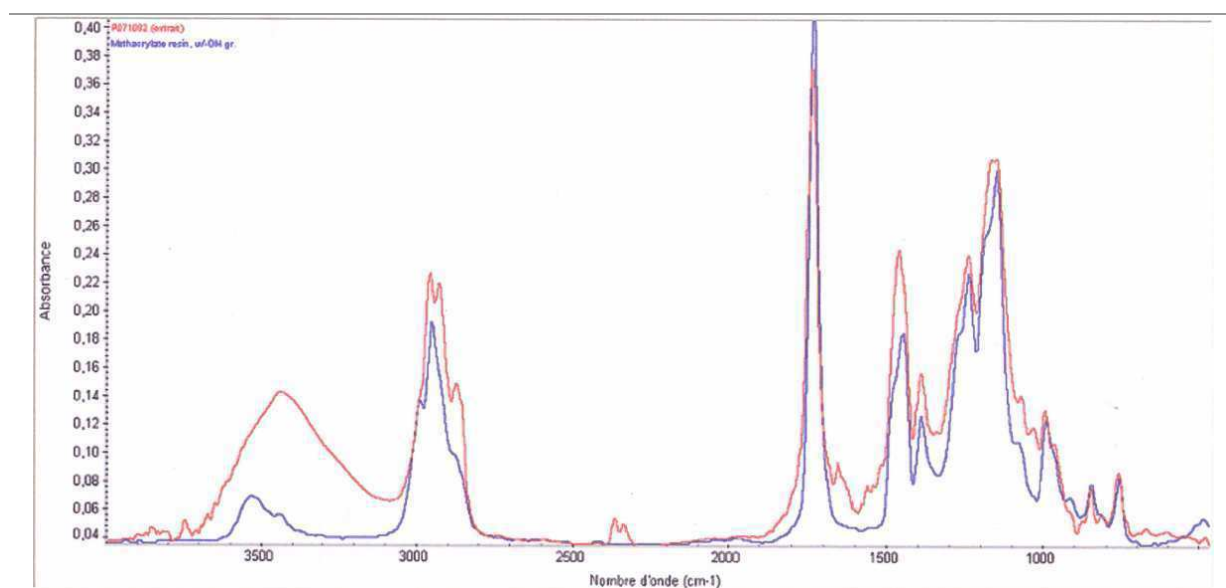


Figure A Spectre infrarouge de la peinture verte, courbe rouge : échantillon, courbe bleue : résine méthacrylique (Laboratoire Eurofins LEM)

Analyse de la structure moléculaire des charges minérales

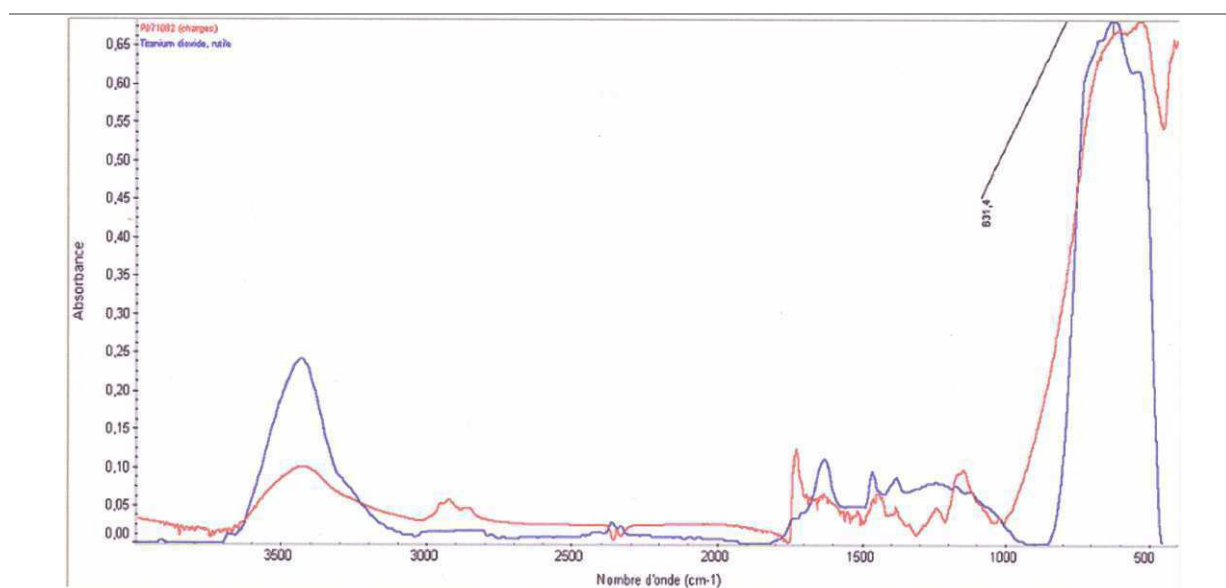


Figure B Spectre infrarouge de la peinture verte, courbe rouge : échantillon, courbe bleue : TiO_2 (rutile) (Laboratoire Eurofins LEM)

Annexe n° 2 : Analyse de la composition d'un échantillon sec de peinture verte par thermogravimétrie

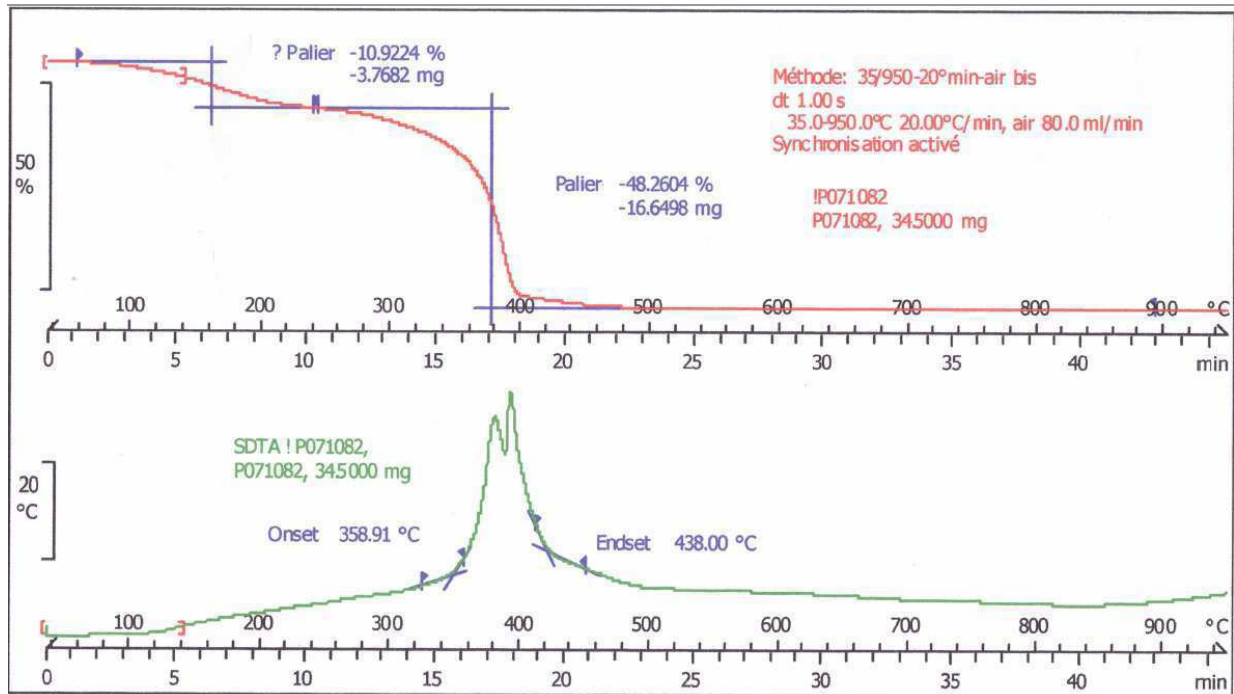


Figure C Analyse ATG de la peinture verte (Laboratoire Eurofins LEM)

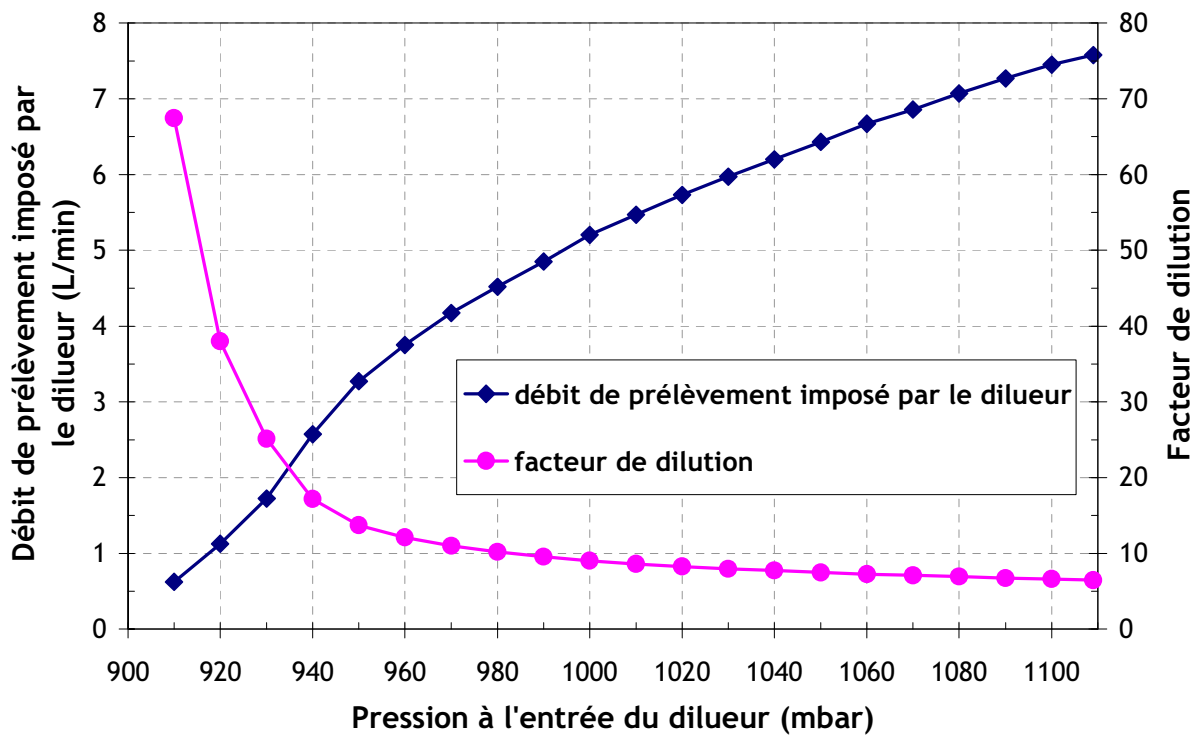
Annexe n° 3 : Courbe de calibration du dilueur DEKATI

Figure D Débit de prélèvement imposé par le dilueur et facteur de dilution en fonction de la pression à l'entrée du dilueur

Annexe n° 4 : Réponse des granulomètres EEPS et AEROSIZER

Le granulomètre EEPS

Étant donné que le granulomètre EEPS est un instrument relativement nouveau sur le marché, nous avons souhaité comparer sa réponse à celle du granulomètre SMPS sur une même génération. Le SMPS (« *Scanning Mobility Particle Sizer* ») est le granulomètre de référence pour les instruments dont le principe de fonctionnement repose sur l'analyse de la mobilité électrique des particules. Il consiste en un Analyseur de Mobilité Électrique (DMA ou « *Differential Mobility Analyzer* ») relié à un CNC (TSI CNC 3022A) placé en série.

Le principe de fonctionnement du CNC a été décrit dans le chapitre 2 (partie 2.3.1.2). Celui du DMA est présenté sur la Figure E.

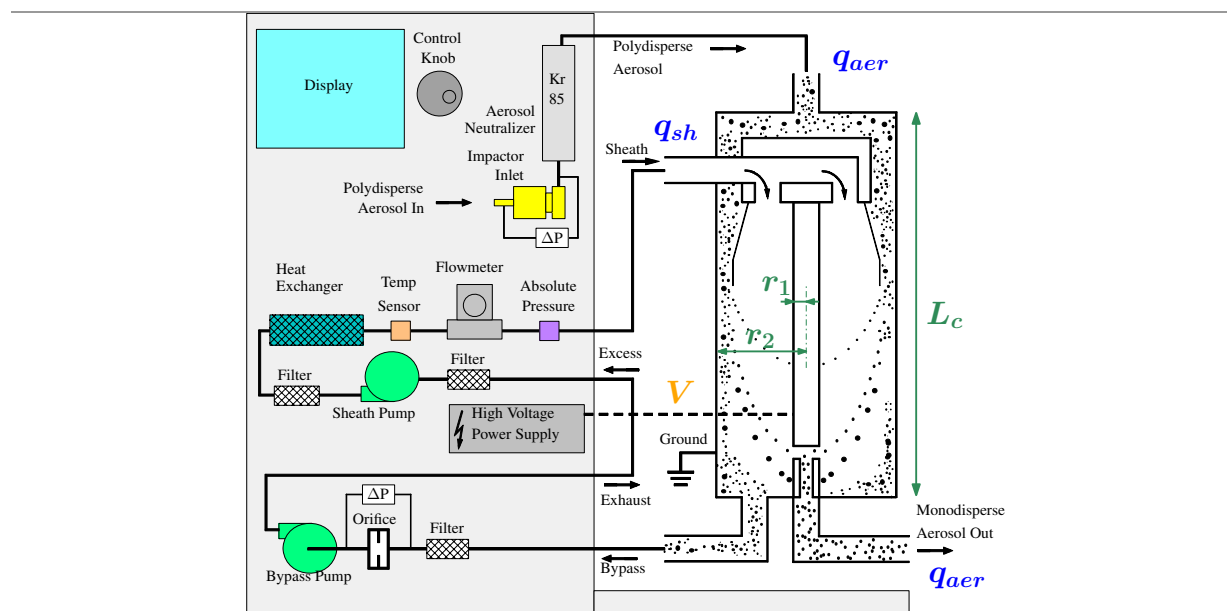


Figure E Principe général de fonctionnement du DMA (colonne Long-DMA)¹

L'aérosol prélevé passe d'abord par un impacteur d'entrée. Il s'agit d'éliminer les particules de taille trop importante par rapport à la gamme de mesure du DMA. Les particules sont ensuite chargées par un champ d'ions générés par un chargeur bipolaire contenant une source radioactive de krypton (⁸⁵Kr). Les particules acquièrent des charges positives ou négatives en fonction de leurs collisions avec les ions produits. L'aérosol tend vers une répartition de charges conforme à l'équilibre de Boltzmann. À la sortie du chargeur, l'ensemble des particules est globalement neutre et leur distribution de charge est connue. Elles sont ensuite introduites dans une colonne de classification électrostatique où est appliqué un champ électrique qui influence la trajectoire des particules chargées. C'est dans cette partie qu'est sélectionnée la taille désirée de particules. En effet, il existe une relation directe entre le champ électrique imposé dans la colonne et le diamètre des particules qui sont sélectionnées (équation (a)). D_{me} est le diamètre de mobilité électrique de la particule.

¹ Schéma issu de la documentation technique de l'instrument.

$$\frac{D_{me}}{C_c(D_{me})} = \frac{2 \cdot p \cdot e \cdot L_c \cdot U}{3 \cdot \mu \cdot Q_{sh} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (a)$$

avec, p , le nombre de charges élémentaires portées par la particule, e , la charge élémentaire d'une particule ($e=1,609 \times 10^{-19}$ C), L_c , la longueur de la colonne (m), U , le potentiel électrique moyen appliqué au cylindre interne de la colonne (V), η , la viscosité dynamique du gaz (Pa.s), Q_{sh} , le débit d'air propre à l'entrée de la colonne (m^3/s), r_1 , le rayon du cylindre à l'intérieur de la colonne (m) et r_2 , le rayon du cylindre extérieur (m).

Selon la valeur de la tension appliquée à la colonne, seules les particules ayant une mobilité électrique donnée ont la trajectoire correcte pour sortir de la colonne et être sélectionnées. Elles sont ensuite envoyées au CNC qui les compte. L'application successive de différentes tensions sur la colonne permet la sélection consécutive de particules de différentes mobilités, donc de différentes tailles, dont la concentration est déterminée simultanément par le CNC. Cela permet ainsi d'établir la distribution granulométrique en nombre de l'aérosol prélevé.

L'étendue de mesure du SMPS dépend essentiellement de la colonne de classification électrostatique choisie, du débit de prélèvement des aérosols et du diamètre de coupure de l'impacteur placé en amont du DMA. Deux colonnes ont été mises en œuvre. La première, appelée Long-DMA (TSI 3081), a permis de mesurer les particules ayant un diamètre de mobilité électrique compris entre 14 et 673 nm ; la seconde, la Nano-DMA (TSI 3085), entre 4,5 et 160 nm. Nous obtenons pour chacun des canaux (107 pour la Long-DMA et 99 pour la Nano-DMA) une concentration moyenne en particules. La résolution est de 64 canaux par décade. Contrairement à l'EEPS, la réponse de cet instrument n'est pas continue. Nous avons travaillé avec un temps d'intégration de 135 s qui correspond au temps nécessaire au balayage de l'intégralité de la plage de mesure choisie.

Le dispositif expérimental est présenté sur la [Figure F](#). L'ablation a lieu dans la cellule en acier inoxydable dont la vitesse de déplacement a été fixée à 42 $\mu m/s$ afin de permettre une génération continue en particules, ce qui est nécessaire pour la mesure avec le granulomètre SMPS étant donné son temps de réponse. Les deux granulomètres ont été placés en parallèle.

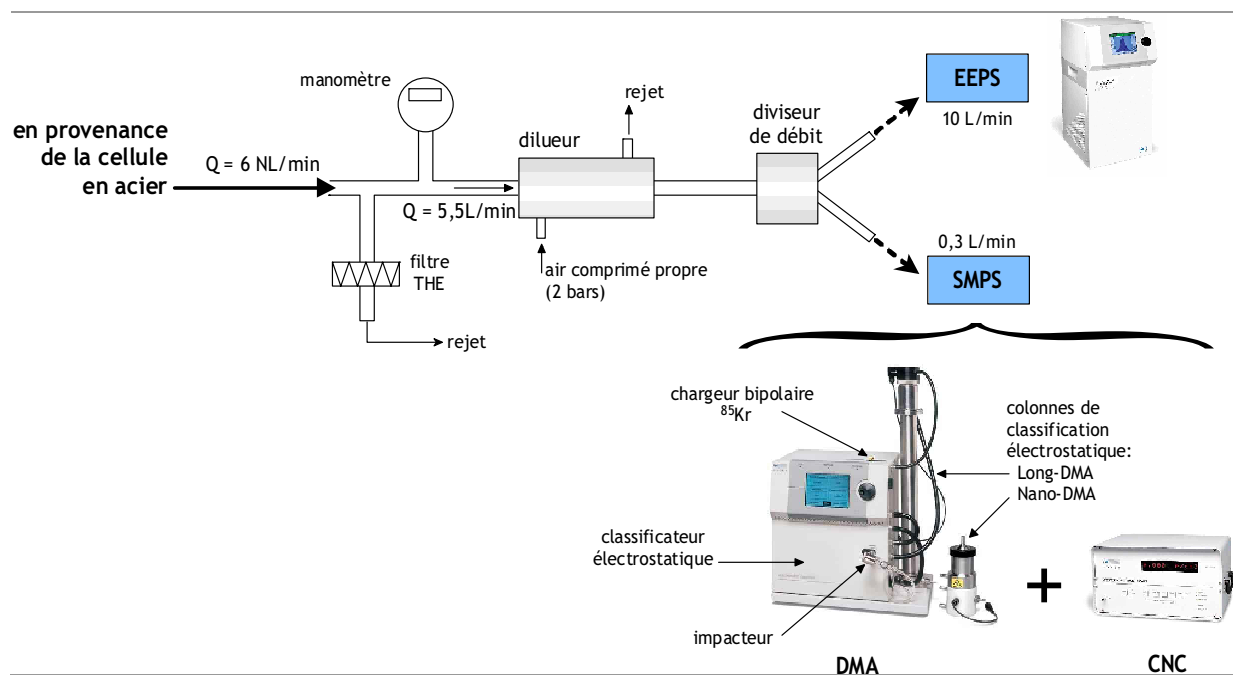


Figure F Dispositif expérimental : le prélèvement des particules sur les granulomètres EEPS et SMPS placés en parallèle suite à l'ablation dans la cellule en acier inoxydable

Les résultats sont présentés sur la [Figure G](#).

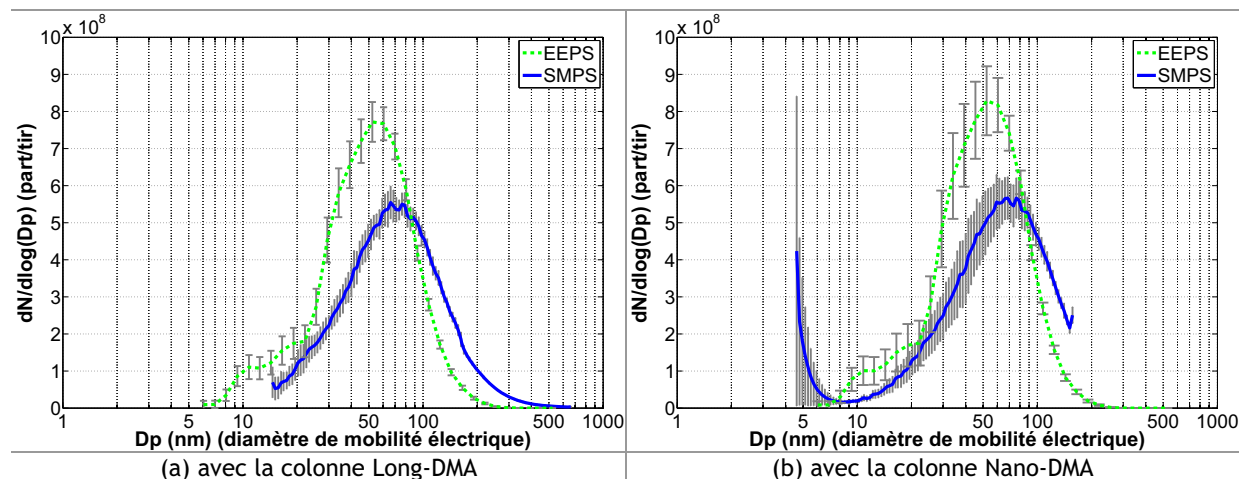


Figure G Distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'EEPS et le SMPS en configuration Long-DMA (a) et Nano-DMA (b) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=3$ J/cm², $f=10$ Hz, $Q=7$ L/min, cellule en inox, peinture verte)

Sur les distributions obtenues, on note principalement une différence sur le nombre de particules comptabilisées par les appareils. En effet, le nombre total de particules mesuré par l'EEPS est 1,3 fois supérieur à celui mesuré par le SMPS, quelle que soit la colonne. En termes de granulométrie, la distribution obtenue avec l'EEPS présente un mode à 52 nm, celle avec le SMPS en configuration Long-DMA à 66 nm et celle avec le SMPS en configuration Nano-DMA à 69 nm, ce qui reste relativement proche.

Par ailleurs, sur les distributions SMPS, contrairement aux distributions EEPS, on ne constate pas un premier mode vers 15 nm. Nous pensons que ces particules n'ont pas pu être mesurées par le SMPS, du fait de son faible débit de prélèvement et qu'elles ont probablement été perdues par diffusion avant d'être mesurées par le CNC. Les particules inférieures à 6 nm mesurées par le SMPS en configuration Nano-DMA ne sont pas représentatives de la génération : ceci est notifié par l'amplitude des barres d'erreur. Elles représentent la dispersion des valeurs obtenues autour de leur valeur moyenne du fait de la répétition des essais et valent un écart-type. Elles proviennent probablement d'un artéfact de mesure.

La grande différence entre ces deux appareils, hormis la loi de charge imposée à l'aérosol, réside en leur débit de prélèvement. En effet, celui de l'EEPS est de 10 L/min et celui du SMPS, de 0,3 L/min. Ceci induit, pour les particules, des temps de résidence distincts qui pourraient expliquer les différences observées sur le nombre et la granulométrie des particules.

Le granulomètre EEPS est beaucoup plus adapté que le SMPS pour effectuer la mesure des particules nanométriques issues d'une génération par ablation laser d'une peinture car, pour ce dernier, la génération en particules doit être stable et continue, ce qui est difficile à obtenir lors de l'ablation.

Le granulomètre AEROSIZER

Pour l'ensemble des essais effectués avec cet instrument, on précise que l'acquisition des données du granulomètre AEROSIZER a été réalisée en indiquant dans le logiciel, pour les particules prélevées, une masse volumique de 1 g/cm³. Ce choix est adopté lorsque la nature des particules émises n'est pas connue. Néanmoins, il est important de signaler que la valeur de densité indiquée dans le logiciel peut influencer les résultats fournis. En effet, si dans l'instrument les particules ne sont plus dans le régime de Stokes (c'est-à-dire avec un nombre de Reynolds supérieur à 0,1), la taille mesurée sera fonction de

la densité et de la viscosité du gaz ainsi que de la densité et de la forme des particules, et dans ce cas, des corrections sont appliquées^{1,2}.

Ce phénomène a été mis en évidence ici sur une distribution typique obtenue avec cet instrument. En effet, le diamètre modal en nombre de la distribution est réduit de 20 % lorsque que l'on passe par exemple d'une densité de 1 à une densité de 4 dans le logiciel. Néanmoins, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus avec cet instrument en gardant une masse volumique de 1 g/cm³. En effet, d'une part, la majeure partie des essais portant sur la détermination de la granulométrie des particules a été réalisée alors que nous n'avons pas d'informations sur la nature chimique et la morphologie de ces particules. D'autre part, il a été mis en évidence que l'aérosol généré lors de l'ablation est hétérogène et il est donc difficile de statuer sur une valeur unique de masse volumique pour l'ensemble des particules mesurées par l'appareil.

¹ Baron, P.A., & Willeke, K. (2001). Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-35636-0.

² Renoux, A., & Boulaud, D. (1998). Lavoisier, Technique & Documentation, ISBN 2-7430-0231-X.

Annexe n° 5 : Influence du mode de génération sur la granulométrie des particules

L'influence du mode de génération des particules sur leur granulométrie a été étudiée. En effet, selon le type d'analyse souhaité, une génération consistant à réaliser des séquences de tirs à différents endroits de l'échantillon ou un balayage continu de la surface de la cible par le faisceau laser sur différentes lignes sont pratiqués. La comparaison a été menée sur la réponse du granulomètre EEPS. Les résultats sont présentés sur la [Figure H](#).

Ce point a été abordé car certains auteurs ont noté une influence du mode de génération, et en particulier de la vitesse de balayage de la surface de la cible par le faisceau laser, sur les distributions granulométriques obtenues. Par exemple, lors d'une ablation de cuivre à une fluence de 20 J/cm^2 et à une cadence de tir de 10 Hz , pour une vitesse de balayage variant de $0,1$ à $200 \mu\text{m/s}$, Liu¹ a montré que le diamètre médian en nombre des distributions augmente de 10 nm entre $0,1$ et $5 \mu\text{m/s}$ puis chute de 30 nm entre 5 et $10 \mu\text{m/s}$ pour se stabiliser entre 10 et $200 \mu\text{m/s}$. La même tendance a été observée pour du silicium. Travailler avec de très faibles vitesses de balayage s'apparente à réaliser un nombre conséquent de tirs à un même endroit contrairement aux vitesses plus élevées. Cet auteur explique les différences observées par un chauffage de la cible, localement non identique, selon la vitesse de balayage utilisée, et donc selon le nombre de tirs réalisés en un endroit, avec pour conséquence une modification de la granulométrie des particules émises.

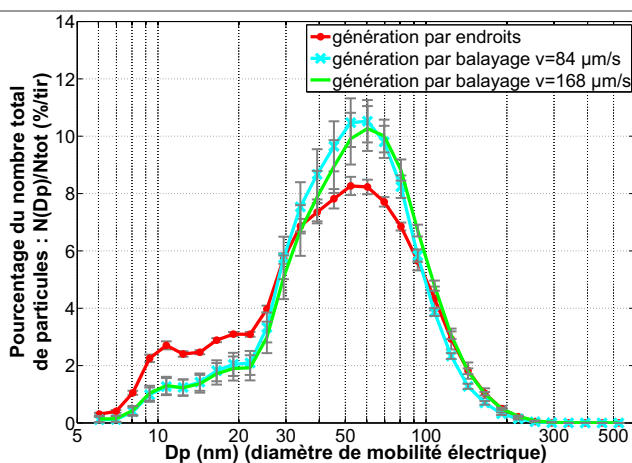


Figure H Distributions granulométriques en nombre des particules obtenues avec l'EEPS selon différents modes de génération ($\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=5 \text{ ns}$, $F=3 \text{ J/cm}^2$, $f=10 \text{ Hz}$, $Q=7,1 \text{ L/min}$, peinture verte, cellule en inox, résultats EEPS)

Pour notre cas, contrairement à Liu¹, les distributions granulométriques en nombre des particules les plus fines ([Figure H](#)) sont relativement semblables quel que soit le mode de génération. Il y a une différence de 7% entre le diamètre modal de la distribution obtenue pour une génération par endroits et celui de la distribution obtenue pour une génération par balayage avec une vitesse de $84 \mu\text{m/s}$. On note par ailleurs que la proportion des particules les plus fines (diamètre inférieur à 30 nm) est légèrement plus importante lorsque la génération est réalisée par endroits. On peut envisager que le mode de génération influence le mécanisme de formation de ces particules, notamment leur agglomération.

¹ Liu, C.L. (2005). PhD Thesis, University of California, Berkeley, USA.

Dans la partie 2.3.1.4 du chapitre 2, une instabilité tir à tir sur le nombre de particules émises en un endroit de l'échantillon a été mise en évidence. L'influence du numéro du tir sur la granulométrie des particules émises a alors été considérée. Cette étude a été réalisée sur la réponse du granulomètre EEPS. Les résultats sont présentés sur la Figure I (en trait plein, nous avons la valeur moyenne et en pointillé, celle d'un écart-type).

On n'observe pas d'influence particulière du numéro du tir sur le nombre de particules émises ainsi que sur leur diamètre médian en nombre. Comme nous pouvons le constater, les résultats sont assez dispersés. Comme nous l'avons déjà évoqué, cette dispersion a probablement pour origine une inhomogénéité de la couche de peinture en épaisseur. Néanmoins, pour cet exemple, les écarts-types relatifs sont faibles (il est de 7 % pour le nombre et de 3 % pour le diamètre médian).

Par ailleurs, on note que le premier tir est bien différent des autres notamment concernant le nombre de particules émises. Certains auteurs dans la littérature font également mention d'une différence des caractéristiques des particules émises pour le premier tir¹. Les raisons évoquées par ceux-ci sont des effets de surface incluant la rugosité, la contamination, des différences entre les propriétés de réflexion entre une surface ayant déjà été ablatée et une ne l'ayant pas encore été.

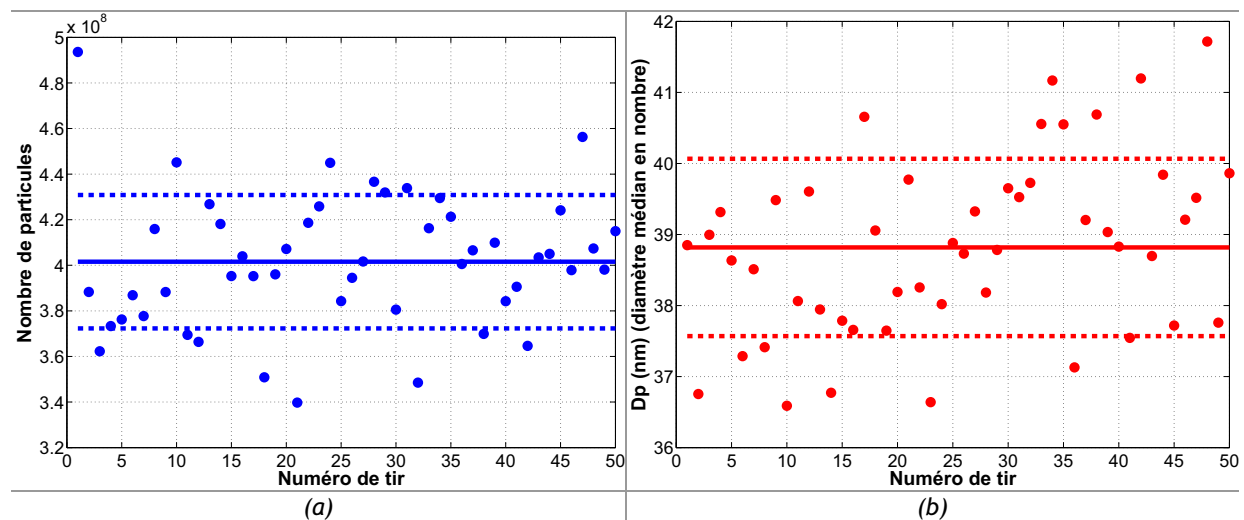


Figure I Nombre de particules émises (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction du numéro du tir lors d'une ablation locale ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $F=2,8$ J/cm², $f=0,1$ Hz, $Q=7,1$ L/min, peinture verte, cellule en inox, résultats EEPS)

¹ Jeong, S.H., Borisov, O.V., Yoo, J.H., Mao, X.L., & Russo, R.E. (1999). Analytical Chemistry, 71, 22, 5123-5130.

Annexe n° 6 : Présentation du calcul de l'incertitude de mesure sur le nombre et la masse de particules par tir

Calcul de l'incertitude sur le nombre de particules par tir

Les barres d'erreur indiquées sur les graphes représentant des nombres de particules correspondent à un écart-type. Celui-ci a été déterminé à partir des valeurs obtenues suite aux tirs laser dans les conditions présentées dans le chapitre 2 :

- en un endroit de la cible, une séquence d'au moins 30 tirs est effectuée,
- au moins 4 endroits distincts ont été ablatés.

Le nombre de particules reporté dans le document est alors la moyenne des valeurs obtenues pour chaque tir et chaque endroit de la cible. L'ensemble de ces données donne lieu au calcul de deux écarts-types :

- pour chaque endroit de la cible, on dispose d'un écart-type représentatif de la dispersion des nombres de particules mesurés avec le numéro de tir. Ces écarts-types sont très proches l'un de l'autre pour les différents endroits, aussi on en déduit une unique valeur représentative en moyennant les variances obtenues. On note également les valeurs moyennes des nombres de particules associés à chaque endroit.
- pour caractériser l'influence de l'endroit sur la dispersion des résultats, on calcule l'écart-type des nombres moyens déterminés à chaque endroit. Le résultat est alors nettement supérieur au rapport entre l'écart-type déterminé précédemment (dispersion selon le numéro de tir) et la racine carrée du nombre de tirs par endroit, ce qui montre l'influence réelle de l'endroit des séquences de tir.

En considérant le nombre de tir par endroit suffisant¹ pour envisager que les deux écarts-types précédents sont indépendants, notre écart-type final est obtenu par racine carrée de la somme des deux variances correspondantes. C'est ce résultat qui est tracé, en barres d'erreur, de part et d'autre du point de mesure.

Calcul de l'incertitude de mesure sur la masse de particules par tir

On appelle M la masse de particules par tir. Cette masse M a été déterminée de la manière suivante :

$$M = \frac{\Delta M}{n_{\text{tirs}}} = \frac{\Delta M}{t \times f} \quad (\text{b})$$

ΔM est la masse de particules sur le filtre après l'ablation. Les filtres étant pesés avant et après le prélèvement, ΔM est obtenue en réalisant la différence entre les deux mesures avant et après l'essai.

¹ Cela revient à négliger le rapport entre l'écart-type sur les tirs et la racine carrée du nombre de tirs, hypothèse vraisemblable au vu du nombre de tirs effectué par endroit et de l'inadéquation de ce rapport avec l'écart-type calculé sur les endroits (facteur 4 environ).

n_{tirs} est le nombre de tirs ayant été réalisés sur la surface de l'échantillon pendant le prélèvement. Il est obtenu en multipliant la cadence laser f (10 Hz) par la durée de l'ablation t mesurée avec un chronomètre.

ΔM est déterminée de la manière suivante :

$$\Delta M = M_f - M_i \quad (c)$$

M_f est la masse du filtre après l'essai et M_i est la masse du filtre avant l'essai.

On précise que chaque filtre, quel qu'il soit, est toujours au moins pesé trois fois à des moments différents du cycle de pesée, afin de diminuer le risque d'une erreur de lecture sur la balance. Par ailleurs, la réponse de la balance peut être perturbée par les conditions environnantes (vibrations, etc.) d'où l'intérêt de répéter les mesures. Ainsi, les valeurs de M_i et M_f , prises pour le calcul de ΔM , sont des valeurs moyennes possédant un écart-type appelé respectivement $\sigma(M_i)$ et $\sigma(M_f)$. Ils représentent la dispersion des mesures réalisées autour de leur valeur moyenne. Ils permettent de prendre en compte l'incertitude liée à la fois à la mesure sur la balance et celle liée à la stabilité du filtre dans le temps. Afin de vérifier cette stabilité, une nouvelle mesure de M_f pour chacun des filtres, a été réalisée deux mois après les premières pesées. Il n'a pas été mis en évidence une variation significative de M_f .

Des corrections ont été réalisées sur la valeur de la masse du filtre avant l'essai M_i afin de tenir compte de l'influence des conditions expérimentales et des conditions de conservation sur les filtres.

Des filtres, sur lesquels aucun prélèvement n'a été réalisé, ont été conservés dans les mêmes conditions que ceux ayant servis au prélèvement. Nous les appelons « blancs de conservation ». Ils ont été pesés une première fois avant les essais puis une seconde fois, avec tous les autres, après les prélèvements. Cette expérience permet d'évaluer l'influence de l'humidité de l'air sur la masse initiale du filtre.

D'autres filtres, sur lesquels a été effectué un prélèvement sans ablation donc sans production de particules, ont également été pesés. Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'un prélèvement réel (en termes de débit, de durée, etc.). Nous les appelons « blancs système ». Ils ont été pesés une première fois avant les essais puis une seconde fois, avec tous les autres, après les prélèvements. Cette expérience permet d'évaluer l'influence de « l'acte de prélever » sur la masse initiale du filtre (influence du passage du flux d'air, du serrage dans le porte-filtre, etc.).

La masse initiale du filtre a été corrigée des valeurs obtenues. On assiste, en général, à une perte de la masse du filtre mais celle-ci reste relativement faible (inférieure au pourcent).

L'incertitude de mesure sur M , notée $\sigma(M)$, a été déterminée en appliquant la loi de propagation des incertitudes types à l'équation (b) :

$$\sigma^2(M) = \left(\frac{1}{t \times f} \right)^2 \sigma^2(\Delta M) + \left(\frac{-\Delta M}{f \times t^2} \right)^2 \sigma^2(t), f \text{ étant une constante} \quad (d)$$

$\sigma(\Delta M)$ est l'incertitude sur ΔM . Elle est déterminée en appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation (c) et comprend donc les incertitudes de mesures sur M_i et M_f (c'est-à-dire $\sigma(M_i)$ et $\sigma(M_f)$). $\sigma(t)$ est l'incertitude sur la durée de l'ablation déterminée avec un chronomètre. Elle est ca-

ractéristique du laps de temps nécessaire à l'opérateur pour déclencher ou stopper le chronomètre suite au démarrage ou à l'arrêt de l'ablation.

Les barres d'erreur sur les données massiques correspondent alors à $\pm \sigma(M)$. On précise, par ailleurs, que lorsque les résultats ont été ramenés à un centimètre carré de peinture ablatée, l'incertitude de mesure sur la surface du cratère a également été incluse¹ dans le calcul de $\sigma(M)$.

¹ En outre, cette incertitude supplémentaire a également été incluse dans le calcul des incertitudes sur le nombre de particules par tir par unité de surface.

Annexe n° 7 : Nombre et masse de particules émises en fonction de la fluence lors de l'ablation par laser d'une peinture bleue époxy

On retrouve pour cette peinture le même type d'évolution du nombre de particules avec la fluence que pour la peinture verte acrylique avec toutefois quelques différences (Figure J(a)). En effet, la montée est plus douce et se fait en deux paliers pour les plus fines particules. Entre 0,7 et 2,5 J/cm², le nombre de particules nanométriques augmente d'un facteur 3, et celui des particules submicroniques d'un facteur 3,5. Pour ces particules, la saturation est observée à partir de 3 J/cm² et le nombre tend vers une valeur asymptotique d'environ 8×10⁷ part/tir/cm². Pour les particules nanométriques, un premier palier de saturation est observé entre 3 et 7 J/cm², le nombre tendant vers 4×10¹¹ part/tir/cm² puis une légère remontée est notée à partir de 8 J/cm² afin de former un second palier, avec un nombre tendant vers 6×10¹¹ part/tir/cm².

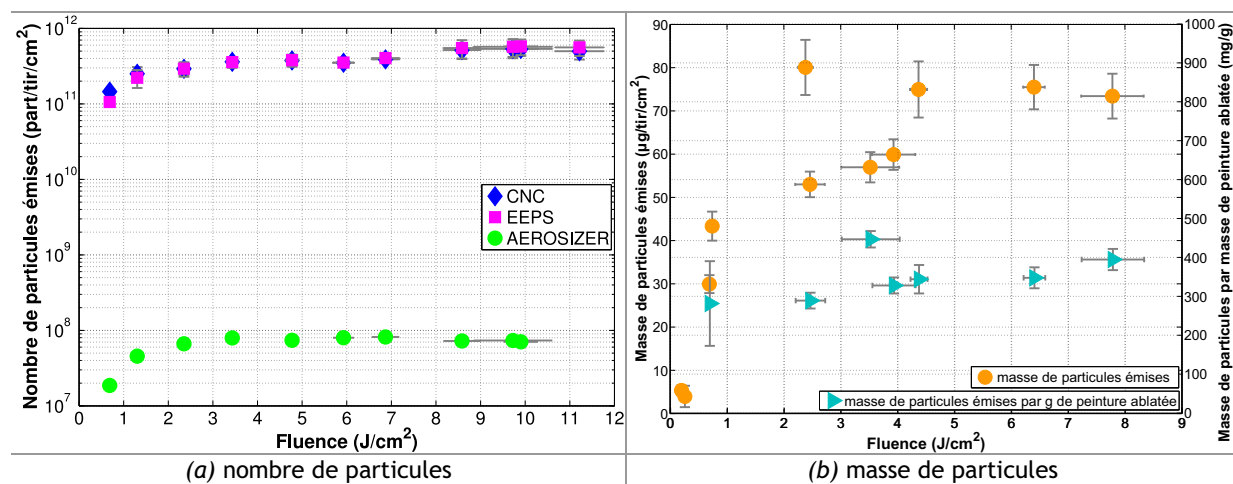


Figure J Nombre (a) et masse (b) de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, peinture bleue, cellule en inox / (a) : $f=1$ Hz - $Q=33,4$ L/min ; (b) : $f=10$ Hz - $Q=25$ NL/min - pesées)

La masse de particules émises en fonction de la fluence suit à peu près la même évolution que celle du nombre de particules submicroniques (Figure J(b), cercles orange). Pour cette peinture, il a été estimé qu'elle se retrouve en moyenne à 35 % sous forme particulaire (Figure J(b), triangles bleu) (60% pour la peinture verte). Brygo¹ a déterminé, pour cette peinture, les valeurs suivantes relatives aux fluences caractéristiques : $F_{\text{seuil}}=0,5$ J/cm² ($\pm 0,2$) et $F_{\text{sat}}=2,5$ J/cm².

Les valeurs de la profondeur ablatée, du nombre de particules submicroniques et de la masse de particules émises pour les deux peintures aux mêmes conditions opératoires sont du même ordre de grandeur mais celles pour la peinture bleue sont en général plus élevées. Par exemple, à la fluence de 5 J/cm², la profondeur ablatée par tir est de 1,4 µm pour la peinture bleue et de 0,65 µm pour la peinture verte. La masse de particules émises est de 75 µg/tir/cm² pour la peinture bleue et de 45 µg/tir/cm² pour la peinture verte. La différence est due à une absorption et à une diffusion plus importante du faisceau laser dans la peinture bleue par rapport à la peinture verte.

¹ Brygo, F. (2005). Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France.

Annexe n° 8 : Granulométrie des particules émises lors de l'ablation par laser d'une peinture bleue époxy

Les distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'EEPS en fonction de la fluence et de la cadence de tir sont présentées respectivement sur la [Figure K\(a\)](#) et la [Figure K\(b\)](#). Elles présentent deux modes, le premier aux alentours de 10-20 nm et le second vers 35 nm quelles que soient la fluence et la cadence de tir, pour un débit d'air dans la cellule de 33,4 L/min. Il n'y a que très peu d'impact d'une variation de la fluence et de la cadence de tir sur le second mode des distributions.

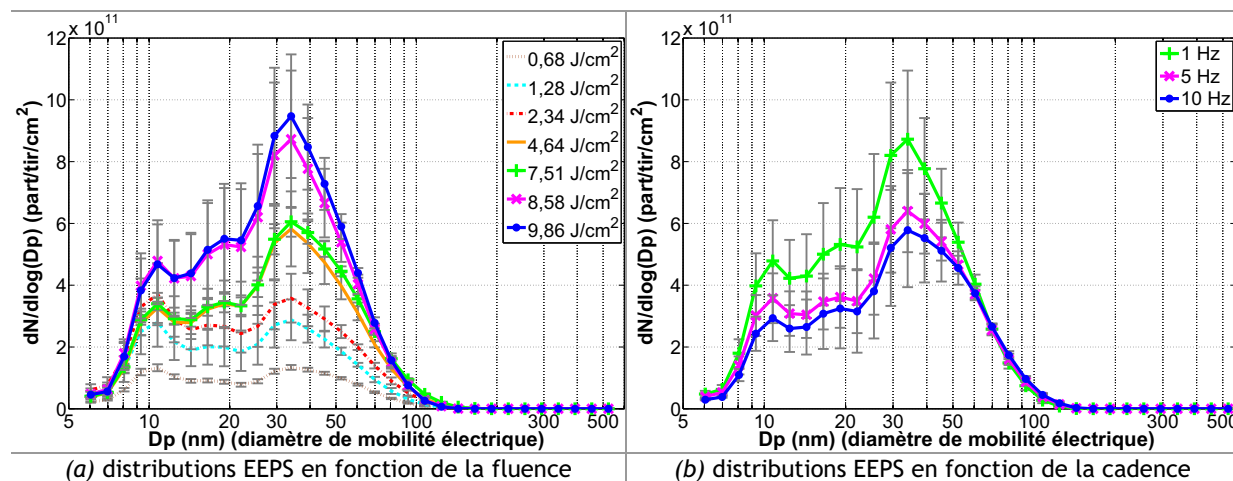


Figure K Distributions granulométriques EEPS en nombre en fonction de la fluence (a) et de la cadence de tir (b) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $Q=33,4$ L/min, cellule en inox, peinture bleue / (a) $f=1$ Hz, (b) $F=8$ J/cm²)

Les distributions granulométriques en nombre obtenues avec l'AEROSIZER en fonction de la fluence et de la cadence de tir sont présentées respectivement sur la [Figure L\(a\)](#) et la [Figure L\(b\)](#). Elles présentent un mode aux alentours de 700 nm quelles que soient la fluence et la cadence de tir pour un débit d'air dans la cellule d'ablation de 33,4 L/min. Il n'y a pas d'impact d'une variation de la cadence de tir sur la valeur du diamètre modal en nombre. L'influence de la fluence sur le diamètre modal de ces particules est faible.

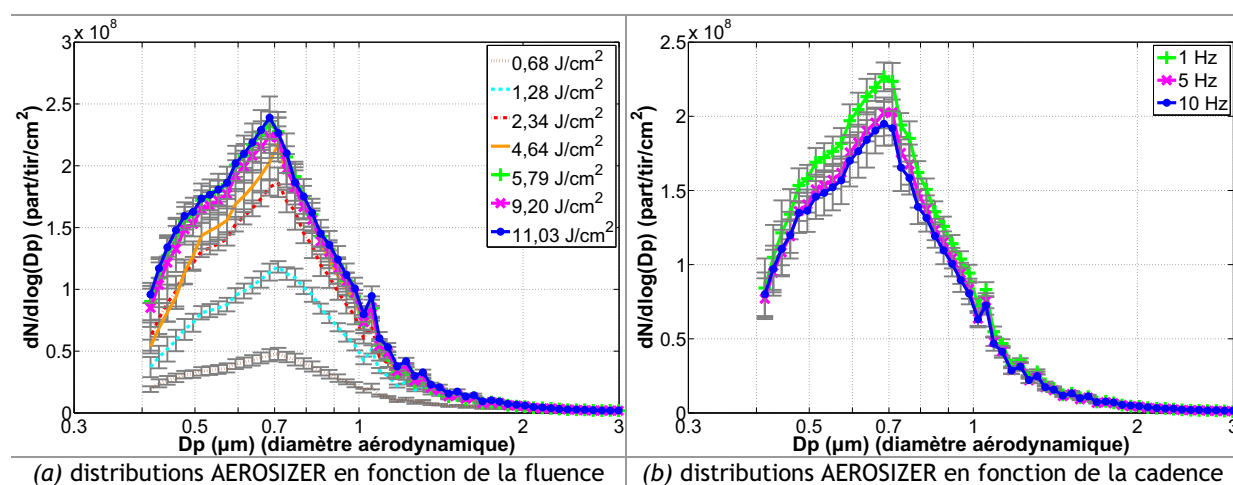


Figure L Distributions granulométriques AEROSIZER en nombre en fonction de la fluence (a) et de la cadence de tir (b) ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $Q=33,4$ L/min, cellule en inox, peinture bleue / (a) $f=10$ Hz, (b) $F=9,9$ J/cm²)

Annexe n° 9 : Ensemble des hydrocarbures analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse

Peinture bleue époxy

Tableau A Masses d'hydrocarbures issus de l'ablation par laser de la peinture bleue ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)

Peinture bleue	F=0,5 +/- 0,1 J/cm ²		F=1,0 +/- 0,1 J/cm ²		F=2,3 +/- 0,1 J/cm ²	
	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]
Alcanes C₂ à C₉						
éthane C ₂ H ₆	10,70	0,84	14,08	0,28	15,54	0,11
propane C ₃ H ₈	39,39	3,10	6,99	0,14	5,53	0,04
isobutane C ₄ H ₁₀	1,96	0,15	2,02	0,04	0,56	0,004
butane C ₄ H ₁₀	4,20	0,33	5,88	0,12	4,90	0,04
isopentane C ₅ H ₁₂	2,97	0,23	2,13	0,04	0,27	0,002
pentane C ₅ H ₁₂	2,35	0,18	2,49	0,05	1,25	0,01
2,2-diméthylbutane C ₆ H ₁₄	0,24	0,02	0,25	0,005	0,14	0,001
2,3-diméthylbutane C ₆ H ₁₄	0,54	0,04	0,34	0,01	0,25	0,002
2-méthylpentane C ₆ H ₁₄	0,37	0,03	0,10	0,002		
3-méthylpentane C ₆ H ₁₄	1,14	0,09	1,26	0,02	1,00	0,01
hexane C ₆ H ₁₄	0,28	0,02	0,26	0,005	0,17	0,001
heptane C ₇ H ₁₆	1,16	0,09	0,24	0,005	0,17	0,001
2,3-diméthylpentane C ₇ H ₁₆	0,22	0,02	0,08	0,002	0,03	0,0002
2,4-diméthylpentane C ₇ H ₁₆	0,21	0,02	3,21	0,06		
2-méthylhexane C ₇ H ₁₆	0,18	0,01	0,63	0,01	0,10	0,001
3-méthylhexane C ₇ H ₁₆	0,47	0,04	0,73	0,01	0,14	0,001
iso-octane C ₈ H ₁₈			1,08	0,02		
octane C ₈ H ₁₈	0,80	0,06	0,16	0,003	0,24	0,002
nonane C ₉ H ₂₀	1,46	0,12	5,21	0,10	0,86	0,01
Cycloalcanes C₃ à C₇						
cyclopropane C ₃ H ₆	0,10	0,01	0,13	0,002	0,09	0,001
cyclopentane C ₅ H ₁₀	0,08	0,01	0,08	0,002		
méthylcyclopentane C ₆ H ₁₂	0,08	0,01	0,06	0,001		
cyclohexane C ₆ H ₁₂	5,07	0,40	6,67	0,13	9,22	0,07
méthylcyclohexane C ₇ H ₁₄	0,39	0,03	0,67	0,01	0,28	0,002
Alcènes C₂ à C₆						
éthylène C ₂ H ₄	70,66	5,56	82,71	1,63	74,07	0,003
propène C ₃ H ₆	25,44	2,00	31,65	0,62	22,45	0,16
trans-but-2-ène C ₄ H ₈	1,90	0,15	1,77	0,03	0,64	0,005
butène C ₄ H ₈	1,90	0,15	1,77	0,03	0,64	0,005
isobutène C ₄ H ₈	4,98	0,39	6,82	0,13	4,21	0,03
cis-but-2-ène C ₄ H ₈	1,60	0,13	1,48	0,03	0,71	0,005
trans-2-pentène C ₅ H ₁₀	0,74	0,06	0,82	0,02	0,42	0,003
2-méthyl-2-butène C ₅ H ₁₀	0,35	0,03	0,29	0,01	0,18	0,001
pentène C ₅ H ₁₀	1,65	0,13	1,96	0,04	0,88	0,01
2-méthyl-1-butène C ₅ H ₁₀	0,51	0,04	0,65	0,01	0,58	0,004
cis-2-pentène C ₅ H ₁₀	0,68	0,05	0,68	0,01	0,50	0,004
hexène C ₆ H ₁₂	0,12	0,01	0,14	0,003		
Alcyne C₂						
acétylène C ₂ H ₂	2,48	0,20	2,15	0,04	0,48	0,003
Diènes C₄ à C₅						
1,3-butadiène C ₄ H ₆	5,71	0,45	8,12	0,16	4,56	0,03
isoprène C ₅ H ₈	0,89	0,07	1,22	0,02	0,61	0,004
Hydrocarbures aromatiques monocycliques C₆ à C₈						
benzène C ₆ H ₆	8,83	0,70	8,60	0,17	7,97	0,06
toluène C ₇ H ₈	7,13	0,56	1,15	0,02	5,29	0,04
ortho-xylène C ₈ H ₁₀	1,62	0,13	1,67	0,03	1,11	0,01
para-xylène C ₈ H ₁₀	4,05	0,32	2,66	0,05	3,36	0,02
méta-xylène C ₈ H ₁₀						



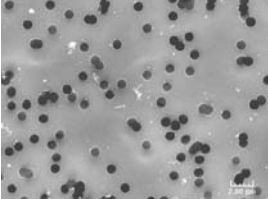

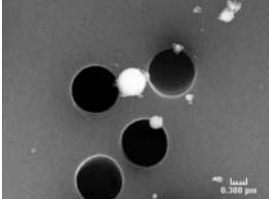
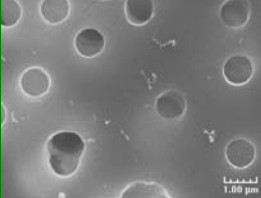
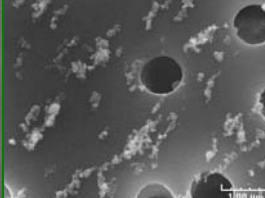
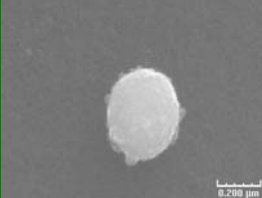
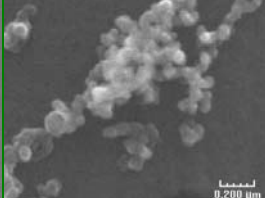

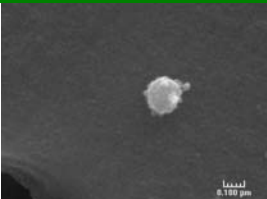
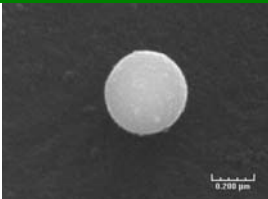
Peinture verte acrylique

Tableau B Masses d'hydrocarbures issus de l'ablation par laser de la peinture verte ($\lambda=532$ nm, $\tau=5$ ns, $f=10$ Hz, $Q=1,5$ L/min, cellule en inox)

Peinture verte	F=0,2 +/- 0,03 J/cm ²		F=0,9 +/- 0,04 J/cm ²		F=2,4 +/- 0,1 J/cm ²	
nom du composé avec sa formule brute	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]	Masse ng/tir/cm ² [peinture]	Masse mg/g [peinture]
Alcanes C₂ à C₉						
éthane C ₂ H ₆	45,72	3,72	30,56	0,50	12,26	0,15
propane C ₃ H ₈	9,88	0,80	6,87	0,11	3,49	0,04
butane C ₄ H ₁₀	45,01	3,66	26,21	0,43	5,91	0,07
pentane C ₅ H ₁₂	8,19	0,67	4,26	0,07	1,73	0,02
heptane C ₇ H ₁₆	12,99	1,06			0,44	0,006
octane C ₈ H ₁₈					0,03	0,0004
Alcènes C₂ à C₆						
éthylène C ₂ H ₄	292,33	23,77	186,64	3,03	49,84	0,623
propène C ₃ H ₆	106,69	8,67	69,07	1,12	17,18	0,21
butène C ₄ H ₈	43,49	3,54	25,54	0,42	5,53	0,069
pentène C ₅ H ₁₀	2,26	0,18	17,66	0,29	0,42	0,01
Hydrocarbures aromatiques monocycliques C₆ à C₈						
benzéne C ₆ H ₆	149,88	12,19	9,69	0,16	2,96	0,04

Annexe n° 10 : Clichés MEB supplémentaires des particules se trouvant sur les différents étages de l'impacteur ELPI

Tableau C Clichés MEB des particules se trouvant sur les différents étages de l'impacteur

Étage de l'impacteur	Clichés MEB des particules de l'étage			
2				
3				
4				
6				
11				

Annexe n° 11 : Impact d'une variation de la fluence sur le nombre et sur la granulométrie des particules émises à $\lambda=1064$ nm et $\tau=94$ ns

Pour les essais réalisés sur le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion, nous avons fait varier un paramètre : la fluence. Nous avons alors souhaité vérifier si les tendances observées avec ce paramètre sur le nombre et sur la granulométrie des particules sur le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion (chapitre 3, parties 3.1 et 3.2) étaient identiques sur le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion

Impact d'une variation de la fluence sur le nombre de particules

Comme pour le banc laser « visible » à courte durée d'impulsion, le nombre de particules générées lors d'un tir laser, par centimètre carré de peinture ablatée, sur le banc laser « infrarouge » à longue durée d'impulsion augmente avec la fluence (Figure M).

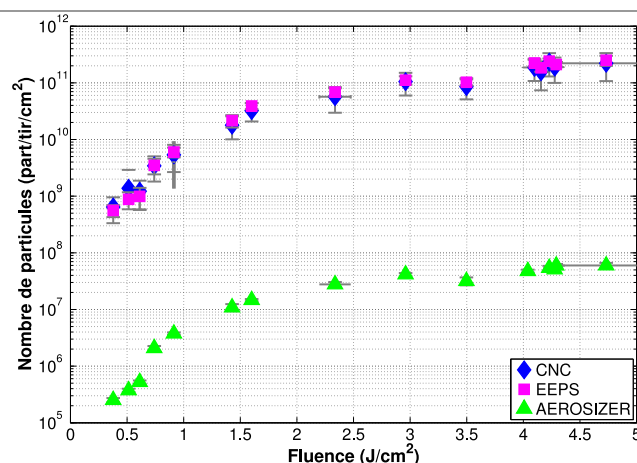


Figure M Nombre de particules émises en fonction de la fluence ($\lambda=1064$ nm, $\tau=94$ ns, $f=0,1$ Hz, $Q=18,4$ L/min, peinture verte)

Une comparaison détaillée entre les deux bancs laser, en termes de nombre de particules générées, ne sera pas effectuée ici car les conditions opératoires (notamment de débit) sont différentes. Comme nous l'avons vu dans les chapitres 3 et 5, le nombre de particules nanométriques est très sensible à ce paramètre. Néanmoins, une comparaison peut être effectuée sur le nombre de particules submicroniques car, du fait de leur mécanisme de génération, celles-ci ne sont pas influencées par le débit et par la cadence de tir. À la saturation, le nombre de particules submicroniques est de 5×10^7 part/tir/cm² pour le banc « infrarouge ». Il est de 4×10^7 part/tir/cm² pour le banc « visible » (chapitre 3, partie 3.1). Ainsi, le nombre de particules submicroniques générées sur le banc « infrarouge » n'est que très légèrement supérieur à celui généré sur le banc « visible ».

Le nombre de particules augmente avec une pente assez raide entre 0,3 et 1,5 J/cm². Cette pente est moins raide que sur le banc « visible » où la montée se réalise entre 0,2 et 1 J/cm² puis, à partir de 1 J/cm², un effet de saturation est observé (chapitre 3, partie 3.1.1). Sur le banc « infrarouge », l'augmentation se poursuit entre 1,5 et 5 J/cm², mais avec une pente plus douce. L'effet de saturation est beaucoup moins net ici comparé à ce qu'il est sur le banc « visible ». Le rapport entre le nombre de

particules nanométriques (mesures CNC et EEPS) et submicroniques (mesures AEROSIZER) est de l'ordre de 1000, comme pour le banc « visible ».

Ainsi, en termes de tendances, l'évolution du nombre de particules générées avec la fluence sur le banc laser « infrarouge » est relativement semblable à celle obtenue pour le banc laser « visible ».

Impact d'une variation de la fluence sur la granulométrie des particules

Il n'y a pas d'influence majeure de la fluence sur les distributions granulométriques des particules nanométriques (Figure N(a)). On note qu'entre 0,4 et 5 J/cm², le diamètre médian des nanoparticules a tendance à légèrement augmenter avec la fluence (d'une dizaine de nanomètres) (Figure N(b)).

Les distributions granulométriques des particules submicroniques changent peu avec la fluence (Figure O(a)). On note, qu'entre 0,4 et 5 J/cm², le diamètre médian des particules submicroniques décroît avec la fluence (d'environ 40 nm) (Figure O(b)).

Ainsi, en termes de tendances, l'évolution de la granulométrie des particules avec la fluence sur le banc laser « infrarouge » est relativement semblable à celle obtenue sur le banc laser « visible ».

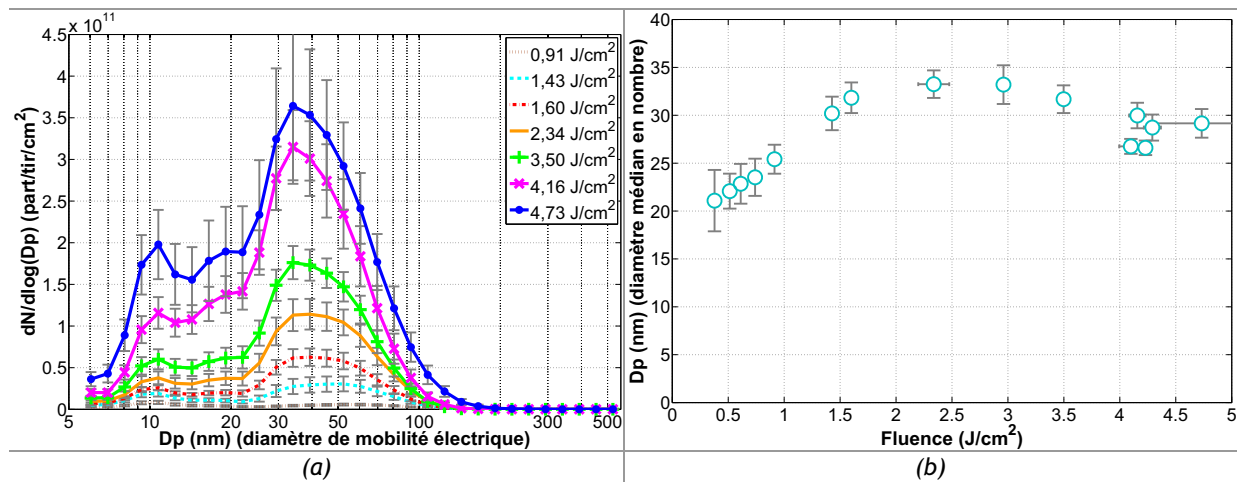


Figure N Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=1064$ nm, $\tau=94$ ns, $f=0,1$ Hz, $Q=18,4$ L/min, peinture verte, résultats EEPS)

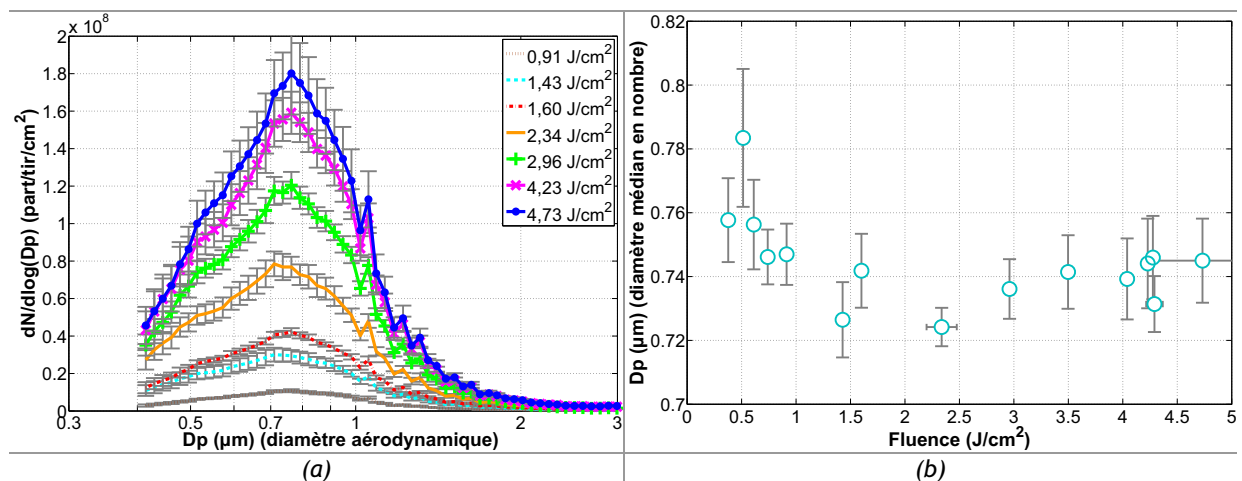


Figure O Distributions granulométriques en nombre (a) et diamètre médian en nombre (b) en fonction de la fluence ($\lambda=1064$ nm, $\tau=94$ ns, $f=0,1$ Hz, $Q=18,4$ L/min, peinture verte, résultats AEROSIZER)

Annexe n° 12 : Données spectroscopiques des raies du titane pour le tracé de la droite de Boltzmann

Tableau D Données spectroscopiques des raies du titane

λ (nm)	E_{sup} (cm ⁻¹)	g_{sup}	A (10 ⁷ s ⁻¹)
395,821	25643,695	7	4,05
453,324	28896,062	11	8,83
453,478	28788,372	9	6,87
498,173	26910,705	13	6,60
499,951	26657,409	9	5,27
500,721	26564,385	7	4,92
501,424	26494,322	5	6,80
506,466	20126,055	7	0,379
517,375	19322,988	5	0,38
519,298	19421,576	7	0,349
521,039	19573,968	9	0,357

Annexe n° 13 : Méthode de détermination de la section efficace de diffusion de l'« éventail » du panache de matière

On décrit ici la méthode utilisée pour faire une mesure absolue de la section efficace de diffusion de l'« éventail » du panache d'ablation. Elle est utilisable si la diffusion est isotrope. Elle est basée sur la comparaison de la diffusion à mesurer avec celle d'un diffuseur plan de référence : il s'agit d'une feuille de papier blanc dont la loi de diffusion est lambertienne (luminance proportionnelle au cosinus de l'angle θ avec la normale n , et dont l'enveloppe est représentée par le cercle vert) (Figure P).

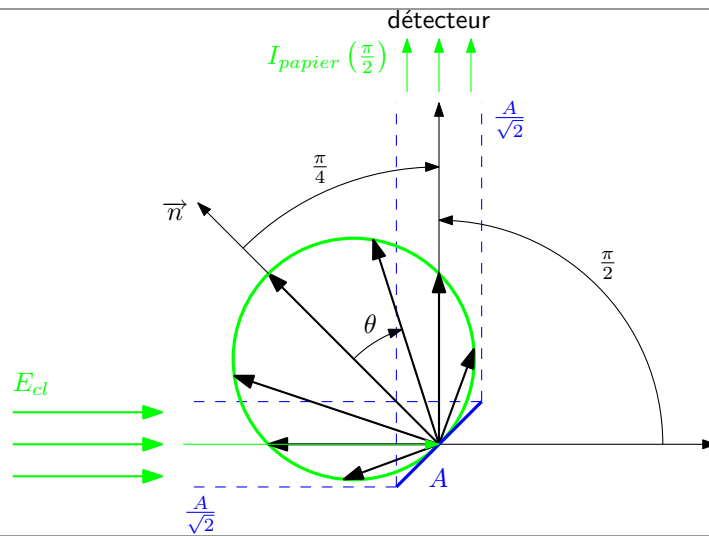


Figure P Explication de la diffusion lambertienne de la lumière par une feuille de papier blanc dans notre configuration expérimentale

Le détecteur est placé à 90° par rapport au rayonnement incident. Le diffuseur plan, considéré comme parfait, est orienté à 45° par rapport au rayonnement laser incident et par rapport à la direction d'observation. Soient E_{cl} l'éclairement et A la surface du diffuseur plan. La puissance lumineuse reçue par cette surface est $E_{cl} \times A / \sqrt{2}$ (le diffuseur étant orienté à 45° , la surface interceptée du faisceau est égale à la surface apparente pour le détecteur). Le diffuseur étant parfait, la totalité de cette puissance est diffusée. L'intensité dans une direction donnée ($I_{papier}(\theta)$) se calcule alors par normalisation sur l'ensemble de l'espace angulaire :

$$I_{papier}(\theta) = E_{cl} \frac{A}{\sqrt{2}} \times \frac{\cos(\theta)}{2\pi \int_0^{\pi/2} \cos(\theta) \times \sin(\theta) d\theta} = \frac{E_{cl} \times A \times \cos(\theta)}{\pi\sqrt{2}} \quad (e)$$

Dans notre configuration expérimentale, θ vaut $\pi/4$, ce qui amène à :

$$I_{papier}(\pi/4) = \frac{E_{cl} \times A}{2\pi} \quad (f)$$

En considérant que le milieu mesuré (« éventail »), dont on cherche la section efficace de diffusion S_s , diffuse de façon isotrope, l'intensité intégrée diffusée I_S par l'« éventail » dans une direction quelconque vérifie la relation :

$$S_s = \frac{4\pi \times I_s}{E_{cl}} \quad (g)$$

Par combinaison avec l'équation (f), on en déduit :

$$S_s = 4\pi \times I_s \times \frac{A}{2\pi \times I_{\text{papier}}(\pi/4)} = 2 \times \frac{I_s}{\left(\frac{I_{\text{papier}}(\pi/4)}{A} \right)} \quad (h)$$

où $I_{\text{papier}}(\pi/4)/A$ correspond à l'intensité diffusée par 1 m² de papier. Il s'agit de notre référence, notée I_{ref} dans le corps du document.

Annexe n° 14 : Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache à $2,1 \text{ J/cm}^2$

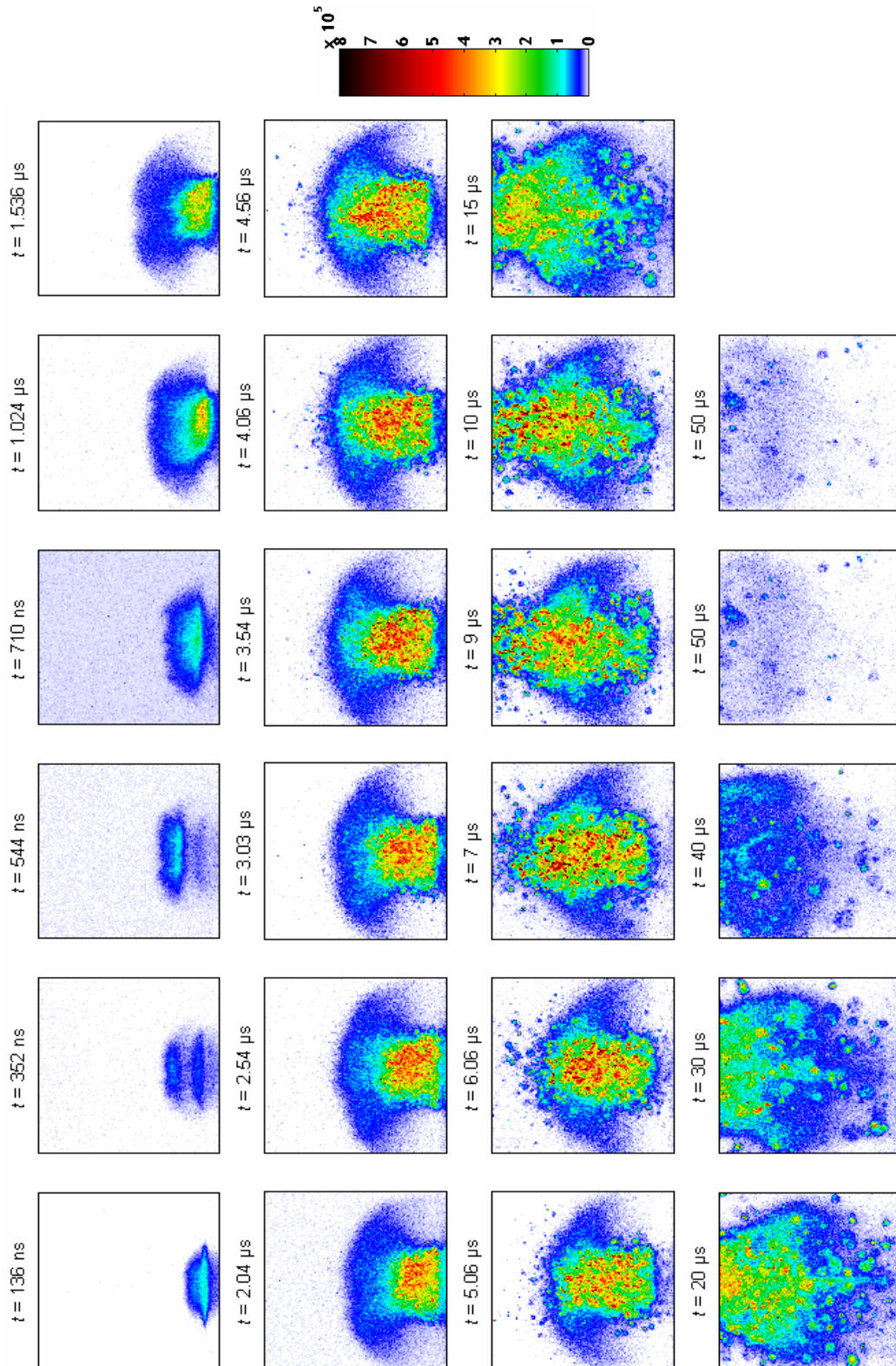


Figure Q Clichés des intensités lumineuses diffusées par le panache, à travers le filtre interférentiel à 532 nm, à différents temps après le tir d'ablation sur la peinture pour $F=2,1 \text{ J/cm}^2$ (4^{ème} tir du laser d'ablation, échelle normalisée (u.a.), dimensions clichés : $1,76 \times 1,83 \text{ mm}$)

Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peintures par laser

Pascale Dewalle

année de la soutenance : 2009

Résumé

L'ablation par laser est un procédé envisagé pour le décapage de peintures pour l'assainissement et le démantèlement des installations nucléaires. Il est alors nécessaire de s'intéresser aux « produits » de l'ablation se présentant sous forme de particules et de gaz.

La concentration numérique et massique des particules, leur granulométrie, leur morphologie et leur masse volumique ont été déterminées pour deux peintures murales. Les espèces gazeuses principales ont également été identifiées.

L'aérosol généré est composé de particules nanométriques, très majoritaires en nombre, et de particules submicroniques. Elles possèdent des morphologies et des compositions chimiques bien distinctes : des agrégats carbonés et des particules sphériques de dioxyde de titane ont été identifiés. Les résultats ont permis de conclure que les agrégats nanométriques proviennent de la vaporisation du polymère de la peinture tandis que les particules submicroniques sphériques résultent de l'éjection mécanique des particules de dioxyde de titane.

Le panache de matière résultant de l'interaction laser-peinture a été visualisé à différents stades de son expansion par trois techniques optiques : l'extinction, la diffusion et l'émission de la lumière. Les clichés obtenus mettent en évidence une onde de choc suivie d'une éjection de matière selon une forme particulière de « champignon ». Les mesures issues de ces résultats montrent que la partie périphérique du panache contient les particules primaires des agrégats carbonés ; il s'agit de la zone la plus chaude, atteignant quelques milliers de kelvins. Sa partie centrale est formée des particules sphériques de dioxyde de titane.

Mots clés : Ablation par laser, aérosols, peintures, nanoparticules, particules submicroniques, panache, extinction, diffusion.

Characterization of aerosols produced by laser-matter interaction during paint-stripping experiments by laser

Abstract

Laser ablation is one of the physical processes that are being considered for paint stripping in possibly contaminated areas, especially for decommissioning and dismantling of nuclear facilities. In this regard, the knowledge of "ablation products", consisting of particles and gases, is an important issue.

The numeric and weight concentration of particles, their size distribution, their morphology and their density have been determined for laser ablation of two wall paints. The main gas species have also been identified.

The aerosol is composed of nanoparticles, of which the number is predominant, and submicronic particles. Their morphologies and their chemical composition are very distinct: carbon aggregates have been identified, as well as spherical particles of titanium dioxide. These results show that nanoscale aggregates come from the vaporization of the paint polymer, whereas submicronic particles are due to mechanical ejection of titanium dioxide particles.

The expansion of the plume resulting from laser-paint interaction has been monitored by means of three optical techniques: light extinction, scattering and emission. The frames show the propagation of a shockwave followed by the ejection of matter with a specific "mushroom" shape. Measurements based on these results show that the peripheral part of the plume contains the primary particles of carbon aggregates; it is the warmest area, which reaches a few thousands Kelvin degrees. Its central part is composed of titanium dioxide spherical particles.

Keywords: Laser ablation, aerosols, paints, nanoparticles, submicronic particles, plume, extinction, scattering.