



**HAL**  
open science

# Etude de l'interaction laser surface pour le développement de procédé de décontamination de surfaces métalliques avec fissures micrométriques par ablation laser

Luisa Carvalho

► **To cite this version:**

Luisa Carvalho. Etude de l'interaction laser surface pour le développement de procédé de décontamination de surfaces métalliques avec fissures micrométriques par ablation laser. Génie civil nucléaire. Université Paris-Saclay, 2018. Français. NNT : 2018SACLS462 . tel-01971559

**HAL Id: tel-01971559**

**<https://theses.hal.science/tel-01971559>**

Submitted on 7 Jan 2019

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

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

# Étude de l'interaction laser surface pour le développement de procédé de décontamination de surfaces métalliques avec fissures micrométriques par ablation laser

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,  
instrumentation et biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 23 Novembre 2018 par

**Luisa CARVALHO**

## Composition du Jury :

Stéphane SERFATY Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Président du jury
Christian GRISOLIA Directeur de recherche, CEA Cadarache (DRFM)	Rapporteur
Philippe DELAPORTE Directeur de recherche, CNRS (LP3)	Rapporteur
Eric ELIOT Directeur de recherche, CEA (LLB)	Examineur
Sylvie POMMIER Professeur, ENS Paris-Saclay	Examineur
Morgan DAL Maître de Conférences, ENSAM (PIMM)	Examineur
Alexandre SEMEROK Directeur de recherche, CEA Saclay	Directeur de thèse
Wilfried PACQUENTIN Ingénieur de recherche, CEA Saclay	Encadrant



*Se as coisas são inatingíveis... ora!  
Não é motivo para não querê-las...  
Que tristes os caminhos se não fora  
A mágica presença das estrelas!*

MARIO QUINTANA, *Espelho mágico*, 1945-1951



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude au président du jury, Stéphane Serfaty et aux rapporteurs, Philippe Delaporte et Christian Grisolia d'avoir accepté d'évaluer ma thèse ainsi que pour nos échanges très enrichissants lors de la soutenance. Je remercie également les autres membres du jury pour leur regards et leur conseils sur mon travail.

J'ai eu la chance d'effectuer ma thèse au Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et des Laser, au CEA de Saclay. Je remercie donc Gilles Moutiers, Fanny Balbaud et Lionel Gosmain de m'avoir accueillie au SEARS et de m'avoir donnée les moyens de faire cette thèse. Merci à Hicham Maskrot, chef de laboratoire, pour son regard sur ma thèse, sa disponibilité et pour m'avoir donné l'opportunité d'évoluer pendant ces trois ans.

Un très grand merci à Alexandre Semerok, mon directeur de thèse, pour sa bienveillance à mon égard et son grand investissement dans cette thèse ainsi qu'à Wilfried Pacquentin, mon encadrant, pour sa confiance et son soutien sans faille. Je tiens également à remercier les personnes qui ont accompagné mon travail durant ces trois ans : Michel Tabarant du LANIE (CEA) et Morgan Dal du PIMM (ENSAM). Merci Michel pour ton amitié, ta présence et surtout pour la confiance que tu m'as accordé au sein de notre team Chewbacca. Ton énergie positive et ton enthousiasme m'ont portée pendant les moments de doute et les difficultés. Merci aussi à Morgan pour ta disponibilité et ta bienveillance. Au delà de ma formation en modélisation, je te remercie d'avoir fait pleinement partie de cette aventure. Pour leur expertise et leurs conseils, je remercie également Sylvie Chatain et Philippe Zeller du LM2T (CEA) ainsi que Sergey V. Fomichev de l'Institut Kurchatov.

Au CEA, je remercie tout le monde des bâtiments 391 et 467 pour leur accueil, leur gentillesse et leur conseils toujours bienveillants. Cela a été un plaisir de venir travailler avec vous tous les jours. En particulier, merci à Tata Nadine Coulon pour son rire contagieux et sa générosité, à Christian Lascoutouna pour ses anecdotes et ses coups de main, à Daniel L'Hermite pour sa bonne humeur, à Olivier Hercher de m'avoir donné l'idée qui a lancé ma thèse et à Daniel Farcage pour son aide dans les manip laser. Enfin un grand merci à Clarisse Mariet pour nos discussions et son aide à des moments clés de ma thèse, ainsi qu'à Céline Quéré, pour notre complicité. Nos séances de râleries et de brainstorming pour notre start up me faisaient le plus grand bien !

Je n'oublie pas bien sûr tous les jeunes docteurs et doctorants présents pendant ma

thèse. Votre présence, nos débats et nos repas hebdomadaires ont rendu tout le reste plus léger. J'ai beaucoup appris avec eux et je leur souhaite plein de réussite pour la suite. Merci aux membres *très volontaires* du Staff Café : Edouard (le plus patient des co-bureau), Aziz, Gautier et Kevin. Merci à mes camarades pigeons : Axel, Jérôme (ma team Chewbacca/cuisines du monde), Evelyne, Michael, Angélique et Erwann. Merci aussi aux jeunes docteurs Benjamin, Maria, Chirelle, Marion, Benoît, Elodie et Brice pour votre soutien en début de thèse et vos précieux conseils. Je voulais également remercier Léa, Marie et Quentin du SCCME d'avoir toujours répondu à mes questions néophytes en métallurgie ainsi que Maxime, Abbas et Yaasin pour leur accueil et nos débats sociétaux.

Enfin, de façon plus personnelle, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mes amis et à toute ma famille pour leur soutien et leurs encouragements. Je remercie mes abeilles, Audrey, Simon, Hakim, Kelly, Hugo, Grégoire, Nathan et Sam qui m'accompagnent dans mon périple scientifique depuis des années. Merci également à Mme Clavel et M. Wackernie de m'avoir ouvert les portes de la physique et montré ma voie. Je remercie évidemment mes parents, sans qui rien n'aurait été possible. Vous m'avez poussé à aller toujours plus loin, même sans en connaître le chemin. Que cette thèse soit pour eux une récompense de leurs sacrifices. Et enfin, un immense merci à Mathis, mon amoureux, Haifat, ma meilleure amie et Anne-Sophie, ma grande sœur. Je n'en serais pas là sans leur amour et leur patience. Je suis extrêmement fière et reconnaissante de faire partie de leurs vies.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Décontamination de surfaces métalliques dans l'industrie nucléaire . . .	5
1.1.1 Origine de la contamination radioactive . . . . .	5
1.1.2 Critères et objectifs de décontamination . . . . .	7
1.1.3 Méthodes conventionnelles . . . . .	9
1.1.4 Techniques innovantes . . . . .	10
1.2 Décontamination par ablation laser . . . . .	13
1.2.1 Présentation de la technique . . . . .	13
1.2.2 Etat de l'art de la décontamination par laser . . . . .	17
1.2.3 Paramètres d'influence pour la décontamination d'oxydes métal- liques . . . . .	19
1.2.4 Efficacité du procédé . . . . .	26
1.3 Structure et composition des oxydes en industrie nucléaire . . . . .	31
1.3.1 Cas d'oxydation en milieu aqueux . . . . .	31
1.3.2 Cas d'oxydation par voie sèche . . . . .	35
<b>2 Instrumentation et démarche expérimentale</b>	<b>40</b>
2.1 Système laser . . . . .	40
2.1.1 Montage expérimental . . . . .	40
2.1.2 Caractérisation de la source laser . . . . .	41
2.1.3 Cellule d'ablation . . . . .	46
2.2 Techniques expérimentales employées . . . . .	48
2.2.1 Analyse en profondeur . . . . .	48
2.2.2 Analyse en surface . . . . .	51
2.2.3 Autres moyens d'analyse . . . . .	56
2.3 Formation de couches d'oxyde avec incorporation de contaminant . . .	59
2.3.1 Matériau d'étude . . . . .	59
2.3.2 Préparation d'échantillons oxydés et contaminés . . . . .	59
2.3.3 Caractérisation des échantillons d'étude . . . . .	66
<b>3 Décontamination d'oxydes métalliques par ablation laser</b>	<b>79</b>
3.1 Étude paramétrique de décontamination . . . . .	79
3.1.1 Conditions expérimentales . . . . .	79

3.1.2	Résultats de décontamination . . . . .	79
3.2	Caractérisation de la matière ablatée . . . . .	87
3.2.1	Granulométrie et morphologie des aérosols . . . . .	87
3.2.2	Composition des aérosols . . . . .	93
3.3	Traitement de la contamination résiduelle . . . . .	96
3.3.1	Caractérisation de la contamination . . . . .	96
3.3.2	Influence des paramètres laser sur les résultats de décontamination	97
3.3.3	Traitements complémentaires . . . . .	99
3.4	Traitements de défauts de surface micrométriques . . . . .	106
3.4.1	Phénomène de fissuration en industrie nucléaire . . . . .	106
3.4.2	Formation de défauts de surfaces à géométrie contrôlée . . . . .	108
3.4.3	Décontamination de fentes démontables . . . . .	113
3.4.4	Décontamination de micro-gravures . . . . .	114
3.5	Transposition du procédé . . . . .	116
3.5.1	Traitement d'une couche d'oxyde micrométrique . . . . .	116
3.5.2	Traitement d'une couche d'oxyde contaminée par du cobalt . . . . .	119
3.5.3	Comparaison avec un gel de décontamination FEVDI® . . . . .	122
<b>4</b>	<b>Modélisation de l'interaction laser métal en régime laser nanoseconde</b>	<b>127</b>
4.1	Contexte et objectifs . . . . .	127
4.2	Modélisation 2D axisymétrique de l'ablation laser d'un substrat métallique	128
4.2.1	Phénomènes physiques . . . . .	128
4.2.2	Géométrie et maillage . . . . .	134
4.2.3	Conditions initiales et aux limites . . . . .	136
4.2.4	Résultats numériques . . . . .	138
4.2.5	Validation du modèle . . . . .	143
4.3	Modélisation 2D axisymétrique de l'ablation laser d'une couche d'oxyde submicrométrique avec contamination . . . . .	148
4.3.1	Phénomènes physiques . . . . .	148
4.3.2	Géométrie et maillage . . . . .	150
4.3.3	Conditions initiales et aux limites . . . . .	151
4.3.4	Résultats numériques . . . . .	153
4.3.5	Validation du modèle . . . . .	154
4.4	Modélisation 3D du chauffage laser de substrat métallique par impul- sions successives . . . . .	159
4.4.1	Phénomènes physiques . . . . .	159
4.4.2	Géométrie et maillage . . . . .	160
4.4.3	Conditions initiales et aux limites . . . . .	162
4.4.4	Résultats numériques . . . . .	163
4.4.5	Validation du modèle . . . . .	167
<b>5</b>	<b>Discussion générale</b>	<b>171</b>
5.1	Performances du procédé d'ablation laser . . . . .	171
5.2	Mécanismes d'ablation en régime nanoseconde . . . . .	174
5.3	Évolution de la contamination pendant le traitement laser . . . . .	177

5.3.1	Fusion superficielle en phase d'oxydation . . . . .	177
5.3.2	Transport de la contamination en phase de décontamination . .	181
5.4	Influence de la présence de défauts de surface . . . . .	186
5.4.1	Bilan de décontamination . . . . .	186
5.4.2	Modification de la structure . . . . .	186
	<b>Conclusion des travaux de thèse et perspectives</b>	<b>191</b>
	<b>A Préparation de lame FIB</b>	<b>197</b>
	<b>B Propriétés physico-chimiques</b>	<b>199</b>
B.1	Acier inoxydable AISI 304L . . . . .	199
B.2	Magnétite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	201
B.2.1	Détermination expérimentale du coefficient d'absorption . . . .	201
	<b>C Modélisation COMSOL</b>	<b>203</b>
C.1	Déplacement de la source laser . . . . .	203
	<b>Bibliographie</b>	<b>215</b>

# Nomenclature

$\alpha$	Coefficient d'absorption	$1/cm$
$\beta$	Coefficient d'expansion volumique	$1/K$
$\beta_r$	Coefficient de rétrodiffusion	
$\Delta\gamma$	Coefficient de tension de surface	$N/(m \cdot K)$
$\Delta\lambda$	Bande d'émission	$nm$
$\Delta H_{fus}$	Chaleur latente de fusion	$MJ/kg$
$\Delta H_{vap}$	Chaleur latente de vaporisation	$MJ/kg$
$\Delta p$	Écart de pression	$Pa$
$\Delta T$	Écart de température	$K$
$\Delta x$	Distance entre deux spots successifs	$mm$
$\Delta y$	Distance entre deux lignes successives	$mm$
$\dot{m}$	Taux de matière vaporisée	$kg/(m^2 \cdot s)$
$\epsilon$	Emissivité	
$\eta$	Viscosité dynamique	$Pa \cdot s$
$\eta^{eq}$	Viscosité équivalente	$Pa \cdot s$
$\gamma_0$	Tension de surface	$N/m$
$\kappa$	Conductivité thermique	$W/(m \cdot K)$
$\kappa_0$	Indice d'atténuation	
$\kappa_S$	Courbure surfacique	
$\lambda$	Longueur d'onde	$nm$
$\nabla$	Opérateur gradient	
$\nu$	Cadence de tir	$Hz$
$\omega$	Rayon laser à $1/e^2$	$\mu m$
$\omega_0$	Rayon laser à $1/e^2$ dans le plan de focalisation	$\mu m$

$\vec{F}_v$	Forces volumiques	
$\vec{J}_i$	Flux d'élément i	$mol/(m^2 \cdot s)$
$\Phi_{evap}$	Flux d'énergie perdue par vaporisation	$W/cm^2$
$\Phi_{hc}$	Flux thermique convectif	$W/cm^2$
$\phi_i$	Flux de pertes d'élément i par vaporisation	$W/cm^2$
$\Phi_{laser}$	Flux de la source laser	$W/cm^2$
$\Phi_{ray}$	Flux thermique par rayonnement	$W/cm^2$
$\rho$	Masse volumique	$kg/m^3$
$\sigma_{SB}$	Constante de Stefan Boltzmann	$5,67 \times 10^{-8} W/(m^2 \cdot K^4)$
$\sigma$	Tenseur de contraintes de surface	$Pa$
$\tau_C$	Pas de temps de calcul	$s$
$\tau$	Durée d'impulsion laser	$s$
$\theta$	Demi-angle d'incidence	$^\circ$
$\vec{u}$	Champ de vitesse de la matière liquide	$m/s$
$A$	Taux d'absorption	$\%$
$A^i$	Activité surfacique de l'élément i	$Bq/cm^2$
$a_m$	Taille de maille	$nm$
$A_m^i$	Activité massique de l'élément i	$Bq/g$
$a_i$	Rayon de l'élément i	$m$
$A_{Li}$	Activité de libération spécifique de l'élément i	$Bq/cm^2$
$A_{tot}$	Activité totale massique	$Bq/g$
$C_p$	Capacité thermique	$J/(kg \cdot K)$
$C_p^{eq}$	Capacité thermique équivalente	$J/(kg \cdot K)$
$C_i$	Concentration molaire de l'élément i	$mol/m^3$
$D$	Diffusivité	$m^2/s$
$d$	Distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques	$\text{Å}$
$D^i$	Coefficient de diffusion de l'élément i	$m^2/s$
$D_a$	Diamètre aérodynamique	$\mu m$
$d_f$	Distance focale du dispositif optique	$mm$
$E$	Énergie envoyée par impulsion	$J$
$E_t$	Énergie totale cumulée par unité de surface	$J/cm^2$

## NOMENCLATURE

---

$f$	Distance focale de la lentille	$mm$
$F_0$	Fluence laser par impulsion	$J/cm^2$
$f_L$	Fraction liquide	
$F_S$	Fluence laser seuil	$J/cm^2$
$F_{fus}^{th}$	Fluence seuil théorique de fusion	$J/cm^2$
$FD$	Facteur de décontamination	
$h_{cv}$	Coefficient d'échange convectif	$W/(cm^2 \cdot K)$
$I_0$	Irradiance laser par impulsion	$W/cm^2$
$I_a$	Distribution temporelle du modèle analytique	
$I_r$	Distribution radiale de la source laser	
$I_t$	Distribution temporelle de la source laser	
$I_z$	Distribution en profondeur de la source laser	
$K$	Coefficient de Darcy	
$k_B$	Constante de Boltzmann	$1,38 \times 10^{-23} J/K$
$k_p$	Constante parabolique de croissance	$cm^2/s$
$L$	Profondeur du bain liquide	$m$
$L^2$	Norme de l'erreur	
$L_\alpha$	Longueur de pénétration	$m$
$L_t$	Longueur de diffusion thermique	$m$
$M$	Masse molaire	$g/mol$
$m$	Masse de l'élément	$g$
$M^2$	Facteur de divergence du faisceau laser	
$M_g$	Facteur de grandissement	
$N$	Nombre de passages sur la surface	
$n$	Indice optique du milieu	
$n_l$	Indice de la ligne	
$n_p$	Indice d'impulsion laser	$s$
$N_{spot}$	Nombre total de spots par ligne	
$P$	Puissance moyenne	$W$
$p$	Pression hydrodynamique	$Pa$
$P_0$	Puissance crête	$W$

$P_E$	Performance énergétique	$\% \cdot cm^2/J$
$p_0$	Pression atmosphérique	$Pa$
$p_{rec}$	Pression de recul	$Pa$
$p_{sat}$	Pression de vapeur saturante	$Pa$
$Pr$	Nombre de Prandlt	
$Q$	Source de chaleur	$J$
$q$	Charge électrique de l'élément	$C$
$Q_a$	Énergie d'activation	$J/mol$
$R$	Taux de recouvrement spatial	$\%$
$r$	Coordonnée radiale en système cylindrique	$m$
$R_a$	Rugosité arithmétique	$\mu m$
$R_c$	Rayon interne du cratère d'ablation	$m$
$R_L$	Rayon du faisceau laser	$\mu m$
$R_{gp}$	Constante des gaz parfaits	$8,31 J/(mol \cdot K)$
$Re$	Nombre de Reynolds	
$S$	Surface du faisceau laser	$cm^2$
$S_T$	Surface de la zone traitée	$cm^2$
$T$	Température	$K$
$t$	Temps	$s$
$T^i$	Taux de décontamination de l'élément i	$\%$
$T_N$	Force normale d'endommagement	$N$
$T_p$	Période entre deux impulsions	$s$
$T_r$	Taux de transmission	$\%$
$T_{1/2}$	Demi-vie du radionucléide	$s$
$T_{fus}$	Température de fusion	$K$
$t_{ligne}$	Temps de balayage par ligne	$s$
$T_{liq}$	Température du liquidus	$K$
$T_{sol}$	Température du solidus	$K$
$T_{vap}$	Température de vaporisation	$K$
$U$	Norme du champ de vitesse	$m/s$
$u$	Composante radiale du champ de vitesse	$m/s$

$V$	Vitesse de traitement	$m^2/h$
$v_b$	Vitesse de balayage	$mm/s$
$w$	Composante axiale du champ de vitesse	$m/s$
$x$	Abscisse en système cartésien	$m$
$x_0$	Abscisse initiale du faisceau laser	$m$
$y$	Ordonnée en système cartésien	$m$
$y_0$	Ordonnée initiale du faisceau laser	$m$
$y_f$	Coordonnée finale selon $y$	$m$
$z$	Coordonnée axiale en système cylindrique	$m$
$Z_R$	Longueur de Rayleigh	$m$

# Table des figures

1.1	Schéma de principe d'une centrale nucléaire de type REP avec aérorefrigérant . . . . .	6
1.2	Appareils de détection de rayonnements ionisants de la marque Canberra . . . . .	8
1.3	Principe de l'émission stimulée . . . . .	13
1.4	Schéma de principe d'une source laser . . . . .	14
1.5	Régimes d'interaction laser/matière . . . . .	14
1.6	Applications industrielles des lasers . . . . .	15
1.7	Images AFM de l'échantillon et profil en profondeur après irradiation laser de 1000 tirs avec différentes sources laser . . . . .	20
1.8	Images MEB de $10^4$ impacts sur une cible en acier avec différents régimes d'impulsions . . . . .	21
1.9	Profondeur d'ablation en fonction du nombre de passages pour le traitement d'acier inoxydable et acier au carbone oxydé, par laser excimère à $4,0 J/cm^2$ par impulsion . . . . .	23
1.10	Profondeur d'ablation en fonction du nombre de passages pour le traitement d'acier inoxydable par laser Nd : YAG à $2 J/cm^2$ . . . . .	24
1.11	Activité déplacée en fonction du nombre de tirs cumulés sur de l'acier inoxydable et de l'Inconel . . . . .	29
1.12	Images MEB (x 3000) de coupe d'échantillons de tube de générateurs oxydés . . . . .	32
1.13	Schéma explicatif des structures de couches d'oxyde d'acier inoxydable observés en fonction de l'historique de de traitement chimique de décontamination . . . . .	33
1.14	Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état passif en milieu aqueux a) l'interface initiale métallique/eau et b) la formation de la couche passive après immersion . . . . .	34
1.15	Mécanismes de transfert de masse lors de l'oxydation en milieu aqueux . . . . .	35
1.16	Schéma de la structure duplex de la couche d'oxyde formée sur un acier . . . . .	36
1.17	Schéma du processus d'oxydation d'un métal . . . . .	37
2.1	Dispositif d'ablation laser . . . . .	41
2.2	Distribution temporelle d'une impulsion émise par la source laser . . . . .	42
2.3	Distribution spatiale de l'intensité du faisceau laser selon l'axe horizontal et vertical . . . . .	43
2.4	Propriétés spatiales d'un faisceau gaussien . . . . .	44

2.5	Évolution du rayon du faisceau laser en fonction de la distance de travail $z$ selon l'axe horizontal et vertical . . . . .	44
2.6	Représentation du profil spatial du faisceau laser en fonction de la distance $z$ de travail . . . . .	45
2.7	Évolution du rayon du faisceau laser en fonction de la puissance laser dans le plan de focalisation selon l'axe horizontal et vertical . . . . .	45
2.8	Schéma de balayage laser . . . . .	46
2.9	Cellule d'ablation (détail du dispositif expérimental) . . . . .	47
2.10	Schéma de principe de la lampe de Grimm . . . . .	49
2.11	Schéma de principe d'un spectromètre de masse à source à décharge lumineuse . . . . .	50
2.12	Exemple de profil élémentaire GD-MS d'un échantillon d'acier inoxydable AISI 304L oxydé et contaminé . . . . .	51
2.13	Schéma de plans atomiques en conditions de diffraction . . . . .	52
2.14	Système interne de l'appareil de DRX D8 Advance, Bruker . . . . .	52
2.15	Schéma des principales émissions et zones d'interaction avec le faisceau d'électrons primaires dans un échantillon . . . . .	54
2.16	Microscope interférométrique (Contour GT1, Bruker) . . . . .	56
2.17	ELPI Classic de DEKATI . . . . .	57
2.18	Plateau d'impaction avec un filtre en polycarbonate . . . . .	57
2.19	ICP-OES (Optima 8300 DV, Perkin Elmer) . . . . .	58
2.20	Observation par MEB (BSE, 15 $kV$ , 2 $nA$ ) de l'acier inoxydable AISI 304L d'étude en surface ( $M_g = \times 500$ ) et en coupe transverse ( $M_g = \times 250$ )	60
2.21	Profil élémentaire SDL d'un échantillon oxydé par four et contaminé à l'euporium . . . . .	61
2.22	Photographie et profil élémentaire SDL de surfaces contaminées à l'euporium et oxydées . . . . .	63
2.23	Schéma de principe de la contamination des échantillons par pulvérisation d'une solution de nitrate d'Eu $Eu(NO_3)_3$ . . . . .	64
2.24	Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue par balayage laser en fonction de l'énergie totale cumulée par unité de surface $E_t$ . . . . .	65
2.25	Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon de type OxA . . . . .	67
2.26	Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon de type OxB . . . . .	67
2.27	Observation en coupe transverse d'un échantillon de type OxA par MET ( $M_g = \times 80000$ , 300 $kV$ ) . . . . .	68
2.28	Cartographies EDS d'une coupe transverse d'un échantillon de type OxA par MET ( $M_g = \times 20000$ , 300 $kV$ ) . . . . .	69
2.29	Diffractogrammes en $\theta - 2\theta$ d'échantillons de type OxB avec et sans euporium . . . . .	70
2.30	Détail des diffractogrammes en $\theta - 2\theta$ d'échantillons de type OxB avec et sans euporium . . . . .	70
2.31	Diffractogrammes en incidence rasante ( $1^\circ$ ) d'un échantillon de type OxA et OxB . . . . .	71
2.32	Dispositif de mesure par sphère intégrante . . . . .	72

2.33	Evolution de la dimension du diamètre du cratère formé par impact laser en fonction de la fluence laser sur un échantillon oxydé OxA . . . . .	73
2.34	Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d'impacts laser sur un échantillon brut . . . . .	74
2.35	Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d'impacts laser sur un échantillon oxydé de type OxA . . . . .	74
2.36	Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d'impacts laser sur un échantillon oxydé de type OxB . . . . .	74
2.37	Image par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) de l'essai scratch test sur un échantillon oxydé OxA . . . . .	76
2.38	Observations par MEB ( $M_g = \times 400$ , BSE) de l'essai scratch test sur un échantillon oxydé OxA . . . . .	76
3.1	Masse d'euporium déplacée en fonction de l'énergie totale cumulée par unité de surface . . . . .	81
3.2	Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 1 ( $F_0 = 5,0 J/cm^2$ et $R = 60\%$ ) . . . . .	83
3.3	Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 2 ( $F_0 = 5,0 J/cm^2$ et $R = 80\%$ ) . . . . .	83
3.4	Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 3 ( $F_0 = 12,4 J/cm^2$ et $R = 80\%$ ) . . . . .	84
3.5	Images en coupe transverse d'échantillon par MET ( $M_g = \times 28500$ et $300 kV$ ) . . . . .	85
3.6	Cartographies EDS d'une coupe transverse d'un échantillon de type OxA décontaminé par traitement 3 par MET ( $M_g = \times 28500$ , $300 kV$ ) . . . . .	85
3.7	Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 4 ( $F_0 = 12,4 J/cm^2$ et $R = 90\%$ ) . . . . .	86
3.8	Images de surface par MEB-SE ( $M_g = \times 500$ , $15 kV$ , $2 nA$ ) d'échantillons après décontamination . . . . .	87
3.9	Schéma de la formation d'agrégats de nanoparticules par vaporisation de cible par ablation laser en fonction du temps et de la température de la vapeur . . . . .	88
3.10	Distribution granulométrique et distribution en masse des aérosols induits par l'ablation d'un échantillon de type OxA à $F_0 = 12,4 J/cm^2$ et $R = 80\%$ . . . . .	90
3.11	Observation par MEB (BSE, $10 kV$ , $0,5 nA$ ) des filtres de collecte d'aérosols induits par l'ablation laser à $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	91
3.12	Cratère d'ablation induit par mono-impulsion laser sur un échantillon de type OxA à $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	92
3.13	Épaisseur ablatée en fonction de l'énergie totale cumulée $E_t$ pour un traitement avec différentes fluence par impulsion $F_0$ . . . . .	94
3.14	Zoom du profil élémentaire GD-MS d'un échantillon contaminé et oxydé de type OxA . . . . .	96
3.15	Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination à taux de recouvrement à $80\%$ . . . . .	97

3.16	Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination à fluence laser $12,4 J/cm^2$ . . . . .	98
3.17	Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination à taux de recouvrement à 80% . . . . .	100
3.18	Relation entre répartition de la contamination et du taux de décontamination en fonction de la fluence laser $F_0$ pour 1 passage et 80% de recouvrement . . . . .	101
3.19	Épaisseur ablatée et facteur de décontamination de traitements de décontamination à $F_0 = 12,4 J/cm^2$ et $R = 80\%$ en fonction du nombre de passages $N = 1 - 10$ . . . . .	102
3.20	Fissuration intergranulaire de vis internes en acier inoxydable AISI 316L	107
3.21	Image MEB de la décohésion de deux grains d'acier inoxydable AISI 316L par précipitation de carbures et traitement thermique à $823 K$ . .	107
3.22	Image en coupe transverse de fissure intergranulaire induite par "reheat cracking" sur de l'acier inoxydable AISI 316L . . . . .	108
3.23	Photographie du dispositif de fente démontable . . . . .	109
3.24	Image 3D du dispositif de fente démontable par microscopie interférométrique ( $M_g = \times 20$ ) . . . . .	110
3.25	Profil élémentaire GD-MS de fente démontable avec des plaques oxydées de type OxA . . . . .	110
3.26	Images de coupe transverse de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 1000, 15 kV, 2 nA$ ) (a) avant et (b) après contamination et oxydation . . . . .	111
3.27	Profil élémentaire GD-MS de surface gravée, contaminée et oxydée . . .	112
3.28	Image de coupe transverse par microscopie optique ( $M_g = \times 20$ ) d'un échantillon gravé et analysé en partie par GD-MS . . . . .	112
3.29	Images de surface de fente par MEB-SE ( $M_g = \times 150, 15 kV, 2 nA$ ) (a) avant et (b)(c) après traitement de décontamination à $F_0 = 12,4 J/cm^2$ et $R = 80\%$ . . . . .	113
3.30	Images de surface de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 300, 15 kV, 2 nA$ ) (a) avant et (b) après traitement de décontamination à $14,9 J/cm^2$ et 80% . . . . .	114
3.31	Images de coupe transverse de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 1000, 15 kV, 2 nA$ ) après traitement de décontamination à 80% de recouvrement . . . . .	115
3.32	Profil élémentaire GD-MS de surface avec micro-gravure après traitement de décontamination à $F_0 = 14,9 J/cm^2$ et $R = 80\%$ . . . . .	116
3.33	Profil élémentaire GD-MS d'échantillon de type OxB après traitement laser de 1 passage à $F_0 = 14,9 J/cm^2$ et $R = 80\%$ . . . . .	117
3.34	Agrandissement du profil élémentaire GD-MS d'échantillon de type OxB après traitement laser de 1 passage à $F_0 = 14,9 J/cm^2$ et $R = 80\%$ . . .	118
3.35	Masse d'euporium déplacée en fonction de l'énergie totale cumulée pour des traitements laser à $F_0 = 14,9 J/cm^2, R = 80\%$ et $N = 1 - 10$ . . .	118
3.36	Profil élémentaire SDL d'un échantillon de type OxA sans contamination	119

3.37	Profil élémentaire SDL d'un échantillon de type OxA avec une contamination préalable au cobalt . . . . .	120
3.38	Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon oxydé par laser et contaminé au cobalt par immersion . . . . .	121
3.39	Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon oxydé par laser, contaminé au cobalt par immersion et décontaminé par traitement laser $12,4 J/cm^2$ et 80% . . . . .	121
3.40	Échantillon de type OxA avant et après application du gel de décontamination . . . . .	122
3.41	Profil élémentaire GD-MS de surface oxydée après traitement de décontamination par gel pendant 1h . . . . .	124
4.1	Schéma de principe de la formation d'une couche de recombinaison dite de Knudsen . . . . .	131
4.2	Schéma de principe des phénomènes physiques modélisés pour le transfert thermique (à gauche) et l'hydrodynamique (à droite) . . . . .	133
4.3	Dimensions et maillage de la pièce modélisée et détail du domaine de surface (COMSOL Multiphysics®) . . . . .	134
4.4	Influence de la taille de maille $a_m$ sur le rayon interne du cratère formé $R_c$ et sur la température au centre du faisceau laser $T(0,0,t)$ . . . . .	135
4.5	Influence de la taille de maille $a_m$ sur la norme $U$ du champ de vitesse à la surface de l'échantillon à $t = 300 ns$ . . . . .	136
4.6	Géométrie initiale de la pièce modélisée et conditions aux limites associées aux frontières . . . . .	137
4.7	Influence du pas de temps $\tau_c$ sur le rayon interne du cratère formé $R_c$ et sur la température au centre du faisceau laser $T(0,0,t)$ . . . . .	138
4.8	Influence du pas de temps $\tau_c$ sur la norme $U$ du champ de vitesse à la surface de l'échantillon à $t = 300 ns$ . . . . .	139
4.9	Représentation 2D du profil de température et champ de vitesse dans le substrat pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	140
4.10	Représentation 3D du profil de température dans la pièce à $t = 20 \mu s$ pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	141
4.11	Évolution de la température dans l'axe de la pièce $T(0,0,t)$ pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	141
4.12	Pression de recul et norme de la vitesse à la surface de la pièce à $r = 20 \mu m$ pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	142
4.13	Norme du champ de vitesse sur la surface de la pièce avec et sans effet Marangoni ( $F_0 = 12,4 J/cm^2$ ) . . . . .	143
4.14	Evolution de la température au centre de la pièce $T(0,0,t)$ par modèle analytique et par calcul COMSOL en régime de chauffage ( $F_0 = 1,0 J/cm^2$ )	144
4.15	Evolution de la température au centre de la pièce $T(0,0,t)$ par modèle analytique et par le modèle développé sur COMSOL en régime d'ablation ( $F_0 = 12,4 J/cm^2$ ) . . . . .	145
4.16	Représentation 3D d'un cratère d'ablation à une fluence laser $F_0 = 12,4 J/cm^2$ obtenu par microscopie interférométrique et par simulation	146

4.17	Comparaison de la géométrie des cratères d'ablation expérimentaux et simulés en fonction de la fluence laser $F_0$ . . . . .	146
4.18	Dimensions et maillage de la pièce modélisée et détails du domaine de surface (bleu) et de la couche d'oxyde (orange) (COMSOL Multiphysics®)	151
4.19	Géométrie initiale de la pièce modélisée et conditions aux limites associées aux frontières . . . . .	152
4.20	Évolution de la température dans l'axe du faisceau laser à la surface de la couche d'oxyde $T(0,0,t)$ et à l'interface avec le métal $T(0,z^{ox},t)$ pour $F_0 = 5,0 J/cm^2$ . . . . .	153
4.21	Profil en profondeur de la température dans l'axe du faisceau laser $T(0,z,t = 100 ns)$ pour $F_0 = 5,0 J/cm^2$ . . . . .	154
4.22	Évolution de la température au centre de la pièce $T(0,0,t)$ par modèle analytique et par calcul COMSOL en régime de chauffage ( $F_0 = 0,3 J/cm^2$ )	155
4.23	Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d'impacts laser sur un échantillon oxydé de type OxA . . . . .	156
4.24	Profil de température à la surface de la couche d'oxyde $T(r,0,t = 100ns)$ pour $F_0 = 5,0 J/cm^2$ . . . . .	156
4.25	Comparaison de la géométrie des cratères d'ablation expérimentaux et simulés en fonction de la fluence laser $F_0$ . . . . .	157
4.26	Schéma de balayage de la pièce . . . . .	160
4.27	Évolution de la température au point A pendant une série de $N_{spot} = 11$ impulsions à $12,4 J/cm^2$ . . . . .	161
4.28	Dimensions et maillage de la pièce modélisée et détails du domaine traité en surface (bleu) et en vue éclatée (orange) (COMSOL Multiphysics®)	162
4.29	Géométrie initiale de la pièce modélisée et conditions aux limites associées aux surfaces . . . . .	163
4.30	Evolution de la température au milieu de la première ligne de traitement (point B) pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	164
4.31	Evolution de la température au milieu du bord externe de la pièce (point C) pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	165
4.32	Représentation 2D du profil de température dans la zone traitée de $250 \mu m \times 50 \mu m$ avec un taux de recouvrement de 80% et une fluence laser de $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	166
4.33	Évolution de la température au milieu de la première ligne de traitement (point B) par modèle analytique et par calcul COMSOL en régime de chauffage ( $F_0 = 1,0 J/cm^2$ ) . . . . .	167
5.1	Évolution de la température dans l'axe du faisceau laser à la surface de la couche d'oxyde $T(0,0,t)$ et à l'interface avec le métal $T(0,z^{ox},t)$ pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	174
5.2	Observations par MEB (BSE, 15 kV, 2 nA, $M_g = \times 600$ ) et détail d'un impact laser sur un échantillon oxydé de type OxA . . . . .	175
5.3	Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination pour différentes fluences laser $F_0$ et à un taux de recouvrement $R = 80\%$ . . . . .	177

5.4	Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon contaminé et oxydé de type OxA . . . . .	178
5.5	Évolution de la température au centre de la pièce pour ne ligne de traitement en régime d'oxydation à $F_0 = 6,0 J/cm^2$ et 90% de recouvrement	179
5.6	Observation par microscopie optique ( $M_g = \times 125$ ) d'un impact laser sur un substrat métallique à $F_0 = 6,0 J/cm^2$ . . . . .	179
5.7	Profil en profondeur de la température dans le substrat métallique selon l'axe du faisceau laser $T(0,z,t)$ à différents temps de simulation pour $F_0 = 6,0 J/cm^2$ . . . . .	180
5.8	Représentation 2D du profil de température (légende de couleur) et champ de vitesse (flèches blanches) dans le substrat métallique pour $F_0 = 6,0 J/cm^2$ . . . . .	180
5.9	Profil en profondeur de la température dans le substrat métallique avec une couche d'oxyde submicrométrique selon l'axe du faisceau laser $T(0,z,t)$ à différents temps de simulation pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ et $R = 80\%$ . .	182
5.10	Image en coupe de transverse par MET-HAADF ( $M_g = \times 28500, 300 kV$ ) d'un échantillon de type OxA après traitement de décontamination à $F_0 = 12,4 J/cm^2$ et 80% de recouvrement spatial . . . . .	183
5.11	Évolution de la concentration en europium dans l'axe du faisceau laser à la surface de la couche d'oxyde $C_{Eu}(0,0,t)$ à différents temps de simulation pour $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	184
5.12	Images de coupe transverse de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 1000, 15 kV, 2 nA$ ) avant et après traitement de décontamination à $F_0 = 14,9 J/cm^2$ et $R = 80\%$ . . . . .	187
5.13	Géométrie modélisée de substrat métallique avec un défaut de surface .	187
5.14	Représentation 2D de l'évolution du profil de température dans un substrat métallique avec un défaut de surface pour deux impulsions successives avec une fluence laser de $F_0 = 12,4 J/cm^2$ . . . . .	188
5.15	Représentation 2D du profil de température dans un substrat métallique avec un défaut de surface d'ouverture variable après deux impulsions successives ( $t = 50200 ns$ ) avec une fluence laser de $F_0 = 12,4 J/cm^2$ .	189
A.1	Images MEB-SE des différentes étapes de préparation de lame FIB . .	198
B.1	Propriétés physico-chimiques de l'acier inoxydable AISI 304L . . . . .	199
B.2	Propriétés physico-chimiques de l'acier inoxydable AISI 304L à l'état liquide . . . . .	200
B.3	Evolution des propriétés de l'acier inoxydable 304L avec la température	200
B.4	Propriétés physico-chimiques de la magnétite $Fe_3O_4$ . . . . .	201
B.5	Evolution du taux d'absorption de l'oxyde formé OxA en fonction du taux d'atténuation . . . . .	202
C.1	Schéma de balayage modélisé . . . . .	203
C.2	Paramètres utilisés pour la modélisation du déplacement de la source laser	204

# Liste des tableaux

1.1	Principales réactions d'activation et contribution isotopique au débit de dose ambiant à proximité de la tuyauterie primaire en REP . . . . .	7
1.2	Comparaison d'études de décontamination par laser de surfaces métalliques oxydées et contaminées . . . . .	27
2.1	Caractéristiques du laser employé (IPG YLP-1/120/20) . . . . .	42
2.2	Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L d'étude par ICP-OES et GD-MS (*) . . . . .	59
2.3	Paramètres de préparation des échantillons d'étude . . . . .	66
2.4	Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'étude . . . . .	77
3.1	Paramètres laser étudiés . . . . .	80
3.2	Paramètres de balayage laser étudiés . . . . .	80
3.3	Paramètres laser et taux de décontamination de traitements d'intérêt . . . . .	82
3.4	Composition massique par ICP-OES (%) de la matière collectée après traitement laser . . . . .	94
3.5	Critères d'efficacité des traitements laser . . . . .	103
3.6	Concentration massique et masse totale de la matière collectée obtenue par ICP-OES après traitement de décontamination par gel FEVDI® et traitement laser. . . . .	123
4.1	Résumé des équations de conservation modélisées dans le substrat métallique . . . . .	133
4.2	Résumé des équations modélisées dans la couche d'oxyde et le substrat métallique . . . . .	150

# Introduction

Face à la limitation de la durée de vie des installations nucléaires, l'assainissement et le démantèlement de ces structures devient une problématique importante pour l'industrie électronucléaire française. Afin de répondre aux enjeux économiques, sanitaires et sociétaux actuels, les techniques employées doivent donc tendre vers la minimisation des déchets secondaires produits et le respect des travailleurs et de l'environnement.

Parmi les nouvelles techniques d'assainissement développées, **la décontamination de surface par ablation laser** suscite un intérêt depuis les années 1990, avec le dépôt de premiers brevets industriels [1–3], suivi de nombreuses études dans divers pays comme les États-Unis, la France, le Royaume-Uni, la Chine, le Japon ou encore la Russie. Ce procédé consiste en l'éjection mécanique de la surface contaminée grâce à l'énergie absorbée via des impulsions laser. Après ablation, la matière peut être collectée par aspiration et isolée pour éviter la dispersion de contamination dans l'environnement. Le balayage de la surface peut être effectuée à distance et en limitant les déchets produits au filtre de collecte de la matière. Enfin, cette technique est particulièrement adaptée au nettoyage des équipement métalliques car elle permet d'éjecter uniquement la couche d'oxyde et l'extrême surface du substrat métallique, zones principales d'accumulation de la contamination radioactive. Le traitement de surfaces métalliques et oxydées a ainsi permis d'obtenir des taux de décontamination supérieurs à 98% [4–6].

L'optimisation du procédé en vue de limiter la contamination résiduelle est cependant nécessaire. En effet, la littérature met en évidence plusieurs facteurs pouvant limiter l'efficacité du traitement. Les hypothèses identifiées sont la pénétration des contaminants dans le substrat métallique par **effet thermiques induits par le chauffage laser** [6] et le piégeage des radionucléides dans **des défauts de surface micrométriques** [5, 7, 8].

Par ailleurs, l'analyse des études menées sur cette technique a mis en évidence la nécessité de travailler sur des échantillons reproductibles et représentatifs de l'industrie nucléaire ainsi que de caractériser en détail la contamination en présence. Un intérêt particulier a été donc porté sur la mise en place d'un protocole reproductible de préparation de surfaces métalliques oxydées avec un contaminant dans toute la couche d'oxyde.

Dans ce contexte, le Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et des Lasers (LISL) développe et étudie la décontamination par ablation laser pour le nettoyage de surfaces peintes [9] ou les équipements oxydés [4] grâce à un dispositif laser permettant simultanément le traitement de la surface et la collecte de la matière ablatée : AspiLaser [10].

Les travaux de thèse exposés s’inscrivent dans la continuité du développement mené au sein du LISL et seront effectués avec le dispositif de décontamination mis en place comprenant une source laser à fibre. L’objectif de cette thèse est donc mettre en évidence et de comprendre **les mécanismes de limitation** de la décontamination de surfaces métalliques par ablation laser avec une source laser d’impulsion nanoseconde, notamment au niveau des défauts de surfaces.

Afin de répondre aux objectifs scientifiques définis dans la thèse, **une approche à la fois expérimentale et de modélisation** est proposée. Des échantillons d’études ont tout d’abord été préparés avec des couches d’oxyde contaminées de façon volumique avec de l’euporium comme simulant de radionucléide pour étudier leur décontamination par ablation laser. La caractérisation des échantillons en profondeur par diverses techniques analytiques comme la Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente, la Microscopie Electronique à Balayage et la Microscopie Electronique par Transmission, permettra de suivre précisément l’évolution de la contamination pendant le traitement laser. Ensuite, des défauts de surfaces à géométrie contrôlée ont été formés, oxydés de la même façon que pour les échantillons plans pour être décontaminer. Enfin, en complément de l’approche expérimentale, la simulation du chauffage de surface métallique par laser est effectuée par modélisation multi physique ainsi que par approche analytique dans une démarche de compréhension des phénomènes comme la détermination des mécanismes d’ablation en régime d’irradiation laser nanoseconde ou encore le transport de la contamination pendant le traitement.

La démarche de recherche sera ainsi présentée en cinq chapitres.

### **Chapitre 1 – État de l’art**

Après avoir fait le bilan des enjeux et besoins de la décontamination de surfaces métalliques dans l’industrie nucléaire, ce chapitre aura pour objet la présentation de la technique de décontamination par ablation laser. Pour cela, une étude bibliographique a été effectuée et montre l’influence des différents paramètres du dispositif sur l’efficacité de traitement. Par ailleurs, une étude bibliographique sur l’oxydation en conditions d’exploitations industrielles a été réalisée. En conclusion et au regard de la littérature, les choix de l’étude et la démarche seront exposés.

### **Chapitre 2 – Instrumentation et démarche expérimentale**

Ce chapitre consistera à présenter les moyens analytiques et expérimentaux mis en place pour les travaux de thèse. Le dispositif laser de décontamination et de collecte de matière sera ainsi tout d’abord exposé. Par la suite, le protocole de préparation des échantillons oxydés avec insertion de contaminant sera détaillé. Enfin les échantillons d’études seront caractérisés.

### **Chapitre 3 – Décontamination d’oxydes métalliques par ablation laser**

Cette partie sera centrée sur les résultats de l’étude expérimentale de décontamination d’oxydes métalliques par ablation ainsi que leur interprétation. Pour cela, l’influence des paramètres laser (fluence laser par impulsion et la vitesse de balayage) a été évaluée

sur l'efficacité de décontamination ainsi que sur l'évolution de la contamination lors du traitement. Par ailleurs, la morphologie et la composition chimique de matière ablatée a été caractérisée. Dans un second temps, l'étude a porté sur la décontamination de défauts de surface à géométrie contrôlée. Dans une dernière partie, le traitement de décontamination laser a été comparé à un procédé d'assainissement chimique par gel.

#### **Chapitre 4 – Modélisation de l'interaction laser métal en régime laser nanoseconde**

En complémentarité de l'étude expérimentale, l'ablation de substrat métallique oxydé et contaminé par impulsion laser a été simulée par couplage multiphysique. Pour modéliser au mieux le système expérimental, l'ablation est tout d'abord modélisée pour une impulsion laser sur un substrat métallique et sur une couche d'oxyde. Par la suite, le balayage 3D du faisceau laser est simulé.

#### **Chapitre 5 – Discussion générale**

Dans cette dernière partie, les données expérimentales et simulées seront comparés pour valider notre démarche. Au regard de l'étude menée, la discussion des résultats portera sur les mécanismes d'ablation rencontrés en régime nanoseconde, le phénomène de pénétration des contaminants pendant le traitement laser ou encore de l'influence de la présence des défauts de surface.

Après une conclusion générale sur l'ensemble des travaux de thèse, des perspectives d'études seront abordées.



# Chapitre 1

## État de l'art

### 1.1 Décontamination de surfaces métalliques dans l'industrie nucléaire

La gestion des déchets radioactifs est un enjeu sanitaire, sociétal et économique important de l'industrie nucléaire dans son ensemble, de la fabrication au retraitement du combustible en passant par l'exploitation des réacteurs nucléaires. De fait, pendant leur manipulation, les radioéléments peuvent contaminer les différentes barrières physiques mises en place pour protéger les travailleurs comme les boîtes à gants, les circuits et tuyaux, les cuves, etc. De façon générale, la **décontamination radioactive** consiste en l'élimination partielle ou totale d'une contamination radioactive par des moyens permettant la récupération contrôlée des substances contaminantes [11]. Cette étape sert à empêcher la dispersion de matières radioactives dans l'environnement, à réduire le débit de dose ambiant et le volume de déchets radioactifs à stocker, à recycler les matériaux pour les utiliser dans d'autres installations et à déclasser les installations. Parmi les différents types de structures à décontaminer, les équipements métalliques occupent un volume important. Ainsi dans un Réacteur à Eau Pressurisée (REP), la surface métallique totale du circuit primaire (Figure 1.1) est de 22 500 m<sup>2</sup> [12], soumis à des contaminations par des mécanismes divers.

#### 1.1.1 Origine de la contamination radioactive

Contrairement aux structures en béton dans lesquelles la contamination peut pénétrer au cours de l'exploitation, la décontamination des équipements métalliques ne concerne que l'extrême surface du matériau. En effet, les radionucléides ne diffusent pas dans la matrice métallique et sont en majeure partie piégés dans la couche d'oxyde qui se forme à la surface. La contamination des équipements métalliques a lieu au cours de leur exploitation, majoritairement au sein du circuit primaire des réacteurs nucléaires (Figure 1.1), en contact avec les assemblages combustibles.

Tout d'abord les **produits de fission** de l'uranium et du plutonium, issus des crayons combustibles, peuvent être dispersés en cas de perte d'étanchéité des gaines.

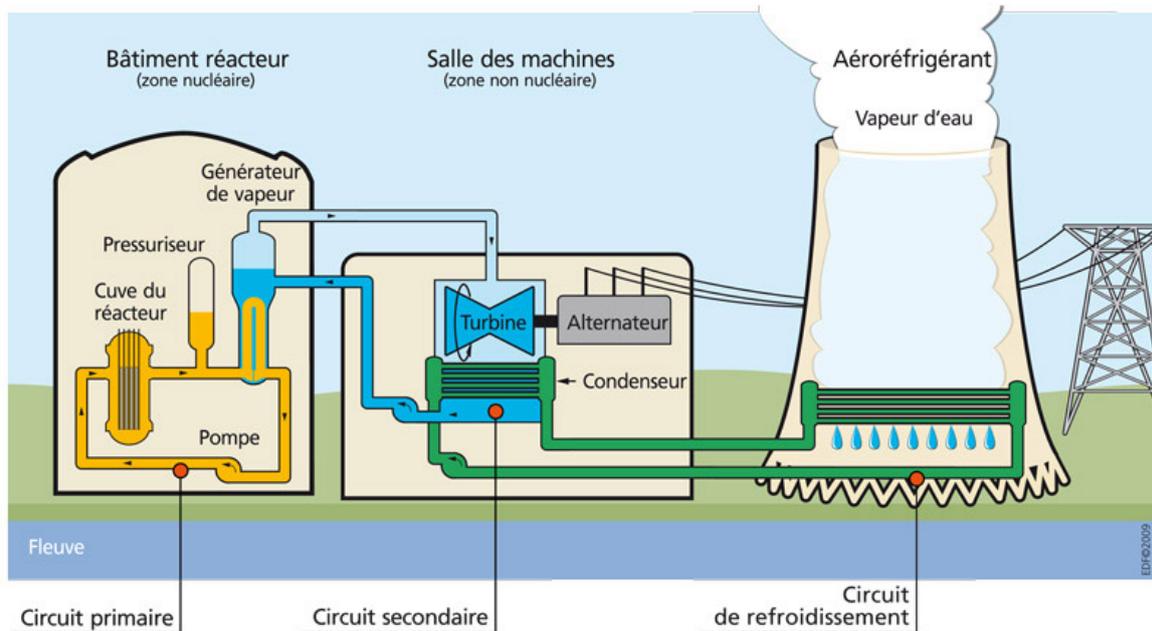


FIGURE 1.1 – Schéma de principe d'une centrale nucléaire de type REP avec aéroréfrigérant [13]

Les produits de fission se retrouvent dans le circuit primaire s'ils sont suffisamment volatiles ( $^{129}\text{I}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ) ou incrustés à la surface des gaines de combustibles par énergie de recul comme le  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  ou  $^{155}\text{Eu}$ . La présence de ces éléments dans les crayons combustibles usés en font une source importante de contamination lors du retraitement. Ensuite les **actinides** émetteurs  $\alpha$  comme  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  ou  $^{242}\text{Cm}$ , peuvent être présents sous forme de trace sur les gaines combustibles en amont de l'exploitation et se retrouvent, très rarement, dans le circuit en cas de rupture de gaine. Comme les produits de fission, ils constituent une source de contamination lors du retraitement des crayons combustibles. Enfin, les **produits d'activation**, inhérents aux conditions d'exploitation en réacteur, désignent les radionucléides produits par activation d'éléments sous flux neutronique dans la cuve. Cette activation concerne les structures métalliques et les produits de corrosion issus de ces structures et présents en solution dans le circuit primaire. Les éléments responsables de 80% du débit de dose au contact de la tuyauterie primaire [12] sont le  $^{58}\text{Co}$  et le  $^{60}\text{Co}$  avec une activité déposée moyenne dans les surfaces de  $5\text{ GBq/m}^2$  et  $0,3\text{ GBq/m}^2$  respectivement. Le  $^{58}\text{Co}$  est issu du  $^{58}\text{Ni}$ , élément constitutif de certaines structures comme les tubes de générateurs de vapeur tandis que le  $^{60}\text{Co}$  est obtenu par activation du  $^{59}\text{Co}$ , présent sous forme d'impureté dans les matériaux. D'autres produits d'activation sont également responsables du débit de dose ambiant à proximité de la tuyauterie primaire et sont présentés dans le tableau 1.1.

Après leur transfert sur la surface interne des équipements métalliques par fluide ou par manipulation, ces éléments constituent soit une *contamination labile* maintenue par force de van der Waal's [15, 16] soit une *contamination fixée* dans la couche

Réaction d'activation	Demi-vie $T_{1/2}$	Contribution	Source
$^{58}\text{Ni}(n,\gamma)^{58}\text{Co}$	71 jours	42%	Tuyauterie circuit primaire
$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	5.3 ans	40%	Tuyauterie circuit primaire
$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110m}\text{Ag}$	250 jours	9%	Barre de contrôle
$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)^{124}\text{Sb}$	60 jours	6%	Palier de pompe ou source de démarrage
$^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$	312 jours	1%	Tuyauterie circuit primaire
$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	45 jours	1%	Tuyauterie circuit primaire

TABLE 1.1 – Principales réactions d'activation et contribution isotopique au débit de dose ambiant à proximité de la tuyauterie primaire en REP [12, 14]

d'oxyde [5, 12, 17]. Il est donc nécessaire de retirer l'ensemble de la couche d'oxyde voire l'extrême surface du matériau [18].

Le choix de la technique à employer est ainsi choisie pour chaque opération en fonction du type de surface (matériau, géométrie, accessibilité de la zone), de la nature des contaminants (fixation, radionucléides présents, forme chimique) et de la gestion du chantier (compétences des travailleurs, coût financier et humain, temps et espace consacrés à cette opération).

### 1.1.2 Critères et objectifs de décontamination

La préparation et la mise en place des opérations de décontamination sont effectuées par l'exploitant nucléaire en accord avec les critères et recommandations des différentes autorités de sûreté (ASN en France et AIEA à l'international). L'autorisation de relâchement ou de déclassement d'un composant contaminé est obtenue si le débit de dose de ce composant est inférieur à un certain seuil défini par les autorités de sûreté. Le seuil défini pour l'ensemble d'une installation est de  $10 \mu\text{Sv/an}$  pour permettre un accès non contrôlé de la zone. Pour atteindre ce niveau de dose, un seuil de libération est défini pour chaque radionucléide [19, 20]. Il est de  $100 \text{ Bq/cm}^2$  pour le  $^{137}\text{Cs}$ , de  $10 \text{ Bq/cm}^2$  pour le  $^{155}\text{Eu}$  et de  $0,1 \text{ Bq/cm}^2$  pour le  $^{241}\text{Am}$ . En cas de contamination avec différents radionucléides, la limite de contamination surfacique est calculée de façon conservative telle que :

$$\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{A_{Li}} < 1.0 \quad (1.1)$$

avec  $n$ , le nombre de contaminants,  $A_i$ , l'activité spécifique du radionucléide  $i$  dans le matériau ( $\text{Bq/cm}^2$  ou  $\text{Bq/g}$ ) et  $A_{Li}$ , le niveau de libération spécifique du radionu-

cléide  $i$  ( $Bq/cm^2$  ou  $Bq/g$ ).

L'atteinte de ce seuil est une condition primordiale pour la validation d'un procédé de décontamination et la libération du matériau traité. Il est intéressant de noter que les conditions de libération dépendent également des pays. En Angleterre, les déchets de très faible activité (VLLW) dont l'activité unitaire ne dépasse pas  $40 kBq$ , peuvent être conditionnés avec les déchets urbains ou industriels tandis que les déchets de faible activité (LLW) peuvent être recyclés dans l'industrie nucléaire. Pour le cas de la Suède, la libération inconditionnelle des matériaux est possible en deçà d'une activité de  $0,5 Bq/g$  dont un maximum de  $0,1 Bq/g$  d'émetteurs  $\alpha$ . En France, un déchet nucléaire sera toujours considéré comme tel et il n'y a pas de critère de libération des matériaux. L'assainissement a donc comme finalité le classement des déchets dans des catégories dit à Faible Activité (FA) pour une activité en dessous de  $1000 Bq/g$  et Très Faible (TFA), en dessous de  $100 Bq/g$ . Malgré l'absence de libération des équipements contaminés, l'ASN recommande l'assainissement complet et un retour à l'état initial des structures avant contamination [21].



(a) Scintillateur NaI(Tl)

(b) Chambre d'ionisation Babyline

FIGURE 1.2 – Appareils de détection de rayonnements ionisants de la marque Canberra

La détermination du taux de décontamination se fait au cours des opérations par la mesure du débit de dose des surfaces avant et après traitement. De nombreux outils ont été développés et doivent être à la fois portatifs et ergonomes pour être applicables aux conditions des chantiers de démantèlement mais aussi être des équipements de mesures robustes et précis. Chaque outil est spécifique au type de rayonnement mesuré : particules  $\alpha$ ,  $\beta$  ou photons  $\gamma$ . La détection des photons est basée sur la spectrométrie gamma c'est-à-dire l'analyse du rayonnement photonique gamma afin de déterminer l'énergie et l'intensité de chaque raie émise par l'échantillon. Cette caractérisation permet de remonter à la nature de chaque radionucléide présent. Le dispositif est constitué d'un scintillateur associé à un photomultiplicateur qui va réagir avec les photons émis par

les radionucléides et produire des électrons par effet photoélectrique, effet Compton et production de paires. La détection d'autres particules chargées comme les particules  $\alpha$  ou  $\beta$  se fait également par chambre d'ionisation (de type compteur Geiger) ou par scintillateur (Figure 1.2). Ces détecteurs ont des limites de détections inférieures à  $1 \text{ Bq/cm}^2$  pour une mesure directe ou par frottis.

### 1.1.3 Méthodes conventionnelles

Les opérations de décontamination ont lieu à deux étapes de la vie d'une installation : en exploitation pour de la maintenance et après l'arrêt de celle-ci pendant la phase de démantèlement. Dans le premier cas, le matériau doit conserver ses propriétés mécaniques et physicochimiques et la décontamination se fait sur place. Lors du démantèlement d'une section, l'assainissement peut être effectué après découpe ou isolation de l'équipement dans un espace dédié. Ces conditions vont influencer directement sur la technique employée pour nettoyer l'équipement.

Actuellement, l'assainissement des composants métalliques peut être effectué par différentes techniques [18]. La première approche est la décontamination par **méthode chimique**. Elle consiste à dissoudre la couche d'oxyde par réaction avec la solution chimique choisie. Ce processus permet de décontaminer de façon homogène, sans manipulation humaine et est adapté aux géométries complexes. La décontamination se fait par circulation d'un flux continu sur le métal, pour des tuyaux ou des réservoirs, ou au contraire les équipements sont immergés dans un grand volume de solution. Par exemple, le procédé EMMAC [22] est utilisé par EDF pour le traitement des surfaces métalliques. Il consiste à immerger l'échantillon pendant 6h20 dans une solution oxydante contenant un mélange d'acide nitrique et de permanganate de potassium, puis dans une solution réductrice d'acide ascorbique et d'acide nitrique pendant 5h. Les trempes se font à  $80^\circ\text{C}$  et le composant est rincé à l'eau distillée entre chaque étape. Après traitement chimique, la surface des équipements est endommagée et peut perdre ses qualités de résistances à la corrosion ou de tenue mécanique par exemple. Un tel traitement n'est donc pas toujours adapté pour les opérations de maintenance. De plus, la capacité de résistance à la corrosion des métaux impliquent l'utilisation de solutions très corrosives et un risque d'accident chimique important. Enfin, malgré le recyclage des solutions utilisées, la voie chimique entraîne la production d'une grande quantité de déchets secondaires sous forme d'effluents radioactifs qu'il faudra retraiter par la suite.

La deuxième approche est le **traitement physique** des surfaces par endommagement mécanique de façon à casser la couche d'oxyde et l'expulser. Cette attaque peut se faire par ponçage, sablage ou abrasion par jet d'eau sous pression, de projection de microparticules ou de neige carbonique. Ces techniques permettent un traitement rapide et sont adaptées à des contaminations hétérogènes de type points chauds. Cependant l'impact du traitement, notamment par jet abrasif, peut entraîner la formation de défauts de surface et la pénétration de contaminants. De plus, les inconvénients de ce type de procédés pour les travailleurs sont nombreux : exposition aux radiations,

tenu de travail isolante et encombrante, port de charge importante, travail manuel, etc. Tous les déchets secondaires produits comme les disques de ponçage, les projectiles ou les outils, sont difficile à retraiter de par leur géométrie et leur usure. Enfin, cette approche n'est applicable que pour des systèmes à géométrie simple et dont la contamination est facile d'accès.

Enfin une dernière approche est la décontamination par **électrochimie**. Il s'agit d'immerger le composant métallique dans une solution dans laquelle il jouera le rôle d'anode. La décontamination se fait par dissolution de la surface via une réaction d'électrolyse. L'épaisseur enlevée peut ainsi être contrôlée et dépend linéairement du temps de réaction. Ce procédé est cependant limité par la compatibilité du type de matériau avec l'électrolyse. On peut également noter que le volume nécessaire à ce procédé en termes de solution mais aussi d'installation est très important.

Les méthodes conventionnelles présentées permettent actuellement d'atteindre les objectifs de décontamination des composants métalliques mais entraînent un coût humain (exposition des opérateurs, risque chimique, conditions de travail) et financier important (stockage et retraitement des déchets secondaires, constructions d'installations dédiées, etc). L'Agence de l'Energie Nucléaire (AEN) rattachée à l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) a récemment émis un rapport faisant état des besoins et des objectifs à suivre pour le développement de nouvelles techniques de démantèlement et de décontamination [7]. Ce rapport préconise ainsi :

- la réduction de la difficulté du travail manuel par l'automatisation et le travail à distance,
- l'augmentation de la décontamination in situ pour éviter le transport de composants contaminés,
- la minimisation des déchets que ce soit le volume de contaminants ou la quantité de déchets secondaires.

Il a été établi que le développement de nouvelles techniques passait également par la compréhension des mécanismes d'interaction entre les contaminants et le substrat comme les réactions chimiques, l'absorption et la désorption à la surface ou la diffusion des radionucléides. Ces études sont nécessaires pour choisir les techniques adaptées par prédiction et maîtrise des mécanismes de décontamination et non pas par retour d'expérience et d'approche essais/erreur comme pour les techniques conventionnelles. Face à l'augmentation des volumes de structures à décontaminer, l'optimisation des techniques est nécessaire.

#### 1.1.4 Techniques innovantes

Différents procédés de décontamination de surface ont fait l'objet d'études et présentent une potentialité d'applications dans de futurs chantiers de démantèlement notamment le CO<sub>2</sub> supercritique, les gels et mousses et le laser.

Une première technique proposée est l'utilisation de CO<sub>2</sub> supercritique. Un fluide est dit supercritique si, dans des conditions de pressions et de températures au-delà du

point critique, il est dans un état instable gazeux avec une densité proche de celle en phase liquide. Cet état permet au fluide de se diffuser comme un gaz et d'interagir avec les surfaces comme un liquide [7]. Le  $\text{CO}_2$  est généralement utilisé car il bon marché, non inflammable et ses conditions critiques ( $7,3 \text{ MPa}$  et  $31,1^\circ\text{C}$ ) sont facilement accessibles [23]. Au contact de la surface à décontaminer, les radionucléides sont dissous dans le fluide. Après traitement, le  $\text{CO}_2$  est récupéré et séparé des contaminants. La solubilité des substances dans le fluide peut varier avec la pression ou la température et la dissolution de substances spécifiques peut être contrôlée. Ainsi, des additifs organiques peuvent être incorporés dans la solution supercritique pour améliorer le taux de solvabilité des substances d'intérêt [24]. Cependant, l'application de ce procédé sur des chantiers de décontamination est difficile du fait de la taille des installations nécessaires pour la préparation du fluide.

Les mousses de décontamination sont étudiées comme une alternative aux techniques de décontamination liquide. La solution pulvérisée sur la surface va permettre la dissolution de la couche d'oxyde et la désorption des radionucléides. Après un temps de drainage, la mousse est récupérée par aspiration. Les mousses se comportent comme des liquides et peuvent traiter de grandes surfaces et des équipements à géométries complexes. L'avantage réside également dans leur composition : seul 10% de leur volume est composé d'eau. Les effluents produits par cette méthode sont donc moindres que pour les procédés de décontamination conventionnelles [25, 26]. Dans un essai de validation sur un refroidisseur de gaz issu d'un réacteur de type graphite-gaz [27], Boissonnet et al. obtiennent un facteur de décontamination de 190 avec un volume d'effluent final de  $6,2 \text{ L/m}^2$ . Des brevets ont été déposés pour ce procédé [28, 29]. Une mousse de décontamination est constituée entre autres d'un tensioactif moussant et d'un agent de décontamination. L'efficacité de la décontamination dépend notamment de la durée d'interaction entre la mousse et la contamination.

Pour augmenter la stabilité des mousses, des études ont montré l'intérêt de l'incorporation de viscosants comme la gomme de xanthane [28, 30] ou de nanoparticules de silicium. Le drainage de la mousse et donc la durée d'interaction est alors de 1 à 10 h contre 1 à 10 min auparavant. Cependant les mousses présentent les inconvénients de l'assainissement par voie chimique. En effet, l'agent de décontamination doit avoir des propriétés corrosives pour dissoudre l'oxyde et l'extrême surface du métal et doit avoir une affinité avec les radionucléides présents. Les risques de dégradation de la surface ont été établis par Faure et al. [28] et nécessitent un rinçage de l'équipement pour neutraliser l'agent décontaminant.

La décontamination de surface peut également se faire par l'application d'un gel sur une surface qui se solidifie et capture la couche d'oxyde et les radionucléides par adsorption. Après un temps d'attente, le gel est retiré comme une couche adhésive pour être isolé [31]. Une marque de gel, DeconGel®<sup>®</sup>, est déjà commercialisée. Des essais, effectués à Fukushima Daiichi au Japon ont permis d'obtenir un taux de décontamination d'échantillon de béton de 67% pour du Cs après deux applications. Pour de l'acier inoxydable et une contamination surfacique de  $250 \mu\text{g/cm}^2$  d'uranium, 96,8% de la contamination est déplacée [7]. Les gels ont l'avantage d'être facilement applicables et

conviennent à de grandes surfaces. L'étude de Nunez et al. [29] fait état de difficultés de décontamination de défauts de surfaces comme les craquelures et de l'existence d'un seuil de saturation de la quantité de radionucléides incorporés par les mousses et les gels. De plus, les essais de Kameo et al. [32] ont montré que l'efficacité du procédé dépendait du type d'oxyde traité. Ainsi pour des échantillons d'acier issus d'un circuit primaire de Réacteur à Eau Bouillante (REB) et oxydés à des températures différentes, l'efficacité passe de 99% à 75%. L'augmentation de l'efficacité est obtenue par irradiation laser (Nd : YAG) de la surface après application du gel. Ce traitement permet également de sécher le gel et de diminuer la quantité de déchets secondaires qui passe de  $340 - 680 \text{ mg/cm}^2$  de résidus liquides à  $156 \text{ mg/cm}^2$  de résidus secs.

Enfin les lasers, actuellement employés dans le nucléaire comme outil de découpe, font l'objet d'études depuis les années 1990 et présentent une potentialité d'application industrielle pour le nettoyage par ablation de la couche d'oxyde à décontaminer. A la différence des nouveaux procédés présentés, l'ablation laser est un procédé compact et produisant peu de déchets secondaires. Les potentialités de cette technique sont présentées dans la suite du chapitre.

## 1.2 Décontamination par ablation laser

### 1.2.1 Présentation de la technique

La technologie LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), développée depuis les années 1960 est basée sur l'émission stimulée de photons dans une cavité optique. Contrairement au processus d'absorption et d'émission spontanée de photons observé auparavant, le phénomène d'émission stimulée est mis en évidence par Albert Einstein en 1917 (Figure 1.3) [33]. Le phénomène d'émission de lumière par laser a été observé pour la première fois dans un cristal de rubis par Maiman en 1960 [34].

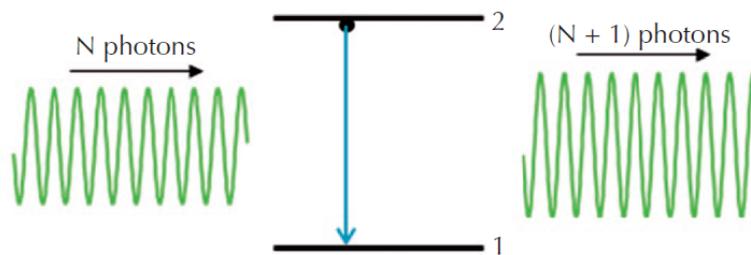


FIGURE 1.3 – Principe de l'émission stimulée [35]

Dans un milieu en présence d'atomes dans un état excité, le passage d'un photon, identique à celui qu'ils auraient libéré spontanément, peut provoquer l'émission d'un photon et le retour de l'atome vers un état moins excité. Pour empêcher l'absorption des photons par le milieu, les atomes sont maintenus dans leur état excité donc hors-équilibre par pompage. Ce système, avec pompage optique, a été mis au point par Alfred Kastler en 1950. L'intérêt de ce processus est que le photon émis et incident possèdent les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, direction, polarisation et phase). Par passage répété de cette onde, le faisceau est amplifié et l'onde laser obtenue monochromatique, peu divergente et cohérente spatialement et temporellement.

Les constituants principaux des systèmes laser sont [35] :

- un **milieu actif** ou amplificateur qui va produire des photons d'une longueur d'onde caractéristique ;
- une **source d'énergie** pour exciter le milieu et maintenir l'inversion de population, la durée du pompage définit le mode d'émission du laser en continu ou pulsé ;
- une **cavité optique**, constituée de plusieurs miroirs dont un partiellement réfléchissant qui va amplifier le faisceau laser avant sa sortie.

Les différents types de laser sont définis par la nature du milieu actif. Celui-ci peut être un cristal dopé (Nd : YAG, Ti : Saphir), un gaz (HeNe, CO<sub>2</sub>, excimères), un milieu liquide (colorants), des électrons libres ou une fibre optique dopée par des terres rares

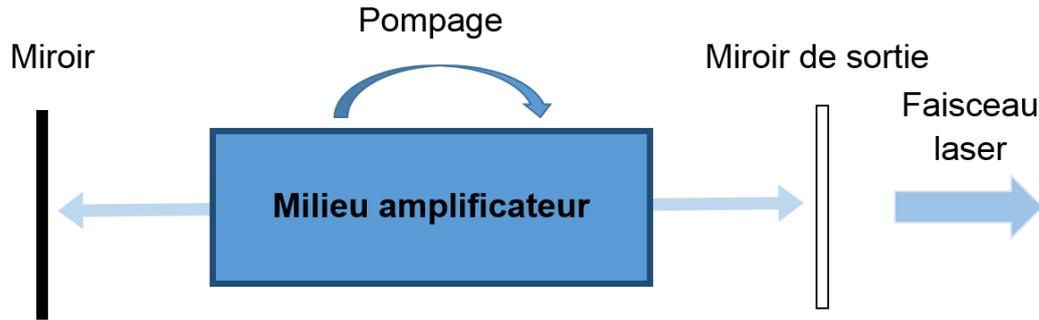


FIGURE 1.4 – Schéma de principe d'une source laser

(Yb, Er, Tm). L'intérêt industriel des laser à fibre a été démontré industriellement depuis les années 2000 et permettent d'avoir une source laser de haute puissance avec une bonne qualité de faisceau grâce à leur grande capacité de stockage d'énergie [36].

L'interaction entre le faisceau laser et une cible est un phénomène complexe qui dépend à la fois des caractéristiques du laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, intensité, distribution spatiale et temporelle, ...) et des propriétés physicochimiques du matériau irradié (état de surface, absorption, conductivité thermique, capacité thermique, nature du substrat, ...). Au cours de l'irradiation d'une surface par une onde laser, l'énergie est absorbée, diffusée par excitation électronique dans le solide et affecte thermiquement une zone limitée du matériau. En fonction de l'intensité absorbée par la surface et la durée d'interaction, cette augmentation rapide de température entraîne des modifications structurales du matériau ainsi que des transitions de phases. A faible intensité, le chauffage de la zone peut provoquer la fusion. Au-delà d'une intensité seuil, la matière est éjectée ce qui entraîne la formation d'une plume plasma au-dessus de la surface, dans laquelle la matière est ionisée (Figure 1.5) [37–39].

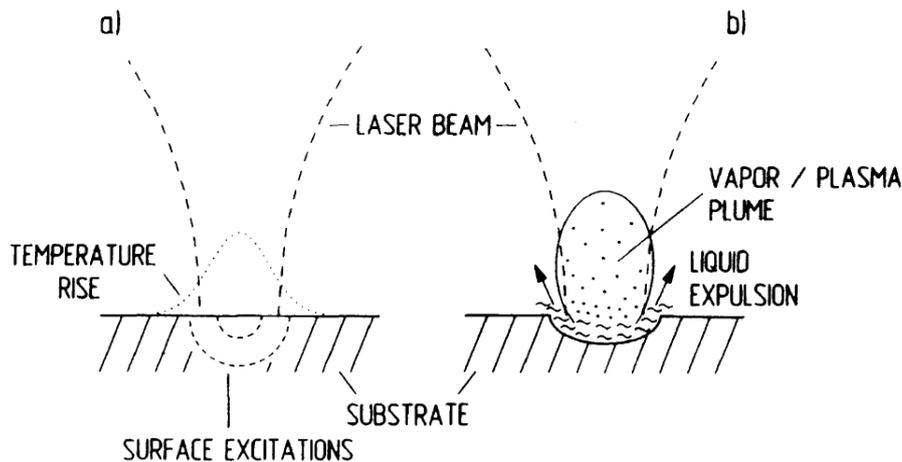


FIGURE 1.5 – Régimes d'interaction laser/matière : a) Chauffage laser ; b) Expulsion à partir d'une phase liquide [38]

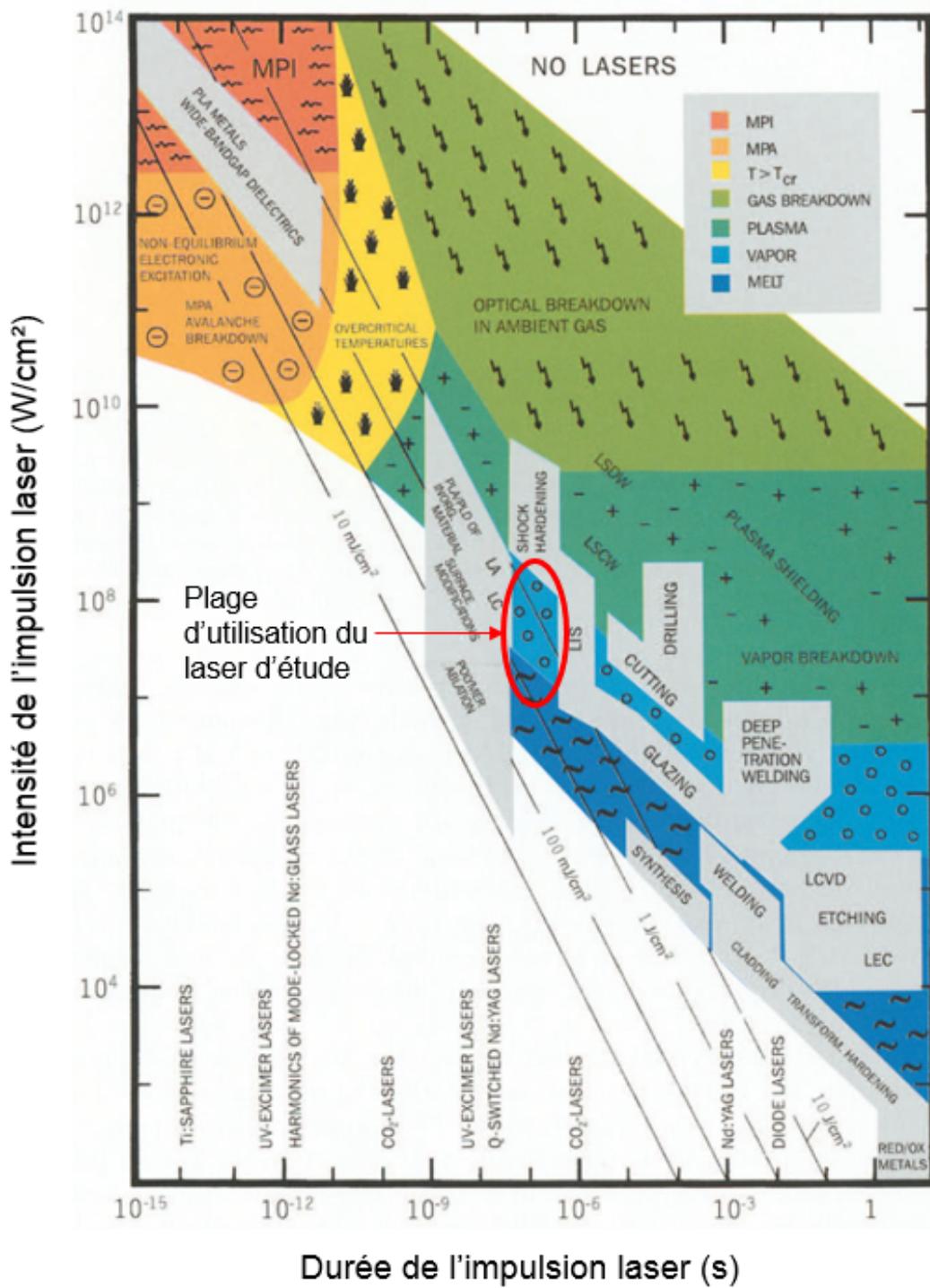


FIGURE 1.6 – Applications industrielles des lasers [38]

La diversité des régimes rencontrés a permis de développer de nombreux procédés laser depuis les années 1970 (Figure 1.6) [38, 40]. Les lasers de faibles densités d'énergie et de durée d'impulsion longues sont utilisés pour la séparation d'isotopes pour le nucléaire, les contrôles non destructifs, la métrologie (mesures de distances, de vitesse et alignement), les télécommunications ou le divertissement (pointeurs laser, spectacles). Dans ces domaines, les lasers sont intéressants pour leurs propriétés optiques (cohérence spatiale et temporelle, mono chromaticité). Ils sont également employés comme source d'énergie intense dans des applications médicales (dentisterie, dermatologie, oncologie, ...), les traitements de surfaces de matériaux (nettoyage, durcissement, ...) ou des procédés industriels (découpe, soudage, perçage).

La technique de décontamination par laser est un procédé basé sur un processus physique d'expulsion de matière provoquée par l'envoi d'impulsions laser de haute densité d'énergie. Le balayage de la surface va permettre d'éjecter la matière contaminée qui sera récupérée au cours du processus par aspiration pour éviter le dépôt de matière sur la surface ou la dispersion dans l'environnement [4, 41].

De nombreuses études ont montré les avantages de cette technique pour le nettoyage de composants dans le domaine du nucléaire. La décontamination par laser est en effet une technique automatisable et applicable à distance, par transmission du faisceau laser par fibre optique par exemple [5]. Les conditions de travail sont également améliorées sans exposition radiologique des travailleurs et sans les inconvénients du travail manuel (charge, vibrations, bruit, etc). De plus, la zone d'opération est isolée de l'environnement grâce à l'aspiration de la matière ablatée [10, 42] et les déchets secondaires sont limités à la matière ablatée contenue dans un filtre ainsi qu'au dispositif laser en fin d'opération. La source laser elle-même peut néanmoins être protégée de la contamination par l'utilisation d'une manche de confinement [43]. Enfin à l'image des techniques conventionnelles utilisées actuellement et basées sur l'éjection de la contamination, l'efficacité de l'ablation laser ne dépend pas des radionucléides présents. Ainsi les essais de Thouvenot et al. [22] de décontamination par laser XeCl à  $2,2 J/cm^2$  et 80 tirs successifs sur des échantillons d'aluminium montrent un résultat similaire pour différents radionucléides rencontrés ( $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ). Cependant cette technique n'est pas, à l'heure actuelle, utilisée dans des opérations de décontamination. Il reste en effet des entraves à son application, notamment le coût du système qui est élevé en comparaison avec les techniques actuelles. Il est également nécessaire d'adapter la source laser (longueur d'onde, durée d'impulsion) au type de substrat à décontaminer et surtout, la décontamination d'équipements à géométrie complexe reste difficile.

## 1.2.2 Etat de l'art de la décontamination par laser

L'intérêt suscité par la décontamination par laser date des années 1980 et a mené à de nombreuses études à ce sujet. Le nettoyage par laser peut être appliqué à des domaines très variés allant de la restauration d'art de précision à la décontamination d'équipements de grande taille. Parmi une multitude d'études, on peut citer l'utilisation du laser pour la restauration d'œuvres d'art ou d'antiquités [44], le nettoyage de composants électroniques, de surfaces peintes [9, 10, 45], de béton [46], et de surfaces métalliques avec des contaminations fixées telles que des miroirs de tokamaks oxydés [4, 47] ou des graisses incrustées [48] ainsi que des contaminations labiles comme des particules [49]. Dans la suite, on s'intéressera plus particulièrement à la décontamination de surfaces métalliques oxydées. Aux Etats-Unis, un premier brevet faisant état d'un procédé de décontamination de surfaces métalliques par laser a été déposé par l'exploitant nucléaire Westinghouse en 1983 [1]. Il préconise l'utilisation d'un laser Nd : YAG ou CO<sub>2</sub>, d'une durée de 30 – 40 ns et avec une densité d'énergie ou fluence de 4,6 – 23 J/cm<sup>2</sup>. Le brevet porte sur un dispositif comprenant une source laser, un système de déplacement contrôlé de la source et l'aspiration des poussières ablatées. Une étude majeure de validation du procédé a été réalisée par une équipe de l'Ames Laboratory du Department Of Energy [6] sur des échantillons issus de l'exploitation nucléaires (Haynes 25 et acier inoxydable AISI 304) et d'échantillons avec une contamination simulée (Al, acier inoxydable AISI 304 et AISI 316, Inconel 600 et Cu). La contamination a été simulée par dépôt de sel de Zr et Cs d'une épaisseur de 1,3 à 5,2 μm puis un traitement thermique à 700°C. L'étude a été effectuée avec quatre sources laser différentes :

- Un laser continu CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,06 \mu m$ )
- Un laser Nd :YAG ( $\lambda = 1064 nm$ ) selon deux modes d'impulsion : Q switched ( $\tau = 8 ns$ ,  $f = 30 Hz$ , 150 mJ par impulsion) et en oscillations libres ( $\tau = 30 \mu s$ , 50 mJ par train d'impulsions )
- Un laser excimère KrF ( $\lambda = 248 nm$ ,  $\tau = 28 ns$ ,  $f = 120 Hz$ , 330 mJ par impulsion)

Afin d'estimer les coûts et le temps d'opération d'un chantier à grande échelle, un essai de validation a été mené sur un réservoir contaminé fourni par Westinghouse. Cette étude comporte également une évaluation de la potentialité d'application industrielle de la décontamination par laser d'un point de vue du coût du laser, de la durée des opérations, du coût de la main d'œuvre qualifiée nécessaire au fonctionnement du laser. Il est estimé qu'à long terme, le coût de cette technique peut baisser grâce au développement des lasers et à leur automatisation. Un brevet a été déposé par cette équipe [50] sur la récupération de la matière ablatée sur un filtre THE (Très Haute Efficacité). En France, les premières études ont eu lieu dans les années 1990 et Framatome a déposé un brevet sur la décontamination d'éléments du circuit primaire de Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) [3]. Le procédé comporte un laser de type Nd : YAG ou excimère, avec une densité d'énergie envoyée sur la surface de 1 à 4,5 J/cm<sup>2</sup> et une impulsion de 10 – 30 ns, un système optique (miroir, fibre optique) pour déplacer le faisceau en fonction de la géométrie de la pièce et un confinement du dispositif par aspiration. Le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA)

en collaboration avec ONECTRA et le CNRS a proposé le projet LEXDIN sur la décontamination de surfaces métalliques oxydées par laser excimère (XeCl,  $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $\tau = 28 \text{ ns}$ ,  $1,8 \text{ J/cm}^2$ ) [51] en présence de gaz réactifs (Ar, SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>) pour améliorer l'efficacité d'ablation. Au début des années 2000, le procédé par laser excimère a été validé sur des échantillons contaminés en exploitation [5, 22]. L'efficacité de la technique a été évaluée sur trois types d'échantillons :

- Des plaques en acier inoxydable issues d'un presse joint de générateur de vapeur et présentant une contamination initiale en <sup>60</sup>Co (10000 – 40000 Bq/cm<sup>2</sup>);
- Des tubes en Inconel issus d'un générateur de vapeur dont la face interne est contaminée en <sup>60</sup>Co (8000 Bq/cm<sup>2</sup>);
- Des tubes en aluminium issus du centre de retraitement de la Hague et contaminés par des isotopes de Cs, Sb et Eu (2000 – 12000 Bq/cm<sup>2</sup>).

L'utilisation d'un laser XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $\tau = 23 \text{ ns}$ , 400 mJ par impulsion,  $f = 270 \text{ Hz}$ ) avec des densités d'énergie de 2,23 J/cm<sup>2</sup> a permis d'obtenir des taux de décontamination satisfaisants, jusqu'à 97% pour l'acier inoxydable [5]. De plus, un essai comparatif avec le procédé chimique EMMAC a été réalisé sur un échantillon d'acier inoxydable et a montré qu'à partir de 750 mJ/cm<sup>2</sup>, le procédé laser permet une meilleure décontamination. La décontamination par laser Nd : YAG et excimère a été étudiée par Cogema [52] pour des opérations délicates comme le dépoussiérage de particules de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> de crayons combustibles en zircaloy. Une optimisation de ce procédé permet à la fois de diminuer le débit de dose jusqu'au seuil de manipulation de 40 Bq/cm<sup>2</sup> sans endommager l'état de surface des crayons. Ces brevets sont appuyés par une étude de validation en boîte à gant effectuée par le CEA en association avec COGEMA/MELOX [22] et ont mis en évidence l'existence d'un seuil d'endommagement à 300 mJ/cm<sup>2</sup> au-delà duquel la tenue des gaines est compromise.

Plus récemment, afin d'appliquer ce procédé à des géométries complexes comme des tubes de générateurs de vapeur, l'ANDRA a mis en place deux dispositifs différents. Les tubes sont découpés, puis la décontamination est faite soit par rinçage des tubes avec une solution acide pour évacuer la contamination [53] soit en déplaçant la source laser dans le tube grâce à un rail pour balayer toute la surface interne du tube par rotation autour de cet axe [54]. Des brevets ont été également déposés dans des pays concernés par le nucléaire, notamment au Japon [55–57] et au Royaume-Uni [2].

### 1.2.3 Paramètres d'influence pour la décontamination d'oxydes métalliques

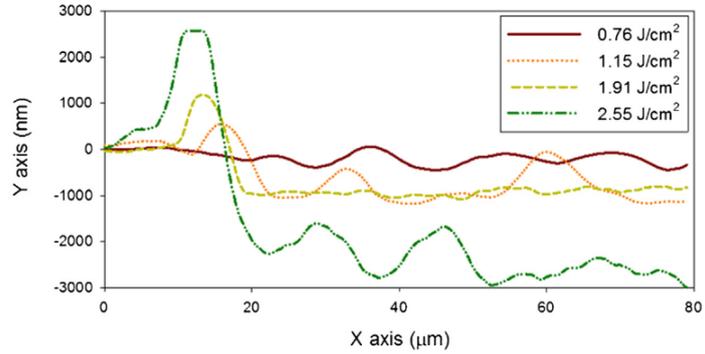
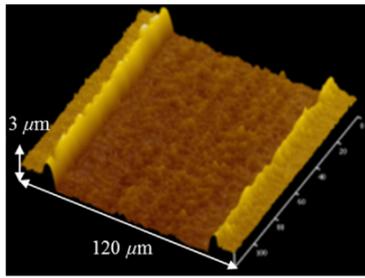
Le but des opérations de décontamination est selon les cas de figure, le nettoyage de l'oxyde ou la désorption de contaminants autres que les éléments d'alliage. L'efficacité du procédé est caractérisée par le taux d'ablation qui correspond, selon les applications, à l'épaisseur, le volume ou encore la masse ablatée par impulsion. Typiquement le taux d'ablation est compris entre  $0,01 \mu m/impulsion$  et quelques  $\mu m/impulsion$ . Cette valeur dépend de la durée d'impulsion, de la longueur d'onde d'émission, de la fluence appliquée, du diamètre du faisceau laser, et des propriétés du matériau (longueur de pénétration thermique et optique, état de surface, etc.) [38].

#### Durée d'impulsion

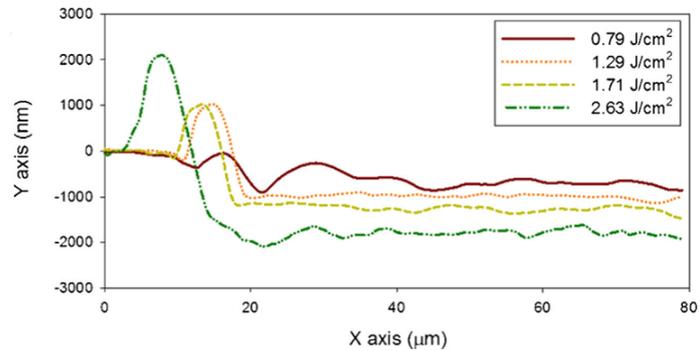
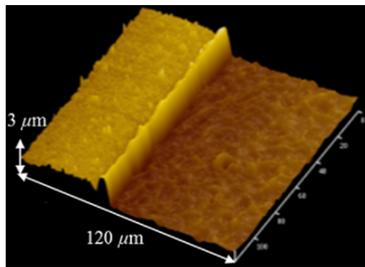
Le régime d'interaction entre le laser et le matériau traité est directement lié à la durée de l'impulsion laser. En effet, comme présenté par la suite, si celle-ci est supérieure à la picoseconde, les effets thermiques sont prédominants et provoquent une modification significative de la surface traitée [40, 58, 59]. Les essais de Demmer et al. [6] ont permis de comparer les performances de nettoyage entre des lasers à impulsions longues (ms et  $\mu s$ ) et impulsions courtes (ns). Le nettoyage d'échantillons simulés par laser continu  $CO_2$  à une vitesse de balayage de  $170 mm/s$  a permis d'atteindre des taux de décontamination annoncés allant jusqu'à 98% pour le Cs et 92,2% pour le Zr mais le traitement a provoqué la fusion et la déformation de la surface du matériau. Le taux de décontamination doit donc être relativisé car la technique employée, la Fluorescence par Rayons X, n'est pas sensible au signal de contaminants piégés sous la surface du métal lors de sa fusion. Le même phénomène de fusion a été observé avec le laser Nd : YAG à oscillations libres d'une durée de  $30 \mu s$  et avec une vitesse de balayage de l'échantillon de  $2,0 mm/s$ . Cette étude montre que la décontamination laser n'est efficace que pour des régimes d'interactions plus court que la microseconde. Ainsi le traitement des mêmes échantillons par Nd : YAG ( $\lambda = 1064 nm$ ,  $\tau = 8 ns$ ,  $f = 30 Hz$ ) et excimère KrF ( $\lambda = 248 nm$ ,  $\tau = 28 ns$ ,  $f = 120 Hz$ ) a abouti à des taux de décontamination de plus de 99% sans distorsion du métal mais avec la formation d'une couche d'oxyde [6].

Seo et al. [60] ont étudié l'ablation d'échantillons de cuivre oxydé par différents laser afin d'évaluer l'influence de la longueur d'onde et de la durée d'impulsion sur les performances de décontamination. Les échantillons de cuivre ont subi un traitement thermique au four ( $240^\circ C$ , 30 min) pour former une couche d'oxyde de  $1 \mu m$  contenant du  $CuO$  et  $CuO_2$ . Le traitement laser a été effectué avec deux sources laser nanoseconde de longueur d'onde différentes : un Nd : YAG ( $\lambda = 1064 nm$ ,  $\tau = 6 ns$ ,  $f = 10 Hz$ ) et un excimère KrF ( $\lambda = 248 nm$ ,  $\tau = 25 ns$ ,  $f = 10 Hz$ ) ainsi qu'une source femtoseconde Ti : Saphir ( $\lambda = 800 nm$ ,  $\tau = 50 fs$ ,  $f = 1 kHz$ ). Après un traitement de  $10^4$  tirs à fluence variable, la morphologie de la surface traitée varie entre la source femtoseconde et nanoseconde. Des profils (Figure 1.7) obtenus par Microscope à Force Atomique (AFM) montrent la formation de bourrelets de matière autour des zones irradiées par

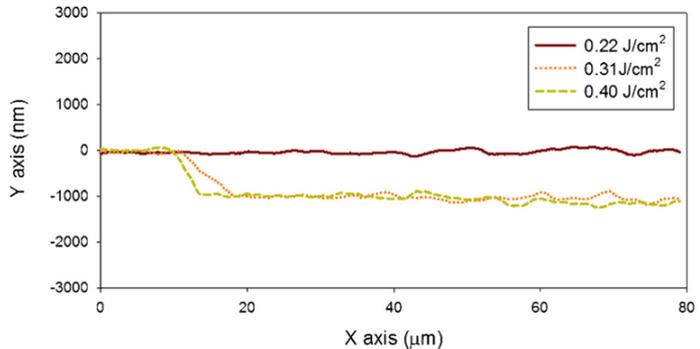
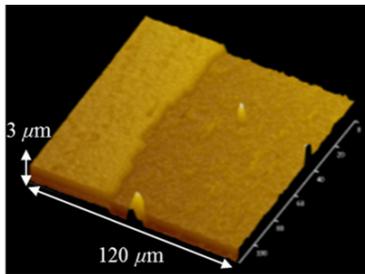
les sources nanosecondes tandis que dans le cas de la source femtoseconde, la zone traitée ne semble pas présenter de trace de fusion.



(a) Laser Nd :YAG



(b) Laser excimère



(c) Laser Ti : Saphir

FIGURE 1.7 – Images AFM de l'échantillon et profils en profondeur après irradiation laser de 1000 tirs avec différentes sources laser [60]

De plus, le régime nanoseconde provoque une réoxydation qui rend difficile l'élimination totale de la couche d'oxyde. Ainsi, la couche d'oxyde résiduelle après traitement par Nd :YAG et KrF est d'environ 200 nm alors qu'elle n'est que de 20 nm pour la source Ti : Saphir. Ce résultat est cohérent avec une dimension de zone thermiquement affectée plus courte par impulsion femtoseconde. Les fluences seuil d'ablation en régime femtoseconde sont plus faibles qu'en régime nanoseconde. Ainsi, pour une

couche d'oxyde de Cu ( $\text{CuO}$  et  $\text{CuO}_2$ ) [60], le seuil d'ablation est de  $0,22 \text{ J/cm}^2$  avec le Ti : Saphir ( $\tau = 50 \text{ fs}$ ,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) et de  $0,79 \text{ J/cm}^2$  avec le Nd :YAG ( $\tau = 6 \text{ ns}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ). La différence de régime entre nanoseconde, picoseconde et femtoseconde réside essentiellement dans les effets thermiques provoqués par l'impulsion laser sur le matériau. L'étude de Chichkov et al. [59] permet de mettre en évidence l'influence de la durée d'impulsion d'un laser Ti : Saphir ( $\lambda = 780 \text{ nm}$ ,  $\tau = 0,2 - 5000 \text{ ps}$ ,  $f = 10 \text{ Hz}$ ) sur la morphologie d'un cratère d'ablation effectué sur de l'acier de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur, lors de l'accumulation de  $10^4$  impulsions (Figure 1.8).

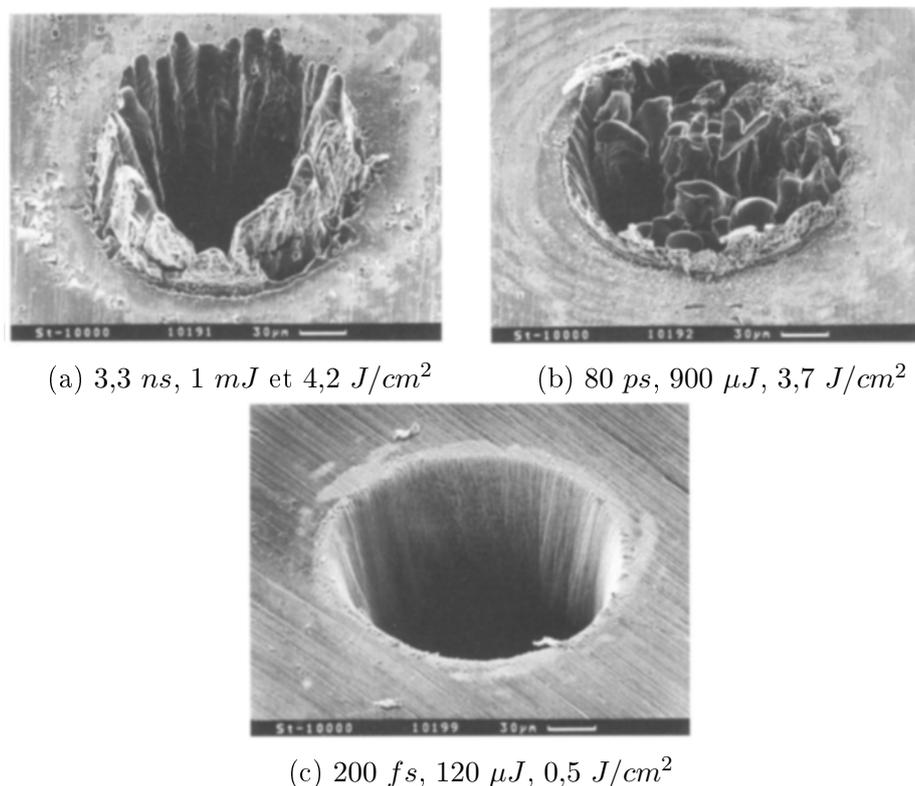


FIGURE 1.8 – Images MEB de  $10^4$  impacts sur une cible en acier avec différents régimes d'impulsions : nanoseconde, picoseconde et femtoseconde [59]

L'utilisation d'impulsions femtosecondes (Figure 1.8c) semble permettre une décontamination mieux résolue spatialement et avec un impact réduit sur les surfaces. Un brevet été déposé dans ce sens au Japon [56] mais à l'heure actuelle, les lasers femtoseconde ne sont pas adaptés à un usage industriel du fait de leur encombrement, de leur faible robustesse et de leur complexité d'utilisation.

### Longueur d'onde

La longueur d'onde du laser envoyée sur la surface à décontaminer est caractéristique du type de laser utilisé. Elle détermine la pénétration de cette onde dans le matériau et donc le régime de chauffage mis en jeu lors du traitement de décontamination.

L'absorption d'une onde laser dans un matériau est caractérisée par la longueur de pénétration optique  $L_\alpha$  (Section 4.2), liée à la longueur d'onde de la source et aux propriétés du matériau. L'utilisation d'une longueur d'onde plus courte permet donc de concentrer l'énergie absorbée par le matériau dans un volume plus petit. De plus, l'étude de Kearns et al. [61] a montré que l'absorption de la surface varie en fonction de la longueur d'onde et influe sur la fluence seuil d'ablation. Dans ces essais portant sur l'étude de la décontamination par un laser Nd : YAG de Cu oxydé par four (250°C, 15 min), la source laser permettait d'avoir accès à trois longueurs d'onde différentes :  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  (fondamental),  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (deuxième harmonique) et  $\lambda = 266 \text{ nm}$  (quatrième harmonique). La réflectivité des cibles oxydées a été déterminée par mesure d'absorption grâce à une sphère intégrante et est de 92 %, 8 % et 20 % pour 1064 nm, 532 nm et 266 nm respectivement. Les fluences seuil d'ablation sont estimées à  $7,7 - 9,8 \text{ J/cm}^2$  pour 1064 nm,  $6,6 - 9,8 \text{ J/cm}^2$  pour 532 nm et  $2,7 - 4,2 \text{ J/cm}^2$  pour 266 nm. La valeur de la longueur d'onde du laser ne semble cependant pas avoir d'effet dans l'étude de Seo et al. [60] où l'ablation de l'oxyde de cuivre a été observée à partir de  $0,76 \text{ J/cm}^2$  pour Nd : YAG ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) et  $0,79 \text{ J/cm}^2$  pour un KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ). Les essais de Demmer et al. [6] ont montré un meilleur taux d'ablation par laser excimère KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 28 \text{ ns}$ ) sur divers métaux par rapport à un laser Nd : YAG ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau = 8 \text{ ns}$ ). Ainsi on obtient un facteur 3 pour l'aluminium, l'Inconel 600 et le Monel et un facteur 2 pour le cuivre. Malgré l'efficacité des lasers excimères, l'auteur préconise l'utilisation d'un laser Nd : YAG dans son brevet [50] dû à une meilleure robustesse et à une facilité de maintenance. De plus, le transport de la source laser par une fibre optique en silice est facilité avec un laser infrarouge comme un Nd : YAG par rapport à une source ultraviolette [41].

### Atmosphère gazeuse

Le confinement de la zone à traiter dans une atmosphère contrôlée et en présence de gaz est préconisé dans la littérature [6]. En effet, lors de l'irradiation de la surface par la source laser, la formation d'une plume plasma par ionisation de la matière vaporisée et du gaz ambiant limite l'efficacité de l'ablation par écrantage de la surface. L'injection d'un gaz avec un haut potentiel d'ionisation permet ainsi de maximiser l'énergie reçue par la surface pour procéder à la décontamination. Une étude à ce sujet a été effectuée par Kameo et al. [62] et portait sur la décontamination d'échantillons en acier inoxydable et acier au carbone oxydés par autoclave en présence de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Ces échantillons ont été traités dans une enceinte par laser excimère KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $250 \text{ mJ}$  par impulsion) avec une fluence variable entre 3 et  $15 \text{ J/cm}^2$  et un total de 200 tirs cumulés. L'atmosphère de l'enceinte de décontamination est contrôlée par injection de gaz ( $\text{He}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{SF}_6$ ) à pression variable entre 1.3 et  $40 \text{ kPa}$ . La variation de pression ne semble pas avoir d'impact sur le taux d'ablation. Cependant la présence de gaz permet de maximiser l'écart entre la fluence seuil d'ablation de l'oxyde et du métal. En effet cet écart est égal à  $2,3 \text{ J/cm}^2$  pour une atmosphère riche en  $\text{O}_2$  et à  $3,4 \text{ J/cm}^2$  en présence de  $\text{SF}_6$ . L'intérêt du  $\text{SF}_6$  pour le nettoyage laser des surfaces métalliques avait déjà été mis en évidence par Costes et al. [51]. Cette étude menée sur le projet LEXDIN a également portée sur l'influence d'un jet de gaz comme l'Ar,

un mélange d'Ar et d'H, de SF<sub>6</sub> et de O sur l'efficacité de la décontamination des cibles d'acier inoxydable avec un laser excimère XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $\tau = 28 \text{ ns}$ ,  $f = 250 \text{ Hz}$ , 300 mJ par impulsion). Ces deux études montrent que l'irradiation sous gaz contrôlé n'améliore pas le taux d'ablation mais a une influence sur l'état de surface des échantillons décontaminés. En effet, après un traitement en présence de SF<sub>6</sub>, les deux études n'ont pas observé de couche d'oxyde. Au-delà de l'absence d'oxygène, Costes et al. explique ce phénomène par la formation de composés inhibiteur de l'oxydation de la base métallique par irradiation laser. Cette absence d'oxyde permet d'obtenir une surface lisse et évite le piégeage de contaminants. Malgré les avantages que présente la décontamination sous atmosphère contrôlée, l'application de ce système est complexe et demande l'installation d'une cellule de confinement de l'équipement à décontaminer [3]. Actuellement, les essais de validation de cette technique se font à atmosphère ambiante.

### Densité d'énergie

Le procédé de décontamination par laser est basé sur l'envoi d'une densité d'énergie importante sur le matériau ciblé. Deux régimes de décontamination sont possibles par laser. A faible fluence, la contamination labile est balayée par effet d'onde de choc induite par le laser. A partir de la fluence seuil d'ablation, le matériau est éjecté. Lors du traitement d'une surface oxydée à fluence constante, le taux d'ablation est constant pour les premiers tirs puis diminue. Cette transition est caractéristique de la fin de l'ablation de la couche d'oxyde et du début de l'ablation de l'acier (Figure 1.9 et 1.10). Ce comportement permet à Kameo et al. de déterminer l'épaisseur d'oxyde ablaté [47, 62].

La différence d'efficacité d'ablation qui existe entre différents matériaux peut être utilisée afin d'ablater de façon spécifique la couche d'oxyde sans ablater le substrat métallique. Dans l'étude de Seo et al. [60], avec un laser femtoseconde sur du cuivre, la fluence seuil d'ablation est de  $0,22 \text{ J/cm}^2$  pour l'oxyde CuO et de  $0,32 \text{ J/cm}^2$  pour le métal. De même, avec un laser excimère KrF à atmosphère ambiante [62], la fluence seuil d'ablation est de  $2,9 \text{ J/cm}^2$  pour l'oxyde (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de  $5,2 \text{ J/cm}^2$  pour l'acier inoxydable AISI 304. Cette différence est majorée en présence de SF<sub>6</sub> et passe à  $3,4 \text{ J/cm}^2$ . Le principe de ce traitement est de procéder à l'ablation de la couche d'oxyde à une fluence située entre le seuil d'ablation de l'oxyde et du métal. L'ablation sélective permet de ne pas endommager le métal, de diminuer la quantité de déchets produits et de d'éviter la pénétration des contaminants dans le métal pendant le traitement.

Pour des durées d'impulsions femtoseconde, le taux d'ablation tend à augmenter avec la fluence appliquée sur la surface [63] et diminue en cas d'impulsions multiples [38, 64, 65]. Expérimentalement, le seuil d'ablation du Cu passe de  $1,70 \text{ J/cm}^2$  à  $0,32 \text{ J/cm}^2$  en cas d'accumulation de 1000 tirs [60].

### Présence d'un film liquide

L'influence de la présence d'une couche liquide sur la surface à traiter pendant l'irradiation laser fait l'objet de nombreuses études [66–71]. La couche liquide, en général de l'eau, va confiner le plasma formé lors du traitement. Ce système favorise l'ablation

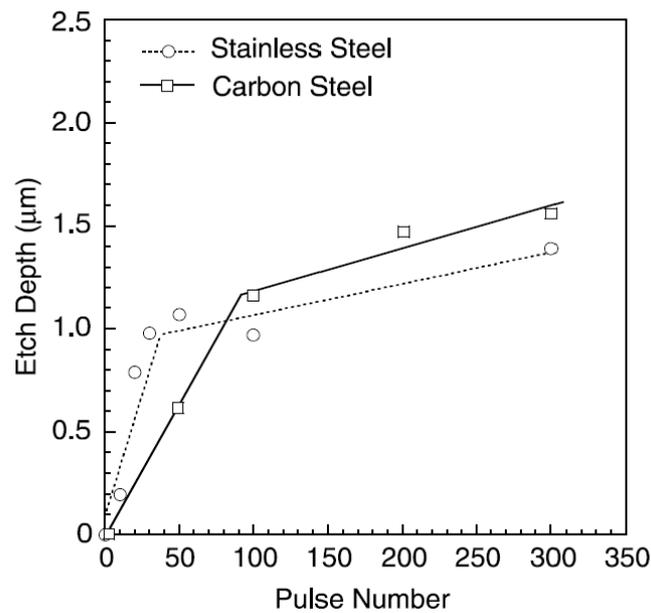


FIGURE 1.9 – Profondeur d’ablation en fonction du nombre de passages pour le traitement d’acier inoxydable et acier au carbone oxydé, par laser excimère à  $4,0 J/cm^2$  par impulsion [62]

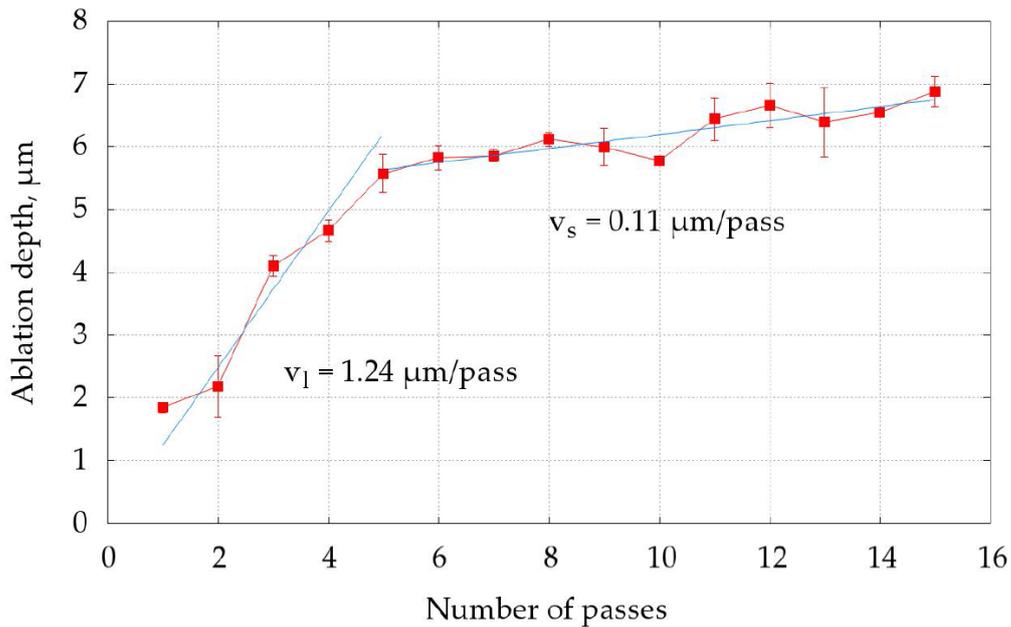


FIGURE 1.10 – Profondeur d’ablation en fonction du nombre de passages pour le traitement d’acier inoxydable par laser Nd : YAG à  $2 J/cm^2$  [47]

par la formation d’une bulle sous le film liquide qui va renforcer l’onde de choc provoquée. La circulation d’un fluide permet également d’évacuer les débris et refroidit la

surface traitée. En France, une étude importante a été menée par Dupont et al. [67]. Des échantillons oxydés d'acier inoxydable AISI 304 ont été décontaminés par diverses sources laser à atmosphère ambiante et en présence d'une couche d'eau de 1 mm dans des conditions normales de pression et de température. Pour cette étude, trois sources laser ont été utilisées afin d'obtenir quatre longueurs d'onde différentes :

- Un laser excimère KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 30 \text{ ns}$ ,  $f = 1 \text{ Hz}$ )
- Un laser excimère XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $\tau = 30 \text{ ns}$ ,  $f = 1 \text{ Hz}$ )
- Un laser Nd : YAG au fondamental ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau = 7 \text{ ns}$ ,  $f = 1 \text{ Hz}$ ) et avec un crystal KDP pour accéder à la deuxième harmonique ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $\tau = 7 \text{ ns}$ ,  $f = 1 \text{ Hz}$ )

Au cours de l'irradiation laser, un flux d'eau constant est envoyé sur la surface maintenue à la verticale pour permettre son écoulement. Lors du traitement à  $\lambda = 308 \text{ nm}$ , la fluence seuil d'ablation passe de  $2 \text{ J/cm}^2$  dans les conditions à sec à  $3,5 - 4 \text{ J/cm}^2$  sous eau. Toutefois, la profondeur ablatée au bout de 100 tirs cumulés est de  $120 \text{ }\mu\text{m}$  contre  $8 \text{ }\mu\text{m}$  sans eau. Le taux d'ablation est également amélioré d'un facteur 10 pour 50 tirs cumulés et une fluence envoyée de 5 à  $28 \text{ J/cm}^2$  en présence de la couche d'eau quel que soit la longueur d'onde. Par exemple, pour  $1064 \text{ nm}$  et  $12,5 \text{ J/cm}^2$ , le taux d'ablation de la couche d'oxyde est de  $0,11 \text{ }\mu\text{m/impulsion}$  à sec et  $1,8 \text{ }\mu\text{m/impulsion}$  sous eau. L'eau est le médium le plus souvent utilisé car il est peu cher et ne présente pas de risques chimiques. Des essais ont cependant porté sur l'utilisation de solutions plus réactives. L'équipe de Dupont et al [66] a ainsi procédé à la décontamination d'échantillons sous différentes conditions : une solution appelée « CITROX » contenant un mélange d'acides citrique et oxalique à 1,5% dans l'eau et une solution d'acide nitrique concentrée à 0.5 et  $5 \text{ mol/L}$ . Les sources laser sont les mêmes que celles présentées dans l'étude de Dupont [67]. Ces échantillons, prélevés sur des équipements de Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), étaient constitués de :

- Inconel provenant de générateur de vapeur avec une contamination en  $^{60}\text{Co}$
- Acier inoxydable AISI 304 provenant de presse-joints de circuit primaire avec une contamination en  $^{60}\text{Co}$
- Acier inoxydable AISI 304L provenant d'un rail de renfort avec une contamination en  $^{137}\text{Cs}$

L'aspiration des particules est faite avec un débit de  $86 \text{ m}^3/\text{h}$  et le ruissellement de la solution liquide par une buse est imposé à  $50 \text{ L/h}$ . Pour les échantillons en acier 304L contaminé au  $^{137}\text{Cs}$ , l'influence de la présence d'une solution est notable : pour des fluences cumulées totales de  $500 \text{ J/cm}^2$ , le facteur de décontamination ne dépasse pas 10 sous air avec aspiration et est de 170 sous eau. De plus, en présence d'une solution d'acide, la densité d'énergie cumulée nécessaire pour atteindre une contamination résiduelle de  $5 - 10 \text{ Bq/cm}^2$  est 10 fois moins importante qu'en présence d'eau. De même, pour les échantillons en Inconel et une densité d'énergie déposée de  $570 \text{ J/cm}^2$ , la contamination résiduelle est de  $12750 \text{ Bq/cm}^2$  avec aspiration,  $830 \text{ Bq/cm}^2$  avec un film d'eau et  $15 \text{ Bq/cm}^2$  avec une solution d'acide nitrique. Ce résultat est dû à la dissolution de la couche d'oxyde par l'acide combiné à l'effet de confinement provoqué par le film liquide. Un brevet a été déposé par cette équipe sur un dispositif de décontamination laser dans une enceinte confinée et un système de ruissellement d'une solution liquide sur la surface de l'échantillon pendant le traitement [72]. La décontamination la-

ser sous confinement par couche liquide apporte également une amélioration du procédé pour différents substrats comme la silice, l'aluminium [70] ou les polymères [71].

## 1.2.4 Efficacité du procédé

### Mesure de l'efficacité

Dans la littérature (Table 1.2), la détermination de l'efficacité de décontamination d'équipements est effectuée le plus souvent par analyse globale de la contamination avant et après le traitement. Dans le cas d'échantillons contaminés, ce suivi se fait par mesure de l'activité surfacique pour englober la contribution de l'ensemble des radionucléides présents [6, 8, 73, 74]. Dans le cas d'une efficacité moindre, comme par exemple les résultats de décontamination du  $^{60}\text{Co}$  par Kumar et al. [74], la caractérisation physique de la contamination est nécessaire pour pouvoir optimiser le procédé. Ainsi à des fins de compréhension, il serait nécessaire de mieux identifier la distribution en profondeur des radionucléides en présence et de suivre leur évolution spatiale au cours du traitement, comme dans le cas [4, 62]. Par exemple, dans la thèse de Leontyev, où les échantillons ont été contaminés artificiellement, la présence d'Eu dans l'oxyde et son évolution en profondeur est estimée par Spéctrométrie à Décharge Luminescente (SDL). Afin de tracer la couche d'oxyde à traiter et d'étudier la diffusion des radionucléides au cours de l'irradiation laser, la contamination nécessite d'être présente de façon homogène dans celle-ci. L'oxydation et la contamination simultanée des échantillons par autoclave choisie par Kameo et al. [62] permet de s'assurer que la contamination de l'oxyde se fait de façon volumique. Enfin le dernier aspect important à déterminer pour évaluer l'efficacité d'un traitement de décontamination est le choix de la technique de mesure de la contamination et la limite de détection des radionucléides associée. Dans le cas de l'étude de Leontyev [4], l'utilisation de la SDL pour analyser la présence de l'Eu a permis d'analyser la contamination jusqu'à une concentration massique de l'ordre 0,01%, en deçà de laquelle, l'échantillon est considéré comme complètement décontaminé. Les résultats présentés dans la littérature doivent donc être relativisés par rapport à la limite de détection des différents contaminants par les techniques employées, et la distribution de la contamination dans l'échantillon.

Article	Matériaux	Conditions d'oxydation	Contamination	Caractérisation de la contamination	Technique employée	Taux de décontamination
Delaporte et al., 2002 [73]	Acier inoxydable AISI 316L	Circuit primaire REP	$^{60}\text{Co}$ , $^{60}\text{Ni}$ , $^{60}\text{Fe}$	Activité surfacique	Scintillateur Ge ( $\gamma$ )	97%
Delaporte et al., 2002 [73]	Aluminium	Conditions ambiantes	$^{154}\text{Eu}$ , $^{125}\text{Sb}$ , $^{137}\text{Cs}$	Activité surfacique	Scintillateur Ge ( $\gamma$ )	85%
Leontyev, 2011 [4]	Acier inoxydable AISI 304L	Atmosphère ambiante & Oxydation par four	Eu	Distribution de la concentration massique de la contamination en profondeur	Spectrométrie à Décharge Luminescente	Résiduel < 0,01%
Potiens et al., 2014 [8]	Acier inoxydable	Conditions ambiantes	$^{241}\text{Am}$	Activité surfacique	Scintillateur Ge ( $\gamma$ )	98%
Kumar et al., 2017 [74]	Acier inoxydable AISI 304	Circuit primaire REP	$^{232}\text{U}$ , $^{60}\text{Co}$ , $^{137}\text{Cs}$	Activité surfacique	Scintillateur ZnS-Ag ( $\alpha$ et $\gamma$ )	85% pour $^{137}\text{Cs}$ & 30% pour $^{60}\text{Co}$
Denmer et al., 1994 [6]	Alliages métalliques	$\emptyset$	Cs, Zr	Activité surfacique	Fluorescence par Rayons X	100% pour le Cs & 99,7% pour le Zr
Kameo et al., 2002 [62]	Acier inoxydable AISI 304	Circuit primaire REP	Zn	Détection de la contamination en profondeur	Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire	$\emptyset$

TABLE 1.2 – Comparaison d'études de décontamination par laser de surfaces métalliques oxydées et contaminées

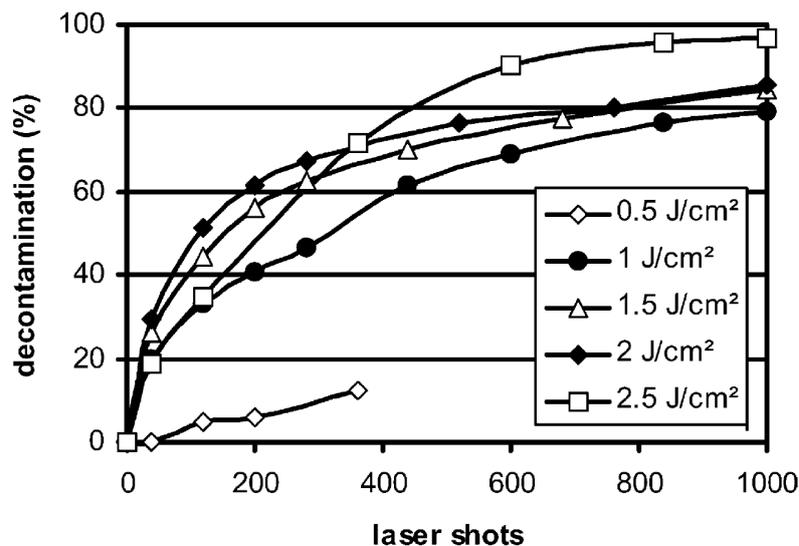
## Limitation de la décontamination

La décontamination de surfaces métalliques présente de très bons facteurs de décontamination et atteint des niveaux de contamination résiduelle suffisants pour répondre aux attentes des critères de relâchement des matériaux dans le nucléaire [66]. Malgré tout, les raisons de la présence de cette contamination résiduelle doivent être comprises pour optimiser le processus, atteindre le déclassement des équipements traités et faciliter leur manipulation [7]. Les recommandations de l'OCDE [18] mettent en évidence la nécessité de traiter toute la couche d'oxydes ainsi que les zones de ségrégations de la contamination (fissures, joints de grain et défauts de surfaces) pour atteindre la décontamination du matériau. Cependant les données expérimentales montrent la difficulté de traitement de ces zones par une source laser.

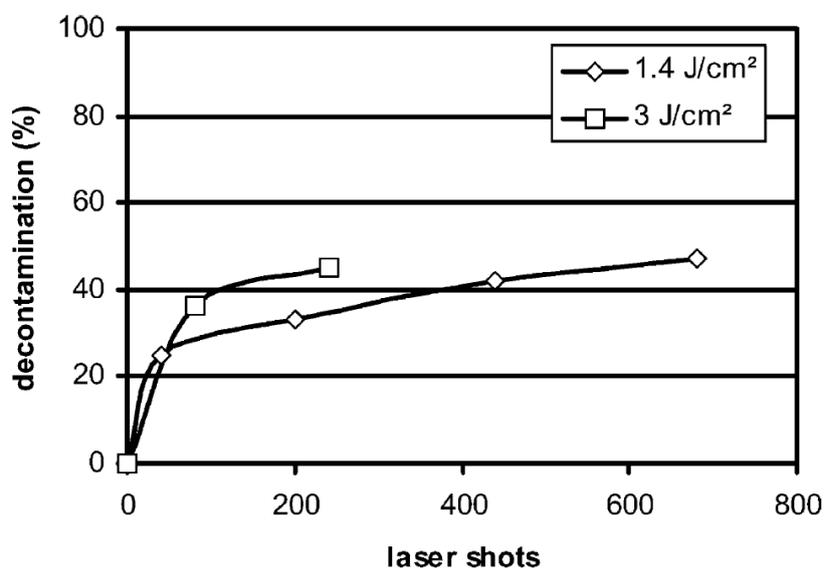
Le traitement d'échantillons métalliques issus de l'industrie nucléaire par laser excimère [5, 22] a montré que le procédé présente une limitation en fonction de la nature et de l'historique des matériaux. Ainsi Delaporte et al. obtient des taux maximum de décontamination de 96,5% pour de l'acier inoxydable (1000 tirs à  $2,5 J/cm^2$ ), de 40,3% pour de l'Inconel (560 tirs à  $3 J/cm^2$ ). De plus, l'activité résiduelle est de  $288 Bq/cm^2$  pour l'acier et de  $4223 Bq/cm^2$  pour l'Inconel. L'évolution du taux de décontamination (Figure 1.11) est cohérente avec celle du taux d'ablation (Figure 1.9 et 1.10) en fonction du nombre de tirs. En effet, si l'on fait l'hypothèse d'une contamination homogène dans l'épaisseur de la couche d'oxyde, la diminution de l'épaisseur ablatée par tir implique la diminution de la contamination déplacée. Cependant on remarque que le taux de décontamination maximal stagne à une valeur inférieure à 100 %.

Ces échantillons sont issus d'un générateur de vapeur et ont été exploités sous eau, à 170 bars et  $300^\circ C$ . Au-delà de l'oxydation et de la contamination de la surface, ces conditions d'exploitations ont induit des défauts de structures et la formation de fissures. Ce phénomène est plus marqué pour l'Inconel et explique la différence de décontamination entre les deux matériaux. La contamination peut être ainsi piégée au niveau des fissures et inaccessible au traitement laser. Des résultats similaires ont été obtenus par Demmer et al. [6] pour décontamination par laser excimère d'échantillons issus de l'industrie nucléaire. Des échantillons de séparateurs de combustibles en acier inoxydable 304 ont pu être décontaminés de façon satisfaisante tandis que sur des échantillons de buse en Haynes 25 en contact avec des solutions radioactives, le traitement laser était inefficace à cause de l'état de surface du matériau. De plus, il a été établi expérimentalement que le passage répété du laser sur la surface ne permet pas l'amélioration de la décontamination.

Dans le cadre du retraitement de paratonnerres en acier inoxydable recouverts d'oxyde d' $^{241}Am$  et d'une couche d'alliage d'Au, un laser Nd : YAG ( $1064 nm$ ,  $5 ns$ ,  $300 mJ$  par impulsion) est utilisé [8]. Ces paratonnerres étaient soumis à de l'érosion sous conditions atmosphériques et des défauts de surfaces de types craquelures étaient observables à l'œil nu. De plus, leur démontage a provoqué des éraflures sur la surface. Ainsi il est établi par Potiens et al. [8] que ces défauts de surfaces piègent l'oxyde d' $^{241}Am$  et limitent le taux de décontamination. L'optimisation proposée consiste à améliorer la focalisation du faisceau laser. Lors d'essais de nettoyage d'échantillons de plomb avec un laser Nd : YAG, la contamination mesurée passe de 600 coups à 200 en



(a) Acier inoxydable



(b) Inconel

FIGURE 1.11 – Activité déplacée en fonction du nombre de tirs cumulés sur a) de l'acier inoxydable et b) de l'Inconel [5]

deux passages mais au bout de six passages, la contamination résiduelle reste identique. Cette limitation semble être provoquée par la fusion du plomb et la pénétration de la contamination.

Enfin, dans le cas de couche d'oxyde submicrométrique, la décontamination peut également être limitée par les interférences formées au sein de la couche considérée ici comme un milieu semi transparent et dans des conditions d'absorption et de diffusion de l'énergie particulières [38,47]. Ainsi il a été montré qu'en cas d'interférence entre

l'onde incidente de la source laser et l'onde réfléchi à l'interface avec la base métallique, la distribution de la température n'est pas homogène et l'ablation de la couche d'oxyde perd en efficacité.

## 1.3 Structure et composition des oxydes en industrie nucléaire

Dans les conditions normales d'utilisation, les métaux et alliages réagissent avec leur environnement. A température ambiante, les cinétiques de réaction sont lentes mais les conditions d'exploitation du domaine nucléaire entraînent l'oxydation rapide des matériaux. La compréhension des mécanismes de décontamination des oxydes métalliques par laser passe également par la connaissance de la structure et de la composition de ces oxydes. Il ne s'agit pas ici de faire un inventaire exhaustif de tous les types d'oxydes métalliques mais de s'intéresser au cas particulier des aciers inoxydables soumis aux conditions rencontrées en installations nucléaires. Majoritairement, on peut distinguer deux types de conditions d'oxydations : par voie humide (circuit primaire) et voie sèche (atelier, transport de matières radioactives, etc.).

### 1.3.1 Cas d'oxydation en milieu aqueux

L'oxydation en milieu aqueux est le phénomène majoritairement rencontré par les équipements métalliques [12]. L'eau du circuit primaire d'un réacteur est un milieu riche en eau hydrogénée avec 0 – 4000 *ppm* de bore et 1,5 *ppm* de lithium, à haute pression (15,5 *MPa*), haute température (300°C) et soumis à un flux neutronique important dû à la présence de combustible nucléaire. En contact avec le fluide, la paroi métallique du circuit primaire va se corroder. Cette corrosion mènera à la formation d'une couche d'oxyde de plusieurs micromètres d'épaisseur. Les matériaux de structure du circuit primaire sont constitués en majorité d'acier inoxydable 304, 304L et 316L. Ces matériaux austénistiques sont choisis pour leurs propriétés de résistance mécanique.

L'étude de la composition et de la morphologie des couches d'oxydes obtenues dans des conditions similaires au circuit primaire a été effectuée par Varga et Hommonay [75, 76]. Leur analyse a porté sur des échantillons d'acier inoxydable de générateurs de vapeur issus de réacteurs à eau pressurisée de type VVER et oxydés en conditions réelles d'exploitation. L'historique des échantillons est variable : certains échantillons avaient subi un traitement chimique appelé AP-CITROX pendant leur maintenance tandis que d'autres n'avaient jamais été décontaminés. Les images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et les spectres à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) mettent en évidence une différence en terme de structure et d'épaisseur entre les couches d'oxydes selon le traitement subi (Figure 1.12). Les échantillons ayant été décontaminés au moins 2 ans avant l'étude présentent une couche d'oxyde épaisse (8 – 11  $\mu\text{m}$ ) et compacte avec un oxyde de type spinelle (Figure 1.12a). Au contraire, les échantillons n'ayant jamais été décontaminés ont formé une couche d'oxyde protectrice de 1 à 2  $\mu\text{m}$  avec un dépôt cristallin de quelques micromètres (Figure 1.12b). Ce type d'oxyde correspond à la couche dite de passivation des aciers inoxydables. Ainsi, les échantillons non traités chimiquement ont une meilleure résistance à la corrosion que ceux traités par voie acide, avec un taux de corrosion respectif de 0,8  $\mu\text{m}/\text{an}$  contre plus de 2  $\mu\text{m}/\text{an}$  dans le cas d'un traitement chimique.

Au-delà de la disparité de morphologie des couches d'oxydes rencontrées, une structure commune est proposée par les auteurs (Figure 1.13). Les couches d'oxydes d'acier

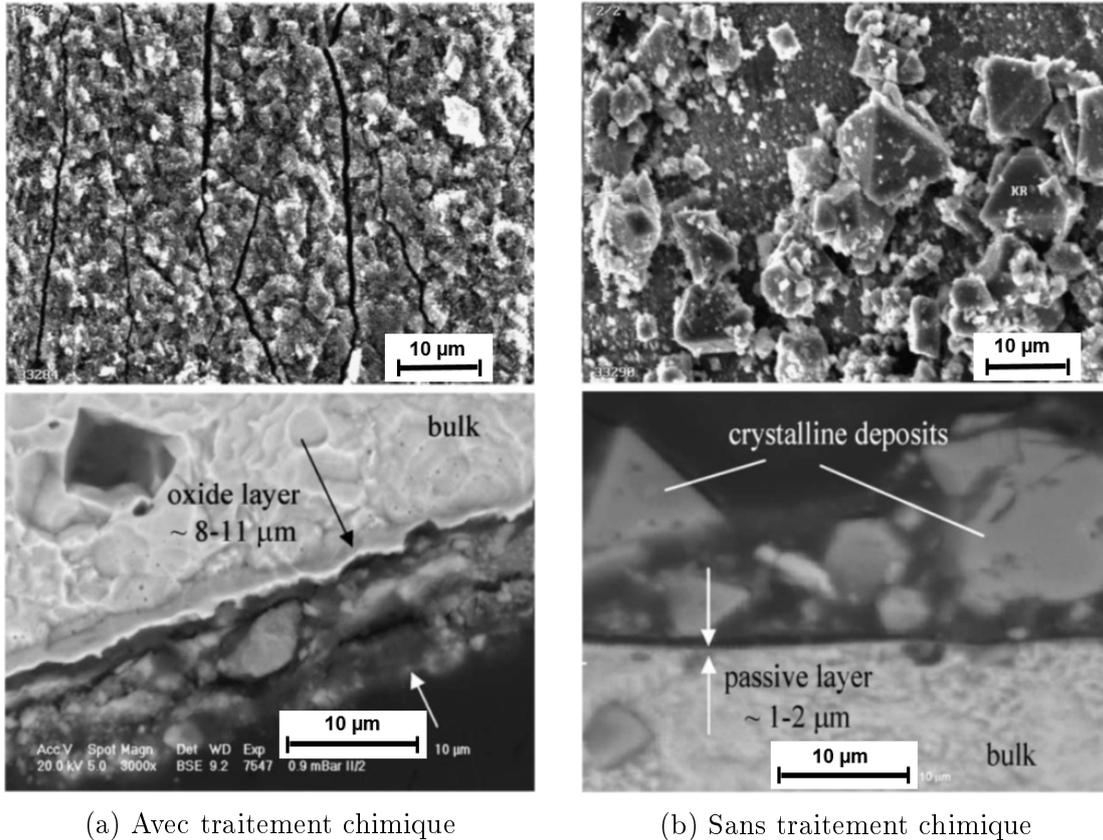
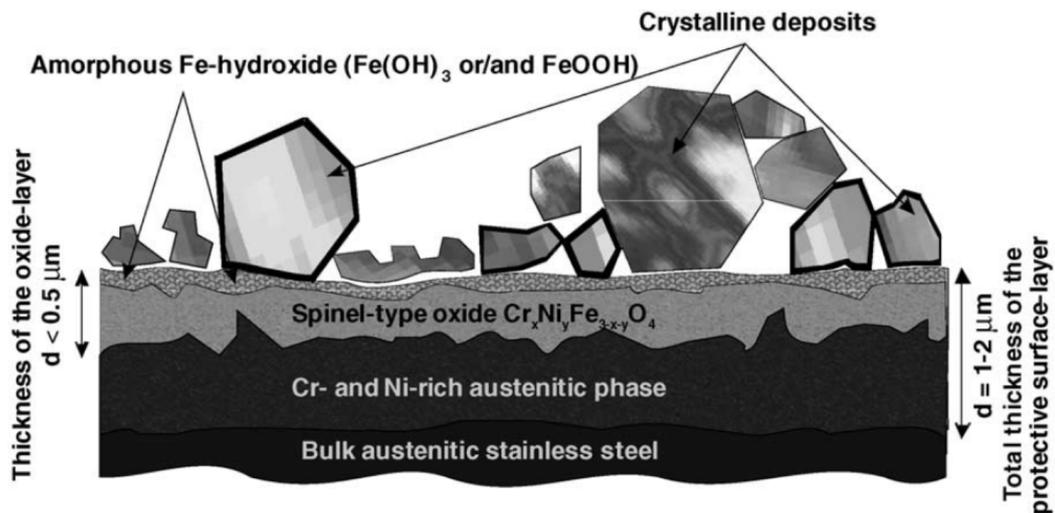


FIGURE 1.12 – Images MEB (x 3000) en surface et en coupe d'échantillons de tube de générateurs oxydés [76]

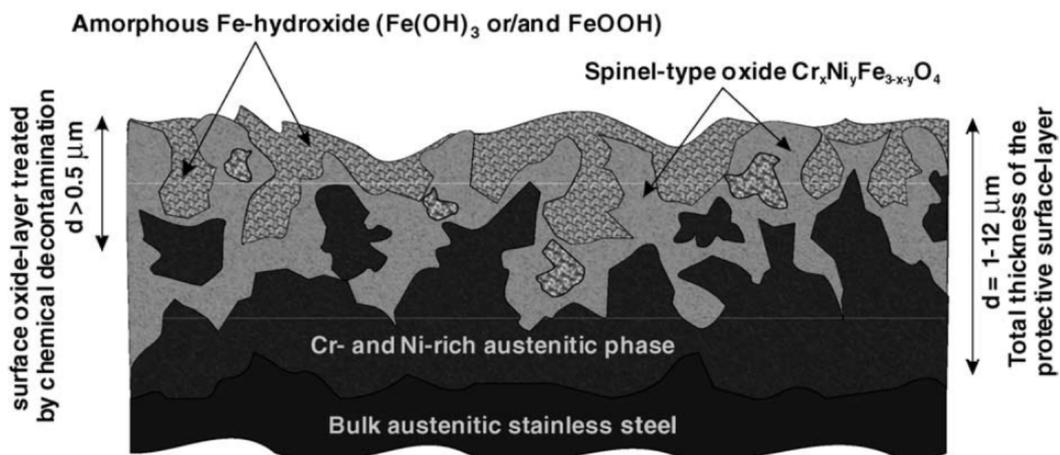
inoxydable ont une double structure : une couche externe cristalline d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et une couche interne riche en Cr et Ni formée par des oxydes de type spinelle. Ce résultat est confirmé dans des conditions d'oxydation simulées par Ono et al. [17, 77]. Cette double structure est interprétée par une migration préférentielle du Fe en extrême surface qui va créer une zone appauvrie en Fe et donc enrichie en Cr et Ni sur une épaisseur de quelques micromètres. Cet appauvrissement local mène à la formation d'oxydes riches en Cr et Ni à l'interface avec le substrat métallique.

En milieu aqueux, comme dans le circuit primaire d'un réacteur, les surfaces métalliques sont affectées de façon électrochimique : ce phénomène est appelé la corrosion uniforme [12]. Cette corrosion se caractérise par la diminution de l'épaisseur de métal due à la fois à l'oxydation du métal et la réduction de l'oxygène [78]. Naturellement, les aciers inoxydables présentent une bonne résistance à la corrosion grâce à une fine couche de passivation adhérente et protectrice formée par de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La corrosion du matériau induit donc le transfert d'éléments et de charges à l'interface entre la couche passive et le milieu agressif. Dans les REP, la vitesse de corrosion est assez faible ( $1 \mu\text{m}/\text{an}$ ) mais peut tout de même fragiliser les structures.

Après un temps d'immersion, l'oxyde se forme simultanément à deux interfaces différentes, comme présenté dans la Figure 1.14. La première se forme de façon épitaxiale



(a) Avec traitement chimique



(b) Sans traitement chimique

FIGURE 1.13 – Schéma explicatif des structures de couches d'oxyde d'acier inoxydable observées en fonction de l'historique de de traitement chimique de décontamination [75]

à l'interface entre la couche passive et le métal par adsorption de l'oxygène et le transfert d'éléments du métal. La deuxième se forme à l'interface entre la couche passive et la solution. Dans ce cas, l'eau et l'oxygène pénètre par les porosités de l'oxyde ainsi que par les joints de grains. L'oxydation se fait par échange ionique et les éléments du matériau diffusent vers la surface. L'évolution de la croissance de la couche d'oxyde dans le cas des aciers inoxydables dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire suit le modèle de Castle et Masterson [12]. Pour un acier, ce modèle considère que l'eau joue le rôle majeur d'oxydant et que le fer diffuse par les porosités de l'oxyde vers la surface pour y former l'oxyde. Le modèle cinétique couramment employé pour décrire la formation des oxydes est le modèle de Wagner [79] telle que :

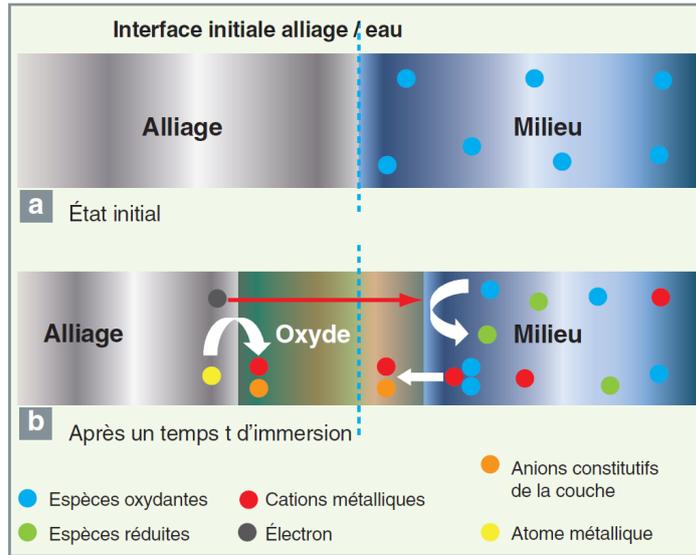


FIGURE 1.14 – Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état passif en milieu aqueux a) l'interface initiale métallique/eau et b) la formation de la couche passive après immersion [78]

$$x^2 = k_p t \propto 2Dt \quad (1.2)$$

avec  $x$ , l'épaisseur de la couche d'oxyde en cm,  $k_p$ , la constante parabolique en  $cm^2/s$ ,  $D$ , le coefficient de diffusion en  $cm^2/s$  et  $t$ , le temps d'exposition aux conditions d'oxydation en s.

La croissance de l'oxyde dans les circuits d'eau des réacteurs est limitée par les phénomènes de turbulence et d'érosion. Comme développé précédemment dans la section 1.1.1, en plus du phénomène de croissance de l'oxyde avec les éléments d'alliages, la circulation entraîne le dépôt d'éléments à la surface de l'oxyde comme des particules issues du combustible (Ag, Sb, ...), des éléments d'alliage activés (Mn, Co, Cr, Fe, ...) ou des constituants du milieu primaire (Li, B, ...) (Figure 1.15).

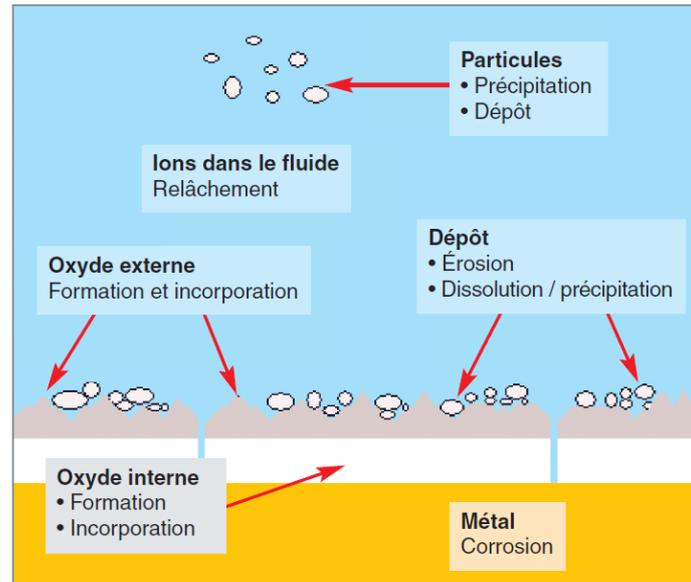


FIGURE 1.15 – Mécanismes de transfert de masse lors de l'oxydation en milieu aqueux [78]

### 1.3.2 Cas d'oxydation par voie sèche

Dans le cas d'une oxydation par voie sèche, les composants métalliques sont exposés à une atmosphère ambiante et à une température qui peut être variable. Ces conditions concernent des équipements en contact avec des combustibles usés et exposés à température ambiante, comme des cuves de retraits ou des tubes de transports mais également des équipements oxydés à haute température, dans des usines du cycle du combustible par exemple. Le terme source est constitué majoritairement de produits de fission ou de matière fissile, et est essentiellement compris dans la couche d'oxyde car les conditions d'exploitations ne favorisent pas la diffusion de ces éléments lourds dans la matrice métallique [5, 22]. Au contact de l'oxygène, le métal va réagir en formant une couche d'oxyde à l'interface entre les deux réactifs. Cette croissance est induite par la diffusion des éléments à travers la couche d'oxyde et la cinétique de croissance peut être accélérée par l'apport d'énergie à la surface. La couche d'oxyde formée peut être caractérisée par sa composition, sa structure cristalline, son épaisseur directement liée à la prise de masse, son adhérence et sa continuité [80]. Parmi les différents procédés haute température utilisés pour l'oxydation de surfaces métalliques, cette section s'intéressera au traitement thermique au four et au traitement par chauffage laser.

L'approche classique pour oxyder un échantillon métallique est le traitement thermique à pression atmosphérique. Cet apport uniforme d'énergie va permettre la croissance importante de couches d'oxydes en terme d'épaisseur ou de prise de masse. Les mécanismes de formation de la couche sont également basés sur la diffusion des éléments vers la surface et d'oxygène à travers les joints de grains et défauts du matériau. Après la phase de germination et une couche d'oxyde de plus d' $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur, la croissance de couches d'oxyde en fonction du temps est parabolique et suit le modèle

de Wagner [79,80]. Dans ce modèle, la migration ionique à travers les joints de grains et la diffusion des électrons libres sont indépendants et l'oxyde est considéré à l'équilibre thermodynamique à chaque instant [81]. De plus, dans le cas d'un alliage comme les aciers inoxydables, la couche d'oxyde formée présente une double structure. Cet état signifie que la diffusion des éléments est gouvernée par deux mécanismes de diffusion des éléments différents [79]. La structure obtenue est généralement une couche externe poreuse et avec des grains en colonnes tandis que la couche interne est plus compacte avec grains plus petits et equiaxes (Figure 1.16).

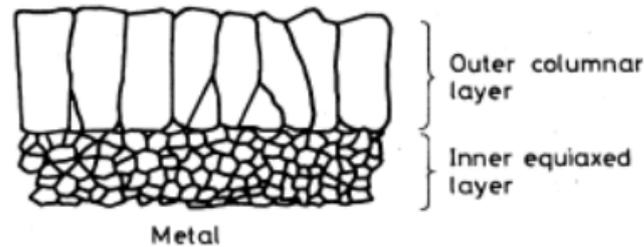


FIGURE 1.16 – Schéma de la structure duplex de la couche d'oxyde formée sur un acier [79]

Des essais d'oxydation d'échantillons d'acier inoxydable AISI 304L en four tubulaire de 1100 à 1200°C pendant 30 min et sous atmosphère contrôlée (3 ppm d'humidité) ont montré la formation d'une couche majoritairement composée d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'une phase de type spinelle Fe-Cr [82]. En cas d'oxydation au four plus longue (20h, à 1000°C et en atmosphère ambiante) [83], l'analyse de la composition par Diffraction par Rayons X (DRX) révèle une phase préliminaire de passivation de la surface avec une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puis la formation d'une couche d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et d'un oxyde mixte Fe-Cr.

L'utilisation d'un laser Nd : YAG a également été étudiée pour la formation contrôlée de couches d'oxydes [4,84,85]. En cas de traitement laser dans une atmosphère ambiante, le chauffage de la surface du matériau entraîne une oxydation rapide de la surface en raison de l'intensité d'énergie accrue par rapport à d'autres techniques [38,86]. L'oxygène adsorbé à la surface se dissocie en ions  $\text{O}_2^-$  et réagit en formant une première couche d'oxyde fine d'une épaisseur de l'ordre de 100 Å. A cette échelle d'épaisseur, la croissance de la couche d'oxyde suit le modèle de Cabrera-Mott [79] (Figure 1.17). On suppose alors que les atomes d'oxygène absorbés sont ionisés par les électrons libres du métal. La diffusion des éléments dans la couche d'oxyde se fait grâce au champ électrique ainsi créé. Les couches d'oxydes formées par irradiation laser peuvent présenter des défauts de structures et des tensions résiduelles dûs aux forts gradients de température appliqués à la surface pendant le traitement. Le traitement laser peut également entraîner la fusion superficielle du matériau, auquel cas, l'oxyde se forme à partir d'une phase liquide. L'interaction entre la source laser et le matériau évolue au cours de la formation de la croissance d'oxyde car ce processus va en modifier les propriétés de

surface comme l'absorption et la rugosité.

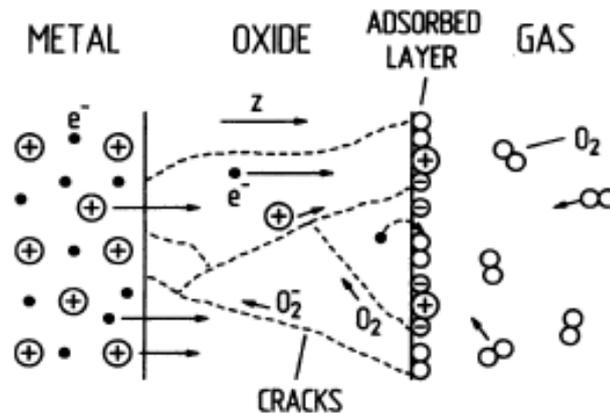


FIGURE 1.17 – Schéma du processus d'oxydation d'un métal [38]

Dans Adams et al. [84], l'irradiation d'acier inoxydable AISI 304L avec une énergie cumulée comprise entre 85 et 4500  $J/cm^2$  a abouti à la formation de couches d'oxydes d'épaisseur variable entre 20 et 500  $nm$ . L'augmentation de l'épaisseur des couches d'oxydes suit linéairement l'énergie cumulée jusqu'à un certain seuil à partir duquel l'ablation de la couche semble limiter la croissance. Les analyses EDX ont montré que les oxydes présentent une double structure avec un oxyde interne riche en Cr et un oxyde externe riche en Fe. Cette structure est caractéristique des oxydes d'acier inoxydables [79]. En dessous de 200  $nm$ , l'oxyde est composé de Cr essentiellement. De même, dans l'étude de Cui et al. [85], des analyses par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et par Microscopie Electronique à Balayage à champ d'émission ont confirmé la formation de  $Cr_2O_3$  lors de l'irradiation d'acier inoxydable AISI 304.

## Conclusion sur l'état de l'art et objectifs d'études de la thèse

Pour répondre aux enjeux sanitaires et économiques que posent actuellement les opérations d'assainissement de surfaces métalliques, des techniques innovantes sont développées. Les opérations de décontamination se font par traitement de la couche d'oxyde superficielle et de l'extrême surface du substrat, lieu d'accumulation des contaminants responsables de la radioactivité. Parmi les techniques étudiées, **la décontamination de surfaces métalliques par ablation laser** a fait l'objet de nombreux brevets et présente des résultats de décontamination de plus de 98% [4, 6, 73] avec des avantages en terme de limitation de déchets secondaires et d'exposition des opérateurs. L'analyse de l'état de l'art a cependant montré une limitation de ce procédé à un taux de décontamination inférieur à 100%.

Via **une approche expérimentale et de modélisation**, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour objectifs **la compréhension des mécanismes de limitation** du procédé de décontamination par ablation laser. L'étude se focalisera sur deux aspects limitant identifiés dans la littérature : la pénétration des contaminants dans le substrat métallique induit par les *effets thermiques* inhérents au régime laser [6] et le piégeage des radionucléides dans les *défauts de surface* moins accessibles à la source laser [8, 73].

L'analyse des études précédentes a mis en évidence l'apport de la caractérisation en profondeur de la contamination radioactive en présence dans la couche d'oxyde dans le suivi de la décontamination pendant le traitement laser. Cette étude s'intéressera à la mise en place d'un protocole d'oxydation et de contamination à atmosphère ambiante. L'étude portera sur la décontamination d'un matériau représentatif de l'industrie nucléaire, **l'acier inoxydable AISI 304L**. Un **simulant de radionucléide (Eu)** sera intégré à la couche d'oxyde afin d'analyser au mieux les mécanismes de décontamination et des outils analytiques, comme la Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente (GDMS), seront utilisés afin de suivre l'évolution de la contamination avec une limite de détection de l'ordre de  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ .



# Chapitre 2

## Instrumentation et démarche expérimentale

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description du dispositif expérimental de traitement laser mis en place afin de mener une étude sur la décontamination d'oxydes métalliques et de répondre aux problématiques identifiées dans la littérature. Les différentes techniques d'analyse employées pour la caractérisation des échantillons d'étude seront présentées dans un second temps. Enfin, la troisième partie de ce chapitre consistera à la présentation de l'étude menée sur la préparation d'échantillon et la description du protocole d'oxydation et de contamination mis en place pendant la thèse.

### 2.1 Système laser

Le choix du laser employé a été motivé par l'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent. L'intérêt de cette source laser réside également dans sa compacité, visible dans la Figure 2.1 et sa robustesse qui en fait un laser adéquat pour une étude en vue d'une application industrielle.

#### 2.1.1 Montage expérimental

Une fois émise par la source laser fibre ytterbium (IPG YLP-1/120/20), l'onde laser est envoyée vers un dispositif comprenant une tête galvanométrique (SCAN LAB SCANcube 10) et une lentille de focalisation (Linos F-Theta Ronar,  $f = 330 \text{ mm}$ ). La photo du montage est présentée dans la Figure 2.1. Ce dispositif optique permet un balayage bidimensionnel de l'échantillon grâce à un jeu de miroirs géré par ordinateur et corrige le faisceau de manière à ce qu'il se focalise sur un plan sans variation de son profil spatial. La surface de l'échantillon, perpendiculaire au faisceau laser, est située dans le plan de focalisation du dispositif optique. Pour éviter le dépôt de matière et récupérer la contamination, l'échantillon est placé dans une cellule d'ablation d'un volume de  $151 \text{ cm}^3$  sous atmosphère contrôlée et traversée par un flux d'air pendant toute la durée du traitement laser. L'ensemble est maintenu sur des platines permettant de déplacer l'échantillon selon trois directions avec une précision de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  pour un

réglage précis de la zone à traiter. Le débit d'air est maintenu constant à  $3,0 \text{ L/min}$  par une pompe à vide et un débitmètre massique (Brooks Instrument). En sortie de la cellule d'ablation, la matière est recueillie sur un filtre en nitrate de cellulose ( $25 \text{ mm}$ ,  $0,45 \mu\text{m}$  de taille de pores, Milipore). Entre chaque traitement, la puissance moyenne émise par la source laser est vérifiée par un wattmètre (Coherent LM 45). La source laser ainsi que les spécificités de la cellule d'ablation sont décrites de façon plus détaillée dans la suite du chapitre.

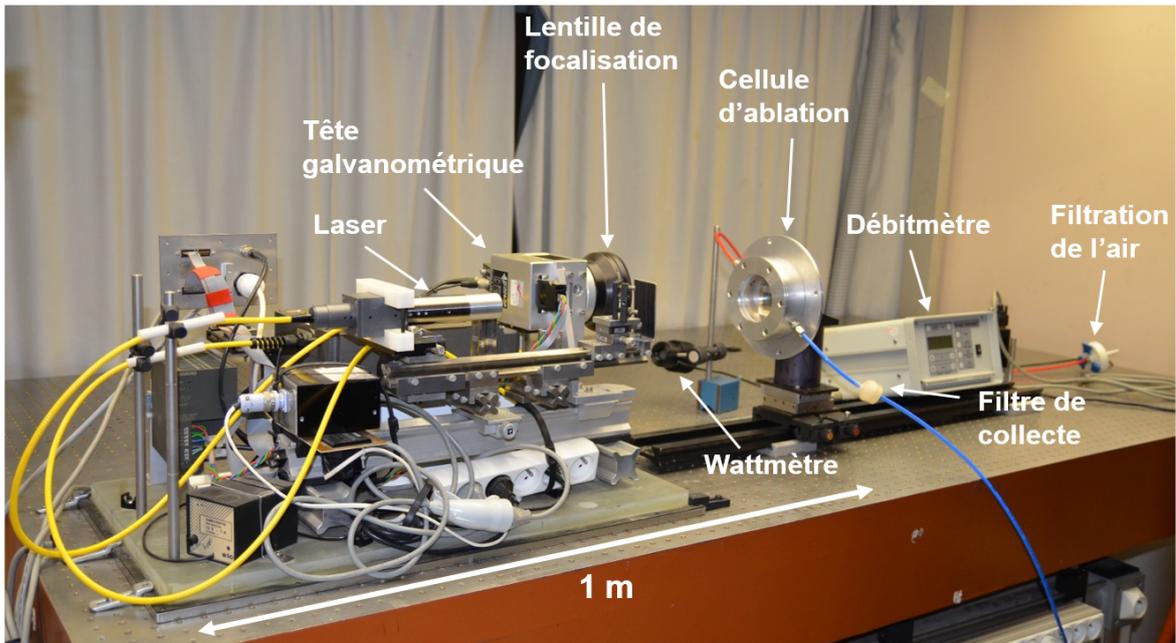


FIGURE 2.1 – Dispositif d'ablation laser

### 2.1.2 Caractérisation de la source laser

Dans notre étude, la source employée est un laser à fibre dopée avec des ions  $\text{Yb}^{3+}$ , émettant une onde laser de longueur d'onde  $\lambda = 1063,2 \text{ nm}$ . L'alignement du faisceau se fait à l'aide d'un laser guide de faible puissance ( $\lambda = 660 \text{ nm}$ ,  $P = 0,3 \text{ mW}$ ). Les principales caractéristiques de la source laser employée sont indiquées dans le Tableau 2.1. Les caractéristiques de la longueur d'onde d'émission ont été spécifiées par le fournisseur.

#### Caractéristiques temporelles

Tout d'abord, la distribution temporelle  $I(t)$  a été mesurée par photodiode et est représentée dans la Figure 2.2. La durée de l'impulsion, définie comme la largeur à mi-hauteur, est estimée à  $110 \text{ ns}$ .

Longueur d'onde	$\lambda$	1063,2 nm
Bande d'émission à FWHM	$\Delta\lambda$	3,8 nm
Rayon à $1/e^2$ ( $f = 330$ mm)	$\omega_0$	$62 \pm 2$ $\mu\text{m}$
Energie maximum par impulsion	$E$	1 mJ
Puissance moyenne	$P$	1 – 20 W
Fluence par impulsion	$F_0$	0,8 – 14,9 J/cm <sup>2</sup>
Cadence de tir	$\nu$	20 kHz
Durée d'impulsion (à mi-hauteur)	$\tau$	110 ns

TABLE 2.1 – Caractéristiques du laser employé (IPG YLP-1/120/20)

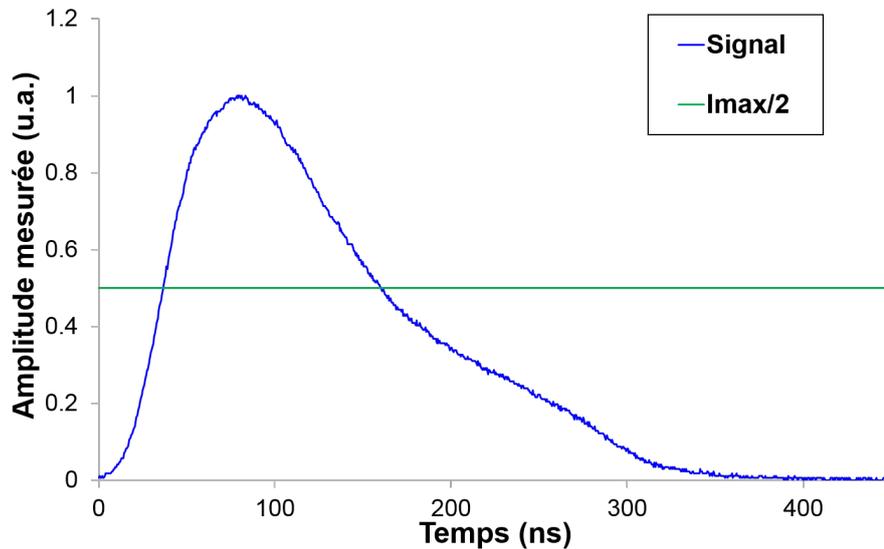


FIGURE 2.2 – Distribution temporelle d'une impulsion émise par la source laser

### Caractéristiques spatiales

Dans un second temps, la caractérisation de la distribution spatiale du faisceau laser par caméra CCD (Pulnix TM-6AS) a été effectuée pour déterminer la distance focale du dispositif optique ainsi que les dimensions du faisceau laser. Le protocole d'observation du faisceau consiste tout d'abord à atténuer le faisceau en plaçant une lame séparatrice à 45°, avec un taux de transmission de 5%, puis une densité optique réglable entre la sortie de la lentille de distance focale  $f = 330$  mm et la caméra CCD. La puissance du laser est maintenue à 18 W et le reste du faisceau est envoyé vers le détecteur de puissance pour en assurer le suivi. Le profil spatial du faisceau laser est

ensuite obtenu par analyse simultanée par le logiciel Spiricon. L'intensité du faisceau laser, selon l'axe vertical et horizontal, est mesurée de part et d'autre de la distance focale pour chaque valeur de la distance  $z$  entre la tête galvanométrique et la caméra avec un pas de 1 mm. A une distance  $z$  fixée, le profil spatial observé (Figure 2.3) correspond à une distribution gaussienne dont l'intensité  $I(r)$  suit la forme analytique suivante :

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \quad (2.1)$$

avec  $I_0$ , l'intensité maximale dans l'axe de propagation de l'onde laser et  $\omega$ , le rayon du faisceau tel que  $I(r = \omega) = I_0/e^2$ . Le rayon du faisceau  $\omega$  à chaque pas de mesure est déterminé par ajustement grâce à la méthode des moindres carrés. Lors de sa propagation, le faisceau laser diverge et décrit une hyperbole (cf. Figure 2.4) dont le minimum est défini comme le plan de focalisation ou foyer du faisceau laser [87].

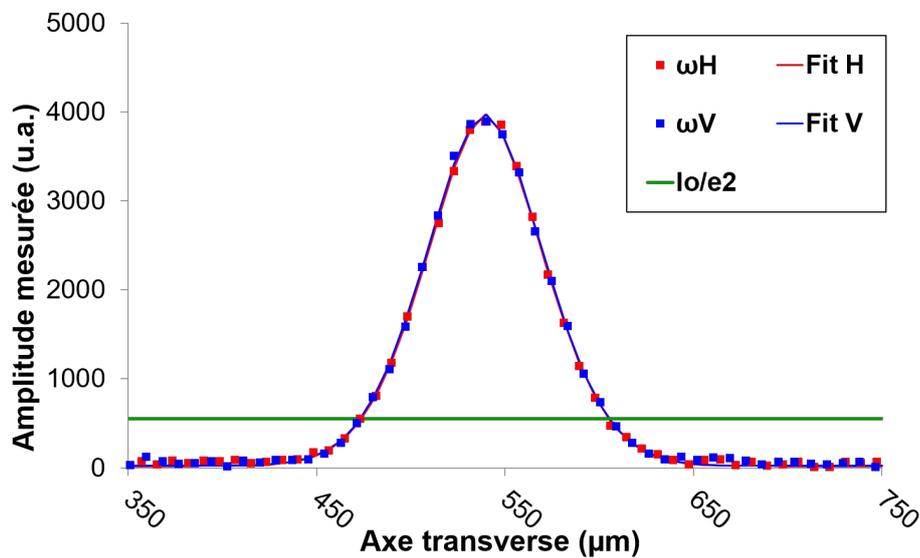


FIGURE 2.3 – Distribution spatiale de l'intensité du faisceau laser à une distance de travail de  $z = 468 \text{ mm}$  selon l'axe horizontal H (en rouge) et vertical V (en bleu)

L'évolution du rayon du faisceau en fonction de la distance à la tête galvanométrique,  $\omega(z)$ , présentée dans la Figure 2.5, peut ainsi être interpolée par l'expression suivante :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{(z - d_f)\lambda M^2}{\pi\omega_0^2}\right)^2} = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{(z - d_f)}{Z_R}\right)^2} \quad (2.2)$$

avec  $\omega_0$ , le rayon du faisceau au plan focal en m,  $d_f$ , la distance focale en m,  $M^2$ , valeur caractéristique de la divergence du faisceau et  $Z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda M^2}$ , la longueur de Rayleigh en m.

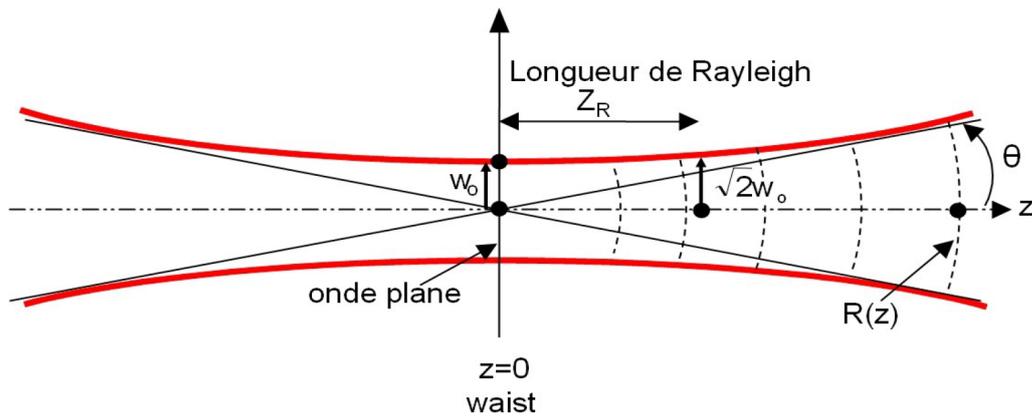


FIGURE 2.4 – Propriétés spatiales d'un faisceau gaussien [87]. L'origine de l'axe de propagation est ici définie au waist.

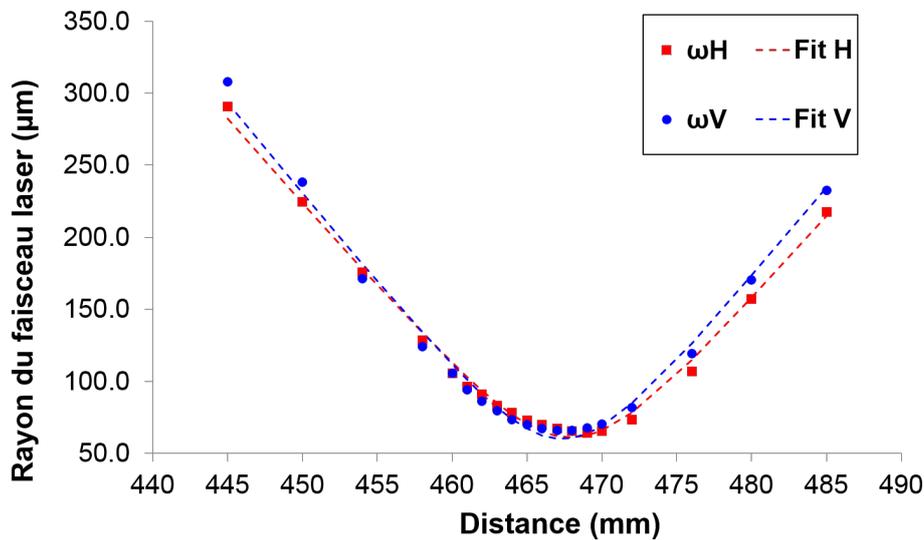


FIGURE 2.5 – Évolution du rayon du faisceau laser en fonction de la distance de travail  $z$  selon l'axe horizontal H (en rouge) et vertical V (en bleu)

La longueur de Rayleigh  $Z_R$  est définie telle que  $\omega(Z_R) = \omega_0/\sqrt{2}$  et correspond à la distance sur laquelle l'intensité du faisceau varie peu. Dans notre cas,  $Z_R = 5,1 \text{ mm}$ . La dimension de la zone de travail possible avec la source laser est ainsi suffisamment importante pour que le traitement laser ne soit pas altéré par la morphologie des échantillons (de l'ordre du micromètre) ou par l'incertitude de mesure de la distance de l'échantillon. La distance à laquelle le rayon du faisceau est minimal, c'est à dire la distance focale, est  $z = d_f = 468 \text{ mm}$ . Le facteur de qualité du faisceau gaussien  $M^2$  est quant à lui estimé à 2,2 et 2,3 selon l'axe horizontal  $x$  et vertical  $y$  respectivement. Enfin, la distribution de l'intensité du faisceau peut être dépendante de la puissance  $P$ .

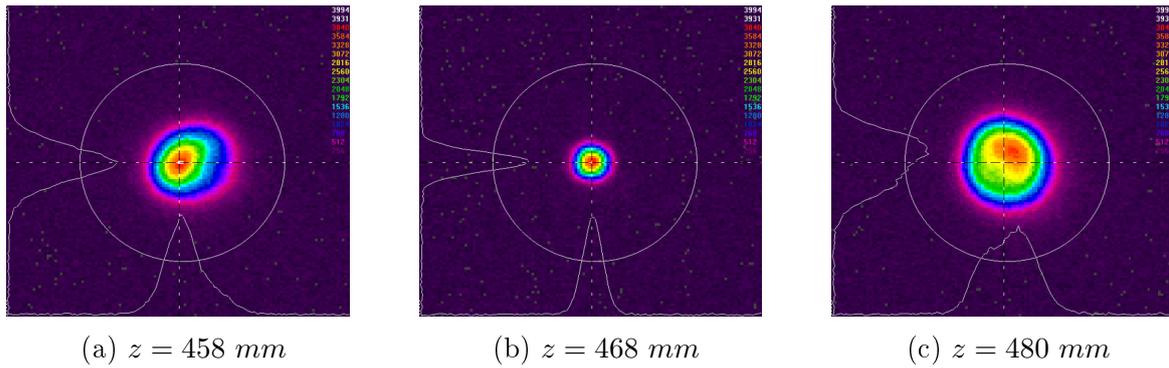


FIGURE 2.6 – Représentation du profil spatial du faisceau laser en fonction de la distance  $z$  de travail

La dimension du faisceau laser a donc été déterminée sur la plage de puissance employée lors des traitements laser. Les résultats, présentés dans la Figure 2.7, indiquent que dans le plan de focalisation, le rayon du faisceau laser est de  $\omega_0^H = 61,0 \pm 2,2 \mu m$  selon l'axe horizontal  $x$  et  $\omega_0^V = 63,2 \pm 1,9 \mu m$  selon l'axe vertical  $y$ .

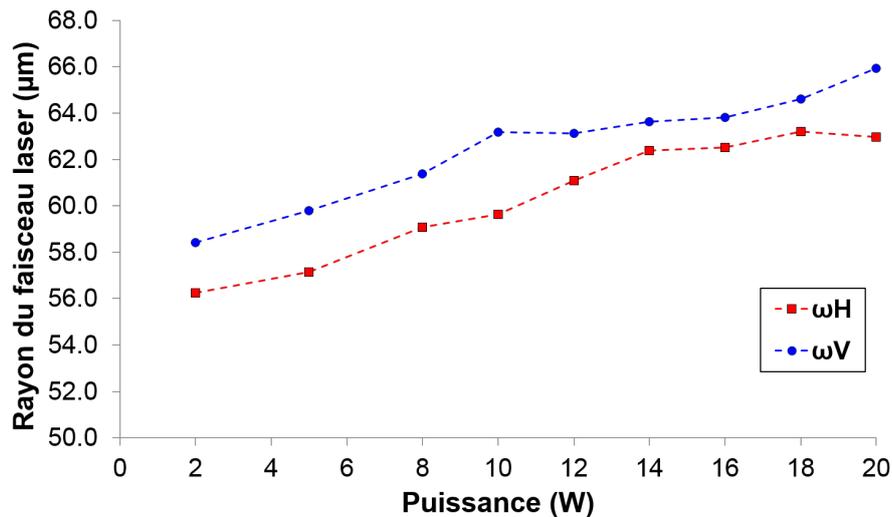


FIGURE 2.7 – Évolution du rayon du faisceau laser en fonction de la puissance laser dans le plan de focalisation ( $z = 468 \text{ mm}$ ) selon l'axe horizontal H (en rouge) et vertical V (en bleu)

### Paramètres de traitement

Le traitement laser de l'échantillon est effectué par balayage de la surface par envoi d'impulsions laser successives à une cadence de tir définie à  $20 \text{ kHz}$  (cf. Tableau 2.1). Le motif de balayage est constitué de lignes horizontales espacées par un interligne vertical constant, comme présenté dans la Figure 2.8.

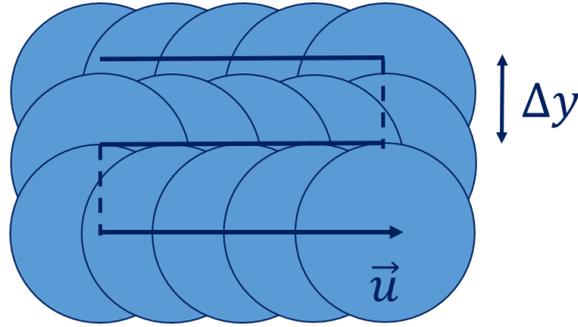


FIGURE 2.8 – Schéma de balayage laser

La vitesse de balayage  $v_b$  en mm/s et l'interligne vertical  $\Delta y$  en mm sont liés au taux de recouvrement spatial  $R$  désiré entre deux spots laser successifs tels que :

$$\Delta y = 2\omega_0(1 - R) \quad (2.3)$$

$$v_b = 2\omega_0\nu(1 - R) \quad (2.4)$$

avec  $R$ , le taux de recouvrement spatial entre deux spots laser successifs en %,  $\omega_0$ , le rayon du laser à  $1/e^2$  d'intensité et  $\nu$ , la cadence de tir en Hz.

En cohérence avec la distribution spatiale du faisceau laser, la fluence  $F_0$  ou densité d'énergie envoyée lors d'une impulsion laser en  $J/cm^2$ , est calculée comme suit :

$$F_0 = \frac{E}{S} = \frac{2P}{\nu\pi\omega^2} \quad (2.5)$$

avec  $E$ , l'énergie envoyée par impulsion en J,  $S$ , la surface du faisceau laser en  $m^2$ , et  $P$ , la puissance moyenne envoyée en W. La fluence  $F_0 = F(r = 0)$  est définie dans l'axe du faisceau laser, soit au maximum de l'intensité.

A partir de la fluence laser, l'irradiance ou éclaircissement énergétique de la surface par la source laser  $I_0$  en  $W/cm^2$  peut être déterminée par l'expression :

$$I_0 = \frac{F_0}{\tau} = \frac{P}{\tau\nu S} \quad (2.6)$$

L'énergie totale  $E_t$  envoyée sur la surface de l'échantillon par unité de surface est calculée avec l'expression suivante :

$$E_t = \frac{P\Delta t}{S_T} \quad (2.7)$$

avec  $\Delta t$ , le temps de traitement de l'échantillon en s et  $S_T$ , la surface traitée en  $cm^2$ .

### 2.1.3 Cellule d'ablation

La cellule d'ablation est présentée dans la Figure 2.9. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint torique et un hublot en silice fondue de qualité UV, d'une gamme spectrale de transmission de  $185\text{ nm} - 2,1\ \mu\text{m}$  et d'une épaisseur de 10 mm. L'échantillon

est placé au centre de la cellule afin que le flux d'air puisse balayer la surface de l'échantillon pour éviter le dépôt de la matière sur l'échantillon et la contamination du hublot et favoriser la collecte de toute la matière.

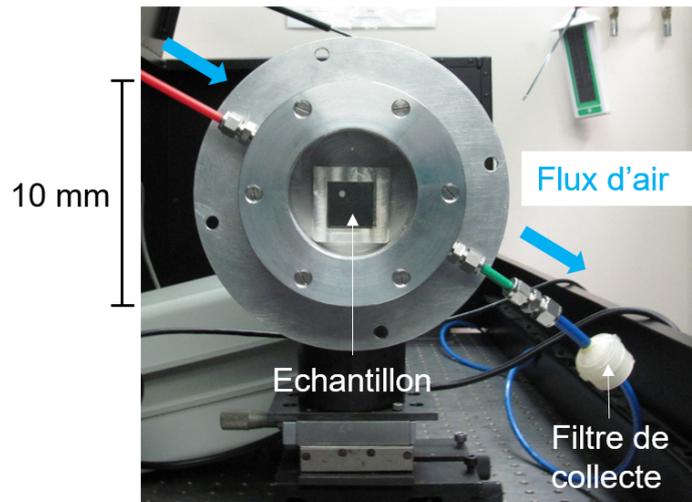


FIGURE 2.9 – Cellule d'ablation (détail du dispositif expérimental)

La caractérisation du profil spatial du faisceau laser après transmission par le hublot a été réalisée avec les méthodes présentées précédemment afin d'estimer l'influence du phénomène de réfraction de l'onde lumineuse à travers le hublot. A une puissance moyenne de  $18\text{ W}$ , la distance focale a été déterminée à  $d_f = 465\text{ mm}$  et les rayons du faisceau sont de  $\omega_0^H = 63,0\ \mu\text{m}$  et  $\omega_0^V = 65,8\ \mu\text{m}$ . En prenant en considération les incertitudes de mesures de la distance  $z$  estimées à  $2\text{ mm}$  et la dispersion des résultats pour la taille du faisceau, les valeurs obtenues sont cohérentes avec les paramètres déterminés sans hublot. On estimera donc par la suite que la présence du hublot n'a pas d'influence notable sur les dimensions du faisceau laser. La transmission de l'intensité du laser a également été déterminée expérimentalement et est estimée à  $T_r = 96,3 \pm 0,5\%$ .

## 2.2 Techniques expérimentales employées

Afin de caractériser les échantillons avant et après traitement laser et de répondre aux objectifs exposés dans le chapitre précédent, des techniques d'analyses complémentaires ont été employées.

### 2.2.1 Analyse en profondeur

Le profil de concentration élémentaire en fonction de la profondeur a été obtenu par l'utilisation d'une source à décharge luminescente. Les atomes, issus de la pulvérisation cathodique, peuvent être analysés soit par spectrométrie optique (atome excités), soit par spectrométrie de masse.

#### Spectrométrie optique à Décharge Luminescente (SDL)

Un spectromètre optique à décharge luminescente est composé d'une source à décharge couplée à un spectromètre optique. Le principe de la source à décharge luminescente (Figure 2.10) est d'appliquer un potentiel électrique entre l'échantillon solide, ayant le rôle de cathode, et l'anode en cuivre présente dans l'appareil. La pression, entre ces deux électrodes, doit être de l'ordre de 0.1 à 10 mbar. Les éléments constitutifs d'une source à décharge, de type lampe de Grimm, sont présentés Figure 2.10. Le champ électrique va permettre l'ionisation d'un flux d'argon qui va être accéléré et entraîner une pulvérisation cathodique non sélective de l'échantillon à analyser. Dans notre cas, l'appareil utilisé (GD-Profilier 2, Horiba) possède une source à décharge radiofréquence et l'érosion par le plasma d'argon a lieu à une pression de 850 Pa et une puissance de 25 W. L'utilisation d'une source radiofréquence, délivrant un signal alternativement positif et négatif, permet l'écoulement des charges de surface et compense les propriétés isolantes de la couche d'oxyde [88].

Au cours de la pulvérisation, les espèces ionisées et excitées vont émettre un rayonnement photonique détecté par un polychromateur. L'analyse simultanée de l'intensité de chaque raie d'émission, caractéristique d'un élément, permet d'obtenir la concentration élémentaire ainsi que la densité à chaque temps de mesure. Cette technique n'est pas sujette aux effets de matrice car l'ionisation des espèces a lieu dans le plasma et non en contact avec le matériau analysé. La quantification en profondeur, liée à la vitesse d'érosion et à la densité de l'échantillon, est quant à elle effectuée à partir d'étalons et de standards analysés préalablement.

Dans les conditions de notre étude, la SDL permet une analyse en profondeur de l'ordre de 5 à 20  $\mu m$  avec une résolution de 10 nm en profondeur. Le temps d'acquisition est rapide avec une bonne résolution en profondeur. Cette technique ne donne cependant accès qu'à la composition élémentaire du matériau sans informations sur les formes chimiques en présence, et l'état de surface de l'échantillon influe sur l'interprétation des premiers nanomètres (pollution, désorption, rugosité). L'incertitude de mesure est estimée à 3 – 5% relatif et la limite de détection des éléments analysés peut être de 0,0005% massique pour le fer ou le cérium et de 0,01% pour l'euporium. Afin d'obtenir une bonne représentativité des mesures, l'analyse est effectuée sur une

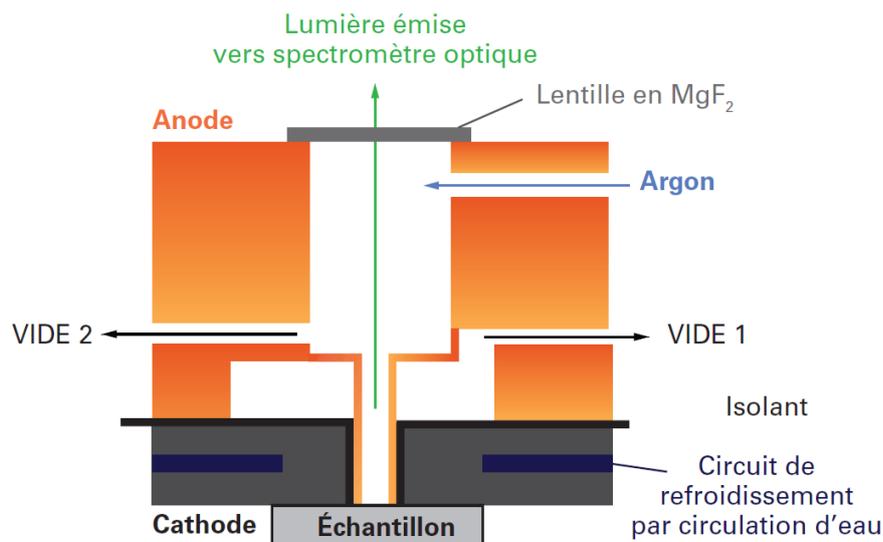


FIGURE 2.10 – Schéma de principe de la lampe de Grimm [88]

zone d'un diamètre de 4 *mm*, et plusieurs cratères sont effectués sur chaque échantillon d'étude.

### Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente (GD-MS)

Le principe de la Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente ou appelée plus communément en anglais Glow Discharge Mass Spectrometry (GD-MS) est basé sur l'analyse en masse des constituants d'un échantillon, après pulvérisation contrôlée par une source à décharge. La GD-MS utilisée dans notre étude (Element GD Plus, Thermo Scientific) est constituée d'une source à décharge lumineuse, dont le fonctionnement est expliqué dans le paragraphe précédent, et d'un spectromètre de masse. La source de la GD-MS est continue et pulsée. Cette caractéristique permet l'évacuation des charges lors de l'absence de plasma et la tension appliquée entre l'anode et l'échantillon est de 1 *kV*, avec une intensité variable et un débit d'argon de 400 *mL/min*. Les conditions d'érosion de l'échantillon par le plasma d'argon vont être modulées, en autres, par la variation de l'intensité. La véritable différence entre les deux techniques présentées réside dans la technique de détection des espèces ionisées et excitées.

Le spectromètre de masse (Figure 2.11) est lui même constitué de deux éléments : un séparateur de masse et un détecteur. Les ions sont prélevés du plasma et sont transportés vers le détecteur après avoir été séparés par variation du champ magnétique selon leur rapport masse sur charge ( $m/q = m/Ze$ ) et par l'analyseur électrostatique en fonction de leur énergie cinétique. La détection se fait de façon séquentielle par balayage des différents éléments analysés.

En conditions d'analyse de surface [89], l'érosion de la matière entre deux acquisitions, d'une durée de l'ordre de la seconde, implique une résolution spatiale en pro-

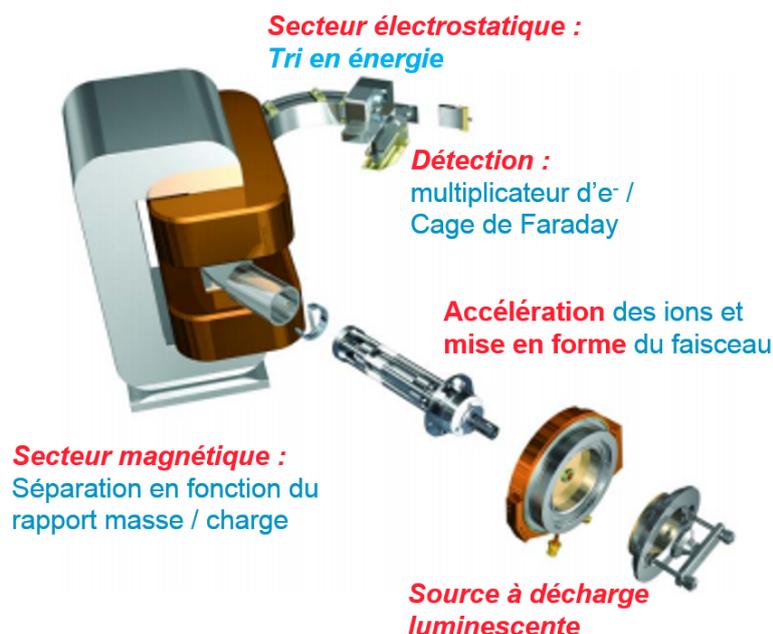


FIGURE 2.11 – Schéma de principe d'un spectromètre de masse à source à décharge lumineuse (source Thermo Scientific)

fondeur de l'ordre de 3 *nm*. Le rapport peut entraîner des interférences isobariques dans le cas d'ions plusieurs fois chargés  $M^{n+}$  et polyatomiques ( $M\text{Ar}^+$  ou  $M_2^+$ ). La concentration élémentaire en fonction du temps est alors obtenue en prenant en compte l'abondance isotopique naturelle de l'isotope détecté ainsi que le facteur de sensibilité relative de l'élément (FSR) par rapport au fer, élément de référence. L'apport de la spectrométrie de masse réside dans sa limite de détection bien plus basse que pour la spectrométrie optique. Ces limites de détection pour l'euprécium sont inférieures à 100 *ng/g* (100 ppb) en analyse de surface et permettent de mesurer à la fois les éléments de matrice et ceux à l'état de traces. La GD-MS a été utilisée durant notre étude pour l'analyse fine de la contamination des oxydes et la détermination du taux de décontamination après traitement laser. La zone analysée a un diamètre de 4 *mm* et une résolution en profondeur de 10 *nm*.

L'analyse des profils élémentaires en profondeur et la détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde est effectuée avec la même méthode pour les données obtenues par SDL et GD-MS. L'épaisseur d'oxyde est déterminée systématiquement selon deux critères. La première approche est de prendre une valeur limite de 10% en oxygène au delà de laquelle on estime que l'interface avec le substrat métal est passée. Cette valeur a été choisie car elle correspond à la concentration massique en oxygène de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  communément formé à partir d'un acier inoxydable. Le deuxième critère est plus adapté aux cas dans lesquels la composition des oxydes analysés n'est pas parfaitement connue. La limite est définie à la profondeur à laquelle la densité du matériau est égale à 90% de celle du substrat métallique. Dans les travaux de thèse,

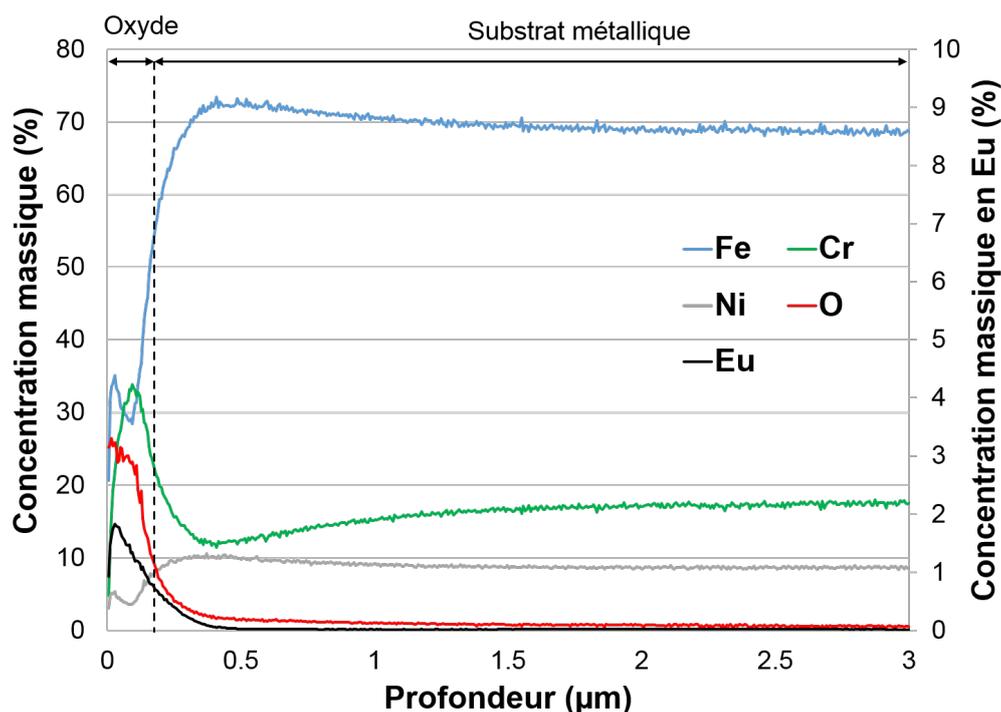


FIGURE 2.12 – Exemple de profil élémentaire GD-MS d'un échantillon d'acier inoxydable AISI 304L oxydé et contaminé

les épaisseurs obtenues à partir de ces deux critères sont similaires.

## 2.2.2 Analyse en surface

### Diffraction de Rayons X (DRX)

La structure cristalline des couches d'oxydes formées sur les échantillons métalliques est déterminée par Diffraction de Rayons X (DRX). Il s'agit d'une technique non destructive adaptée uniquement aux matériaux cristallins. Le principe est d'envoyer un faisceau de rayons X à la surface du matériau. Les rayons vont alors être diffractés par les atomes des différents plans atomiques séparés dans une distance interréticulaire  $d$ , caractéristiques de la nature du matériau analysé. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que la taille de maille des structures cristallines présentes dans l'échantillon, l'interaction avec le faisceau va provoquer des interférences constructives selon des directions préférentielles. Ces directions, caractérisés par un angle  $\theta$ , sont appelés pics de diffraction et suivent la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.8)$$

avec  $d$ , la distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques en Å,  $\theta$ , le demi-angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur en °,  $n$ , un nombre entier et  $\lambda$ , la longueur d'onde des rayons X en Å.

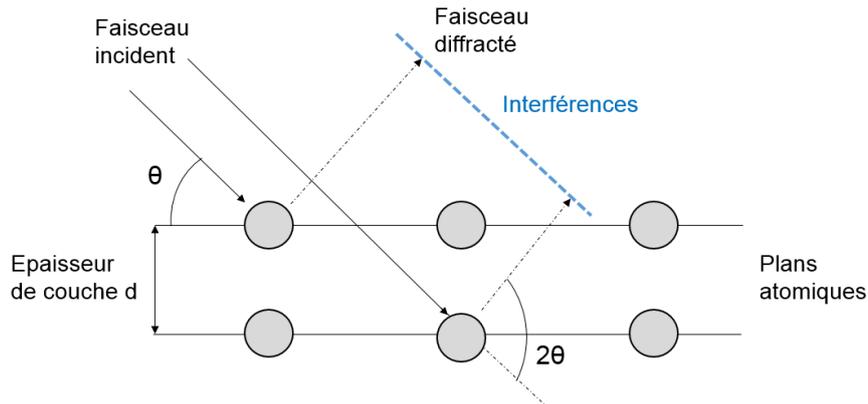


FIGURE 2.13 – Schéma de plans atomiques en conditions de diffraction (d'après [90]). Dans ces conditions, la différence de marche entre les faisceaux réfléchis par les plans atomiques est proportionnelle à  $\lambda$ .

L'échantillon est alors balayé sur une gamme angulaire large ( $\theta = 20 - 120^\circ$ ) et l'intensité des pics de diffraction est alors mesurée. Dans notre étude, l'appareil, présenté dans la Figure 2.14, comporte une anode en cuivre avec une longueur d'onde d'émission  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ , et un filtre en nickel pour éviter les phénomènes de fluorescence. L'identification des pics de diffraction caractéristiques est effectuée par comparaison entre le diffractogramme obtenu et la base de données Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). La connaissance simultanée des éléments en présence et de la taille de maille des structures cristallines formées permet de déterminer la nature cristallographique de l'oxyde. La DRX peut cependant être limitée par sa résolution pour l'identification des composés chimiques dont le paramètre de maille est proche et avec une limite de détection de l'ordre de 1% massique.



FIGURE 2.14 – Système interne de l'appareil de DRX D8 Advance, Bruker

Deux types de montage sont possibles : la méthode  $\theta - 2\theta$ , en géométrie Bragg-Brentano, et l'incidence rasante. Dans le premier cas, la technique  $\theta - 2\theta$  consiste à déplacer simultanément la source et le détecteur sur une gamme d'angle large ce qui permet aux rayons X de pénétrer dans le matériau. Cette méthode est adaptée à la caractérisation en profondeur d'un matériau et présente une résolution radiale millimétrique. La deuxième approche est l'analyse par incidence rasante. Le faisceau de rayons X est fixé à un angle constant de l'ordre de quelques degrés et le détecteur évolue avec un angle variable. Cela permet d'interagir avec les premiers micromètres voire quelques centaines de nanomètres de l'échantillon. Cette méthode sera employée dans la thèse pour la détermination de la composition des couches d'oxydes formées.

### Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) sera employée dans les travaux de thèse pour la caractérisation à haute résolution de la topographie et de la composition des échantillons en surface et en coupe transverse. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage à effet de champ, MEB-FEG JEOL JSM-7000F. Placé dans l'enceinte sous vide ( $10^{-4}$  mbar), l'échantillon est balayé spatialement par un faisceau d'électrons primaires généré par un filament de tungstène et focalisé à sa surface. Après pénétration dans le volume du matériau analysé, les électrons primaires vont interagir et conduire à diverses émissions d'électrons et de photons [91] dont :

- une émission d'**électrons secondaires** (SE), résultant de l'ionisation des atomes et de l'éjection d'électrons de valence. Le signal obtenu est caractéristique de la topographie de la surface ;
- une émission d'**électrons rétrodiffusés** ou Back Scattering Electron (BSE), constituée d'électrons primaires ayant subi des chocs avec les noyaux des éléments du matériau. La déviation du faisceau primaire et le taux de rétrodiffusion sont très sensibles au numéro atomique du noyau ainsi qu'à la densité électronique du nuage et permet donc d'obtenir le contraste chimique de la zone analysée.
- une émission de **rayons X** sous forme de spectre continu issu du freinage des électrons primaires dans l'environnement des noyaux du matériau (Brehmstrahlung) et du retour à l'état fondamental des électrons excités de la cible par collision. Ce rayonnement est donc caractéristique de la nature des atomes en présence et permet l'analyse chimique locale de l'échantillon. La technique d'analyse associée à la détection de ce rayonnement, appelée Spectrométrie à rayons X à Dispersion d'Énergie (EDS) a également été employée dans la thèse.

La pénétration des électrons incidents augmente avec la tension d'accélération et par conséquent le volume d'interaction avec le matériau peut aller jusqu'à plusieurs  $\mu\text{m}^3$  sous la surface (Figure 2.15). Cette poire d'interaction limite ainsi la résolution spatiale de l'analyse EDS et augmente de fait les seuils de détection jusqu'à un ordre de grandeur de 1% massique. Les paramètres de réglage choisis pour notre étude sont de 0,5 à 2 nA pour l'intensité du courant et de 10 à 15 kV pour la tension d'accélération des électrons. Ils sont modulés afin de maximiser le contraste en mode de détection SE ou la réponse en rayons X pour une analyse EDS. Avec ces paramètres, des grandissements

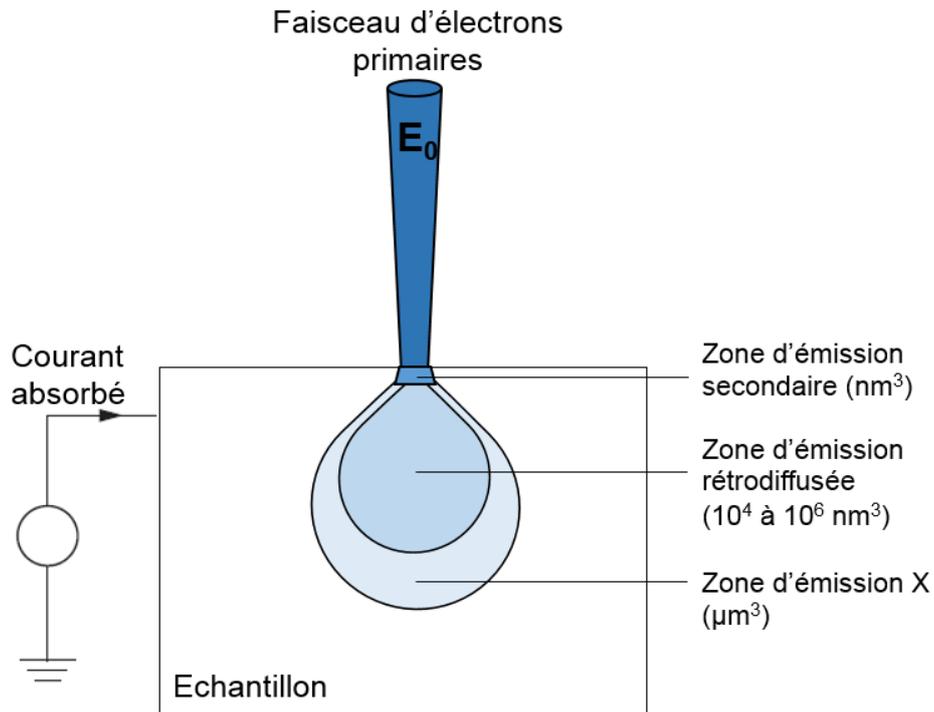


FIGURE 2.15 – Schéma des principales émissions et zones d'interaction (en bleu) avec le faisceau d'électrons primaires dans un échantillon (d'après [91])

allant jusqu'à 30 000 sont atteints. Les mesures EDS, effectuées avec un détecteur de rayons X (X'Flash, Bruker), peuvent être utilisées pour la quantification chimique d'une surface en un point ou bien pour obtenir une cartographie chimique sur toute la zone observée.

Les échantillons observés en surface étant conducteurs, aucune préparation d'échantillon n'était nécessaire. Pour les coupes transverses, les échantillons étaient tout d'abord découpés à la scie, puis enrobés à chaud dans une résine au carbone conductrice pour leur tenue mécanique. Enfin les échantillons sont polis mécaniquement avec des draps SiC jusqu'à un grain 4000 puis un polissage miroir est obtenu par finition avec une suspension de silice colloïdale (OPS Struers).

### Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est basée sur la détection des émissions issues du passage d'un flux d'électrons à travers un objet mince. Dans les travaux de thèse, cette technique sera utilisée pour analyser la microstructure et la composition élémentaire des échantillons oxydés et traités en coupe transverse avec une résolution nanométrique [92]. Afin de permettre la transmission du flux d'électrons incidents, la lame fine observée doit être préparée dans l'épaisseur de l'échantillon d'intérêt par amincissement ionique grâce à un faisceau d'ions localisés ou Focused

Ion Beam (FIB). Les étapes de préparation de l'échantillon par FIB sont détaillées dans l'Annexe A. La préparation des lames minces par FIB ainsi que les observations MET ont été effectués au laboratoire MSSMaT à CentraleSupélec à Gif sur Yvette. Les lames préparées avec un appareil Helios NanoLab 660 de FEI ont une dimension de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $100\ \text{nm}$ .

Après préparation, l'échantillon, est analysé par microscopie électronique en transmission (Titan3 G2, FEI). Ce microscope permet de générer un faisceau avec une tension d'accélération de  $60 - 300\ \text{kV}$ . Une fois en interaction avec le matériau étudié, les électrons primaires vont subir des chocs inélastiques avec le noyau des atomes, résultant en leur déviation. L'interaction avec le nuage électronique des atomes va quant à lui provoquer l'excitation des électrons puis une émission caractéristique de la nature chimique de l'élément. A partir de ces émissions secondaires, des informations liées à la structure et la composition chimique de l'échantillon peuvent être déterminées de façon simultanées. L'appareil est couplé à un détecteur EDS (Nano GmbH, Bruker) pour la détermination de la composition élémentaire des zones analysées avec une résolution spatiale et une poire d'interaction de l'ordre de quelques nanomètres. Dans notre étude, des profils EDS ont été effectués selon l'axe normal à la surface de l'échantillon avec des pas pouvant varier de 2 à 15 nm. Enfin le contraste chimique de l'échantillon est obtenu grâce à un système de balayage en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et à un détecteur de l'intensité du flux d'électrons diffusés à grand angle HAADF (High-Angle Annular Dark-Field).

### Microscopie Interférométrique

La topographie 3D des échantillons a été déterminée par microscopie interférométrique. Dans notre étude, l'appareil utilisé est un Contour GT1 de la marque Bruker et repose sur le principe d'interférométrie en lumière blanche couplée à un microscope optique (Figure 2.16). Les interféromètres utilisés sont de type Michelson, pour l'objectif  $\times 5$ , et de type Mirau pour l'objectif  $\times 20$ . Dans les deux configurations, une source de lumière blanche, envoyée en direction de l'échantillon, est séparée par une lame séparatrice : une partie est réfléchiée par un miroir de référence et l'autre est dirigée à travers l'objectif du microscope vers la surface de l'échantillon, placé à un angle de  $90^\circ$  par rapport au plan de référence. Une fois réfléchis, les deux faisceaux lumineux se recombinent et des franges d'interférences se forment en fonction de leur décalage de phase [93, 94]. A la différence d'un type Michelson, le miroir de référence d'un interféromètre de Mirau est placé au niveau de la lame séparatrice. L'usage de deux types d'objectifs est essentiellement dû à la distance de travail nécessaire selon le grandissement désiré.

Lors du balayage vertical effectué par le microscope grâce à un système de translation piézoélectrique, l'alternance entre les franges blanches (intensité maximale) et noires (minimale) mesurée par la caméra CCD vont permettre de déterminer la hauteur relative de chaque point sur la surface et ainsi aboutir à la cartographie 3D de l'échantillon et à la détermination de sa rugosité. Cette technique est d'autant plus performante que la surface analysée est plane et de rugosité faible. En cas de pente trop importante par rapport à l'ouverture numérique de l'objectif, correspondant à un

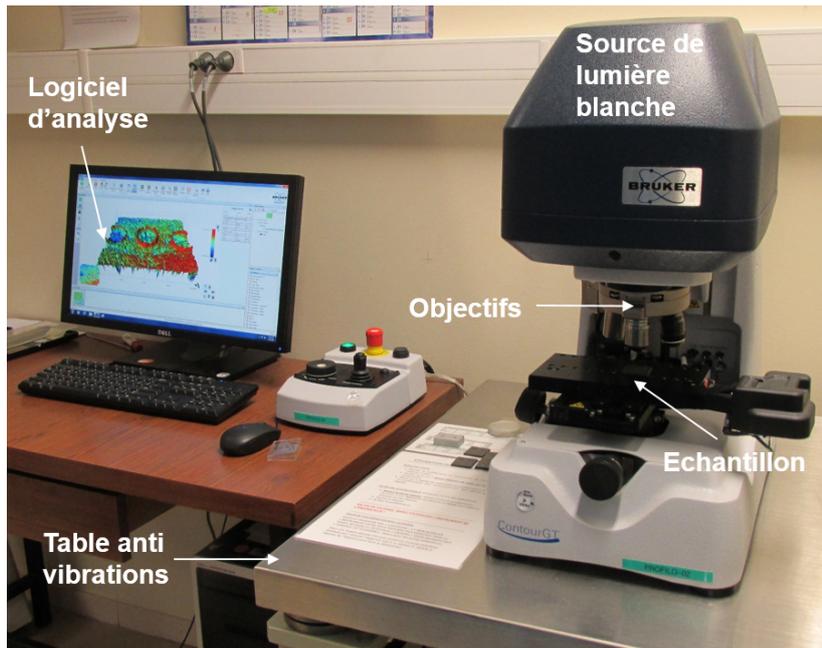


FIGURE 2.16 – Microscope interférométrique (Contour GT1, Bruker)

angle de  $19^\circ$  pour l'objectif  $\times 20$ , la lumière réfléchie ne parvient pas à atteindre l'objectif et l'analyse de la surface est limitée. L'observation s'est faite avec un grandissement  $M$  allant de 5 à 40, dans le cas de caractérisation de cratères d'ablation ou de défauts de surface à géométrie contrôlée, avec une résolution latérale de la caméra de 2,23 à  $0,67 \mu\text{m}$ , sur des zones de dimension comprises entre  $0,16 \text{ mm}$  ( $M_g = \times 40$ ) à  $1,25 \text{ mm}$  ( $M_g = \times 5$ ).

### 2.2.3 Autres moyens d'analyse

#### Impacteur en cascade (ELPI)

Un impacteur en cascade ou Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) a été utilisé afin de déterminer la distribution granulométrique des particules ablatées après traitement laser ainsi que pour les recueillir sur des filtres, pour pouvoir les caractériser par d'autres méthodes comme l'ICP-OES ou le MEB. Lors d'une ablation laser les aérosols sont aspirés par pompage et envoyés en entrée de l'impacteur pour y être chargés électriquement dans le chargeur corona. Le flux traverse ensuite la colonne d'impaction comprenant différents étages dans lesquels les particules sont séparées selon leur diamètre aérodynamique  $D_a$  de façon décroissante. Chaque étage est caractérisé par un diamètre  $D_{50\%}$ , défini comme le diamètre pour lequel 50% des particules se déposent sur le plateau d'impaction considéré. Le courant généré par chaque impaction est détecté et la quantité de matière ablatée peut être déterminée. Dans notre cas, l'appareil utilisé, ELPI Classic de DEKATI (Figure 2.17), comporte douze étages d'impaction et un étage de filtration, permettant ainsi de mesurer des particules de diamètre compris entre  $40 \text{ nm}$  et  $10 \mu\text{m}$ .

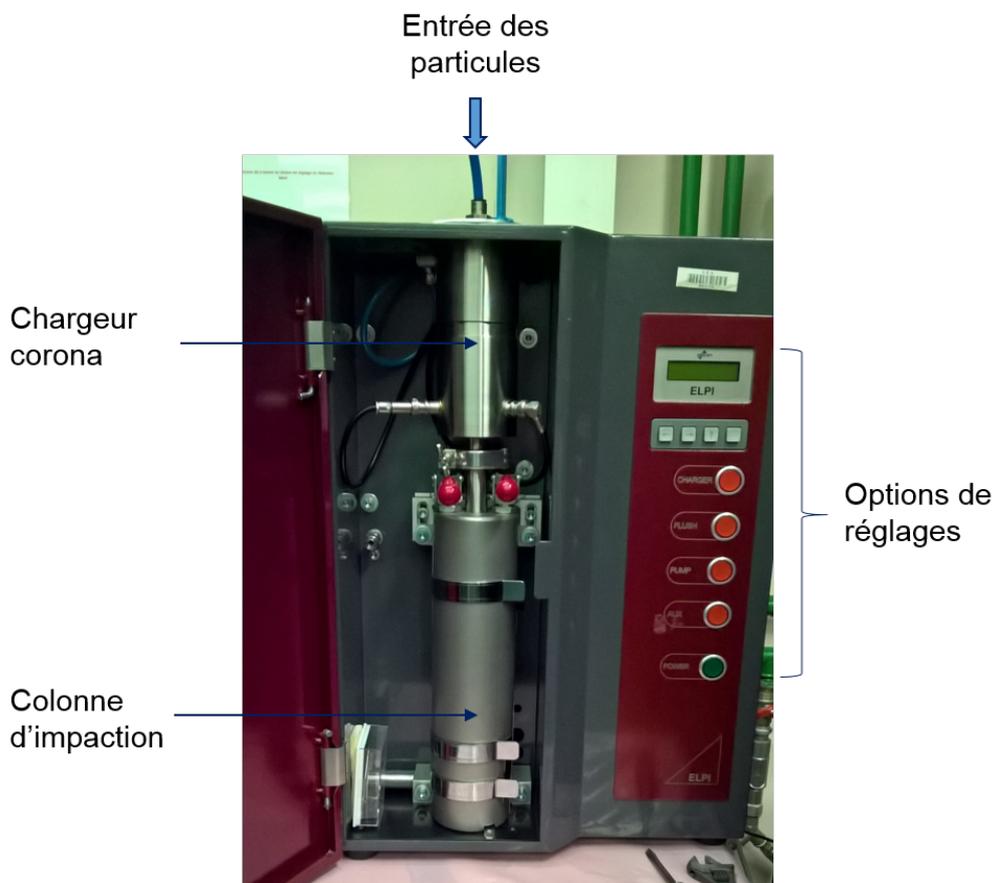


FIGURE 2.17 – ELPI Classic de DEKATI

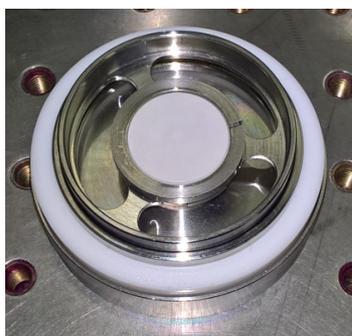


FIGURE 2.18 – Plateau d'impaction avec un filtre en polycarbonate

Avant toute analyse, un filtre en polycarbonate (25 *mm* de diamètre, 0,2  $\mu\text{m}$  de taille de pores, Whatmann) est placé sur chaque plateau d'impaction, préalablement lavé à l'éthanol (Figure 2.18) afin de recueillir les particules. La quantité de matière ablatée et envoyée vers l'ELPI doit être optimisée pour ne pas saturer les capteurs. Le diamètre aérodynamique  $d_a$  est défini comme le volume qu'occuperait un aérosol présentant la même vitesse que l'aérosol analysé, avec une densité unitaire (1  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

L'estimation des tailles d'aérosols mesurés par ELPI doit donc être relativisée. La principale utilisation de l'ELPI n'est pas la détermination exacte de la taille des particules mais leur distribution relative en taille. Afin d'obtenir des informations sur les tailles réelles des particules, des observations MEB des filtres seront effectuées.

### Spectrométrie Optique à Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES)

L'analyse de la composition chimique globale du matériau d'étude ainsi que de la matière ablatée par le traitement laser a été effectuée par Spectrométrie Optique couplée une source à Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES par abbréviation anglaise). Cette technique consiste à analyser de façon quantitative la composition chimique élémentaire d'une solution par ionisation de celle-ci à travers une torche plasma. Une fois injectée, via un nébuliseur à travers la torche plasma d'argon qui peut atteindre une température électronique de  $6\,000 - 10\,000\text{ K}$ , les éléments de la solution sont atomisés, excités et ionisés. La détection des émissions photoniques résultant de ces excitations est obtenue par couplage avec un spectromètre optique. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre optique est le même que pour la SDL, présenté précédemment page 48. L'appareil, présenté dans la Figure 2.19, est un Optima 8300 DV de la marque Perkin Elmer.

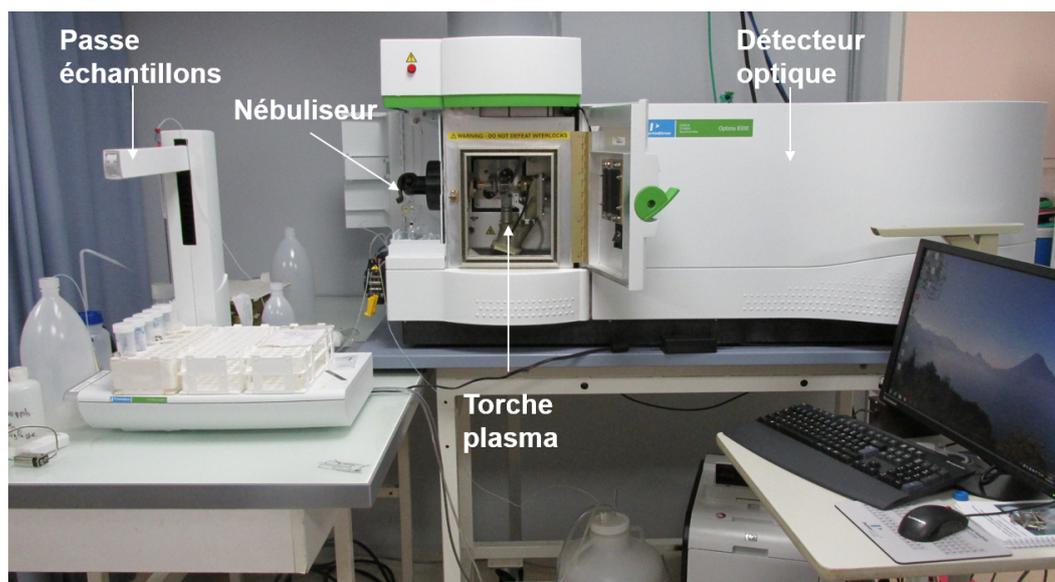


FIGURE 2.19 – ICP-OES (Optima 8300 DV, Perkin Elmer)

Afin d'effectuer les analyses, les échantillons solides sont préalablement dissous par attaque acide et un étalonnage est réalisé pour les différents éléments à détecter. Cette technique permet d'analyser simultanément des éléments sous forme de traces voire ultra traces, avec des limites de détection de l'ordre de  $ng/mL$  dans la solution analysée soit  $mg/g$  rapporté au solide. Elle est cependant limitée au dosage d'échantillon parfaitement dissous et n'est pas adaptée au dosage d'éléments déjà présents dans l'environnement d'analyse comme l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote dans notre cas.

## 2.3 Formation de couches d'oxyde avec incorporation de contaminant

L'étude de décontamination présentée dans les travaux de thèse portera sur des échantillons métalliques oxydés et contaminés de façon contrôlée et reproductible. L'objectif de cette première étude est de mettre au point un protocole robuste de formation de couches d'oxyde d'épaisseur contrôlée comprise entre  $100 \text{ nm}$  et  $1 \mu\text{m}$  avec incorporation volumique de simulant de radionucléide. Cette préparation permettra le suivi de la décontamination ainsi que l'étude de l'évolution spatiale de la contamination pendant le traitement laser. Après la mise en place de ce protocole, la caractérisation des échantillons d'études a ainsi été effectuée.

### 2.3.1 Matériau d'étude

Les travaux de thèse porteront sur la décontamination d'acier inoxydable AISI 304L. Le choix de ce matériau a été motivé par la présence importante d'aciers inoxydables austénitiques dans l'industrie nucléaire dans les internes de cuves, la tuyauterie primaire ainsi que de divers équipements comme les réservoirs, les outils ou les revêtements [12,95]. Les échantillons métalliques sont issus d'une même tôle laminée à froid, broyée et découpée en coupons de  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  par jet d'eau afin de limiter les traitements thermiques aux bords. La composition chimique du matériau est analysée par ICP-OES et GD-MS dès sa réception et les résultats sont présentés dans le Tableau 2.2.

Élément	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co	Mo	C*	S*
Concentration massique (%)	68.87	18.57	9.23	1.41	0.86	0.59	0.22	0.22	0.0320	0.0058

TABLE 2.2 – Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L d'étude par ICP-OES et GD-MS (\*)

La surface des échantillons à leur réception présente une rugosité arithmétique  $R_a = 0,463 \pm 0,014 \mu\text{m}$ , obtenue par microscopie interférométrique ( $M_g = \times 5$ ). Le matériau a également été observé par MEB (Figure 2.20) en surface pour caractériser l'homogénéité chimique via une analyse EDS et la topographie initiale du matériau avant la formation de couche d'oxyde à sa surface.

### 2.3.2 Préparation d'échantillons oxydés et contaminés

Les objectifs de cette étude sont de faire croître une couche d'oxyde de façon contrôlée, de contaminer cette couche de façon volumique afin de tracer l'oxyde et d'étudier l'éjection ou la pénétration de la contamination pendant l'ablation laser, notamment à l'interface oxyde-substrat. L'euprotium (Eu) est choisi comme contaminant et a un double rôle :

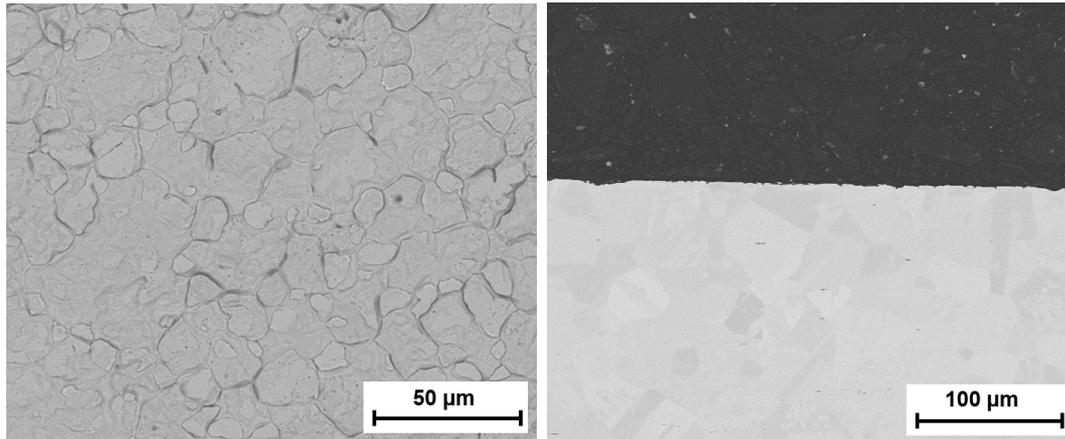


FIGURE 2.20 – Observation par MEB (BSE, 15  $kV$ , 2  $nA$ ) de l’acier inoxydable AISI 304L d’étude en surface avec un grandissement  $M_g = \times 500$  (à gauche) et en coupe transverse  $M_g = \times 250$  (à droite)

- simuler la contamination de composants métalliques. En tant que lanthanide, l’Eu est un représentant chimique des produits de fission de l’uranium,
- quantifier l’efficacité de décontamination et évaluer sa diffusion pendant le traitement laser.

L’analyse en profondeur du matériau d’étude par ICP-OES et par GD-MS a montré l’absence d’euprium avec une limite de détection de 10  $ng/g$  et conforte ainsi le choix de l’euprium comme traceur. Le retour d’expérience a montré que l’ablation des premiers micromètres est accessible sans réel verrou technologique [4, 73]. Le problème de limitation de décontamination et de contamination résiduelle semble donc se poser pour le traitement de couches d’oxyde peu épaisses, adhérentes à la base métallique et sujettes aux phénomènes d’interférences de l’onde incidente et réfléchi dans la couche d’oxyde. Le choix a donc été fait de privilégier l’étude de couches d’oxydes submicrométriques. Une étude bibliographique a ensuite été menée pour déterminer la méthode la plus adaptée à nos objectifs de contamination et d’oxydation.

### État de l’art sur la contamination d’oxydes métalliques

Dans la littérature, deux approches d’oxydation et de contamination d’oxydes métalliques peuvent être mises en évidence. La première consiste en une oxydation et contamination simultanée. Pour cela, des échantillons métalliques sont oxydés dans des conditions simulées du circuit primaire d’un réacteur par autoclave avec un contrôle de la chimie de l’eau injectée (taux d’oxygène, pH, taux de contamination). L’intérêt de cette technique est également d’incorporer des contaminants dans la couche d’oxyde au fur et à mesure de sa croissance. Dans l’étude de Kameo et al. [62], des échantillons d’acier inoxydable 304L sont ainsi oxydés en présence de 200 ppb d’oxygène et de 50 ppb de  $Zn(NO_3)_2$ , à 560  $K$  et 7,4  $MPa$ . Ce dispositif a permis d’obtenir des couches d’oxydes d’épaisseur de 1  $\mu m$  avec une contamination de 1% en zinc. De même Ono et al. [77] ont reproduit les conditions d’un réacteur à eau bouillante (REB), 561  $K$

et 9,1 MPa, en présence de 3 ppb de cobalt. Après oxydation d'une durée de 190 à 1000 h, des échantillons d'acier inoxydable 304 présentent une couche d'oxyde de plusieurs micromètres avec une structure duplex caractéristique. L'analyse en profondeur de l'échantillon par SDL montre l'incorporation du cobalt (Co) dans l'ensemble de la couche avec une quantité croissant linéairement avec le temps d'exposition. Enfin Ishida et al. [96] ont incorporé des métaux nobles comme du platine (Pt) et rhodium (Rh) dans des oxydes d'acier inoxydable 304 par autoclave. Après avoir été préoxydés dans de l'eau à 280°C pendant 330h, les échantillons sont immergés dans de l'eau contenant du Pt et du Rh (100 ppb), du  $^{58}\text{Co}$  radioactif (50 ppb) et du  $^{59}\text{Co}$  (0.1 ppb), à 280°C pendant 1000 h dans des conditions de pressions semblable au circuit d'un REB. Cette étude visait à déterminer l'influence de métaux nobles sur la formation de couche d'oxyde et de capture du cobalt. Après traitement, les oxydes présentent une structure duplex avec 0,4% de Co dans la couche interne et une contamination en Pt et Rh de 0,02 à 0,09 g/m<sup>2</sup>.

La deuxième approche envisagée est l'oxydation à atmosphère ambiante et une contamination avant ou après oxydation. Cette approche ne nécessite pas d'équipements comme un autoclave et permet une oxydation plus rapide. Ainsi dans la thèse de Leontyev [4], des échantillons d'acier inoxydable 304L ont été oxydés par un traitement laser (Nd :YAG) ou par traitement thermique au four (1000°C, 20 h). Les oxydes ont une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  par laser et de 7 – 8  $\mu\text{m}$  par four. Les échantillons sont plongés dans une solution d' $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  à 1 g/L pendant 24h. Le profil obtenu par SDL présenté dans la Figure 2.21 révèle que la contamination n'est pas homogène dans l'épaisseur de la couche d'oxyde et reste superficielle. Des essais avec du sodium (Na) ont donné des résultats similaires.

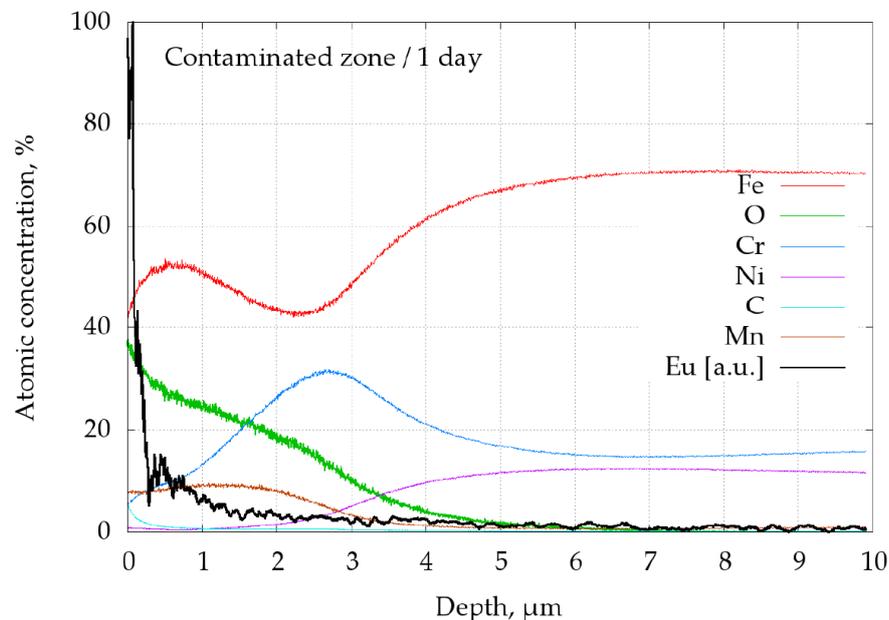


FIGURE 2.21 – Profil élémentaire SDL d'un échantillon oxydé par four et contaminé à l'euporium [4]

Dans l'étude de Demmer et al. [6], les échantillons simulés ont été préparés par dépôt de sels de Cs et de Zr d'une épaisseur respective de 1,3 et 5,2  $\mu\text{m}$  suivi d'un traitement thermique à 700°C. Une dernière méthode est présentée par Riffard et al. [83]. Ces essais consistent à implanter une contamination en yttrium (Y) sur des échantillons d'acier inoxydable 304 avec une concentration de  $10^{17}$  *atomes/cm*<sup>2</sup> avec un potentiel d'accélération de 180 *keV* puis à effectuer une oxydation par cycles de 20 h au four à 1000°C. Dans les deux cas, la présence des contaminants dans la couche d'oxyde est certifiée par l'analyse des échantillons mais aucune information sur la distribution de la contamination ni de la composition des couches d'oxydes formées n'est fournie. La contamination préoxydation semble donc être une méthode adaptée pour permettre l'incorporation volumique de la contamination dans l'oxyde mais il faudra s'assurer de l'homogénéité de contamination dans les couches d'oxyde.

### Essais préliminaires

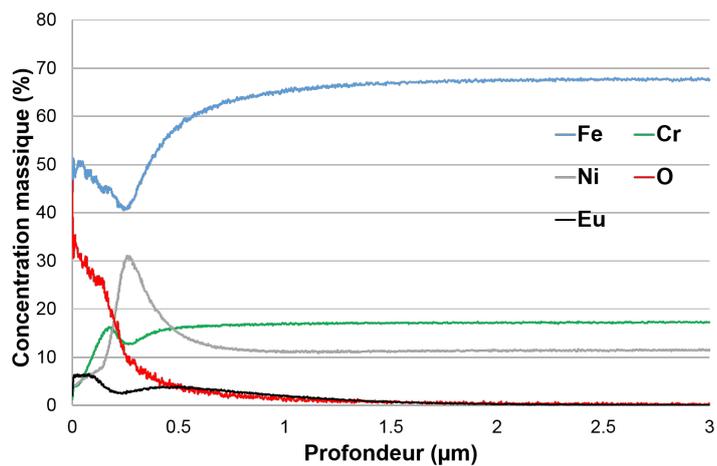
Des essais d'oxydation ont été effectués avec une contamination préalable des échantillons afin de développer un protocole de préparation d'échantillons à atmosphère ambiante et avec des temps d'oxydation réduits.

Pour cela, les échantillons d'acier inoxydable AISI 304L bruts de réception sont tout d'abord contaminés par pulvérisation d'une solution de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  à 0,1% en europium. L'oxydation s'est faite soit par balayage laser ( $F_0 = 1,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $v_b = 56 \text{ mm/s}$ ) soit par four à moufle (atmosphère ambiante, traitement de 100h à 600°C et refroidissement rapide à l'air ambiant). Les photographies et profils élémentaires SDL présentés ci-après montrent que l'oxydation par laser (Figure 2.22a) permet d'avoir une couche d'oxyde avec une distribution volumique d'europium tandis que pour l'oxydation au four (Figure 2.22b), l'oxyde formé est composé majoritairement d'europium et non des éléments d'alliage comme le fer ou le chrome. L'hétérogénéité du dépôt d'europium en surface est principalement visible dans la Figure 2.22b et est le résultat de coalescence de gouttes de solution sur la surface pendant la contamination.

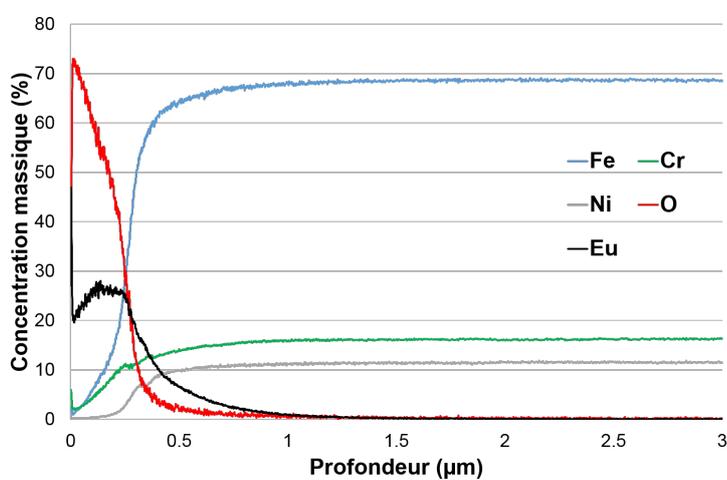
Dans le cas de l'oxydation par four, la présence d'europium sur le substrat semble être responsable de l'absence de couche d'oxyde contenant des éléments d'alliage comme le fer et le chrome. En effet, il a été établi que le dépôt de terres rares comme l'europium sur une surface métallique inhibe son oxydation [80,83,97–100]. Le blocage de croissance de la couche oxyde serait causée par la ségrégation des terres rares aux niveaux des joints de grain qui empêcherait la diffusion externe des éléments de la base métallique ou encore par l'oxydation préférentielle des terres rares par rapport aux éléments d'alliage.

L'oxydation par irradiation laser apparait donc comme une solution satisfaisante par rapport à l'oxydation par four car elle permet d'inclure la contamination dans le volume de l'oxyde. Cependant, sur la Figure 2.22a, la présence d'europium est détectée au-delà de la couche d'oxyde estimée à 300 *nm*. La pénétration de l'europium est supposée impliquée par la formation d'une zone thermiquement affectée qui permettrait la diffusion d'Eu dans la base métallique.

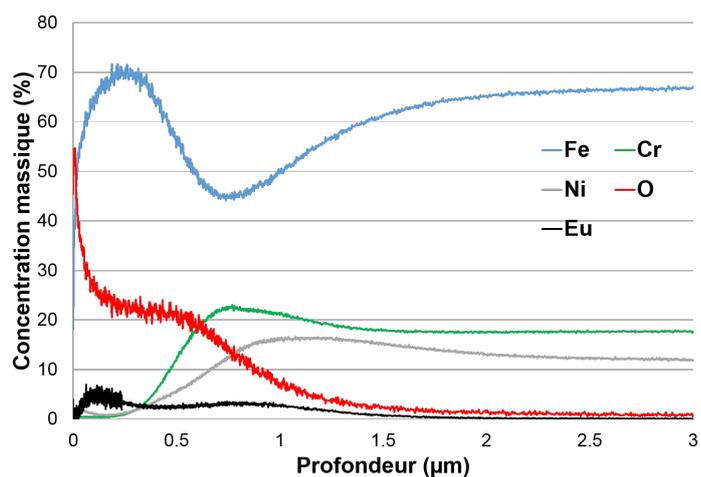
La croissance de la couche d'oxyde est poursuivie par four à air ambiant (600°C, 100h) afin de favoriser la diffusion de l'europium en dehors du substrat et obtenir une couche d'oxyde plus épaisse. Le résultat de cet essai est présenté dans la Figure 2.22c.



(a) Oxydation par irradiation laser



(b) Oxydation par traitement thermique



(c) Oxydation par irradiation laser puis traitement thermique

FIGURE 2.22 – Photographie (à gauche) et profil élémentaire SDL (à droite) de surfaces contaminées à l'euporium et oxydées. Les cratères présents sur les photographies sont les cratères d'érosion formés lors de l'analyse SDL.

Le passage au four consécutif à l'irradiation laser permet à la contamination en europium d'être incluse dans la couche d'oxyde. De plus, malgré le comportement inhibiteur de l'europium, la croissance de la couche d'oxyde peut être poursuivie par traitement thermique.

### Protocole de préparation des échantillons d'étude

A partir des essais préliminaires, un protocole a été défini afin d'obtenir des couches d'oxydes d'une épaisseur de  $100 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$ , selon le mode de préparation, avec une contamination volumique en europium comprise dans l'oxyde. Les échantillons métalliques sont tout d'abord nettoyés par bain ultrason dans de l'éthanol pendant 15 min puis placés sur une plaque chauffante, maintenue à une température de  $T = 250^\circ\text{C}$  afin d'atteindre une température de la surface des échantillons de  $120^\circ\text{C}$ . Comme présenté dans la Figure 2.23, une solution aqueuse de nitrate d'europium  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , à une concentration massique en europium de 0,2%, est pulvérisée via un nébuliseur sur l'échantillon. L'accélération du flux de diazote  $\text{N}_2$  et de solution de nitrate d'europium par effet Venturi va entraîner la formation d'un spray. Un débitmètre permet de s'assurer de la qualité de la nébulisation et une pompe péristaltique est employée pour entraîner la solution vers le nébuliseur à un débit constant de  $0,33 \text{ mL/min}$ . Le chauffage des échantillons permet d'engendrer la vaporisation de la solution et ainsi obtenir un dépôt solide à la surface du métal.

L'homogénéité du dépôt a été vérifiée sur la surface contaminée. Des dissolutions localisées, grâce à un système cylindrique étanche d'un diamètre de  $5 \text{ mm}$ , sont effectuées à différents points de mesure et les solutions obtenues sont ensuite analysées par ICP-OES. Le dépôt d'europium mesuré est de  $17,3 \pm 3,6 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$ .

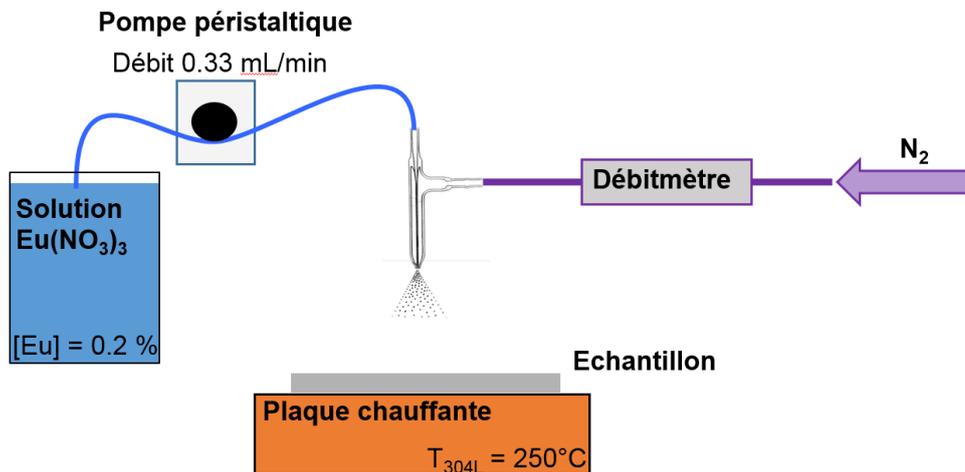


FIGURE 2.23 – Schéma de principe de la contamination des échantillons par pulvérisation d'une solution de nitrate d'Eu  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Après contamination, les échantillons sont traités par balayage laser afin de former une première couche d'oxyde qui fixe la contamination. Une étude a été menée afin d'estimer l'influence des paramètres laser (fluence par impulsion  $F_0$  et vitesse de balayage  $v_b$ ) sur l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue. Afin de procéder au chauffage et non à l'ablation de la surface, la lentille de focalisation est changée pour une lentille de distance focale de  $f = 420 \text{ mm}$ , résultant en un plus grand faisceau laser de  $\omega_0 = 78,1 \pm 3,5 \text{ }\mu\text{m}$  dans le plan de focalisation. Les résultats (Figure 2.24), cohérents avec une étude menée précédemment par Adams et al. [84], montrent que dans la gamme d'énergie étudiée, l'épaisseur de la couche d'oxyde, estimée par analyse SDL, augmente avec l'énergie totale cumulée par laser à la surface  $E_t$ . La croissance d'oxyde par irradiation laser est cependant limitée à haute énergie par des effets d'ablation et cette technique sera donc utilisée pour la formation de couches d'oxydes submicrométriques.

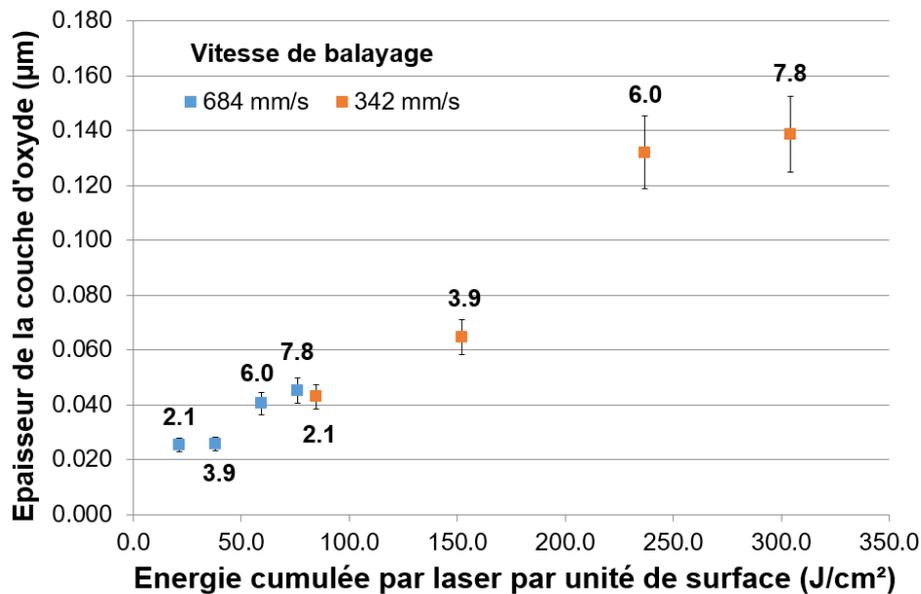


FIGURE 2.24 – Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue par balayage laser en fonction de l'énergie totale cumulée par unité de surface  $E_t$ . La valeur indiquée à chaque point correspond à la fluence laser par impulsion en  $\text{J}/\text{cm}^2$ .

La croissance d'oxyde avec une épaisseur supérieure au micromètre est donc rendue possible par un traitement thermique des échantillons préalablement contaminés et irradiés par laser. La poursuite de l'oxydation a lieu dans un four à moufle à  $600^\circ\text{C}$  en atmosphère ambiante durant une durée variable selon l'épaisseur désirée. L'échantillon oxydé est laissé dans le four pendant la descente en température pour une durée de 5 h après le traitement afin de minimiser les contraintes mécaniques à l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat métallique. Ces contraintes sont causées par des différences de dilatation entre les deux matériaux et peuvent provoquer des fissures et une perte d'adhérence.

Echantillon	OxA	OxB
Contamination initiale par pulvérisation de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	$17,3 \pm 3,6$	$17,3 \pm 3,6$
Fluence laser ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	6.0	3.9
Vitesse de balayage ( $\text{mm}/\text{s}$ )	342	174
Traitement thermique	$\emptyset$	5h à $600^\circ\text{C}$
Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$0,13 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,17$

TABLE 2.3 – Paramètres de préparation des échantillons d'étude

En conclusion, après optimisation des paramètres de contamination (quantité d'euprotium et flux de solution pulvérisée) et d'oxydation (paramètres laser, traitement thermique), l'étude de décontamination sera menée sur une couche d'oxyde fine, désignée par la suite comme OxA, d'une épaisseur de  $0,13 \pm 0,03 \mu\text{m}$ , et une couche plus épaisse, désignée par la suite comme OxB, d'une épaisseur de  $1,14 \pm 0,17 \mu\text{m}$ . Les paramètres choisis pour la formation de ces deux échantillons sont résumés dans le Tableau 2.3 et leur caractérisation sera présentée dans la suite du chapitre.

### 2.3.3 Caractérisation des échantillons d'étude

Après la mise en place du protocole de préparation, l'acier inoxydable AISI 304L brut et les couches d'oxydes formées sont caractérisées dans le but de connaître avec précision les propriétés des échantillons d'études. Les résultats de caractérisation sont présentés dans cette partie et les propriétés physico-chimiques sont résumées à la fin de cette section.

#### Composition chimique

Tout d'abord, la composition élémentaire en profondeur des échantillons oxydés a été déterminé par GD-MS afin de permettre la détection de la contamination en europium avec une basse limite de détection. Cette technique a également été utilisée pour évaluer l'épaisseur ainsi que la concentration massique moyenne en europium des couches d'oxyde. Pour les deux profils en profondeur présentés dans les Figures 2.25 et 2.26, la contamination est comprise dans la couche d'oxyde et les oxydes formés sont composés de fer et de chrome. Cette composition d'oxyde est typique des oxydes formés sur un acier inoxydable. Le protocole de préparation a donc permis d'obtenir une couche d'oxyde de composition représentative du matériau d'étude AISI 304L avec un ajout d'euprotium. La distribution en profondeur de l'euprotium dans le cas de la couche plus épaisse, OxB oxydée par traitement laser puis par four, peut être expliquée par des différences de diffusion entre le fer et le chrome lors du traitement thermique au four. Ces diffusions auraient mené à une ségrégation de l'euprotium entre une couche

supérieure riche en fer et une couche d'oxyde à l'interface avec le métal, plus riche en chrome. Cette structure en couche duplex a été observée dans la littérature [79,82–84].

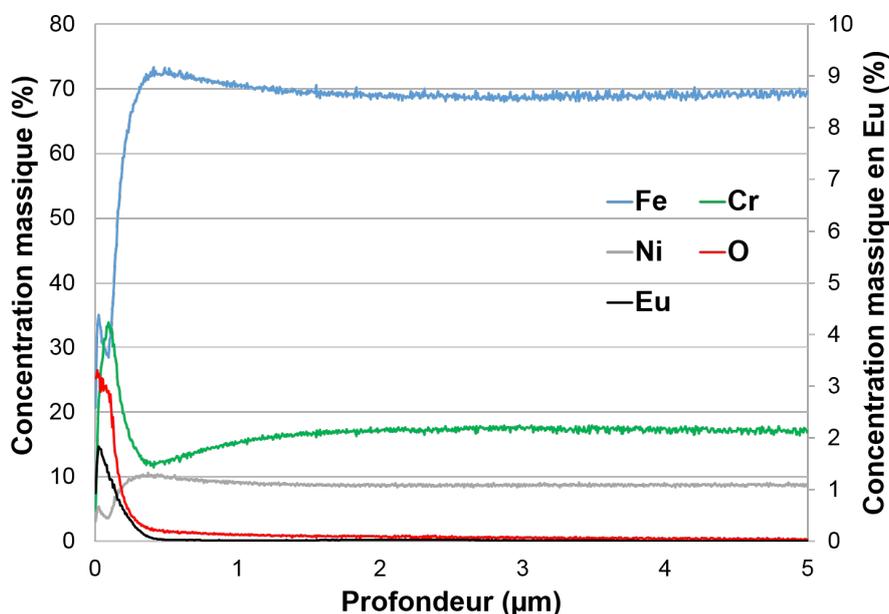


FIGURE 2.25 – Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon de type OxA

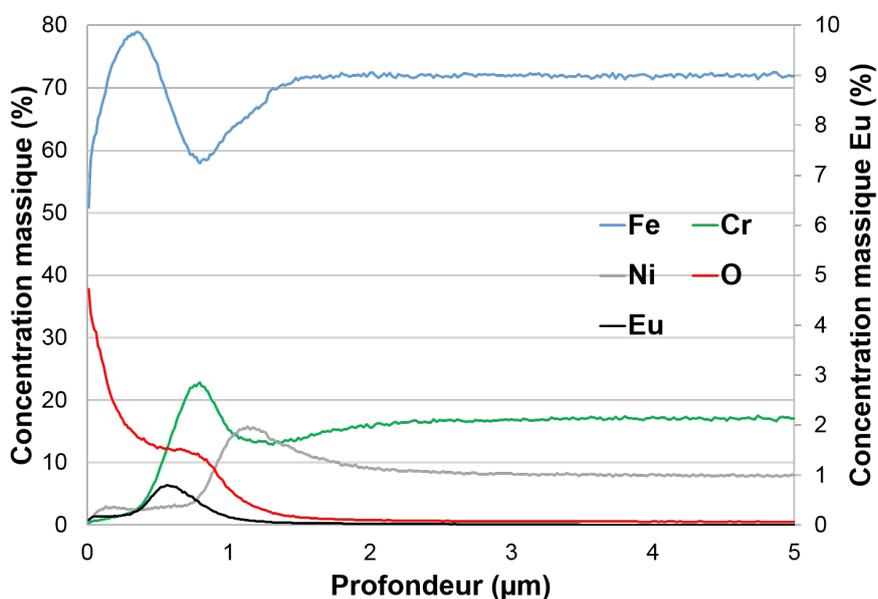


FIGURE 2.26 – Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon de type OxB

En complémentarité des analyses par GD-MS, la couche d'oxyde submicrométrique OxA a également été caractérisée par MET qui permet une analyse spatialement plus fine que le MEB. L'observation de la coupe transverse (en mode de détection

HAADF) ainsi que les différentes cartographies EDS effectuées sont présentées dans les Figures 2.27 et 2.28. L'interface entre la couche d'oxyde et le substrat est continue et son épaisseur, estimée à  $100\text{ nm}$ , est cohérente avec celle déterminée par GD-MS. De plus, les distributions spatiales en oxygène, fer, chrome et nickel (Figure 2.28) montrent la formation d'une structure duplex avec un oxyde riche en fer dans la partie externe de la couche d'oxyde et riche en chrome dans la partie interne. La distribution spatiale de l'euporium ne semble cependant pas cohérente avec les caractérisations précédentes et du protocole de contamination puisque qu'il est détecté dans l'ensemble de la base métallique. La contribution du signal d'euporium est en effet faussée, dans nos conditions d'études, par l'interférence entre la raie d'émission  $L_{\alpha 1}$  à  $5,846\text{ keV}$  de l'euporium et la raie  $K_{\beta 1}$  à  $5,947\text{ keV}$  du chrome [101]. Cette interférence provoque une détection erronée d'euporium en cas de présence de chrome, c'est à dire dans l'oxyde et la base métallique. De plus, la concentration massique attendue de l'ordre de  $1\%$  est proche de la limite de détection de l'EDS et rend donc la quantification de l'euporium et du chrome difficilement exploitable par EDS.

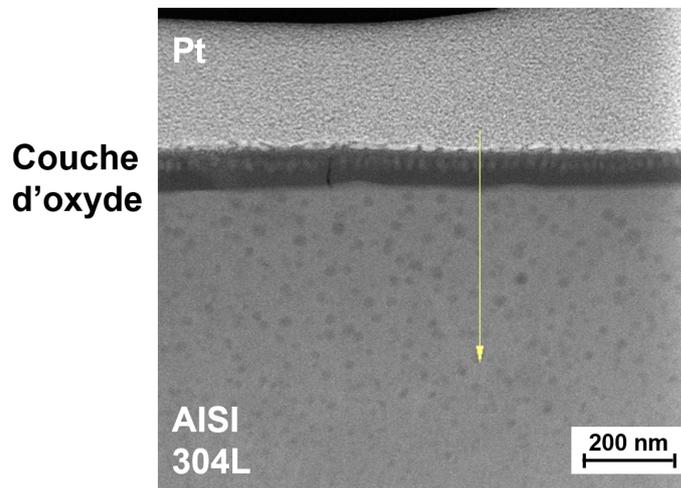


FIGURE 2.27 – Observation en coupe transverse d'un échantillon de type OxA par MET ( $M_g = \times 80000$ ,  $300\text{ kV}$ )

La composition élémentaire de l'échantillon a été déterminée le long de l'axe normal à la surface de l'échantillon avec un pas de mesure de  $2\text{ nm}$  et représenté par une flèche jaune sur la Figure 2.27. En dehors de l'euporium, la composition en profondeur de l'échantillon oxydé est cohérente avec l'analyse faite par GD-MS.

Des analyses DRX ont été effectuées pour déterminer la nature chimique des couches d'oxydes formées. Dans un premier temps, l'échantillon OxB a été analysé par balayage  $\theta - 2\theta$  afin d'obtenir des informations sur l'ensemble de la couche d'oxyde.

Les pics diffractés ont été comparés à partir de la base de données JCPDS avec la réponse du matériau AISI 304L austénitique (00-033-0397) et ferritique (00-034-0396) et des oxydes répertoriés dans la littérature comme l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (00-033-0664), la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (00-019-0629) et la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (00-024-0512). Un échantillon

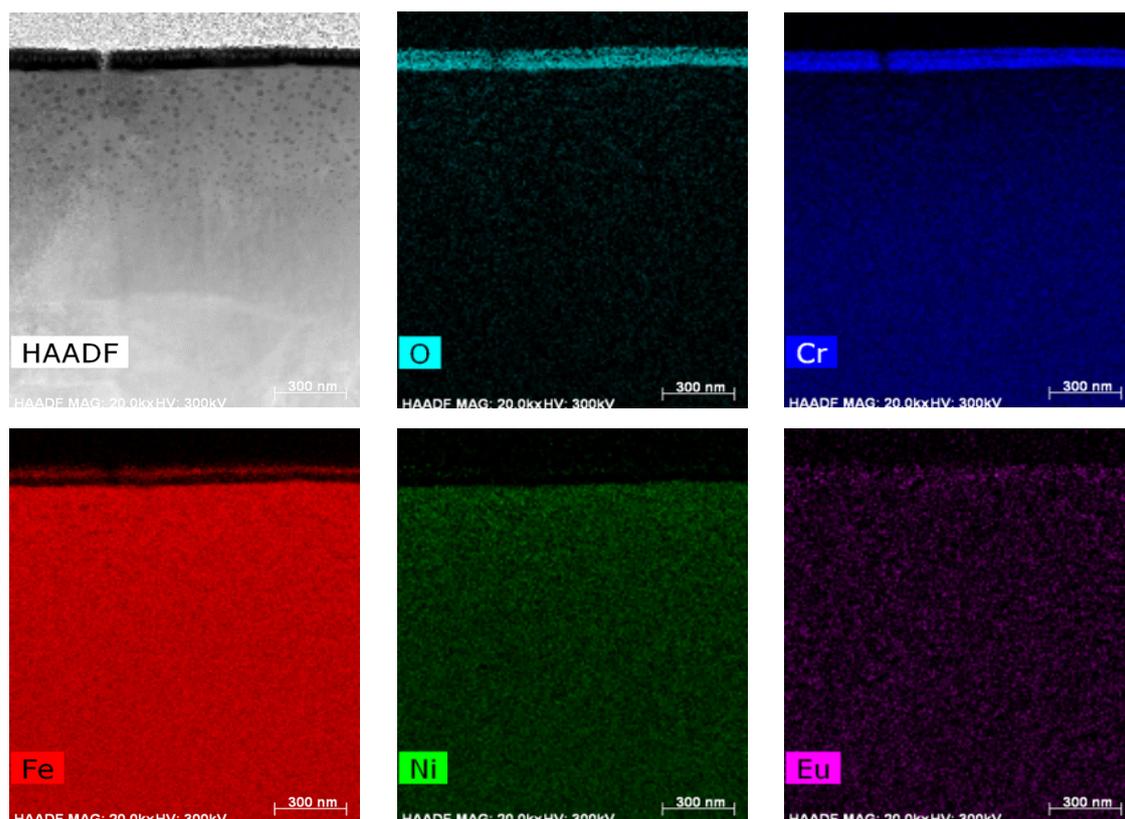


FIGURE 2.28 – Cartographies EDS d’une coupe transverse d’un échantillon de type OxA par MET ( $M_g = \times 20000$ , 300 kV)

sans contamination et oxydé dans les mêmes conditions que OxB (cf. Tableau 2.3) a également été analysé pour évaluer l’influence de la présence d’euprium sur la nature des oxydes formés. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 2.29.

Dans les deux cas, les couches d’oxydes contiennent de l’hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et/ou de la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). La distinction entre ces deux derniers est difficile au vu de la proximité de leur structure cristalline [102] donc de la valeur des pics caractéristiques. De l’acier inoxydable 304 L austénitique a également été détecté pour les deux oxydes. Cependant, l’échantillon avec de l’euprium (en bleu clair) présente un pic de ferrite à  $50,95^\circ$  qui peut s’expliquer par l’écrouissage de surface du matériau, appelée alors martensite.

La présence de cette information laisse penser que la pénétration des rayons X a été plus importante dans le cas de l’oxyde sans contaminant. Des mesures SDL ayant montré que l’épaisseur de la couche d’oxyde ne variait pas significativement avec la présence d’euprium, la pénétration des rayons X sur une plus grande profondeur semble avoir été favorisée par une porosité plus importante.

Aucune différence de composition n’est observée entre les échantillons avec et sans euprium. Le détail des diffractogrammes (Figure 2.30) met néanmoins en évidence un décalage systématique des pics de l’échantillon avec euprium vers les plus petits angles et ainsi une possible influence de cet élément sur la structure des oxydes en

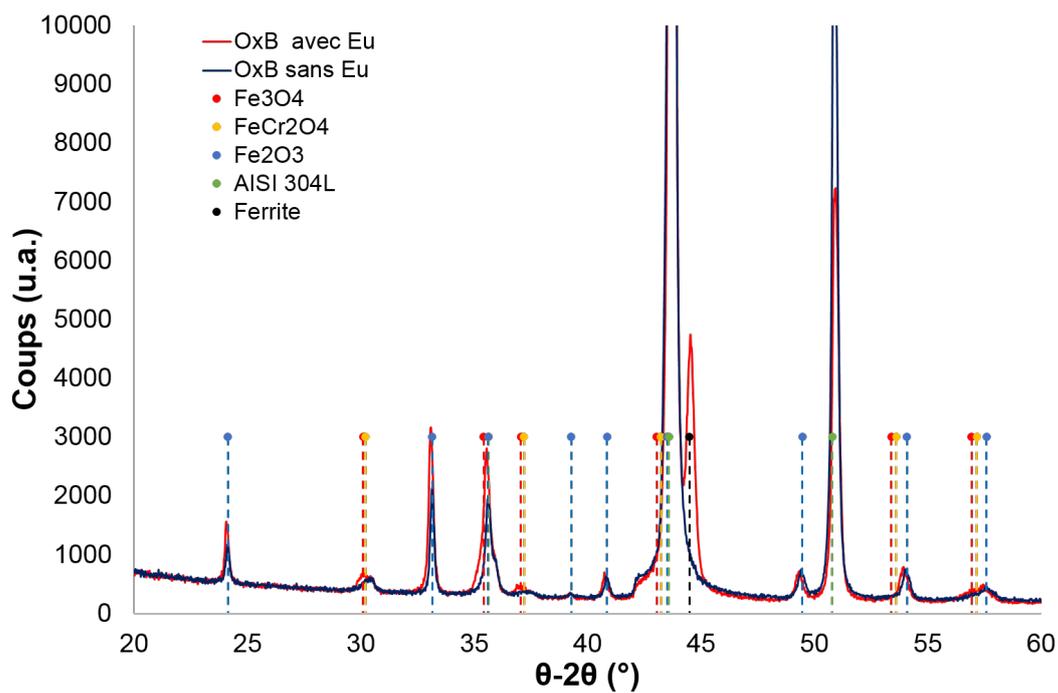


FIGURE 2.29 – Diffractogrammes en  $\theta - 2\theta$  d'échantillons de type OxB avec et sans europium

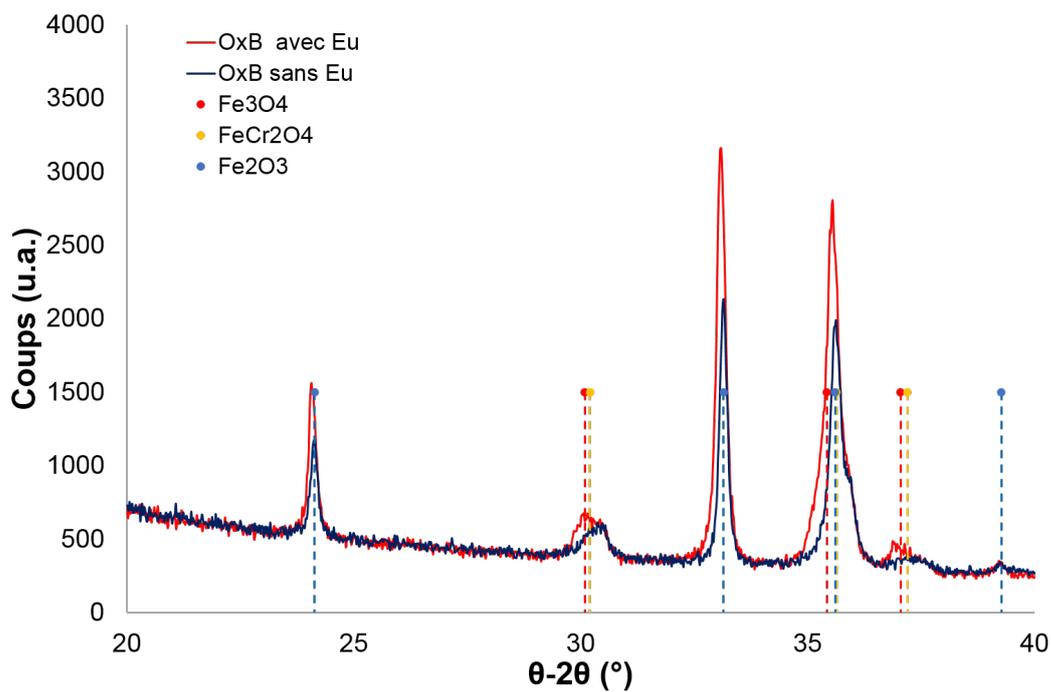


FIGURE 2.30 – Détail des diffractogrammes en  $\theta - 2\theta$  d'échantillons de type OxB avec et sans europium

présence. Ce décalage peut être dû à la dilatation des mailles des oxydes détectés par une insertion d'atomes d'euporium ou à l'influence de pics d'oxydes mixtes proches des pics identifiés. Dans ce sens, la recherche de pics caractéristiques d'oxyde d'Eu, notamment de l' $\text{EuCrO}_4$ , de structure cristalline proche des oxydes détectés, a été effectuée mais aucun signal n'a été identifié.

Dans le cas de la couche fine, OxA, oxydée par traitement laser, l'analyse a été faite en incidence rasante pour minimiser le signal de la base métallique. Les rayons X sont envoyés à un angle d'incidence de  $1^\circ$ , et la profondeur de pénétration est estimée à  $300 \text{ nm}$ , dans l'hypothèse d'une couche d'oxyde homogène de densité de 5.4. La composition de la couche a été déterminée par comparaison avec le diffractogramme de la couche OxB obtenu dans les mêmes conditions de mesure. La Figure 2.31 indique qu'à la différence de la couche OxB, la couche OxA n'est composée que de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et/ou de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . De plus, un pic important de ferrite est détecté, en cohérence avec l'épaisseur dix fois plus faible de la couche d'oxyde.

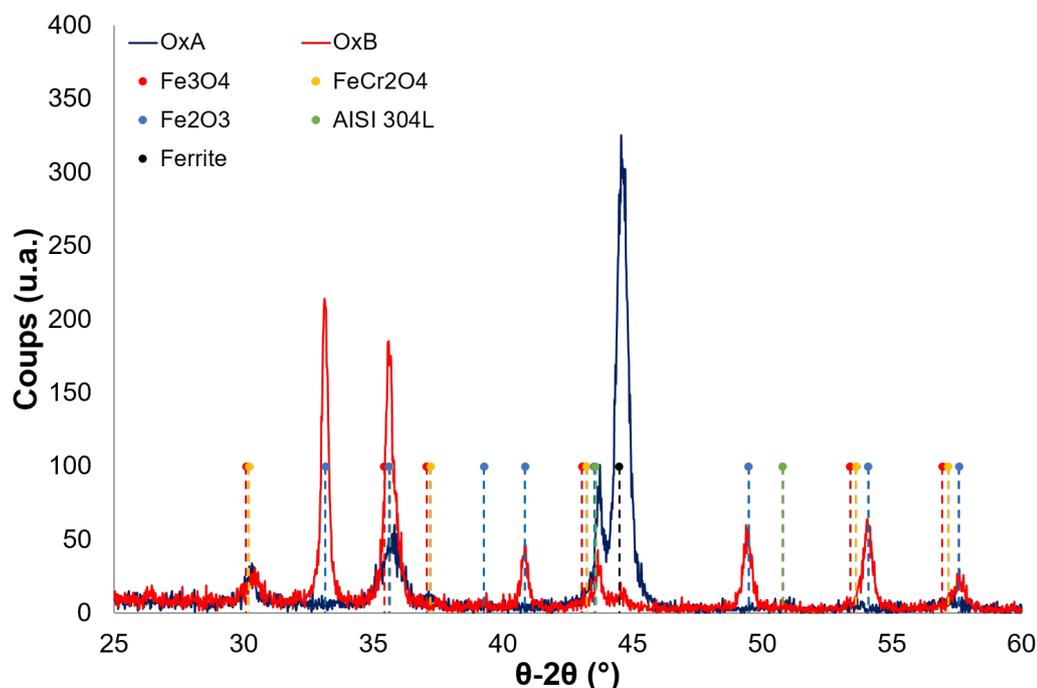


FIGURE 2.31 – Diffractogrammes en incidence rasante ( $1^\circ$ ) d'un échantillon de type OxA et OxB

Les résultats obtenus en GD-MS et en DRX sont donc cohérents. Les deux échantillons oxydés sont composés de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et/ou de chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  tandis que la couche plus épaisse, OxB, contient de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la partie externe de la couche d'oxyde.

### Taux d'absorption et fluence seuil de décontamination

Le coefficient d'absorption des échantillons bruts et oxydés a été déterminé par la méthode de sphère intégrante (Figure 2.32) [4, 9, 103]. L'appareil utilisé, LabSphere, est une cavité dont l'intérieur possède un facteur de diffusion élevé. Cette cavité comprend trois ouvertures de diamètre  $6,4 \text{ mm}$ , dont deux sont diamétralement opposés. Un faisceau laser, de longueur d'onde  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , émis par une source continue de puissance  $P = 10 \text{ mW}$  est envoyé à travers la première ouverture vers l'ouverture opposée. Un hachoir est rajouté avant la sphère intégrante afin de contrôler la cadence des impulsions laser et faciliter la mesure par oscilloscope.

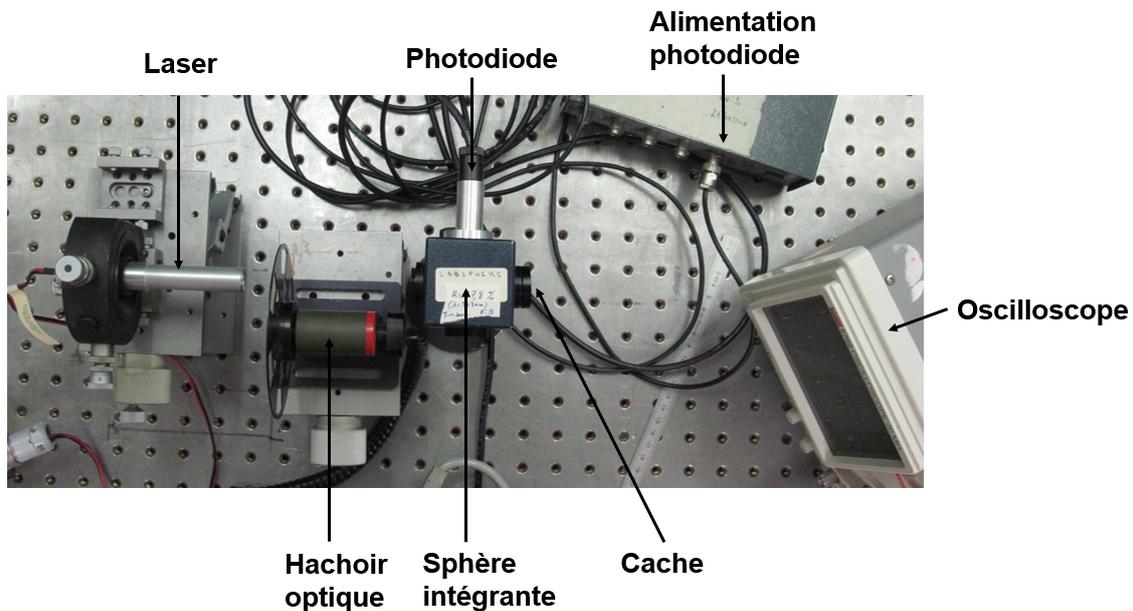


FIGURE 2.32 – Dispositif de mesure par sphère intégrante

Dans un premier temps, un cache avec une réflectivité diffuse proche de 100% y est placé et l'intensité lumineuse réfléchie, mesurée grâce à une photodiode, est prise comme valeur de référence. Dans un second temps, le cache est remplacé par la surface de l'échantillon à analyser. Une partie de l'intensité lumineuse est alors absorbée par la surface et l'autre est renvoyée dans toutes les directions à l'intérieur de la sphère intégrante, pour être détectée par la photodiode. Le coefficient d'absorption de l'échantillon est alors calculé à partir du rapport entre l'intensité mesurée sur la surface de l'échantillon et l'intensité de référence (cache).

Dans le cas de traitement laser d'un échantillon brut, la fluence seuil d'ablation est définie comme la fluence laser à partir de laquelle l'énergie fournie à la surface est suffisante pour provoquer l'ablation de celle-ci. Pour les échantillons oxydés (OxA et OxB), on s'intéressera à la fluence minimale nécessaire pour mettre le métal à nu. *Cette fluence sera définie par la suite comme la fluence seuil de décontamination.* La connaissance de ces valeurs est nécessaire dans notre étude pour choisir la gamme

de fluence à étudier lors des essais de décontamination. La rugosité des échantillons oxydés ayant été estimée par profilomètre interférométrique à  $R_a = 0,455 \pm 0,068 \mu m$ , la détermination du seuil d'ablation via le suivi du volume ablaté par impact laser n'est pas adapté. En effet, la profondeur ablatée, de l'ordre du micromètre, est trop faible pour être mesurée. La détermination de ces fluences seuil a donc été effectuée par la mesure de la taille des cratères d'ablation en fonction de la fluence laser appliquée lors d'une impulsion. Ainsi la distribution gaussienne du faisceau laser dans le plan de focalisation implique que la fluence laser  $F(r)$  en  $J/cm^2$  soit définie telle que :

$$F(r) = F_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (2.9)$$

avec  $F_0 = F(r = 0)$ , la fluence laser maximale au centre du faisceau en  $J/cm^2$ .

L'évolution de la dimension du cratère formé par l'impulsion laser de fluence  $F_0$  suit donc la relation suivante :

$$2r^2 = \omega_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_S}\right) \Leftrightarrow D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_S}\right) \quad (2.10)$$

avec  $D = 2r$ , le diamètre du cratère en  $cm$  et  $F_S$ , la fluence seuil de décontamination en  $J/cm^2$  telle que  $r = 0$ . La fluence seuil de décontamination de chaque échantillon est déterminée par extrapolation de l'évolution de la mesure en fonction de la fluence appliquée avec la relation 2.10. Les résultats dans le cas de l'échantillon OxA est présentée dans la Figure 2.33. La fluence seuil de décontamination est ici estimée à  $F_S^{OxA} = 5,0 \pm 0,1 J/cm^2$ . La démarche est la même pour le matériau brut et OxB et les résultats sont résumés dans le Tableau 2.4.

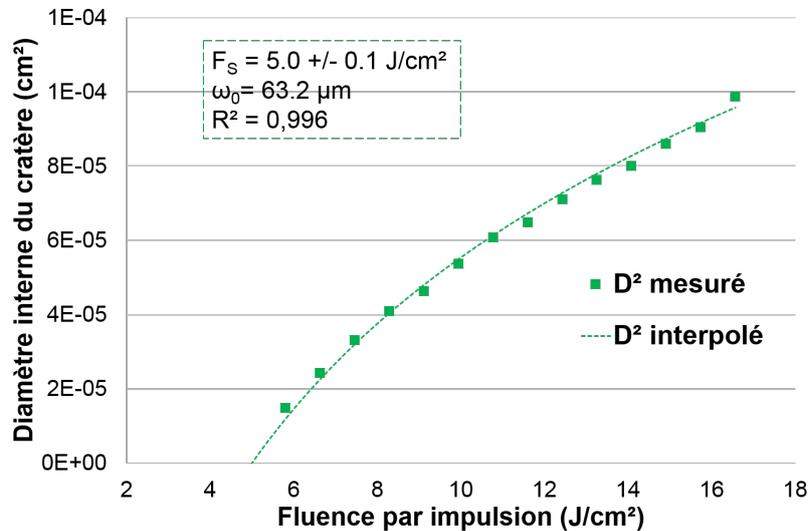


FIGURE 2.33 – Evolution de la dimension du diamètre du cratère formé par impact laser en fonction de la fluence laser sur un échantillon oxydé OxA

La mesure du diamètre interne des cratères formés a été effectuée par microscopie optique (Zeiss,  $M_g = \times 50$ ) et les observations sont présentées dans les Figures 2.34 à 2.36.

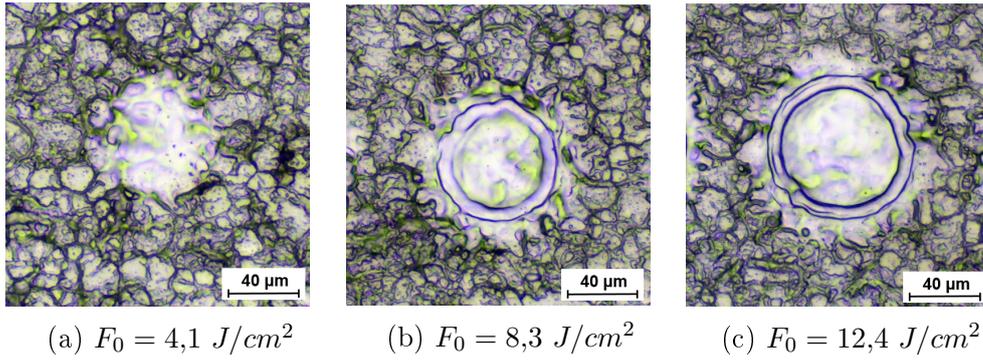


FIGURE 2.34 – Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d'impacts laser sur un échantillon brut

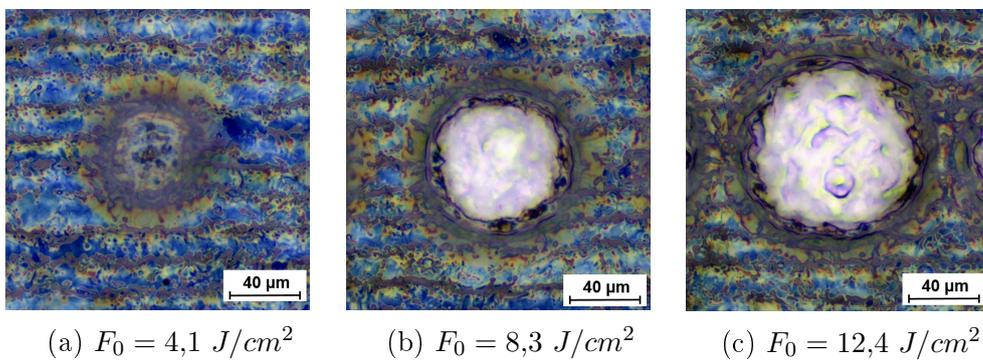


FIGURE 2.35 – Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d'impacts laser sur un échantillon oxydé de type OxA

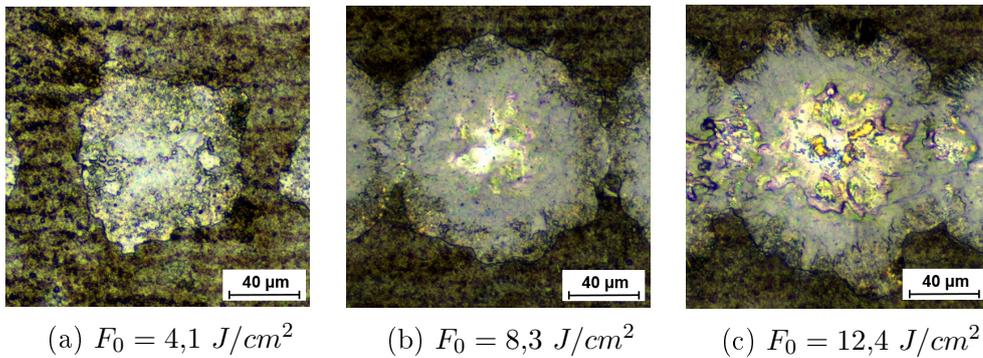


FIGURE 2.36 – Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d'impacts laser sur un échantillon oxydé de type OxB

## Adhérence des couches d'oxyde

L'adhérence des couches d'oxyde peut être qualifiée par différentes caractéristiques comme le seuil d'endommagement de la couche d'oxyde ou encore son énergie d'adhérence au substrat. Ces valeurs peuvent être déterminées par endommagement de la couche d'oxyde par contrainte normale à la surface, comme c'est le cas de la technique du scratch test [104], par traction-écaillage de la couche d'oxyde (micro tensile test [105, 106]) ou encore par décollement via un jet de fluide sous pression (inverted blister test [104, 107]). Dans notre cas, cette caractéristique a été qualifiée pour la couche d'oxyde plus fine OxA par la technique scratch test car ce test peut être effectué sur les échantillons réels d'étude, sans préparation ou modification de la géométrie, et est adaptée aux couches d'oxydes fines. De plus, notre objectif est d'estimer de façon qualitative l'adhérence de la couche d'oxyde. En cas de faible adhérence caractérisée par de l'écaillage ou de la fissuration, l'absorption de l'onde laser par la couche et ainsi l'ablation de celle-ci ne serait pas homogène et l'étude de décontamination serait compromise.

Le principe du test est basé sur le balayage de la surface d'une pointe en diamant avec une force  $T_N$  normale croissante. Soumis à cette force, la couche d'oxyde va se déformer et au delà du seuil d'endommagement, la couche va se fissurer et se décoller par cisaillement ou écaillage. L'observation de la topographie de la surface endommagée par microscopie optique et MEB tout au long de la ligne de test permet de déterminer le comportement de la couche d'oxyde sous la contrainte mécanique. Le test normalisé a été effectuée par l'entreprise DEPHIS, avec une pointe diamant pyramidale Rockwell C, une vitesse de charge de la pointe de  $100 \text{ N/min}$ , une vitesse de glissement de l'échantillon de  $10 \text{ mm/min}$  sur une longueur totale de  $5 \text{ mm}$ . Les observations de la zone endommagée sont présentées dans les Figures 2.37 et 2.38. Les hétérogénéités présentes sur la surface de l'échantillon OxA et provoquées par le balayage laser d'oxydation, ont permis d'évaluer la déformation de la couche sous l'effet de la pointe. Ainsi on peut voir qu'à partir de  $T_N = 10 \text{ N}$ , la couche d'oxyde se déforme suivant le glissement de l'échantillon. De plus, des analyses EDS de la zone endommagée (en clair sur la Figure 2.38c) ont montrées qu'à partir de  $T_N = 15 \text{ N}$ , la base métallique est visible et l'oxyde a été entièrement déplacé. Tout au long du test, l'oxyde se déforme sans écaillage ni fissuration, ce qui nous certifie ses propriétés adhérentes. De plus, l'absence de fissure radiale dès le début de l'essai montre que les contraintes résiduelles générées à l'interface avec le substrat métallique au moment de l'oxydation ne sont pas très importantes. Enfin il est intéressant de noter qu'en cohérence avec ces résultats, il a été montré dans la littérature que l'ajout de terres rares améliore l'adhérence de la couche d'oxyde formée sur le substrat métallique [80, 97, 98, 108].

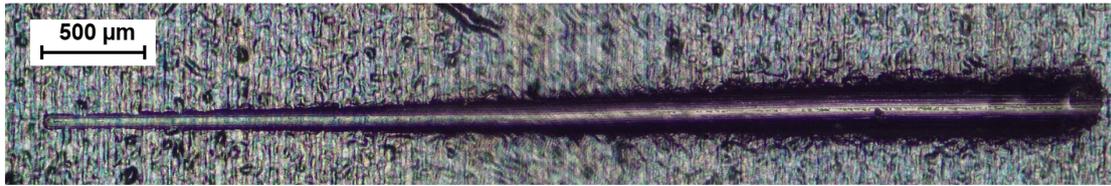
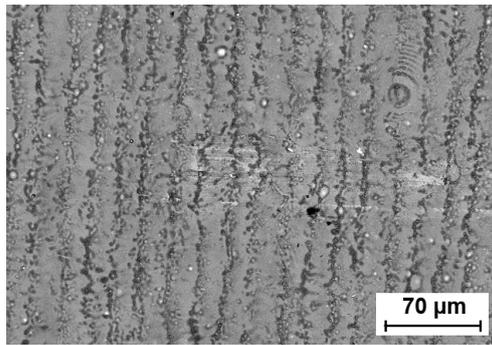
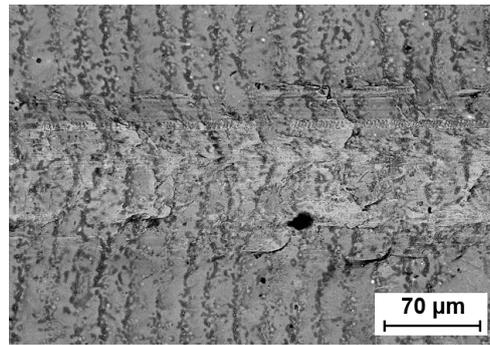


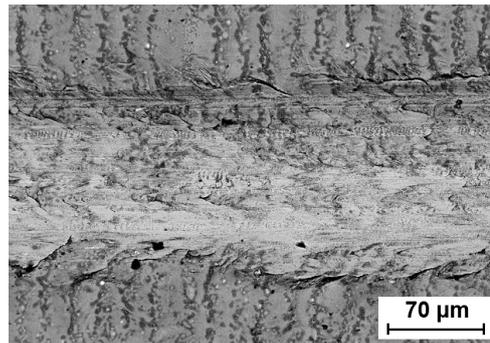
FIGURE 2.37 – Image par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) de l'essai scratch test sur un échantillon oxydé OxA



(a)  $T_N = 5 N$



(b)  $T_N = 10 N$



(c)  $T_N = 15 N$

FIGURE 2.38 – Observations par MEB ( $M_g = \times 400$ , BSE) de l'essai scratch test sur un échantillon oxydé OxA

Les caractéristiques principales du matériau brut ainsi que des deux couches d'oxydes d'études sont résumées dans le Tableau 2.4.

Caractéristique	Technique employée	304L brut	OxA	OxB
Épaisseur de l'oxyde ( $\mu m$ )	GD-MS	$\emptyset$	$0,13 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,17$
Contamination moyenne en Eu (%)	GD-MS	$\emptyset$	$0,95 \pm 0,45$	$0,61 \pm 0,16$
Composition de l'oxyde	DRX	$\emptyset$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et/ou FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et/ou FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Taux d'absorption à $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (%)	Sphère intégrante	$29 \pm 1,4$	$74,2 \pm 0,9$	$73,7 \pm 1,9$
Fluence seuil de décontamination ( $J/cm^2$ )	Microscopie optique	$7,4 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,5$

TABLE 2.4 – Caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'étude

## Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter le **dispositif expérimental** d'ablation laser et de collecte de matière ablatée mis en place pour les travaux de thèse.

Une étude paramétrique a été menée dans le but d'identifier les méthodes adéquates à la **préparation d'échantillons** d'acier inoxydable 304L oxydés et contaminés avec de l'euprotium comme simulant de radionucléide. Un protocole robuste a ainsi été mis au point et nous a permis de préparer des couches d'oxydes reproductibles, adhérentes avec une épaisseur et une contamination en europium contrôlées. La **connaissance de l'état initial des échantillons** et la caractérisation de ceux-ci après décontamination grâce aux techniques d'analyse complémentaires présentées nous permettra d'étudier l'influence du traitement de décontamination sur la composition chimique et la structure des échantillons, dans un objectif d'optimisation du procédé et de compréhension des phénomènes en jeu.



# Chapitre 3

## Décontamination d'oxydes métalliques par ablation laser

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de décontamination d'oxydes métalliques par ablation laser. Cette étude a été menée sur les échantillons présentés dans le chapitre précédent et vise à comprendre l'influence des paramètres de traitement laser sur l'efficacité du procédé. Le double objectif de cette étude est la compréhension des mécanismes en jeu lors de l'ablation et l'optimisation du procédé par la maîtrise des facteurs limitant l'efficacité. Ainsi le phénomène de contamination résiduelle sera étudié par l'analyse fine de la composition en profondeur des échantillons décontaminés et le traitement sera transposé à des défauts de surface micrométriques dans le but d'en estimer l'influence. Enfin une analyse de l'efficacité du procédé sur différents échantillons et en comparaison avec la décontamination par gel sera présentée.

### 3.1 Étude paramétrique de décontamination

#### 3.1.1 Conditions expérimentales

Les travaux de thèse ont été menés dans un premier temps sur les échantillons comportant une couche d'oxyde de type  $OxA$ , d'épaisseur  $0,13 \mu m$  et avec une contamination en europium de  $0,95\%$ . L'étude portera tout d'abord sur la couche d'oxyde submicrométrique afin d'évaluer les phénomènes de décontamination à l'interface avec le métal. La zone traitée est de  $30 mm \times 30 mm$ . Les paramètres de préparation des échantillons oxydés sont rappelés dans le Tableau 2.3 (page 66). L'étude paramétrique a porté sur l'influence de la fluence laser par impulsion et le taux de recouvrement spatial entre deux spots successifs. Les conditions expérimentales sont résumées dans les Tableau 3.1 et 3.2.

#### 3.1.2 Résultats de décontamination

Dans cette partie, les résultats de décontamination de l'étude paramétrique seront présentés et analysés. L'influence des paramètres laser sur les résultats de décontami-

nation mais aussi sur la modification de la structure des échantillons sera étudiée.

Fluence $F_0$ ( $J/cm^2$ )	Puissance $P$ ( $W$ )	Irradiance $I_0$ ( $W/cm^2$ )
5,0	6	$4,5 \times 10^7$
7,4	9	$6,8 \times 10^7$
9,9	12	$9,0 \times 10^7$
12,4	15	$1,1 \times 10^8$

TABLE 3.1 – Paramètres laser étudiés

Recouvrement spatial $R$ (%)	Vitesse de balayage $v_b$ ( $mm/s$ )	Interligne $\Delta y$ ( $mm$ )
60	976	0,051
70	732	0,038
80	488	0,025
90	244	0,013

TABLE 3.2 – Paramètres de balayage laser étudiés

Le taux de décontamination  $T^{Eu}$ , ou le taux de masse d'euporium déplacée, est calculée par l'expression 3.1.

$$T^{Eu} = \frac{m_{déplacée}^{Eu}}{m_{initiale}^{Eu}} \times 100 = \frac{m_{initiale}^{Eu} - m_{finale}^{Eu}}{m_{initiale}^{Eu}} \times 100 \quad (3.1)$$

avec  $m_{initiale}^{Eu}$  et  $m_{finale}^{Eu}$  les masses respectivement initiale et finale en euporium dans l'échantillon en  $g$ . Pour chaque jeu de paramètres, les échantillons décontaminés ont été analysés en profondeur par GD-MS et les masses d'euporium finales ont été déterminées par intégration du signal pour un cratère d'un diamètre de  $4\text{ mm}$  sur une épaisseur de  $5\text{ }\mu\text{m}$ . La technique de la GD-MS a été privilégiée dans notre étude car elle permet une détection de l'euporium avec une limite de détection très basse de l'ordre  $100\text{ ng/g}$  en mode d'analyse de surface. La haute résolution de l'appareillage nous permet de mesurer les éléments d'intérêt sans interférences. La masse initiale en euporium a été estimée par analyse GD-MS d'un échantillon non traité et la mesure a été répétée sur

cinq zones différentes sur un unique échantillon. Au delà de la répétabilité de la mesure, l'homogénéité de la couche d'oxyde sur toute la surface de l'échantillon a ainsi pu être démontrée. Dans nos conditions d'analyses, la détection des éléments a été effectuée à partir des isotopes  $^{16}\text{O}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  et  $^{153}\text{Eu}$ . Dans le cas de la détection du fer, et afin de minimiser les risques d'interférences spectrales avec une possible recombinaison  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ , l'acquisition a été réalisée avec une résolution spectrale en masse de 4500.

Les résultats de décontamination sont présentés dans la Figure 3.1 en fonction de l'énergie totale cumulée par unité de surface  $E_t$ . Pour chaque point de mesure, la fluence laser par impulsion  $F_0$  est indiquée et le symbole représente le taux de recouvrement spatial du traitement.

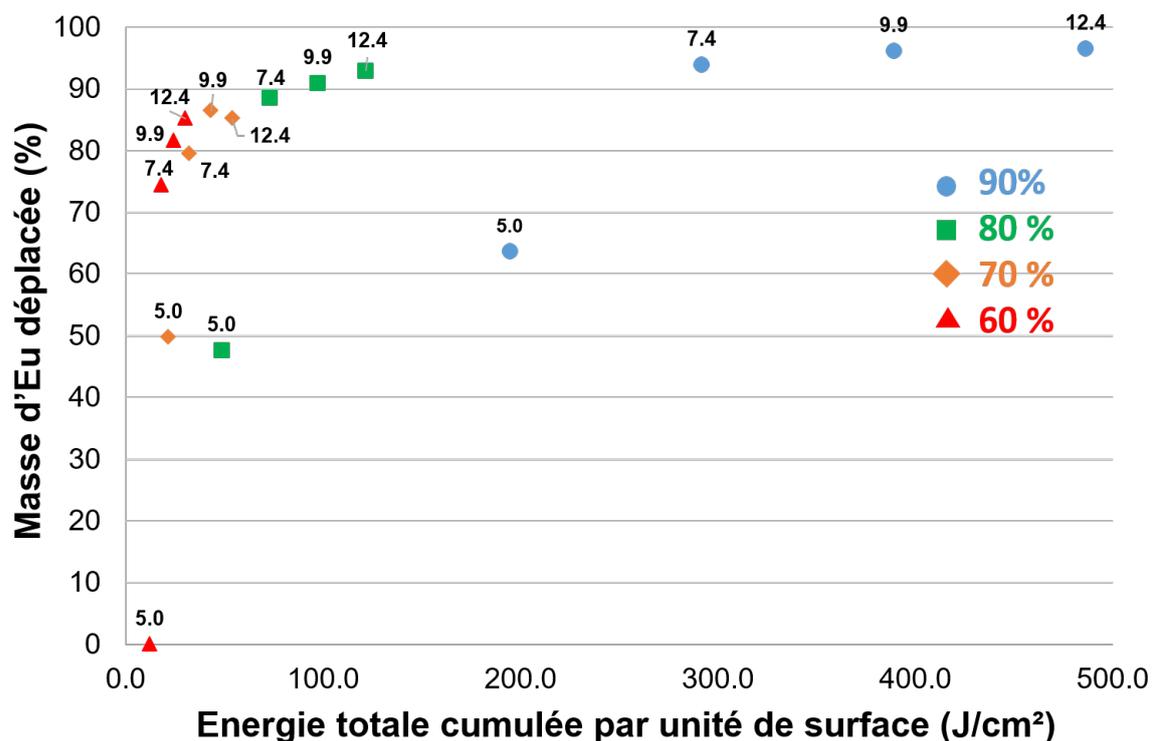


FIGURE 3.1 – Masse d'europium déplacée en fonction de l'énergie totale cumulée par unité de surface

L'analyse de la Figure 3.1 permet de mettre en évidence différents régimes de décontamination selon les paramètres de traitement laser et certains traitements d'intérêt ont été identifiés et leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 3.3. Dans le cas du traitement 3,  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement, la répétabilité a été estimée à 2 – 5% sur des zones différentes sur un même échantillon ainsi que sur des échantillons différents.

Traitement	Fluence laser ( $J/cm^2$ )	Recouvrement spatial (%)	Taux de décontamination (%)
1	5,0	60	0
2	5,0	80	48
3	12,4	80	93
4	12,4	90	97

TABLE 3.3 – Paramètres laser et taux de décontamination de traitements d'intérêt

Dans un premier temps, les traitements effectués à une fluence  $5,0 J/cm^2$ , c'est à dire à la fluence seuil de décontamination de la couche d'oxyde estimée dans le chapitre 2, ont une efficacité limitée. Les profils GD-MS des échantillons décontaminés par les traitements 1 et 2 ne montrent en effet pas de changement significatif de structure des couches d'oxydes (Figure 3.2 et 3.3) par rapport à l'échantillon initial (Figure 2.25, page 67).

A cette fluence, le régime laser appliqué ne permet pas l'ablation totale de la couche d'oxyde mais son chauffage voire sa fusion. Dans le cas d'un taux de recouvrement spatial important entre deux impacts, comme pour le traitement 2 à 80%, l'accumulation de chaleur à la surface entraîne la diminution de la fluence seuil d'ablation [38, 64, 65] et explique la décontamination observée. La couche d'oxyde restante peut être expliquée par une éjection incomplète de la couche d'oxyde initiale de  $0,13 \mu m$  ou par le phénomène de réoxydation de la surface lors du traitement laser.

De façon plus globale, pour une fluence laser supérieure à  $5,0 J/cm^2$  et un taux de recouvrement inférieur à 90%, l'efficacité de décontamination augmente avec l'énergie totale cumulée  $E_t$  (Figure 3.1) jusqu'à une valeur de  $150 J/cm^2$ . Ainsi, dans le cas du traitement 3, le profil en profondeur par GD-MS de l'échantillon (Figure 3.4) montre que la couche d'oxyde est ablatée sans pénétration de la contamination en europium dans le substrat métallique qui pourraient limiter l'efficacité de décontamination.

Afin de confirmer l'absence de pénétration de l'europium, des observations par MET de lames FIB ainsi que des analyses EDS ont été effectuées. Les clichés en coupe (Figure 3.5) obtenus pour un échantillon contaminé avant et après décontamination avec ce traitement nous ont permis de confirmer l'ablation effective de la couche d'oxyde. Les flèches jaunes représentent l'axe selon lequel ont été effectués des analyses EDS. L'observation de la coupe transverse ainsi que les différentes cartographies EDS effectuées sont présentées dans la Figure 3.6. Les résultats de ces analyses sont cohérents avec ceux obtenus par GD-MS. L'image de contraste chimique, en mode de détection HAADF, de la coupe transverse met en évidence des nodules dans une zone intermédiaire entre la couche d'oxyde et la base métallique, sur une profondeur de l'ordre de  $1 \mu m$ . Certains nodules sont également visibles dans une moindre mesure sur la coupe transverse de l'échantillon oxydé avant décontamination (Figure 3.5) et il est donc intéressant de noter que cet effet est amplifié par le traitement de décontamination. Ces nodules, caractérisés par un nombre atomique plus faible que celui de la base métallique environnante, correspondent par ailleurs à des zones plus riches en oxygène et en chrome. Leur présence peut donc s'expliquer par une oxydation interne provoquée

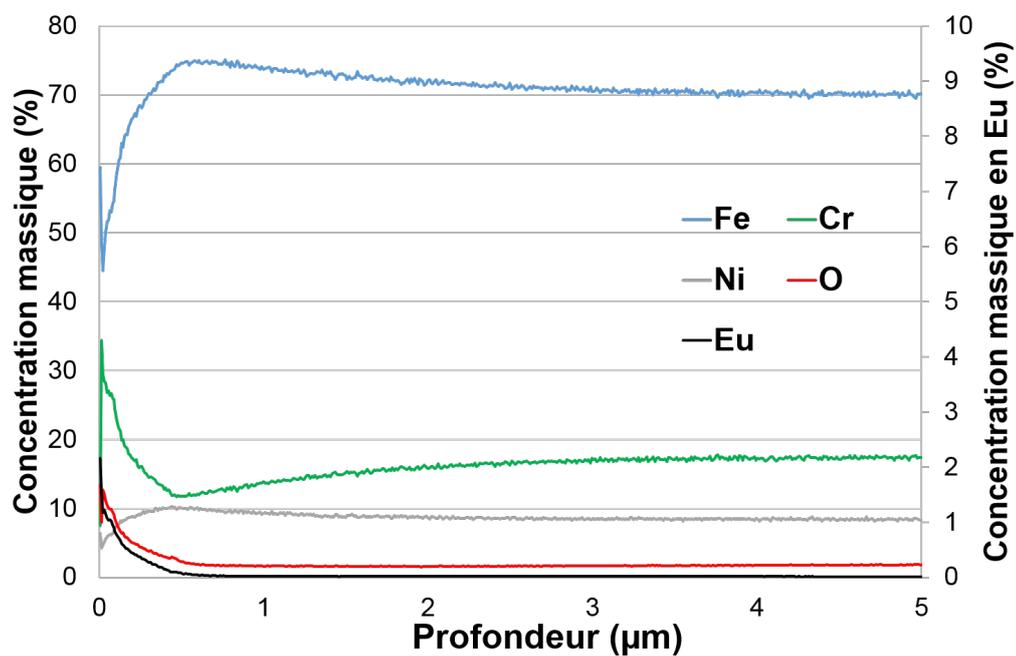


FIGURE 3.2 – Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 1 ( $F_0 = 5,0 J/cm^2$  et  $R = 60\%$ )

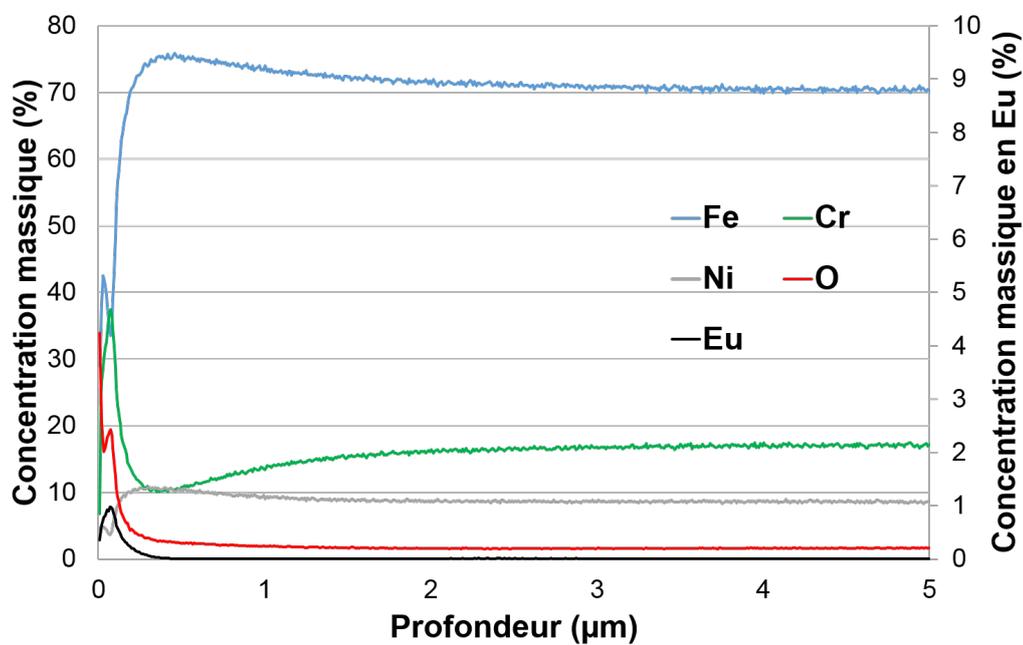


FIGURE 3.3 – Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 2 ( $F_0 = 5,0 J/cm^2$  et  $R = 80\%$ )

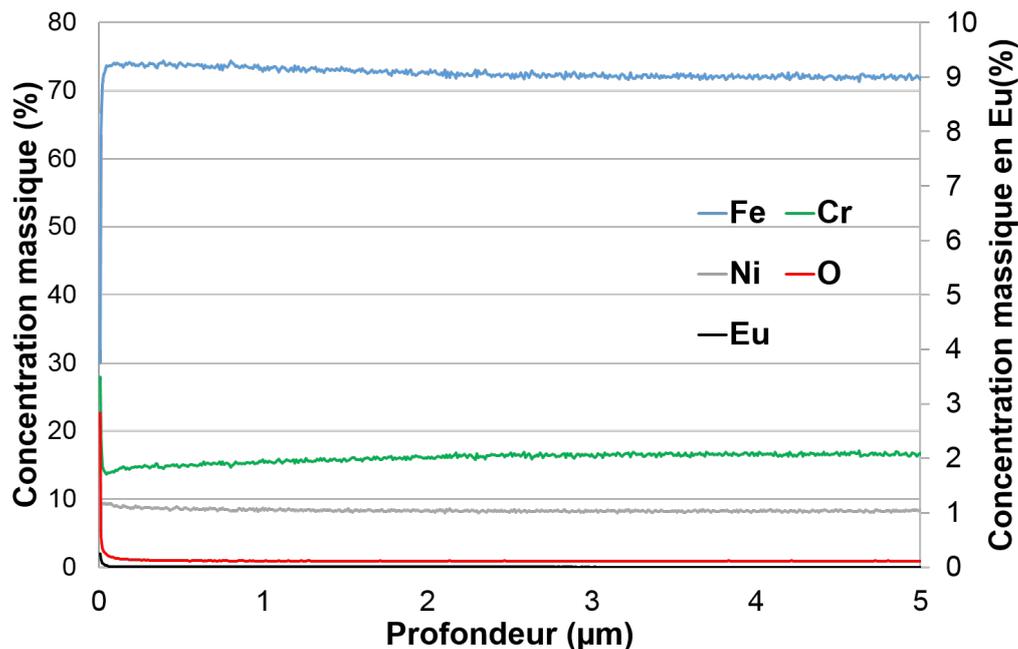
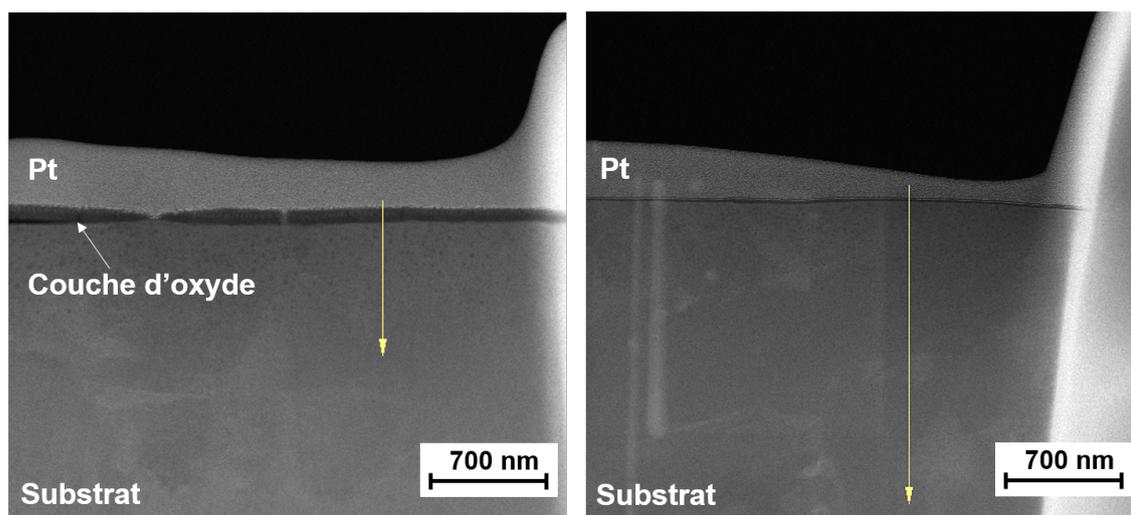


FIGURE 3.4 – Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 3 ( $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$ )

dans la zone thermiquement affectée par le traitement laser de décontamination. De plus, les distributions spatiales en oxygène, fer, chrome et nickel (Figure 3.6) mettent en évidence l'existence d'une couche d'oxyde résiduelle d'une épaisseur de  $30 \text{ nm}$  et riche en chrome. Aucune ségrégation d'éléments d'alliage comme le fer et le nickel à l'interface de l'oxyde n'est observée. Enfin, comme expliqué dans le chapitre précédent, la détection de l'euporium par EDS est sujette à l'interférence existant entre les raies d'émission de l'euporium à  $5,846 \text{ keV}$  et du chrome à  $5,947 \text{ keV}$  et la distribution spatiale obtenue est donc incohérente avec les résultats GD-MS (Figure 3.4).

Cependant, au delà de cette gamme de paramètres, l'efficacité semble stagner. Dans ce nouveau régime de décontamination (traitement 4), les traitements laser permettent toujours l'ablation de la contamination en euporium mais la performance technique est fortement diminuée. Ainsi, la comparaison des résultats des traitements 3 et 4 à une fluence laser de  $12,4 \text{ J/cm}^2$  montre que l'usage d'un recouvrement de 90% par rapport à 80% entraîne un gain de décontamination de 4% avec un temps de traitement deux fois plus long. Comme indiqué dans le Tableau 3.2, la vitesse de balayage passe ainsi respectivement de  $488$  à  $244 \text{ mm/s}$ . Les compositions élémentaires des échantillons après les traitements 3 et 4 (Figure 3.4 et 3.7) sont en effet assez proches malgré une énergie totale cumulée quatre fois plus importante. L'effet de décélération de l'efficacité doit donc être la conséquence d'un changement de l'absorption de l'intensité laser à la surface. Cette modification peut être induite dans un premier temps par un écrantage de la source laser par la plume de matière vaporisée dont la densité augmente avec l'énergie cumulée [9, 38].



(a) Avant décontamination

(b) Après traitement 3

FIGURE 3.5 – Images en coupe transverse d'échantillon par MET ( $M_g = \times 28500$  et  $300\text{ kV}$ )

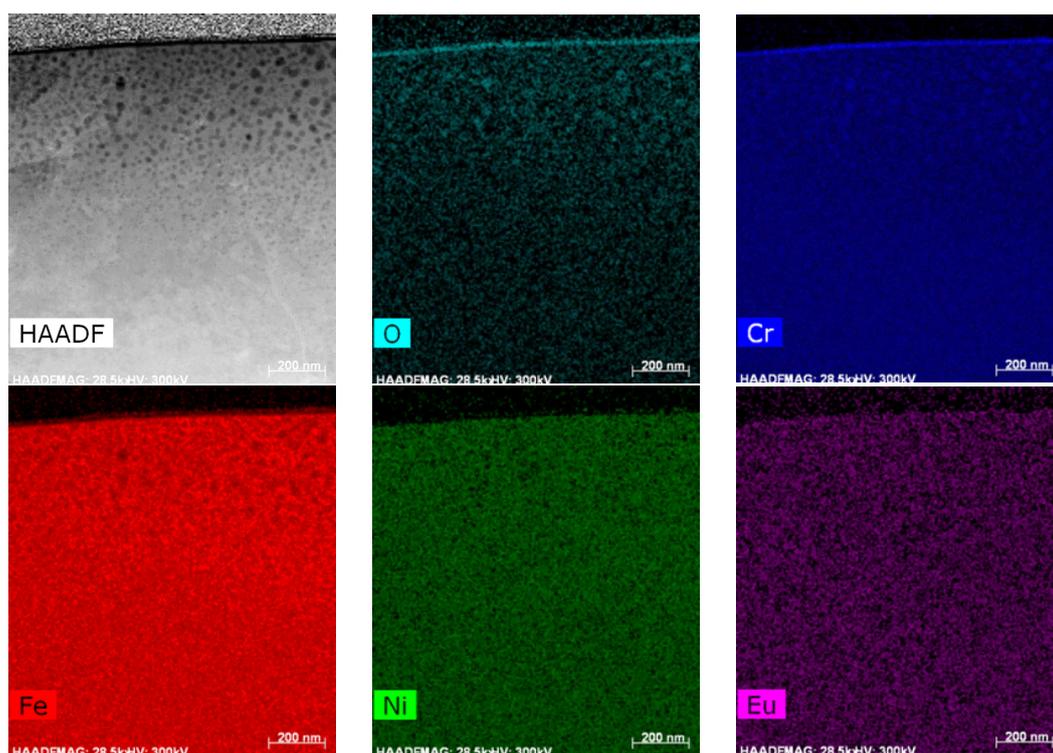


FIGURE 3.6 – Cartographies EDS d'une coupe transverse d'un échantillon de type OxA décontaminé par traitement 3 par MET ( $M_g = \times 28500$ ,  $300\text{ kV}$ ). Sur l'image en HAADF, des nodules d'oxydes sont visibles sous la couche d'oxyde.

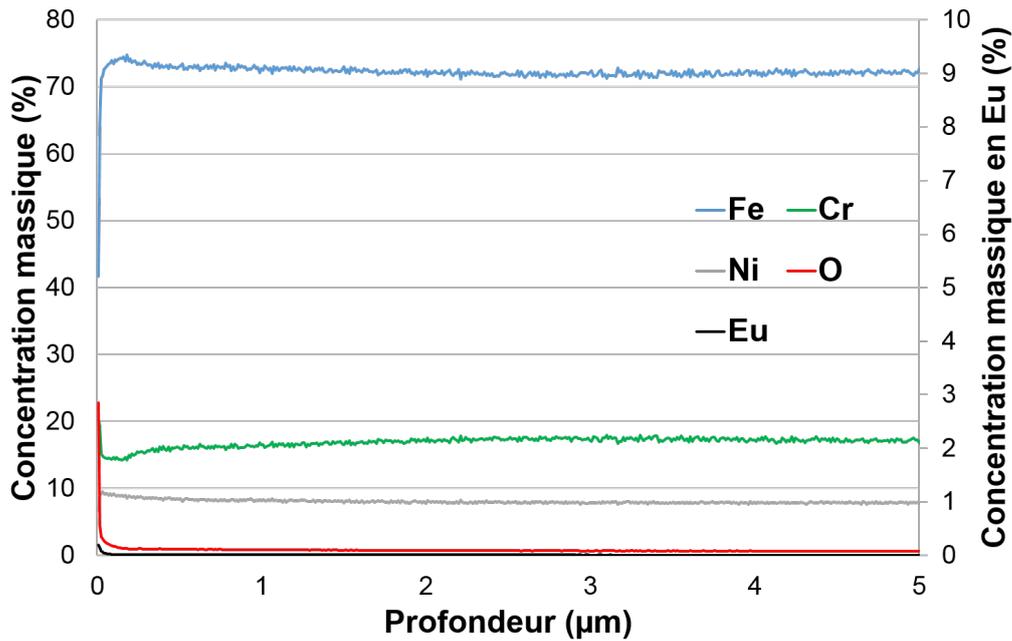


FIGURE 3.7 – Profil élémentaire GD-MS de l'échantillon décontaminé par traitement 4 ( $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 90\%$ )

Par ailleurs, les observations de surface par MEB (Figure 3.8) des échantillons décontaminés par traitement 3 et 4 montrent que la différence de recouvrement spatial entre impacts laser, de 80% et 90% respectivement, induit une modification de la texture de surface, et possiblement une modification de l'absorption de l'énergie laser.

En conclusion l'étude paramétrique menée sur la décontamination laser d'une couche d'oxyde submicrométrique avec une contamination en europium nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisant de décontamination de 97% en un seul passage sur la surface pour un jeu de paramètre de  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 90\%$ . Les principaux résultats sont résumés dans le Tableau 3.3. Les résultats expérimentaux ont également mis en évidence différents régimes de décontamination, en fonction de la fluence laser et du taux de recouvrement : un régime de chauffage à la fluence seuil de décontamination, un régime de décontamination linéaire avec l'énergie cumulée et enfin, un régime de saturation dans le cas d'énergies cumulées importantes. Notre étude nous permet ici de conclure qu'au delà de 80%, l'augmentation du taux de recouvrement spatial entre deux impacts laser ne présente pas d'amélioration pour les traitements de décontamination. Au vu des résultats de notre étude paramétrique, le traitement optimal, avec un taux de décontamination  $T^{Eu} = 93\%$ , qui sera étudié par la suite est le jeu de paramètres à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$ .

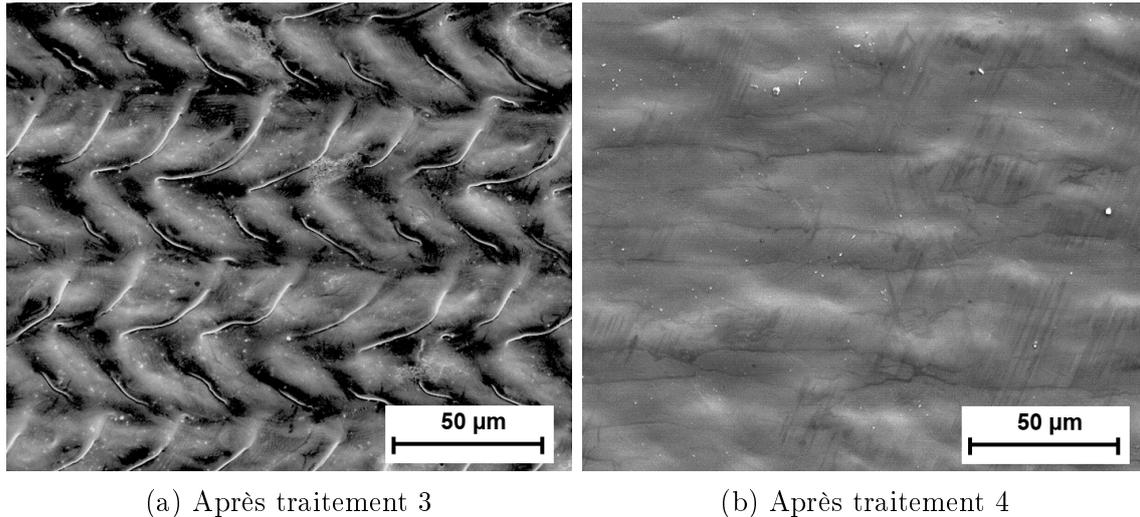


FIGURE 3.8 – Images de surface par MEB-SE ( $M_g = \times 500$ ,  $15\text{ kV}$ ,  $2\text{ nA}$ ) d'échantillons après décontamination

## 3.2 Caractérisation de la matière ablatée

L'objectif de cette partie est d'étudier de façon complémentaire la morphologie et la composition chimique de la matière éjectée lors des traitements de décontamination. La caractérisation des aérosols induits par l'ablation laser sera également effectuée pour déterminer les mécanismes d'éjection en jeu dans nos conditions expérimentales.

### 3.2.1 Granulométrie et morphologie des aérosols

Pour procéder à l'analyse de la granulométrie de la matière ablatée, un impacteur à cascade (ELPI) a été placé en sortie du dispositif d'ablation laser. Les détails du dispositif ainsi que le principe de fonctionnement sont présentés dans le chapitre précédent (section 2.1). Le débit d'air dans la cellule d'ablation est maintenu à  $3,0\text{ L/min}$  et les conditions standard d'impaction (pression, tension électrique) sont contrôlées par l'ELPI. Chaque étage d'impaction est équipé d'un filtre en polycarbonate ( $25\text{ mm}$  de diamètre,  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  de taille de pores, Whatmann). La taille des pores du filtre n'est pas significative pour cette mesure car la filtration de la matière ne se fait pas à travers le filtre mais par déviation en fonction du diamètre aérodynamique des aérosols. Ces filtres présentent une surface lisse avec des pores réguliers qui facilitent l'observation des aérosols recueillis. Après l'ablation de la surface de la cible, les filtres sont métallisés par dépôt d'or de  $15\text{ nm}$  sous vide pour permettre leur observation au MEB.

#### Mécanismes de formations des aérosols

L'étude des mécanismes de formations des aérosols induits par l'ablation en régime nanoseconde de cible en acier dans des conditions atmosphériques ambiantes a déjà été menée dans diverses études [109–114]. Les auteurs s'accordent pour identi-

fier trois principaux processus d'éjection de matière : l'éjection sous forme gazeuse par vaporisation, l'éjection de gouttes liquides et l'éjection de matière sous forme solide. Ces mécanismes ont également été observés lors de l'ablation de différentes matrices comme du plomb [109], du laiton [112], du cuivre [114], de l'or [111], du zinc, de l'aluminium [113], divers oxydes métalliques [111], et des verres [110]. L'ablation laser de cibles métalliques mène principalement à la formation de deux types d'aérosols : des agrégats de nanoparticules et des particules individuelles de taille variable selon le mécanisme d'éjection.

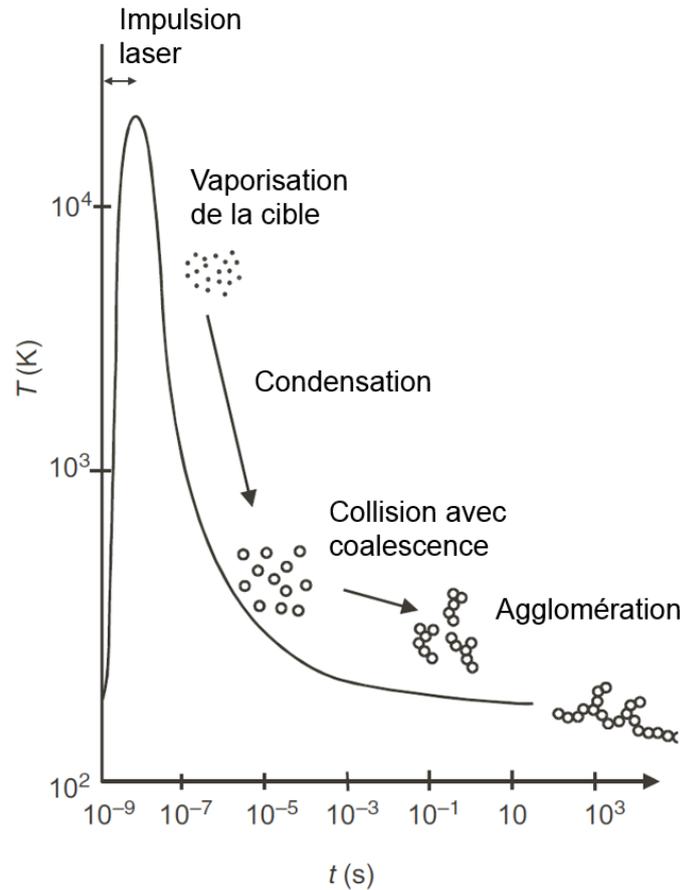


FIGURE 3.9 – Schéma de la formation d'agrégats de nanoparticules par vaporisation de cible par ablation laser en fonction du temps et de la température de la vapeur [111]

Tout d'abord, la formation d'**agrégats de nanoparticules** peut avoir lieu à partir de la vaporisation de la cible. Les différentes étapes sont décrites dans la littérature [111–113, 115] et résumées dans la Figure 3.9. Dans le cas d'une ablation avec une durée d'impulsion nanoseconde, la formation d'un bain liquide puis d'une plume de matière vaporisée [37, 59] va être engendrée à la surface de la cible. Lors de l'expansion de la plume de vapeur, entraînant une baisse de température et de pression, des nanoparticules primaires dites *nuclei* vont se former et les différentes espèces vaporisées vont

se condenser par agitation thermique. Dans le cas d'une vapeur saturée, la nucléation ou germination de ces particules primaires se fait de façon homogène [116–118]. A ce stade, la taille des nanoparticules reste limitée par la rapide descente en température caractéristique de l'ablation laser et dépend davantage de la concentration volumique d'aérosols que de leur nature chimique [111]. Les différentes particules coalescent alors par mouvement brownien à haute température afin de minimiser leur tension de surface. Enfin, à plus basse température, la taille des particules primaires n'évolue plus et les collisions entraînent l'agglomération de ces particules sous forme de longues chaînes de nanoparticules [110, 116, 117]. Ces agrégats peuvent avoir une taille micrométrique car leur forme irrégulière entraîne un taux de collision plus important que les particules sphériques [111].

Dans un deuxième temps, des **particules individuelles** de taille micrométrique peuvent se former à travers différents mécanismes d'éjection à partir d'une phase liquide ou solide [112, 115, 118].

En cas de formation d'une couche liquide lors du chauffage et de l'ablation par laser, la plume de vapeur formée au dessus de la surface va engendrer une pression de recul à l'interface solide-vapeur. Sous effet de cette pression et de l'accélération du bain liquide, des gouttelettes de matière sont éjectées et mènent à la formation de particules de taille submicrométrique et sphériques par minimisation de la tension de surface [38, 115]. Ce premier phénomène, appelé *hydrodynamic sputtering*, est marqué dans le cas des métaux et dépend notamment de la dimension du bain liquide et de la diffusivité thermique de la cible. Un deuxième phénomène apparaît dans des conditions de contraintes de surface supérieure à la tension de surface. L'interface liquide-solide peut alors également se rompre et un éclatement de la couche liquide a lieu (*spallation sputtering*). Les particules formées peuvent alors avoir une dimension micrométrique [112]. Enfin, si la température de la couche liquide est maintenue au delà des conditions de stabilité thermodynamique, l'éjection de matière par explosion de phase (*explosive boiling*) peut intervenir. Ce mécanisme est entraîné par la formation de bulles de vapeur dans la phase liquide qui vont se détendre et provoquer une éjection importante de matière liquide. La transition vers cet état instable a été identifiée dans la littérature par une augmentation rapide du taux d'ablation [39, 119, 120]. Les conditions d'éjection par explosion de phase ne sont pas bien définies mais ce mécanisme semble être favorisé dans le cas d'impulsions courtes ( $< 1 \text{ ps}$ ) et de fortes fluences ( $400 \text{ J/cm}^2$ ) [118].

Enfin, l'éjection de particules à partir d'une phase solide a également lieu par décollement ou *solid exfoliation*. Ces particules, de taille micrométrique et de structure irrégulière, sont éjectées par effet thermomécanique et contrainte thermique à la surface. Ce mécanisme est surtout observé pour des matériaux fragiles de types verres ou graphites et dans le cas de matériaux inhomogènes [118].

### Observations des aérosols produits par ablation

Au vu des résultats de décontamination, l'analyse des aérosols produits par ablation est effectuée pour le traitement d'intérêt à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  à un recouvrement constant de 80% dans les conditions expérimentales de décontamination sur des zones

de  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ . Au cours de l'ablation, les aérosols ont été recueillis par l'ELPI et séparés en fonction de leur diamètre aérodynamique sur les différents étages d'impaction. Le diamètre aérodynamique  $D_a$  est défini comme le diamètre de l'aérosol présentant la même vitesse que l'aérosol réel mais de densité unitaire ( $1\text{ g/cm}^3$ ). L'étude a porté à la fois sur la distribution en taille des aérosols ainsi que sur la distribution en masse, obtenue par ICP-OES, des aérosols présents sur les filtres. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.10. La matière ablatée est en très grande partie recueillie sur les filtres de diamètre de l'ordre de  $0,1$  à  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ , en cohérence avec des essais similaires rencontrés dans la littérature [109, 110, 114, 118]. Ainsi 99,5% des particules collectées ont un diamètre égal ou inférieur à  $200\text{ nm}$ . Par ailleurs, des structures de plus grande taille ont été détectées, pour des filtres supérieurs à  $8\text{ }\mu\text{m}$ . Une analyse morphologique des aérosols de dimension submicrométrique et micrométrique est ainsi nécessaire pour expliquer la formation d'aérosols avec ces dimensions.

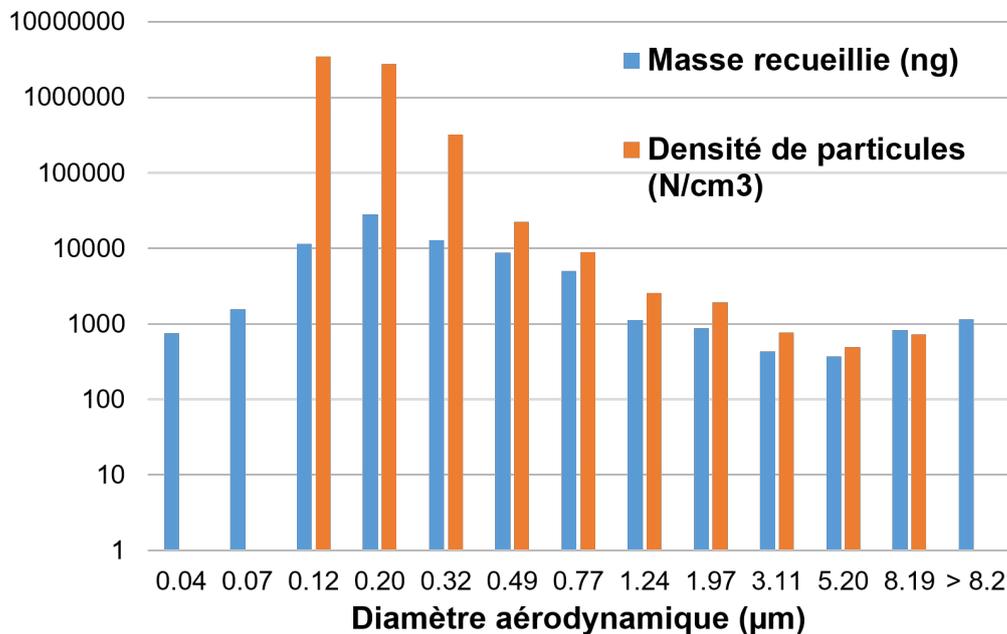


FIGURE 3.10 – Distribution granulométrique et distribution en masse des aérosols induits par l'ablation d'un échantillon de type OxA à  $F_0 = 12,4\text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$

Les filtres de collecte des étages d'impaction de diamètre aérodynamique  $0,20$ ,  $0,49$  et  $5,20\text{ }\mu\text{m}$  ont été ainsi observés par MEB pour le traitement laser à  $F_0 = 12,4\text{ J/cm}^2$  (Figure 3.10) afin de caractériser la taille réelle des aérosols produits et les différents mécanismes responsables de la formation de ces aérosols. Les observations (Figure 3.11) montrent la présence de longues structures composées de nanoparticules de l'ordre de  $100\text{ nm}$  sur les filtres submicrométriques (Figure 3.11a et 3.11b). La détermination de la taille de ces particules est limitée par le dépôt d'or sur le filtre. La formation de chaînes de nanoparticules est expliquée dans la littérature par la condensation puis l'agglomération de particules primaires issues de la vaporisation de la cible [110–112,

116,118]. Ces structures, de dimension comprise entre  $500\text{ nm}$  à plusieurs micromètres, se comportent comme les particules primaires qui les constituent et sont ainsi séparées selon le diamètre des particules et non de la taille globale de l'agglomérat [112, 114]. L'hypothèse évoquée est que la séparation des aérosols est antérieure à l'agglomération des particules en structures micrométriques. L'observation du filtre d'un diamètre de  $5,20\ \mu\text{m}$  (Figure 3.11c) a mis en évidence la présence de structures micrométriques de forme irrégulière.

Un fort agrandissement, présenté dans la Figure 3.11d, montre cependant que ces amas sont constitués de chaînes de nanoparticules similaires à celles observées précédemment. Ces structures sont donc issues d'une agglomération importante de nanoparticules qui semble avoir eu lieu durant l'ablation dans la cellule ou dans le tube de transport [110, 118, 121].

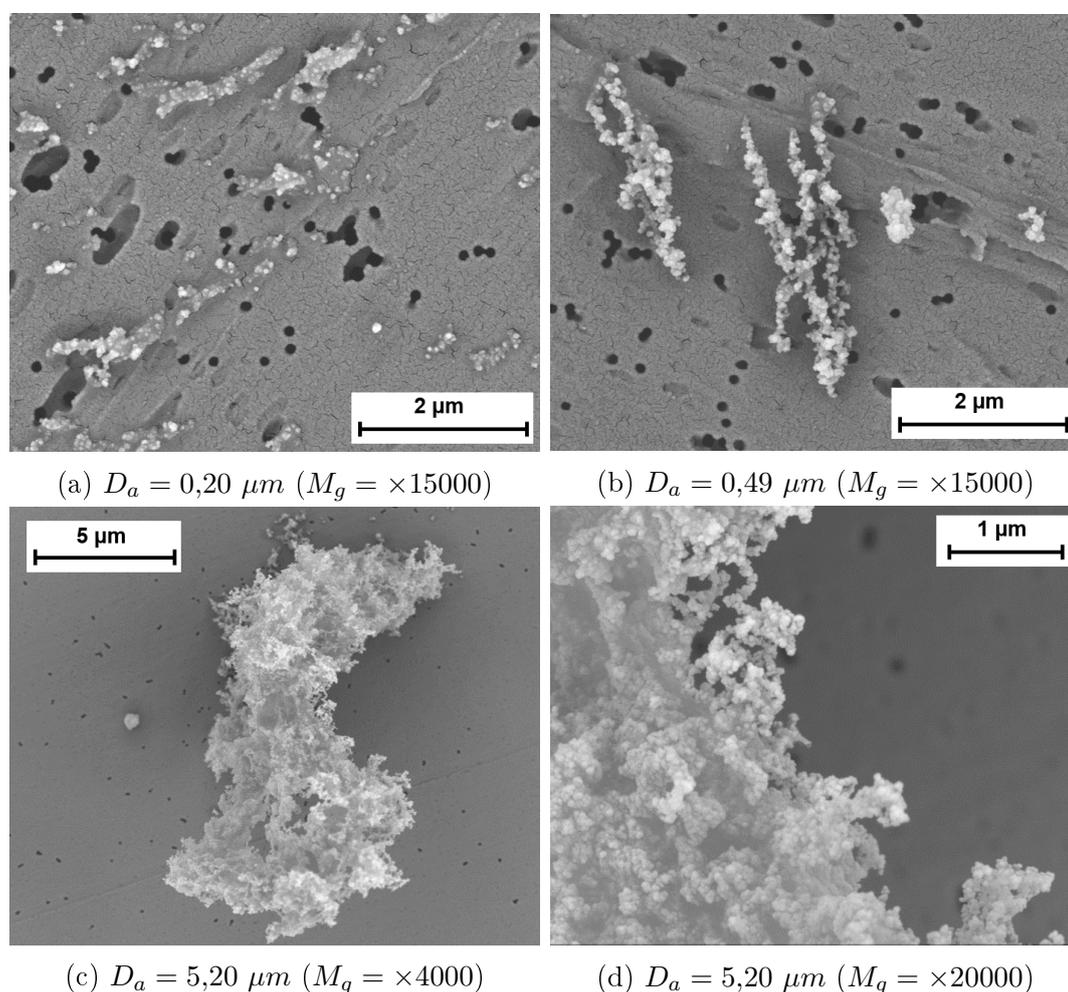
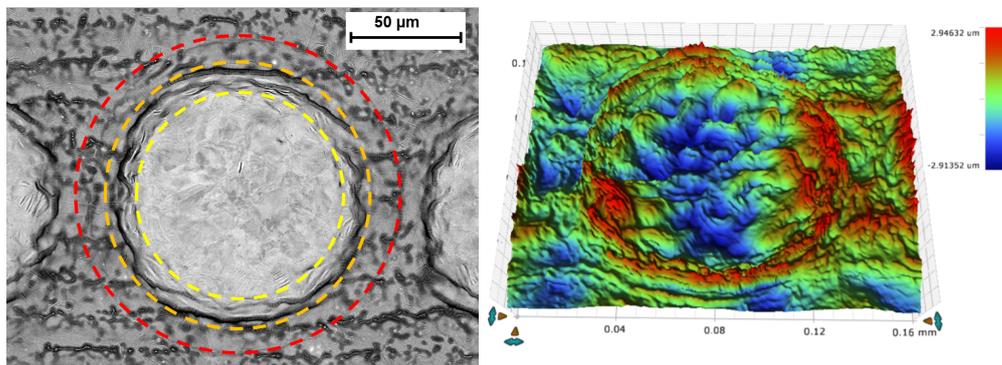


FIGURE 3.11 – Observation par MEB (BSE,  $10\text{ kV}$ ,  $0,5\text{ nA}$ ) des filtres de collecte d'aérosols induits par l'ablation laser à  $F_0 = 12,4\text{ J/cm}^2$

Afin de compléter la caractérisation des aérosols collectés, des cratères d'ablation

obtenus par mono impulsion laser sur un échantillon similaire ont été observés par MEB-BSE et par microscope interférométrique (Figure 3.12). Le cratère d'ablation, réalisé à une fluence  $F_0 = 12,4 J/cm^2$  et sans récupération de la matière, présente différentes zones concentriques, visibles sur l'image MEB (Figure 3.12a) : une zone centrale ablatée, où le métal est mis à nu (en jaune sur la figure), une zone intermédiaire présentant une couronne d'ablation (en orange) et une zone externe où l'oxyde semble avoir été affecté thermiquement (en rouge). Ce profil d'ablation est cohérent avec une ablation de la matière au centre du faisceau laser et l'éjection d'un bain liquide vers les bords du cratère, formant la couronne visible sur la représentation 3D (Figure 3.12b).

Par ailleurs, aucune particule sphérique n'a été observée dans les aérosols présents sur les filtres, ou aux environs des cratères d'ablation. L'éjection de gouttelettes liquides n'a donc pas été détectée. Ce phénomène peut s'expliquer par une irradiance laser maximale de  $1,1 \times 10^8 W/cm^2$ , insuffisante pour créer des instabilités dans la couche liquide. De plus, l'observation des cratères d'ablation a permis d'identifier des microfissures normales à l'impact. Cette fissuration peut être le signe de relâchement de contraintes mécaniques présentes dans la couche d'oxyde, pouvant entraîner l'éjection de la couche d'oxyde en partie par effet mécanique d'exfoliation. L'épaisseur submicrométrique de celle-ci ( $0,13 \mu m$ ) explique qu'aucune particule solide de dimension micrométrique et de profil irrégulier n'ait été observée.



(a) Observation par MEB (BSE, 15 kV, 2 nA,  $M_g = \times 600$ ) (b) Représentation 3D par microscopie interférométrique ( $M_g = \times 40$ )

FIGURE 3.12 – Cratère d'ablation induit par mono-impulsion laser sur un échantillon de type OxA à  $F_0 = 12,4 J/cm^2$

En conclusion, dans nos conditions expérimentales, l'ablation de la matière apparaît être le résultat d'une éjection par effet photomécanique de la couche d'oxyde et par vaporisation de la matière, entraînant la formation d'agglomérats micrométriques de nanoparticules. La connaissance de la dimension et de la structure des aérosols formés nous permet également de pouvoir dimensionner efficacement les filtres pour éviter la dispersion de matières radioactives dans le cas d'une application industrielle.

### 3.2.2 Composition des aérosols

La collecte des aérosols a été systématiquement réalisée lors de chaque traitement laser de décontamination présentés dans le paragraphe 3.1. Pour cela, les conditions expérimentales restent identiques et un filtre en nitrate de cellulose (25 mm de diamètre, 0,45  $\mu\text{m}$  de taille de pores, Milipore) est placé en sortie du dispositif. Ces filtres sont employés car ils sont facilement dissouts par attaque acide, étape nécessaire à leur analyse par ICP-OES. Préalablement à l'étude, un échantillon est maintenu dans la cellule d'ablation sous flux d'air et sans traitement laser, afin de s'assurer que l'ablation de l'oxyde n'est pas affecté par le flux d'air appliqué. L'analyse du filtre de collecte ne montre la présence d'aucun composant de l'oxyde et on estimera par la suite que la matière recueillie est uniquement le fait du traitement laser. Le dosage d'un filtre vierge est de plus effectué afin de pouvoir soustraire les signaux des éléments d'intérêt éventuellement présents initialement. Enfin, entre chaque traitement, la cellule est rincée à l'acétone et la solution de rinçage est également analysée. Dans l'ensemble de l'étude, aucun élément d'intérêt n'a été détecté dans la solution de rinçage et on considère donc que toute la matière ablatée a été collectée sur les filtres.

A partir de la masse totale d'aérosols collectée sur les filtres et déterminée par ICP-OES, l'épaisseur de matériau ablaté a été estimée selon la fluence laser appliquée et présentée dans la Figure 3.13. Pour cela, l'absence de détection de l'oxygène par ICP-OES dans nos conditions d'analyse a été prise en compte. De plus, le phénomène de réoxydation des aérosols dans la cellule d'ablation est ici négligé [118]. Cette méthode a été privilégiée car, comme présenté dans la Figure 3.12b, la rugosité importante de l'échantillon oxydé et du cratère d'ablation rend difficile une mesure juste de la profondeur ablatée.

Pour calculer l'épaisseur totale de matériau ablaté, les contributions de la masse collectée due à l'ablation de l'oxyde d'une part, et du substrat en acier inoxydable 304L d'autre part ont été évaluées. Si la masse totale collectée était inférieure à la masse de la couche d'oxyde totale d'une épaisseur supposée constante de 0,13  $\mu\text{m}$ , la matière était entièrement considérée comme de l'oxyde. L'épaisseur était alors calculée avec une densité de 5,2 et en tenant compte du fait que la masse recueillie constituait 70% de la masse totale d'oxyde. En effet, les 30% d'oxygène de l'oxyde n'ont pas pu être mis en solution lors de l'analyse ICP-OES. Une fois la part de l'oxyde estimée, l'épaisseur de métal était calculée avec la masse restante et en considérant une densité de 7,9.

A fluence par impulsion  $F_0$  constante, l'épaisseur ablatée évolue linéairement avec l'énergie cumulée et aucune limitation d'ablation n'est observée pour les énergies cumulées les plus importantes, correspondant aux traitement effectués à un recouvrement spatial de 90% (Figure 3.13). Malgré la modification de la surface évoquée dans la section précédente, la limitation de la décontamination observée à partir d'une énergie totale de 150  $\text{J}/\text{cm}^2$  ne peut donc pas être expliquée par une perte d'efficacité d'ablation du matériau. La suite des travaux aura donc comme objet d'identifier les phénomènes limitant l'ablation de l'euporium.

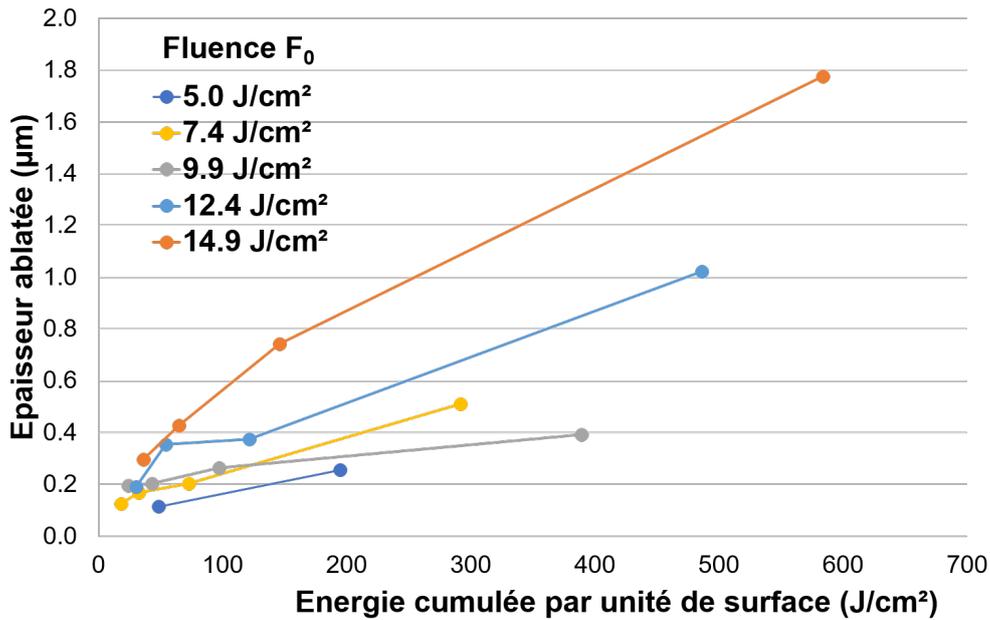


FIGURE 3.13 – Épaisseur ablatée en fonction de l’énergie totale cumulée  $E_t$  pour un traitement avec différentes fluence par impulsion  $F_0$

Dans un deuxième temps, afin d’évaluer l’influence du régime laser, la matière est analysée pour les traitements à recouvrement constant de 80% et une fluence laser de  $F_0 = 5,0 J/cm^2$  et  $12,4 J/cm^2$ . Tout d’abord la détermination de la composition de la matière collectée sur les filtres complets est effectuée.

	Fe	Cr	Ni	Mn	Eu
5,0 $J/cm^2$ & 80%	59.77	32.47	4.43	2.30	1.03
12,4 $J/cm^2$ & 80%	69.25	20.29	8.28	1.56	0.62

TABLE 3.4 – Composition massique par ICP-OES (%) de la matière collectée après traitement laser

Les résultats pour le traitement à faible fluence, présentés dans le Tableau 3.4, peuvent être expliqués par une ablation incomplète de l’épaisseur totale de la couche d’oxyde. Ainsi, la composition des aérosols est proche de celle des formes chimiques des oxydes  $Fe_3O_4$  et  $FeCr_2O_4$  et de la concentration volumique initiale en europium. Au contraire, dans le cas d’une fluence laser de  $12,4 J/cm^2$ , la composition de la matière ablatée est compatible avec la composition du substrat métallique, preuve que ce jeu de paramètres entraîne l’ablation d’une épaisseur supérieure à la couche d’oxyde. Ces observations sont cohérentes avec les résultats précédents. Comme montré dans la Figure 3.13, l’épaisseur ablatée à une fluence  $F_0$  de  $12,4 J/cm^2$  est estimée à  $0,37 \mu m$  et à  $0,11 \mu m$  pour  $5,0 J/cm^2$ , d’où un taux de décontamination plus important de 93% contre 48% respectivement.

En conclusion, la caractérisation de la matière ablatée d'un point de vue morphologique a permis de confirmer que l'ablation des couches d'oxydes était obtenue par vaporisation, caractéristique du régime d'interaction nanoseconde. Par ailleurs, la détermination de la composition chimique des aérosols recueillis, complémentaire avec l'analyse en profondeur des échantillons traités, nous a permis d'attester de la cohérence des résultats de décontamination.

### 3.3 Traitement de la contamination résiduelle

L'étude paramétrique de décontamination de surface contaminée et oxydée a montré que, malgré une augmentation linéaire de la quantité de matière ablatée avec l'énergie, la masse d'euporium déplacée restait limitée pour les traitements à forte fluence et recouvrement spatial. Afin de déterminer la cause de cette limitation et la localisation de la contamination résiduelle, l'analyse fine en profondeur des échantillons après décontamination a été réalisée par GD-MS. Après cette caractérisation, des traitements complémentaires ont été employés afin d'obtenir des taux de décontamination plus importants.

#### 3.3.1 Caractérisation de la contamination

La caractérisation de l'échantillon initial oxydé et contaminé de type OxA a été réalisée et la distribution en europorium a été analysée à l'état d'ultra trace grâce à la GD-MS. Le profil en profondeur, présenté dans la Figure 5.4, met en évidence une contamination dans la base métallique avec un maximum local de 0,025 % autour d'une profondeur de 2,3  $\mu\text{m}$ . Cette contamination présente dans le volume de l'échantillon est considérée minoritaire par rapport à la contamination principale incluse dans la couche d'oxyde et estimée à 0,95 %.

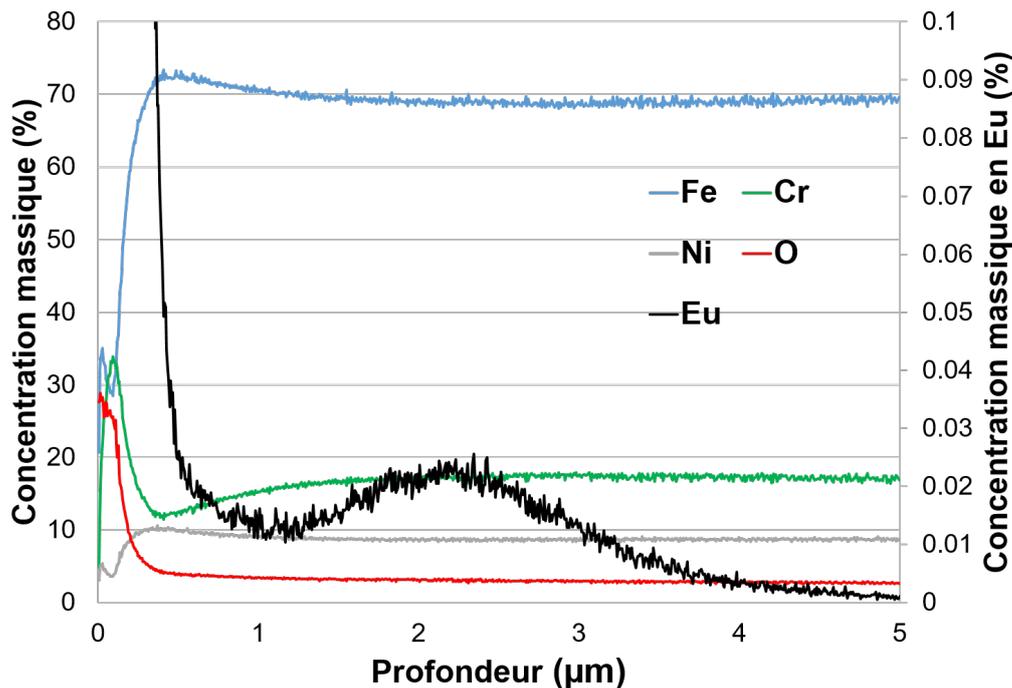


FIGURE 3.14 – Zoom du profil élémentaire GD-MS d'un échantillon contaminé et oxydé de type OxA

L'euporium étant absent de la composition initiale de l'acier d'étude et le dépôt ayant lieu par pulvérisation, il apparaît que l'implantation en europorium dans l'échantillon a eu lieu pendant la formation de la couche d'oxyde par irradiation laser. La

diffusion de l'euporium en profondeur vers la base métallique peut être expliquée par l'augmentation importante et très localisée de la température pendant le traitement. La profondeur de pénétration de la contamination jusqu'à environ  $4 \mu\text{m}$  nous donne également une information sur la dimension du bain liquide formé ou *a minima* de la zone thermiquement affectée pendant l'oxydation en régime de chauffage superficiel. La distribution spatiale en euporium, caractérisée par un épaulement, semble être expliquée par une diffusion externe des éléments d'alliages vers la surface simultanée à la diffusion interne de l'euporium. L'évolution de la distribution en euporium après décontamination a ensuite été étudiée afin de déterminer le lien entre les paramètres employés et les mécanismes de décontamination.

### 3.3.2 Influence des paramètres laser sur les résultats de décontamination

La distribution en profondeur en euporium des échantillons oxydés traités à  $R = 80\%$  et  $F_0 = 9,9$  et  $12,4 \text{ J/cm}^2$  sont représentés dans la Figure 3.15 et comparés à l'échantillon initial.

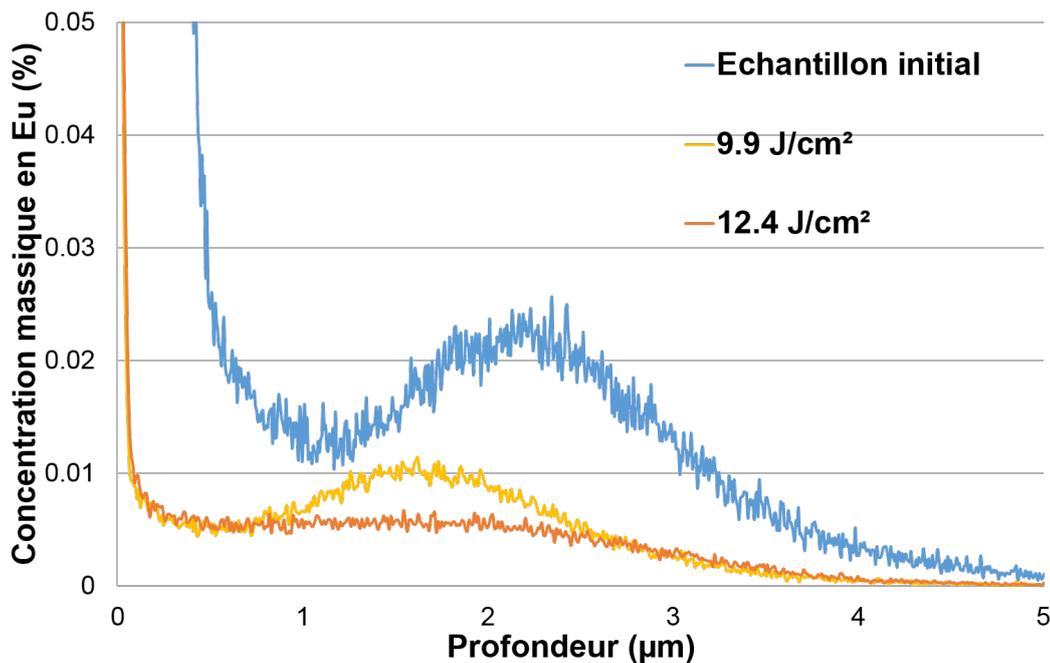


FIGURE 3.15 – Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination à taux de recouvrement à 80%

Après les traitements de décontamination, l'évolution de l'euporium en profondeur nous montre qu'une partie de la couche d'oxyde a été ablatée, résultant ainsi à un décalage des profils vers la gauche. La concentration présente dans la couche d'oxyde en surface n'est pas visible sur la Figure 3.15 mais l'analyse de l'ensemble des profils nous

permet de dire que la seule différence entre les deux traitements réside dans la distribution en profondeur de la contamination. Dans le cas de la fluence à  $F_0 = 9,9 \text{ J/cm}^2$ , la distribution de la contamination n'est pas modifiée en profondeur et l'épaulement dans le volume est toujours présent, limitant ainsi la décontamination de l'échantillon. Il est intéressant de noter que, en comparaison avec la distribution de l'oxyde initial, la concentration maximale a diminuée, signe que de l'euporium a été déplacé et que l'ensemble de la contamination a été affecté par le traitement laser. L'augmentation de la fluence laser à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$ , permet alors d'ablater une plus grande part de la contamination et de passer d'un taux de décontamination de 91 à 93%. La matière recueillie pour ce traitement correspondant à une épaisseur de  $0,37 \mu\text{m}$ , la décontamination de l'euporium en profondeur n'a donc pas lieu par ablation progressive des premiers micromètres du matériau, mais par diffusion de l'euporium vers l'extérieur pendant la vaporisation. L'analyse GD-MS ne nous permet cependant pas de déterminer si cette diffusion a lieu en phase liquide ou solide.

Dans la Figure 3.16, les distribution en profondeur en euporium après traitement à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80$  et 90% sont présentées. Le rapport des contaminations de surface indiquent que le traitement à 90% est globalement plus efficace, malgré une contamination en profondeur plus importante. Lors de l'analyse de la contamination en profondeur, le détail de la Figure 3.16 montre cependant que la concentration en euporium à 90% pénètre sur une profondeur légèrement plus que pour le traitement à 80%.

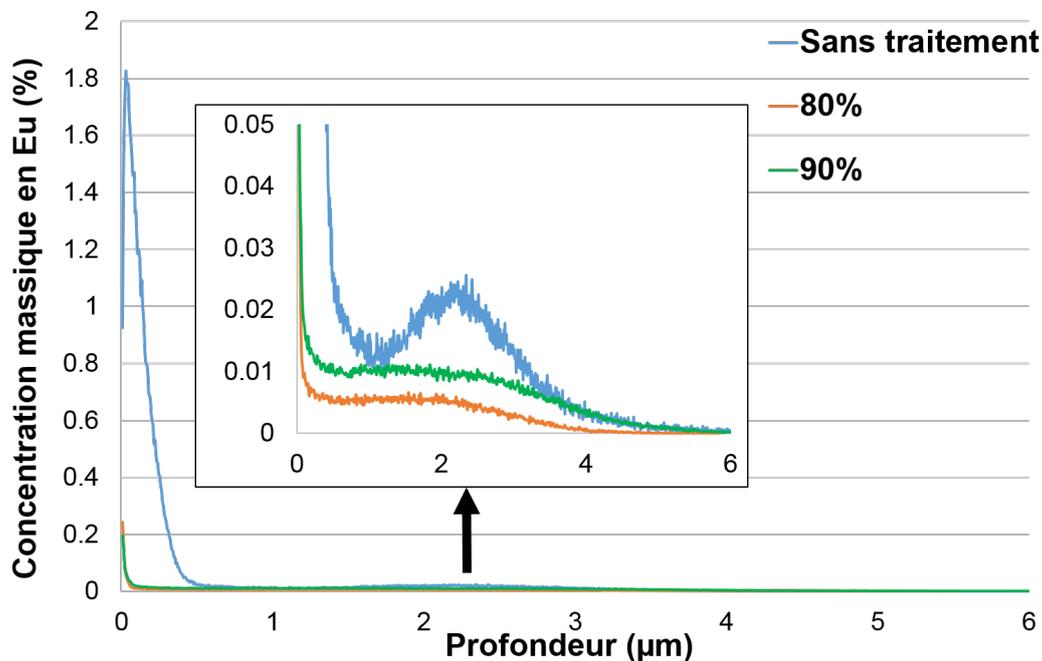


FIGURE 3.16 – Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination à fluence laser  $12,4 \text{ J/cm}^2$

Il est cependant intéressant de noter que dans le cas d'un recouvrement très important et donc d'un chauffage de la surface prolongé, la contamination résiduelle est située plus en profondeur. Malgré un taux de décontamination global plus élevé, ce comportement peut être identifié comme un facteur limitant l'efficacité de traitement de la contamination en profondeur.

En conclusion, le régime laser employé dans notre étude paramétrique à  $R = 80\%$  de recouvrement spatial est donc mieux adapté à l'ablation de contamination dans les premiers micromètres sans pénétration supplémentaire de celle-ci dans la base métallique. De plus, les résultats montrent que l'augmentation de la fluence laser (Figure 3.15) permet de mieux traiter la contamination. Dans la suite des travaux, des essais complémentaires à haute fluence et par passages multiples seront ainsi effectués pour déterminer l'approche la plus appropriée dans le cas d'une contamination en profondeur.

### 3.3.3 Traitements complémentaires

Au vue des résultats précédents, des traitements complémentaires ont été réalisés afin d'affecter l'ensemble de la contamination en europium et d'obtenir un taux de décontamination plus important. Des essais de balayages répétés à la surface puis à haute fluence ont été choisis afin de déterminer la différence de mécanismes entre ces deux approches. Les résultats de décontamination et leur efficacité ont été évalués et discutés.

#### Résultats de décontamination

Dans un premier temps, un balayage laser à fluence maximale ( $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$ ) et  $R = 80\%$  a été réalisé. La distribution finale en europium dans le matériau est présentée dans la Figure 3.17 et comparée aux distributions obtenues avec des fluences plus faibles. A plus haute fluence, l'ensemble de la contamination a été affectée, le taux de décontamination obtenu est ici de 98% et la contamination résiduelle se situe alors en surface.

Afin d'appréhender de façon plus globale les phénomènes permettant d'atteindre une décontamination poussée lors des traitements à  $R = 80\%$ , la répartition de la contamination entre la couche d'oxyde et la base métallique a été étudiée pour  $F_0 = 5,0 - 14,9 \text{ J/cm}^2$ . Les masses d'europium contenues en surface et dans la base métallique ont alors été mises en perspective avec l'évolution du taux de décontamination (Figure 3.18). La distinction entre la masse d'europium dans la couche d'oxyde ou de surface et la masse d'europium dans le métal est faite par rapport au profil élémentaire en profondeur par GD-MS des échantillons étudiés. La limite est définie au niveau de la zone de transition entre la contamination principale de surface et celle en profondeur. Les masses ont alors été calculées par intégration du signal GD-MS sur les profondeurs définies. Tout d'abord, l'augmentation initiale de l'énergie cumulée entraîne une augmentation rapide de la masse d'europium déplacée, correspondant à une forte diminution de la masse d'europium en surface. A partir de  $F_0 = 7,4 \text{ J/cm}^2$ , le taux de décontamination stagne jusqu'à l'application d'une fluence suffisante,  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$ ,

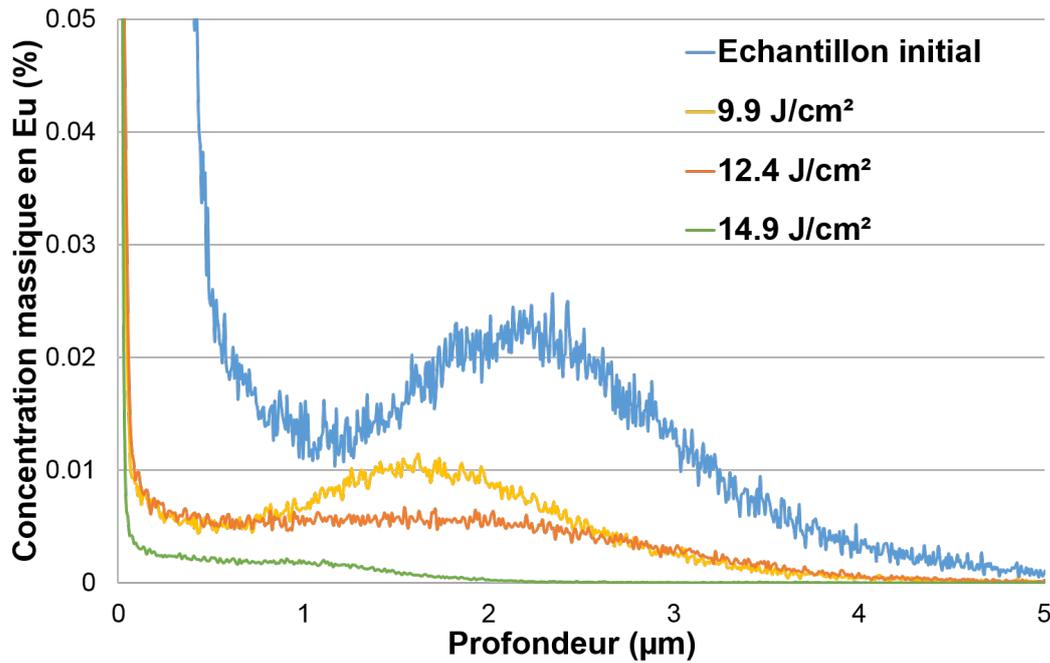


FIGURE 3.17 – Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination à taux de recouvrement à 80%

pour ablater la contamination en profondeur. Cette évolution met ainsi en évidence le besoin d'identifier et traiter l'ensemble de la contamination pour obtenir une décontamination optimisée.

Dans un second temps, des échantillons contaminés et oxydés de type OxA ont été traités à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$ ,  $R = 80\%$  et avec  $N = 2 - 10$  passages successifs sur la surface. Les résultats précédents, notamment le profil élémentaire GD-MS présenté dans la Figure 3.4, montrent qu'après un passage à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$ , l'oxyde et la contamination en surface ont été ablatés en grande partie. L'accumulation du nombre de passages a donc comme objectif de traiter la contamination résiduelle présente dans la base métallique et mise en évidence dans la Figure 3.15. Pour une meilleure mise en perspective des résultats, le critère d'intérêt sera le facteur de décontamination,  $FD$ , estimé par l'expression 3.2.

$$FD = \frac{A_{initiale}}{A_{finale}} = \frac{m_{initiale}^{Eu}}{m_{finale}^{Eu}} \quad (3.2)$$

avec  $A_{initiale}$  l'activité initiale et  $A_{finale}$  l'activité finale de l'échantillon en  $Bq/s$ . Dans un contexte d'assainissement radioactif,  $FD$  est lié à la réduction du débit de dose mais dans notre cas, et en l'absence de contamination radioactive, le facteur de décontamination est calculé à partir de la masse totale en europium dans l'échantillon avant et après traitement laser.

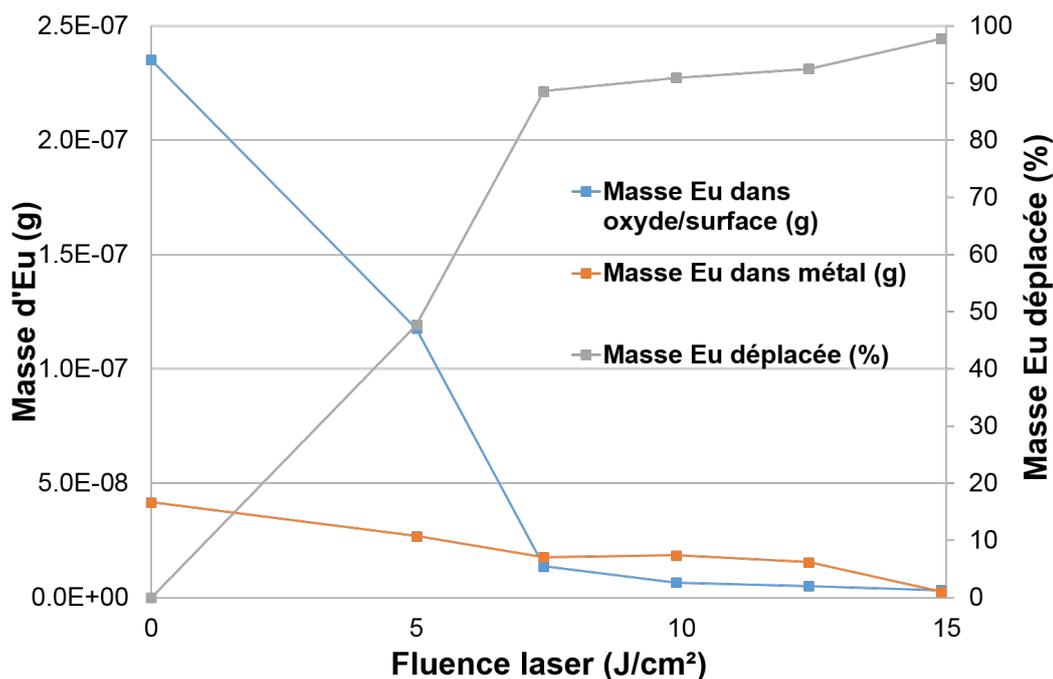


FIGURE 3.18 – Relation entre répartition de la contamination et du taux de décontamination en fonction de la fluence laser  $F_0$  pour 1 passage et 80% de recouvrement

La matière recueillie après décontamination a également été analysée par ICP-OES et l'épaisseur ablatée a été estimée. La Figure 3.19 met en relation l'évolution du taux de décontamination pour  $N = 1 - 10$  et l'épaisseur de base métallique ablatée.

Ainsi, on peut noter une augmentation brusque du facteur de décontamination entre 4 et 6 passages, correspondant à l'ablation du matériau sur une épaisseur comprise entre 1,15 et 2,30  $\mu m$ . Or, ces dimensions sont de l'ordre de grandeur de la profondeur à laquelle la contamination résiduelle est située après un balayage laser (Figure 3.15). Ces résultats nous permettent de conclure que, dans le cas de passages multiples, le traitement de la contamination résiduelle est rendue possible par le mécanisme d'ablation progressive du matériau. Après décontamination, l'analyse en profondeur des échantillons par GD-MS a mis en évidence la formation d'une couche d'oxyde résiduelle d'une épaisseur de 20 – 40  $nm$  riche en chrome, similaire à l'état de surface final de l'échantillon après un passage (Figures 3.4 et 3.5). Cette couche d'oxyde, de composition chimique cohérente avec de la chromine  $Cr_2O_3$ , est caractéristique de la passivation de l'acier inoxydable après une dégradation de sa surface. Les paramètres laser de traitement peuvent ainsi permettre de traiter la décontamination et de limiter la corrosion de la surface [122].

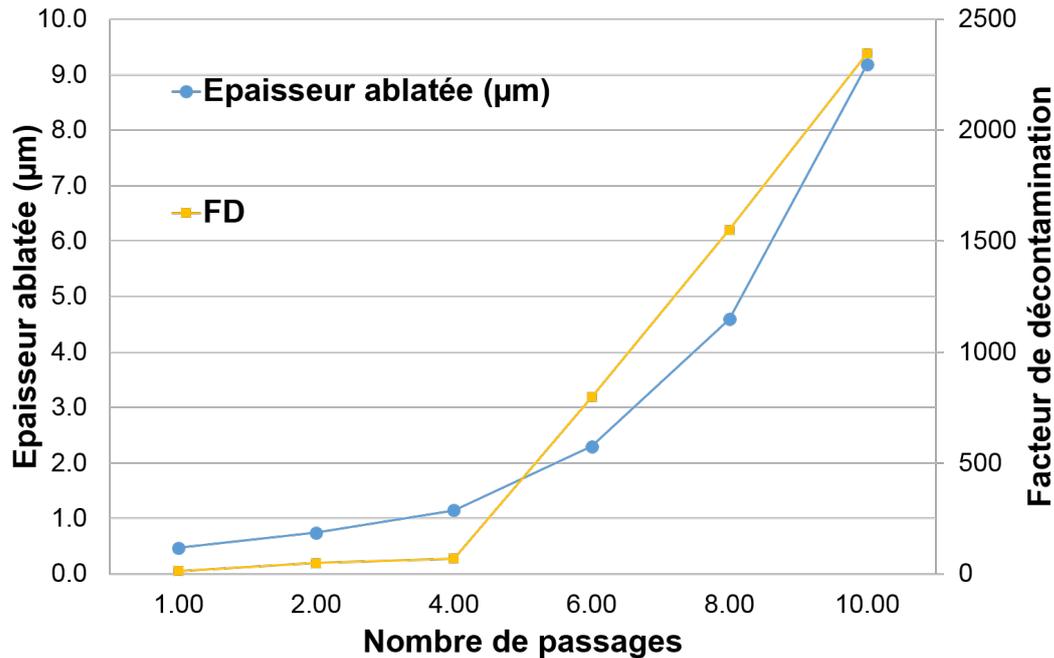


FIGURE 3.19 – Épaisseur ablatée et facteur de décontamination de traitements de décontamination à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$  en fonction du nombre de passages  $N = 1 - 10$

En conclusion, l'application d'une énergie cumulée à la surface importante nous a permis de traiter l'ensemble de la contamination présente à la fois en surface et dans la base métallique et d'obtenir des taux de décontamination proche de 100% avec une incertitude de l'ordre de 2 – 5%. L'analyse des profils en profondeur de la contamination en europium après traitements laser a également mis en évidence deux mécanismes d'assainissement en profondeur. Dans le cas d'un balayage laser à haute fluence, la décontamination a lieu grâce à la profondeur affectée importante, menant à une éjection de la contamination par diffusion externe couplée à la vaporisation de la surface. D'autre part, le traitement de l'échantillon par passages répétés est obtenu par ablation progressive de l'ensemble du matériau, entraînant ainsi l'éjection de la contamination.

### Efficacité du procédé

Deux approches ont été choisies pour atteindre une décontamination complète : les traitements à haute fluence et par passages répétés à la surface. Dans cette dernière partie, l'efficacité de ces approches et du procédé laser sera ici évaluée selon différents critères : le taux de décontamination ou facteur de décontamination, caractéristique de l'éjection de la contamination et analysée précédemment ; et la performance technique, liée aux ressources énergétiques et financières nécessaires à l'application de la technique en industrie.

Au delà le taux de décontamination et du facteur de décontamination, définis respectivement dans les équations 3.1 et 3.2, l'optimisation du procédé peut être évaluée par la **vitesse de traitement**  $V$  d'une surface, à taux de décontamination similaire [5]. Cette performance  $V$  en  $m^2/h$ , est définie comme suit :

$$V = \frac{P}{F_0 N_{spot}} \quad (3.3)$$

avec  $P$  la puissance moyenne du laser en  $W$ ,  $F_0$  fluence laser par impulsion en  $J/cm^2$  et  $N_{spot}$  le nombre de tirs par unité du surface.

Enfin, un dernier critère de performance peut être défini comme le rapport entre le taux de décontamination  $T^{Eu}$  (%) et l'énergie totale cumulée à la surface  $E_t$  ( $J/cm^2$ ). Ce critère de **performance énergétique**  $P_E$  permet d'estimer les ressources laser nécessaires pour atteindre un assainissement similaire :

$$P_E = \frac{T^{Eu}}{E_t} \quad (3.4)$$

L'estimation de la performance du procédé a été effectué pour les traitements les plus efficaces, c'est à dire dont les taux de décontamination sont supérieurs à 95% et comparé aux résultats obtenus dans une étude similaire de Delaporte et al. [5]. Le système de décontamination laser étudié présente une vitesse de traitement de  $0,12 m^2/h$  ( $2,5 J/cm^2$  par impulsion, 600 tirs) sur de l'acier inoxydable avec un taux de décontamination de 90%. Le système laser utilisé était un laser excimère, de durée d'impulsion  $70 ns$  et une puissance moyenne transmise de  $500 W$  ( $3 J$  par impulsion et  $400 Hz$  de fréquence). Les données sont résumées dans le Tableau 3.5.

	$P$ ( $W$ )	$F_0$ ( $J/cm^2$ )	$R$ (%)	$N$	$E_t$ ( $J/cm^2$ )	$T^{Eu}$ (%)	$FD$	$V$ ( $m^2/h$ )	$P_E$ (%/ $J.cm^{-2}$ )
Travaux de thèse	15	12,4	80	1	122	93	16	0,044	0,76
	15	12,4	90	1	486	97	29	0,011	0,20
	18	14,9	80	1	146	98	46	0,044	0,67
	15	12,4	80	4	486	99	69	0,011	0,20
	15	12,4	80	10	1216	100	2345	0.004	0,08
Delaporte et al. [5]	500	2,5	N/A	1	1500	90	N/A	0,12	0,06

TABLE 3.5 – Critères d'efficacité des traitements laser

Tout d'abord, pour un recouvrement de 80%, l'emploi d'une fluence laser de  $12,4 J/cm^2$  demande moins d'énergie que  $14,9 J/cm^2$  malgré un taux de décontamination plus

faible. Le traitement à  $14,9 \text{ J/cm}^2$  permet cependant de traiter une profondeur plus importante. Ensuite, il est intéressant de noter que le traitement à  $12,4 \text{ J/cm}^2$  et 90% de recouvrement correspond à la même énergie totale cumulée que pour le traitement à  $12,4 \text{ J/cm}^2$ , 80% de recouvrement et 4 passages répétés. Ces traitements impliquent ainsi le même nombre d'impulsions par unité de surface mais avec des cycles thermiques différents. Lors de passages répétés, l'énergie est fournie de façon séquentielle tandis que, dans le cas d'un recouvrement à 90%, l'ensemble de l'énergie cumulée est transmise à la surface de façon quasi continue et l'accumulation de la chaleur est alors accrue à la surface. En terme de taux de décontamination  $T^{Eu}$  et de ressources  $E_t$ , les deux traitements sont très proches au regard de l'incertitude des résultats. Cependant la distribution en profondeur de la contamination après décontamination à 90% de recouvrement (Figure 3.16) montre la présence d'euprotium en profondeur, expliquant ainsi la différence de facteur de décontamination. Enfin, les traitements à dix passages permettent une décontamination quasi totale et un facteur de décontamination très important et supérieur à 2000. Cependant la performance énergétique est faible avec un temps de traitement dix fois supérieur à un balayage. La comparaison des différents traitements de décontamination nous permet de mettre en évidence la nécessité de compromis en fonction des objectifs de décontamination visés, que cela soit pour le taux de décontamination à atteindre ou le temps de traitement disponible pour l'opération d'assainissement.

Concernant l'étude de Delaporte et al. [5], et malgré une cadence de tir plus importante dans nos travaux ( $20000 \text{ Hz}$  contre  $400 \text{ Hz}$ ), la vitesse de traitement est supérieure d'un facteur 3 aux meilleurs traitements étudiés pendant la thèse. La minimisation du temps de traitement peut par exemple être expliquée par un faisceau laser de dimension plus élevée. Ce résultat doit cependant être relativisé par le fait que l'expression de la vitesse (3.3) dépend de la puissance laser, très supérieure dans le cas de l'étude de Delaporte et al. Ainsi, la performance énergétique pour le traitement d'étude est assez faible au vu des performances obtenues dans les travaux de thèse. La fluence employée de  $2,5 \text{ J/cm}^2$  implique néanmoins une moins bonne performance énergétique car de nombreux tirs  $N_{spot}$  par unité de surface sont nécessaires pour atteindre une décontamination de 90%. Les caractéristiques de la source laser utilisée ont ainsi un lien direct avec les performances de décontamination. Dans le cadre d'une application industrielle, l'utilisation d'une source pulsée à cadence de tir élevée ou d'une taille de source laser importante peut être favorisée car elle augmente de fait la vitesse de traitement de la surface.

Dans le cas d'une contamination radioactive en  $^{155}\text{Eu}$ , l'activité totale correspondant à la masse d'euprotium résiduelle dans l'échantillon est  $A_{tot}$  en  $\text{Bq/g}$  tel que :

$$A_{tot} = \frac{m_{finale}^{Eu}}{m_{tot}} A_m^{155Eu} \quad (3.5)$$

avec  $m_{tot}$ , la masse de matériau en g, et  $A_m^{155Eu} = 1,72 \times 10^{13} \text{ Bq/g}$ . Avant traitement laser, l'activité massique du matériau dû à l'euprotium serait de  $1,60 \times 10^7 \text{ Bq/g}$ . L'application des traitements de décontamination présentés permettrait ainsi d'obtenir une activité finale après assainissement de  $3,44 \times 10^5 \text{ Bq/g}$  pour un balayage à  $14,9 \text{ J/cm}^2$

et et 80% de recouvrement et de  $4,09 \times 10^3$  Bq/g dans le cas de dix passages répétés à  $12,4$  J/cm<sup>2</sup> et 80% de recouvrement.

## 3.4 Traitements de défauts de surface micrométriques

En conditions industrielles, notamment en industrie nucléaire, les équipements et structures métalliques peuvent présenter des défauts de surfaces micrométriques de type fissure, impact ou usure, qui peuvent piéger la contamination et limiter l'efficacité de leur assainissement [5]. L'objectif de cette partie est ainsi d'évaluer la validité du procédé de décontamination pour des équipements métalliques endommagés. Pour cela, les principaux phénomènes responsables de la fissuration des aciers inoxydables exploités en industrie nucléaire seront tout d'abord exposés. Face à la multiplicité des morphologies rencontrées dans la littérature, une première approche est proposée en vue de la compréhension des mécanismes. Des défauts de surfaces à géométrie contrôlée ont été formés pour être décontaminés dans des conditions expérimentales similaires aux études de surfaces planes afin d'estimer l'influence de ceux-ci sur l'efficacité du traitement et sur l'interaction du faisceau laser dans une géométrie confinée.

### 3.4.1 Phénomène de fissuration en industrie nucléaire

Au cours de leur exploitation, les équipements métalliques peuvent être altérés suite aux sollicitations de leur environnement (température, irradiation, contraintes mécaniques, réactions chimiques, ...) [14, 78]. Cet endommagement progressif, appelé la corrosion, fait l'objet d'un large champ de recherche et met en jeu des mécanismes complexes. L'étude de la corrosion des aciers est un enjeu important de la sûreté nucléaire et vise à prévenir ce phénomène et veiller à la durabilité des installations. Notre but n'est donc pas de faire un bilan exhaustif des mécanismes de fissuration mais d'identifier les phénomènes majoritairement responsables de la fissuration et la morphologie des fissures obtenues.

Dans les conditions de circuits primaires d'un réacteur nucléaire, le phénomène le plus largement rencontré est la corrosion sous contrainte [12] et entraîne une fissuration c'est à dire l'amorce et la propagation de défauts suivant la contrainte appliquée. La corrosion sous contrainte (CSC) désigne la combinaison de trois facteurs favorables à l'amorce de fissures : un matériau susceptible, un milieu aqueux et une contrainte mécanique. Lorsqu'elle se déclenche, la fissuration peut suivre les joints de grains (intergranulaire) ou se propager à travers les grains du matériau (intragranulaire). La morphologie de la fissuration sous contrainte est caractérisée par une ramification des fissures et une propagation perpendiculaire à la contrainte principale (Figure 3.20).

D'autres phénomènes peuvent être à l'origine de fissures. En premier lieu, pour des matériaux aux propriétés plastiques comme les aciers peuvent se fissurer par le phénomène de rupture par fatigue, caractérisée par une succession de contraintes locales et variables dans le temps [124, 125]. La fissuration intergranulaire peut également faire suite à un traitement à température intermédiaire (entre 500 et 800°C), comme par exemple au niveau des soudures, par précipitation de carbures de type  $M_{26}C_6$ , avec M l'élément de la base métallique, dans les joints de grain notamment du  $Cr_{26}C_6$ . De cet appauvrissement en chrome résulte une baisse de la résistance à la corrosion des joints [12] et la décohésion des grains [123] (Figure 3.21).

De plus il a été établi que la relaxation d'un acier inoxydable, après une contrainte

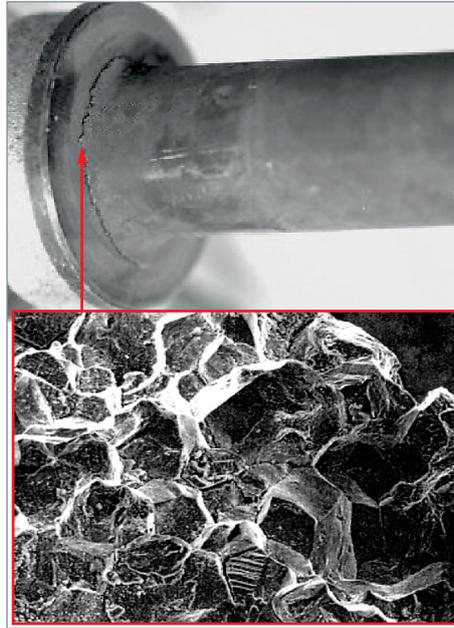


FIGURE 3.20 – Fissuration intergranulaire de vis internes en acier inoxydable AISI 316L [78]

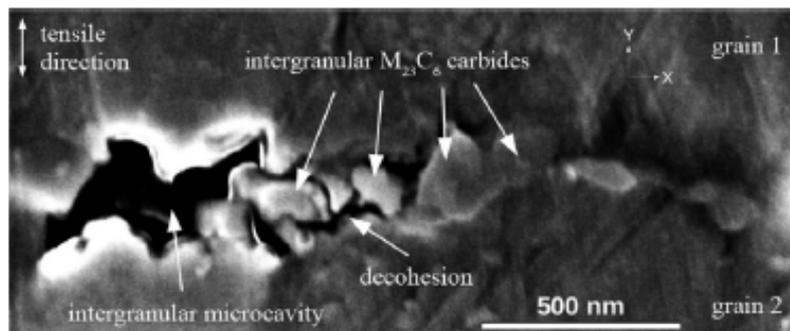


FIGURE 3.21 – Image MEB de la décohésion de deux grains d'acier inoxydable AISI 316L par précipitation de carbures et traitement thermique à 823 K [123]

mécanique (élongation ou traction), entraîne la formation de fissures intergranulaires (Figure 3.22) [123]. Enfin, la fissuration d'un matériau peut être la conséquence d'un traitement chimique comme par exemple, la fragilisation par hydrogène [126]. En milieu aqueux et acide, les ions  $H^+$  vont être adsorbés à la surface du métal par transfert électronique. Une fois sous forme gazeux, l'hydrogène pénètre dans le métal, dégrade ses propriétés et provoque l'amorce des fissures.

Le retour d'expérience sur la corrosion des aciers en industrie nucléaire nous a montré que les fissures engendrées sont caractérisées par une propagation importante dans le volume du matériau avec une ouverture submicrométrique. D'autres phénomènes

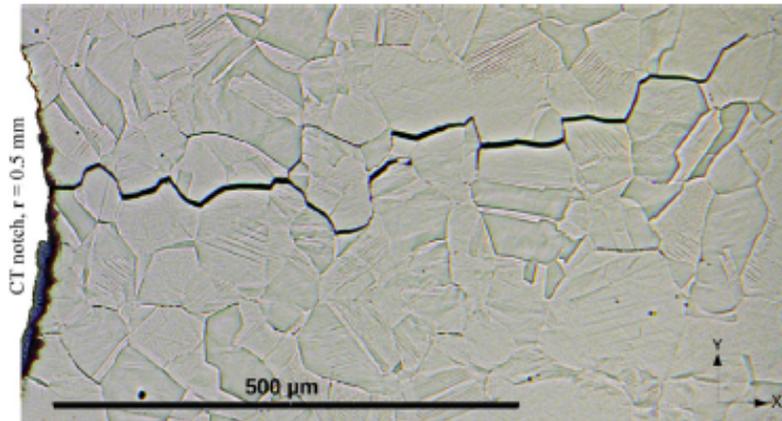


FIGURE 3.22 – Image en coupe transverse de fissure intergranulaire induite par "reheat cracking" sur de l'acier inoxydable AISI 316L [123]

peuvent occasionner une altération de la structure des équipements comme l'usure ou les impacts mécaniques, entraînant des défauts de surfaces de morphologie variée et de dimension plus importante.

### 3.4.2 Formation de défauts de surfaces à géométrie contrôlée

La démarche expérimentale proposée consiste à former des défauts de surface à géométrie contrôlée et reproductible afin de mener une première étude de faisabilité de décontamination. Cette approche nous permettra également de pouvoir contaminer et oxyder ces défauts de façon similaire aux surfaces planes étudiées précédemment, avec comme finalité la compréhension de l'influence du confinement de la contamination sur l'efficacité du procédé. Pour mener à bien cette étude, notre objectif est de former des défauts de dimensions reproductibles et d'ouverture comprise entre 10 et 50  $\mu m$ . La rugosité des échantillons bruts et oxydés étant de  $R_a = 0,46 \mu m$  et la longueur d'onde de la source laser de 1,064  $\mu m$ , l'ouverture minimale des défauts a été choisie avec une dimension plus importante. L'ouverture maximale souhaitée a été elle fixée à 50  $\mu m$  afin de rendre possible la contamination et l'oxydation de la surface interne tout en restant inférieure au diamètre du faisceau laser (124  $\mu m$ ). De plus, le rapport entre l'ouverture et la profondeur, dit rapport d'aspect dans la suite des travaux, est choisi supérieur à 2 pour être cohérent avec la propagation volumique des fissures indiquées dans la littérature. Enfin les dimensions et la géométrie des défauts de surface doivent être compatibles avec les techniques analytiques disponibles au laboratoire et adéquates à la détection de l'euporium.

#### Fentes démontables

Dans un premier temps, des fentes démontables ont été formées par juxtaposition de plaques en acier inoxydable AISI 304L, issus du matériau d'étude et de dimension  $15 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$ . Après avoir été polies mécaniquement par draps SiC à un grain de

1200 pour rectifier les bords des pièces, les surfaces sont contaminées par pulvérisation d'une solution de nitrate d'euporium  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  et oxydées par irradiation laser selon le protocole établi pour obtenir des couches d'oxydes de type OxA. Les paramètres de préparation ainsi que les caractéristiques des couches d'oxydes formées sont données dans le chapitre précédent, dans les Tableaux 2.3 et 2.4 (pages 66 et 77). Les plaques sont ensuite juxtaposées deux à deux telles que les faces oxydées soient à l'intérieur. Afin de s'assurer du bon alignement des plaques, le montage est fait sur une surface plane et l'ensemble est maintenu par une pince de Mohr. Une photographie du montage ainsi que la représentation 3D de la surface par microscopie interférométrique sont présentées dans les Figures 3.23 et 3.24. Ce premier protocole nous permet d'obtenir des fentes contaminées, d'ouverture de  $18 \pm 3 \mu\text{m}$ . Selon les besoins de l'étude, l'ouverture de la fente pourra être ajustée par insertion de feillard métallique d'épaisseur désirée. Après traitement laser, le montage pourra être démonté pour étudier la microstructure de la zone affectée.

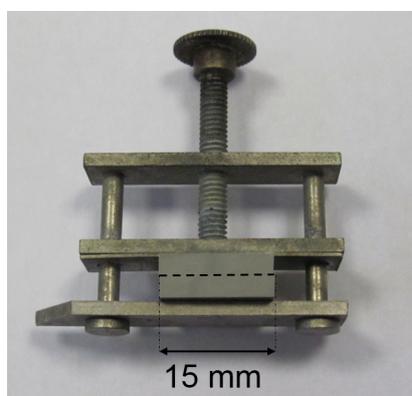


FIGURE 3.23 – Photographie du dispositif de fente démontable

Une analyse par GD-MS du défaut de surface contaminé et oxydé a été effectuée (Figure 3.25) grâce à un porte échantillon adapté car la géométrie du dispositif entraîne une perte d'étanchéité. Au delà des premiers  $0,5 \mu\text{m}$ , un signal moyen de  $0,03\%$  en europium a été détecté tandis que les concentrations en fer, nickel et chrome sont cohérentes avec la composition de la base métallique. Ces résultats sont expliqués par le fait que, à la différence de l'étude sur les surfaces planes, l'érosion du défaut est faite perpendiculairement à l'ouverture, donc suivant la couche d'oxyde contaminée. La matière analysée dans le cratère d'érosion de diamètre  $4 \text{ mm}$  est donc majoritairement constituée d'acier inoxydable et le rapport entre la surface contaminée et la surface métallique est très faible.

Dans les premiers micromètres du montage, la concentration en europium de  $300 \mu\text{g/g}$ , supérieure à la limite de détection de  $100 \text{ ng/g}$ , est tout de même suffisante pour détecter la présence d'euporium. Ce signal devient cependant trop faible pour déterminer un taux de décontamination avec la même justesse que les analyses de surface.

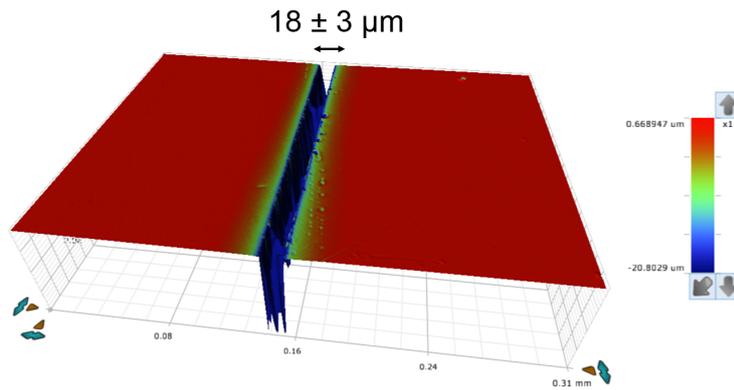


FIGURE 3.24 – Image 3D du dispositif de fente démontable par microscopie interférométrique ( $M_g = \times 20$ )

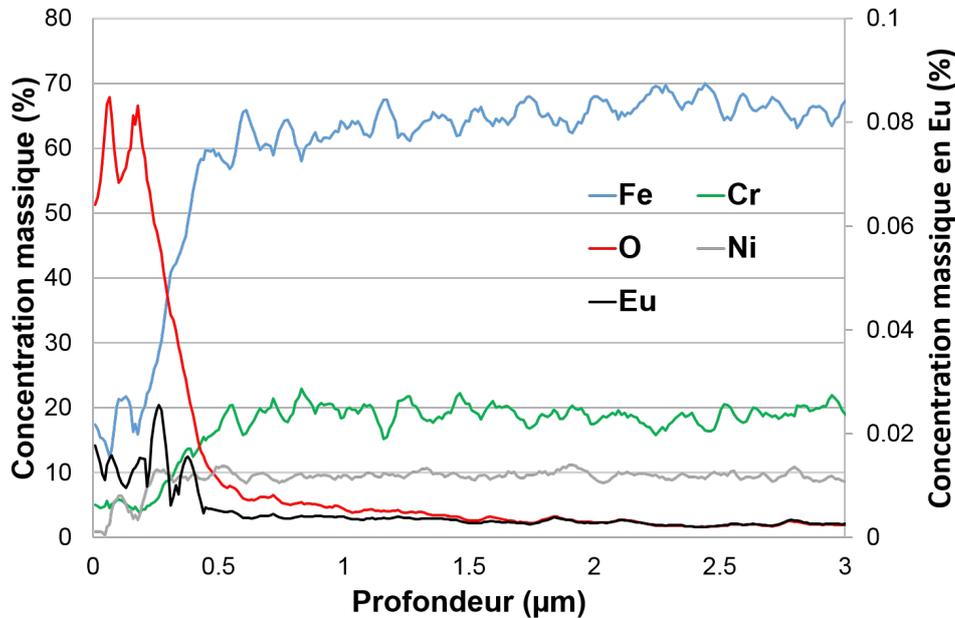


FIGURE 3.25 – Profil élémentaire GD-MS de fente démontable avec des plaques oxydées de type OxA

### Micro-gravures

Un second protocole de formation de défaut de surface a été développé afin d'obtenir des fissures de géométrie reproductible et, contrairement aux fentes démontables, de rapport d'aspect fini permettant ainsi d'étudier la distribution spatiale de la décontamination et l'accumulation de matière en fond de fissure. Des micro-gravures ont été formées à la surface d'échantillons d'acier inoxydable AISI 304L par irradiation laser avec une source UV ( $P = 400 \text{ mW}$ ,  $\tau = 12 \text{ ns}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ). Des sillons parallèles avec

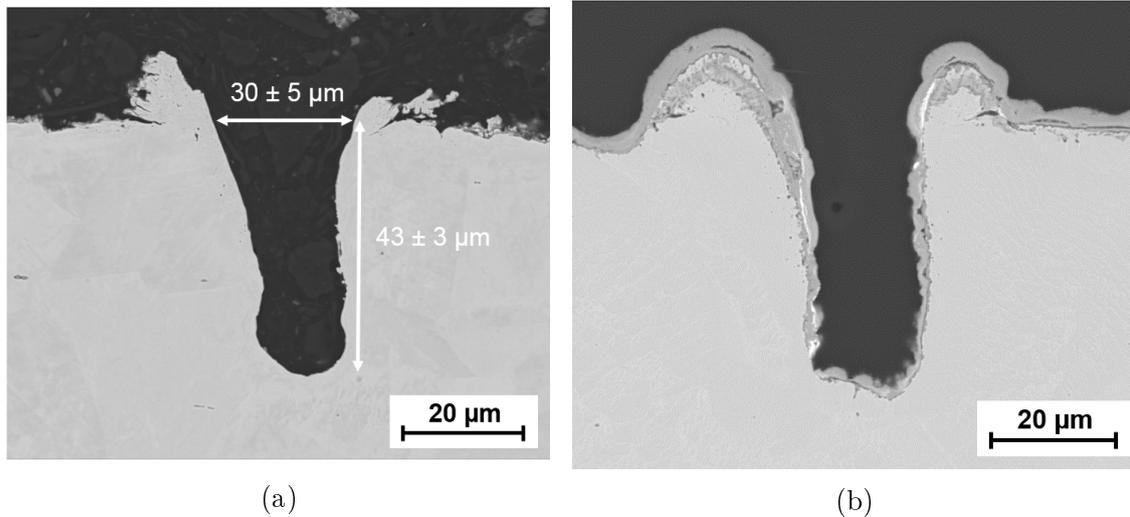


FIGURE 3.26 – Images de coupe transverse de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 1000$ ,  $15\text{ kV}$ ,  $2\text{ nA}$ ) (a) avant et (b) après contamination et oxydation

un pas de  $300\ \mu\text{m}$  ont été gravés avec une vitesse de balayage de  $20\text{ mm/s}$  et 50 passages répétés. La caractérisation des gravures a été effectuée par observation MEB de coupe transverse réalisée dans le plan perpendiculaire aux défauts (Figure 3.26). Les micro-gravures présentent une ouverture de  $30,3 \pm 5,3\ \mu\text{m}$ , une profondeur de  $43 \pm 3,3\ \mu\text{m}$  et un rapport d'aspect de  $1,45 \pm 0,3$ . Une fois gravée, la surface est nettoyée par ultrason à l'éthanol pour éliminer les résidus, contaminée par pulvérisation d'une solution de nitrate d'euprémium  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  oxydée par irradiation laser et traitement au four selon le protocole établi pour obtenir des couches d'oxydes de type OxB (cf. Tableaux 2.3 et 2.4, pages 66 et 77). L'oxydation au four a été choisie pour ce type de défaut afin de maximiser l'oxydation de la surface interne. Les observations MEB d'une micro-gravure présentées dans la Figure 3.26 montrent qu'un oxyde de dimension micrométrique s'est formé sur l'ensemble de la surface du défaut, sans en endommager la structure.

Une analyse GD-MS a été réalisée sur une surface gravée et la dimension du cratère nous a permis d'avoir un signal moyenné pour 12 micro-gravures (Figure 3.27), représentant environ 9% de la surface analysée. Le signal en europium détecté est ainsi plus important que dans le cas de la fente démontable (Figure 3.25) et permet une analyse plus fine du taux de décontamination. Le profil de composition obtenu par GD-MS ne suit pas exactement la profondeur de la pièce avec défaut comme cela peut être le cas d'une surface plane. L'interprétation du profil de la micro-gravure présentée dans la Figure 3.27 a donc nécessité de déterminer l'évolution du défaut au cours de l'érosion. Dans un premier temps, on peut cependant affirmer que la concentration importante en europium et en oxygène dans les cinq premiers micromètres en profondeur comprend la contribution de la surface, elle-même oxydée. L'analyse GD-MS est systématiquement effectuée sur une profondeur de  $40\ \mu\text{m}$  et l'observation en coupe de l'échantillon avant et après analyse (Figure 3.28) montre que l'ensemble des gravures a été érodées.

Les volumes considérés sont ainsi comparables et la détermination d'un taux de décontamination par analyse globale du volume est donc cohérente.

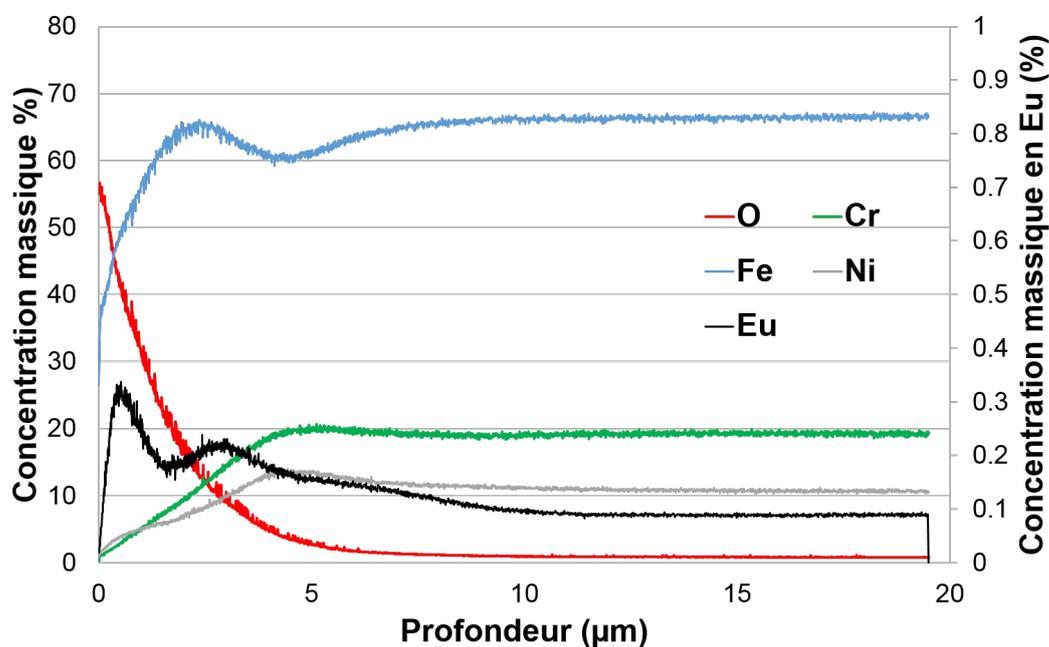


FIGURE 3.27 – Profil élémentaire GD-MS de surface gravée, contaminée et oxydée

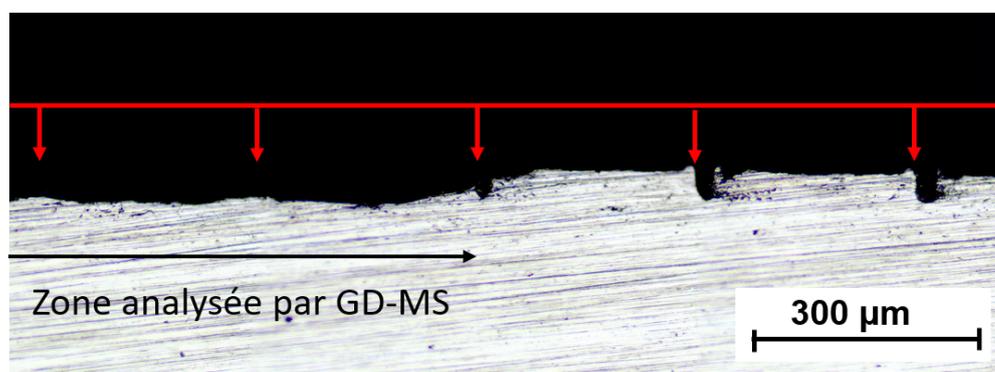
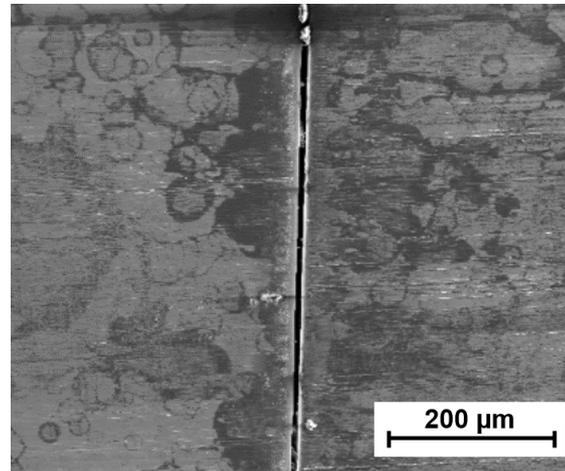


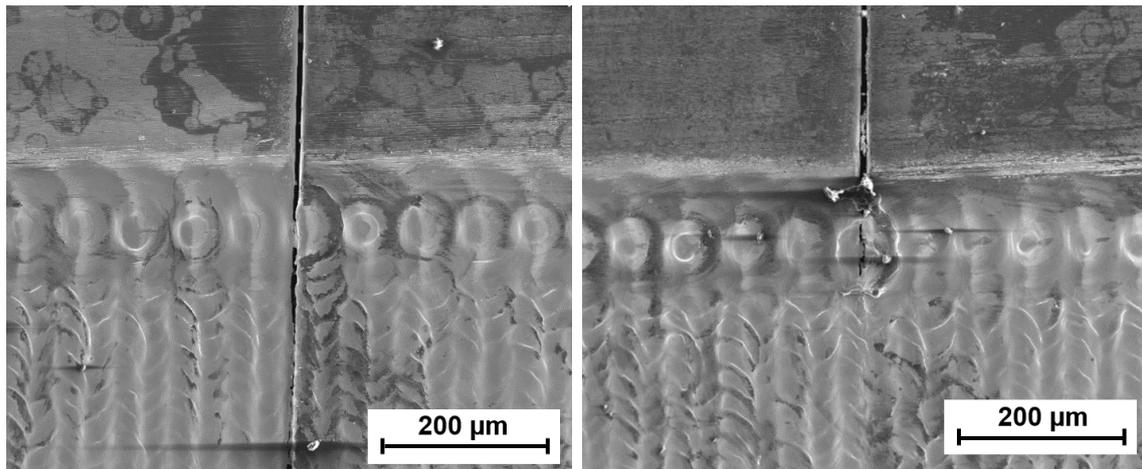
FIGURE 3.28 – Image de coupe transverse par microscopie optique ( $M_g = \times 20$ ) d'un échantillon gravé et analysé en partie par GD-MS. Les flèches rouges représentent la position des gravures.

### 3.4.3 Décontamination de fentes démontables

Les traitements de décontamination ont été réalisés par balayage de la surface suivant la direction parallèle à la fente. Des premiers essais ont été effectués avec une fluence  $12,4 J/cm^2$ , en accord avec l'étude effectuée sur les surfaces oxydées de type OxA, et avec un nombre  $N$  de balayage de la surface compris entre 1 et 4.



(a) Avant traitement



(b) Après 1 balayage

(c) Après 2 balayages

FIGURE 3.29 – Images de surface de fente par MEB-SE ( $M_g = \times 150$ ,  $15 kV$ ,  $2 nA$ ) (a) avant et (b)(c) après traitement de décontamination à  $F_0 = 12,4 J/cm^2$  et  $R = 80\%$

Comme présenté dans la Figure 3.29, l'application de deux passages sur la surface provoque la dégradation de l'ouverture du défaut et sa fermeture. La texturation de la surface traitée indique que cette fermeture est le résultat de l'éjection du bain liquide pendant le traitement. La fermeture des fentes rend donc inaccessible la contamination sous-jacente. Dans le cas de l'interaction entre une source laser de longueur d'onde  $\lambda = 1,064 \mu m$  et les défauts de surface d'une ouverture de  $18 \mu m$ , les effets thermiques induits par le régime d'impulsion nanoseconde donc prédominants sur les effets optiques

potentiels de l'onde laser dans le défaut. L'impact du traitement laser sur la géométrie de la fente nous permet de conclure que l'équipement laser choisi n'est pas adéquat aux fissures d'ouverture inférieure à  $20 \mu\text{m}$ .

### 3.4.4 Décontamination de micro-gravures

L'étude de décontamination réalisée a consisté à balayer la surface gravée dans la direction parallèle aux défauts avec une fluence laser  $F_0 = 9,9 - 14,9 \text{ J/cm}^2$  et un recouvrement spatial constant à  $R = 80\%$ . A la différence des études précédentes, des fluences plus élevées ont été employées pour maximiser l'ablation de la couche d'oxyde, ici de dimension micrométrique. On peut noter que la profondeur des micro-gravures est très inférieure à la longueur de Rayleigh du faisceau laser, estimée à  $5,1 \text{ mm}$  dans le chapitre 1 et correspondant à la distance sur laquelle on estime que le rayon du faisceau laser est constant. Ainsi, la fluence laser appliquée sur la surface et en fond de fissure est identique.

Dans un premier temps, l'impact du traitement laser sur la structure de la micro-gravure a été évalué. Pour cela, des observations en surface des défauts après traitement de décontamination à  $14,9 \text{ J/cm}^2$  ont été effectuées par MEB-BSE (Figure 3.30) et ont mis en évidence que, malgré une surface très perturbée par le traitement thermique, la structure de la micro-gravure n'est pas endommagée et fermée comme dans la cas de la fente démontable (Figure 3.29c). La contamination interne de ces défauts reste donc accessible au faisceau laser.

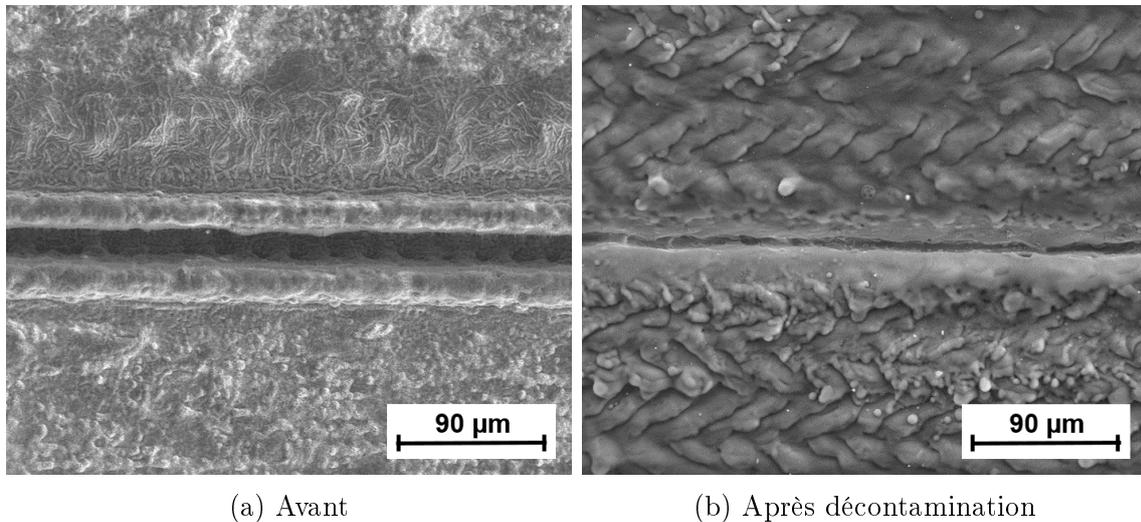


FIGURE 3.30 – Images de surface de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 300$ ,  $15 \text{ kV}$ ,  $2 \text{ nA}$ ) (a) avant et (b) après traitement de décontamination à  $14,9 \text{ J/cm}^2$  et  $80\%$

La structure interne des micro-gravures après traitement de décontamination a été également étudiée par MEB-BSE (Figure 3.31) pour les traitements laser à  $9,9$  et  $14,9 \text{ J/cm}^2$ . Ces observations, couplées à des analyses localisées en EDS, ont permis de mettre en évidence l'influence de la fluence laser sur la décontamination des défauts

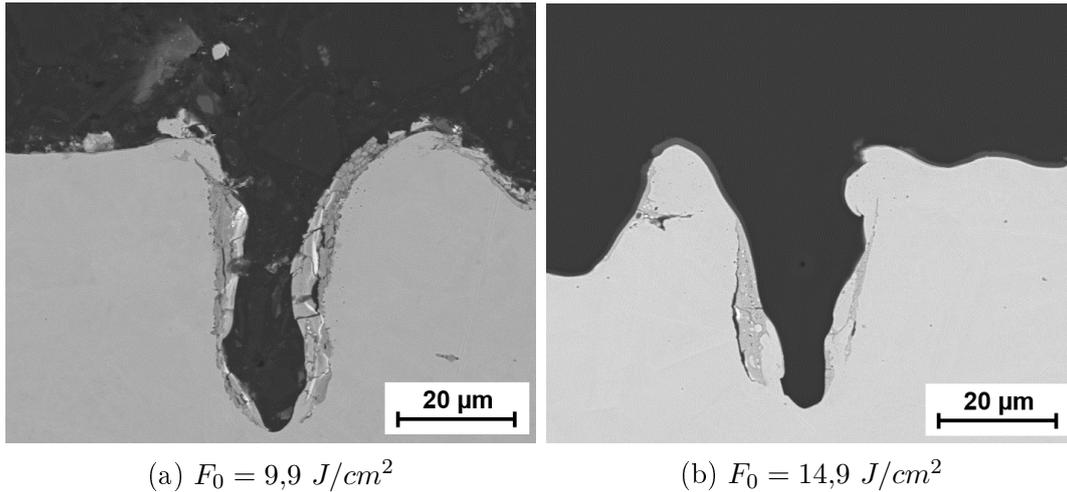
(a)  $F_0 = 9,9 \text{ J/cm}^2$ (b)  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$ 

FIGURE 3.31 – Images de coupe transverse de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 1000$ ,  $15 \text{ kV}$ ,  $2 \text{ nA}$ ) après traitement de décontamination à 80% de recouvrement

de surface. A  $9,9 \text{ J/cm}^2$ , l'oxyde à la surface de l'échantillon a été ablaté tandis que le traitement n'a pas affecté l'oxyde présent à l'intérieur de la fissure. Ainsi, l'augmentation de la fluence laser à  $14,9 \text{ J/cm}^2$  permet de traiter entièrement le défaut de surface. Cependant, comme on peut remarquer sur la Figure 3.31b, de l'oxyde résiduel reste présent sur les parois internes de la micro-gravure.

Une analyse GD-MS de la surface gravée et décontaminée avec un traitement à  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement a été réalisée (Figure 3.32). Le taux de décontamination a été estimé de façon similaire à l'étude de décontamination de surface et est égal à 77%. A traitement laser équivalent, le taux de décontamination obtenu sur une surface plane est de 97%. Ce résultat corrobore l'hypothèse initiale de la thèse selon laquelle la présence de défauts de surface limite la décontamination. Cependant, l'efficacité du traitement montre la potentialité de ce procédé de décontamination dans le cas de surfaces endommagées.

La différence de décontamination des défauts de surface par rapport à une surface plane peut ainsi être expliquée par deux phénomènes. Tout d'abord, au cours du traitement, la matière vaporisée se trouve confinée et provoque un écrantage du fond de fissure, limitant ainsi le dépôt d'énergie au fond de la fissure ainsi que l'évacuation de la matière ablatée. De plus, la décontamination est limitée par l'hétérogénéité d'absorption de la source laser dans l'ensemble de la gravure, dû à la géométrie de celle-ci.

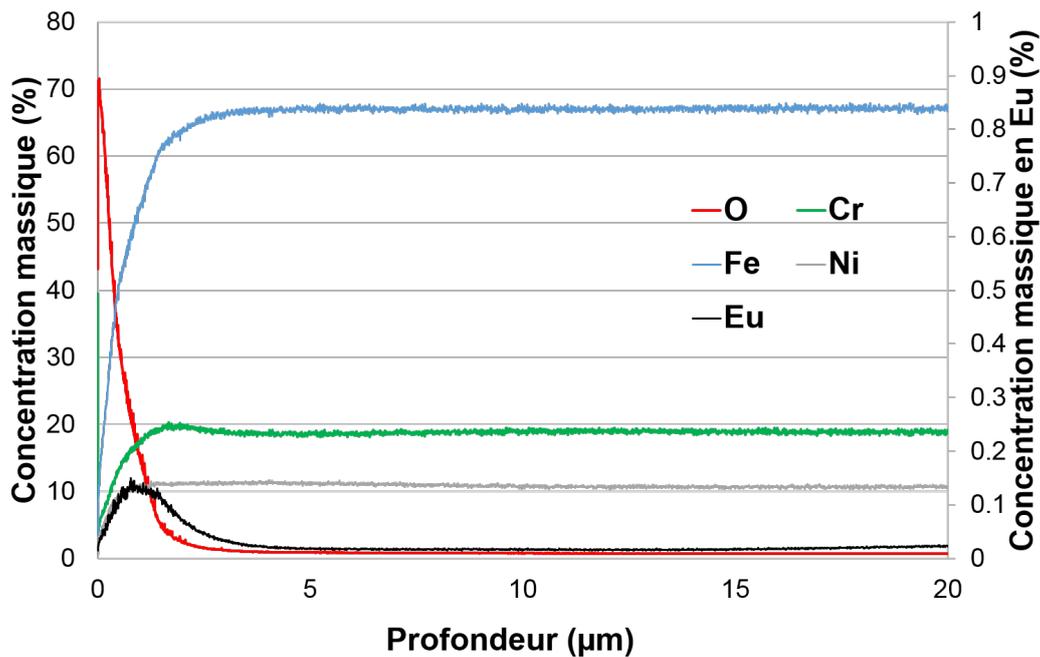


FIGURE 3.32 – Profil élémentaire GD-MS de surface avec micro-gravure après traitement de décontamination à  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$

### 3.5 Transposition du procédé

Dans cette dernière partie, la transposition du procédé de décontamination par ablation laser a été étudiée. Pour cela, des essais ont été réalisés sur des échantillons oxydés d'épaisseur micrométrique ou avec une contamination au cobalt. Enfin, les performances de décontamination par laser ont été comparées avec un traitement par gel.

#### 3.5.1 Traitement d'une couche d'oxyde micrométrique

Une étude paramétrique de décontamination a été menée sur des échantillons de type OxB avec une couche d'oxyde d'une épaisseur de  $1,14 \pm 0,17 \mu\text{m}$  et contaminés à l'euporium (Tableau 2.4, page 77). A la différence des échantillons de type OxA étudiés précédemment, ces échantillons sont oxydés par irradiation laser puis traitement thermique (Tableau 2.3, page 66). Ainsi, une analyse fine par GD-MS de ces échantillons n'a pas mis en évidence la présence de contamination dans la base métallique. Au regard des résultats obtenus dans la section 3.3 et de l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde à traiter, un premier traitement de décontamination a été réalisé à  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement.

Le profil en profondeur de l'échantillon après décontamination laser, dans la Figure 3.33, montre la persistance d'une couche d'oxyde contenant une contamination résiduelle. En se limitant à un taux de recouvrement de 80%, le traitement le plus énergétique ne suffit donc pas à traiter l'ensemble de la couche d'oxyde initiale. L'agrandis-

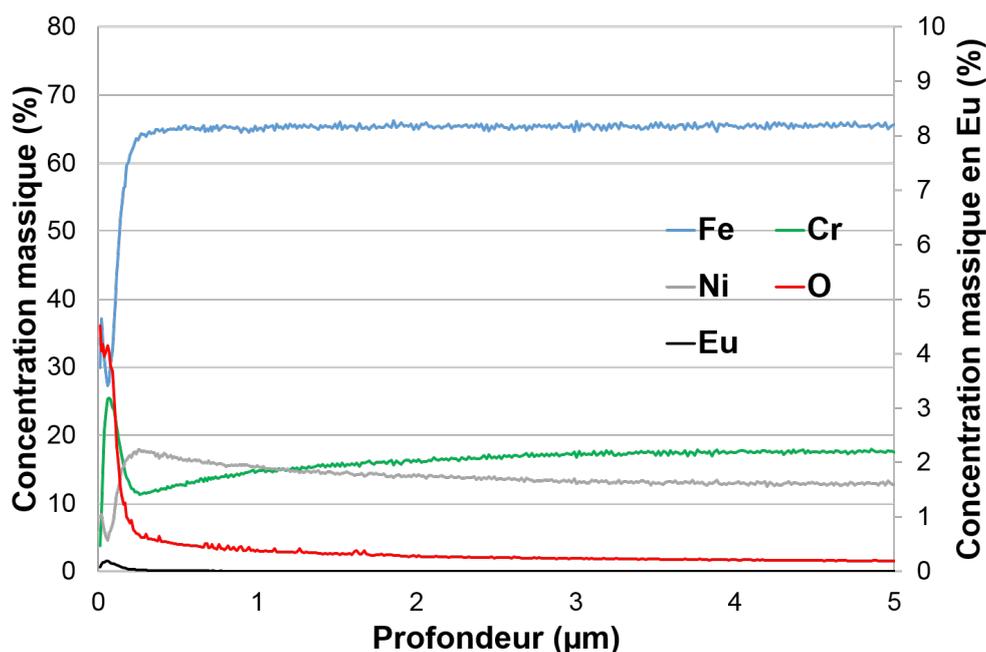


FIGURE 3.33 – Profil élémentaire GD-MS d'échantillon de type OxB après traitement laser de 1 passage à  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$

sement du profil élémentaire (Figure 3.34) montre cependant qu'aucune contamination en profondeur n'est présente après traitement.

Le but de l'étude sera donc d'augmenter la décontamination par la répétition du nombre de passages à la surface avec  $N = 1 - 10$ , à paramètres laser constants. Pour ces différents traitements, la masse d'euporium déplacée a été déterminée par GD-MS avec la méthode présentée dans la section 3.1, et la Figure 3.35 représente ces résultats en fonction de l'énergie totale cumulée  $E_t$ .

L'augmentation du nombre de passages et ainsi de l'énergie totale cumulée nous permet de traiter l'ensemble de la couche d'oxyde et de la contamination, puisque le taux de décontamination maximal est de 100%. Dans cette étude, et dans le cas d'une contamination uniquement incluse dans la couche d'oxyde, le passage répété de la source laser induit une éjection de la matière sans pénétration.

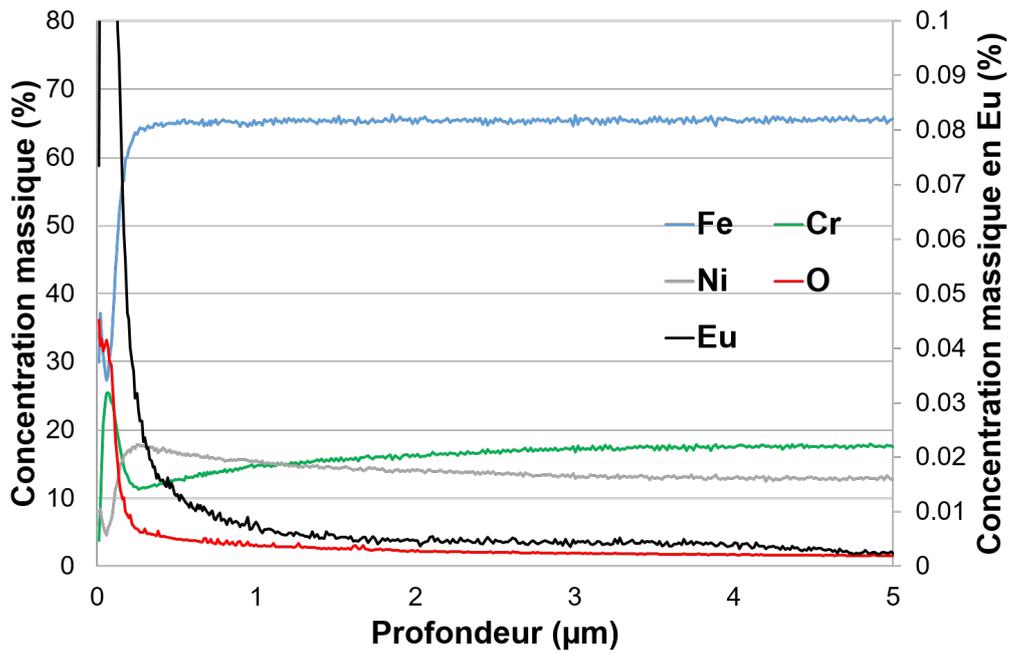


FIGURE 3.34 – Agrandissement du profil élémentaire GD-MS d'échantillon de type OxB après traitement laser de 1 passage à  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$

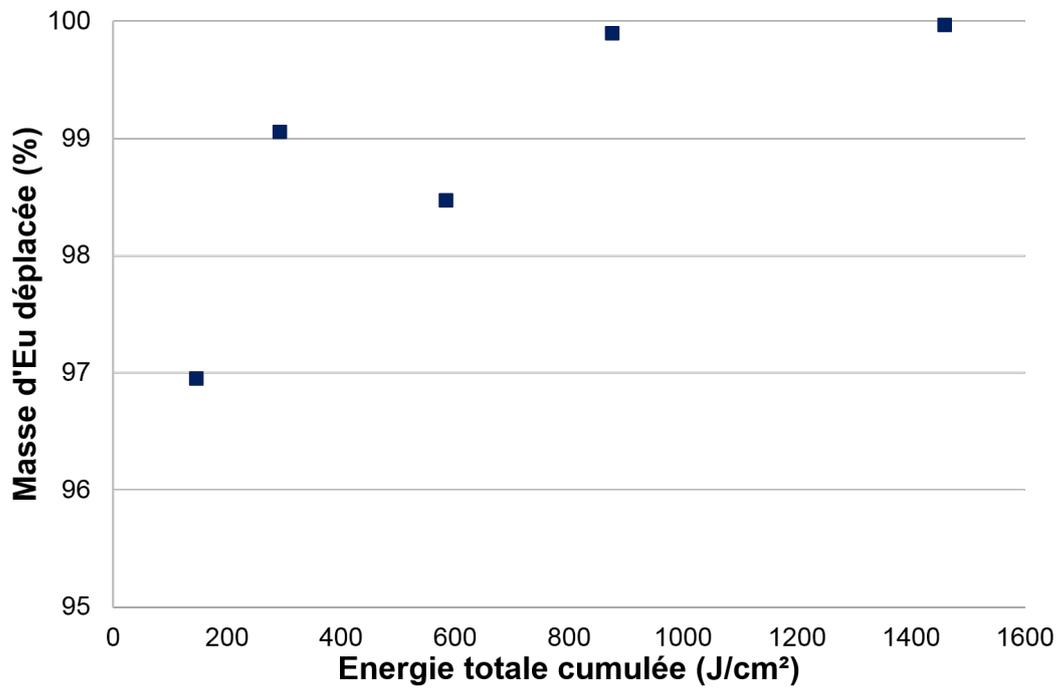


FIGURE 3.35 – Masse d'euporium déplacée en fonction de l'énergie totale cumulée pour des traitements laser à  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$ ,  $R = 80\%$  et  $N = 1 - 10$

### 3.5.2 Traitement d'une couche d'oxyde contaminée par du cobalt

Au vue de la variété des radionucléides engendrés dans l'industrie nucléaire, l'influence de la nature chimique du radionucléide présent a été étudié. Du cobalt non radioactif ( $^{59}\text{Co}$ ) a été choisi comme élément d'étude car les isotopes radioactifs du cobalt ( $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ) constituent une part importante du débit de dose rencontré au contact de la tuyauterie primaire de REP [12].

Contrairement aux travaux précédents menés avec de l'euprimum, le contaminant choisi pour cette étude est déjà présent dans l'acier inoxydable 304L traité avec une concentration initiale en cobalt de 0,22%. Afin de déterminer le comportement de ce cobalt initial pendant l'irradiation laser, une oxydation sans contamination préalable a été réalisée et l'échantillon a été analysé par SDL, méthode présentant ici une limite de détection de 0,01%. La distribution en profondeur (Figure 3.36) montre que la cobalt ne diffuse pas vers la couche d'oxyde et que la distribution initiale du cobalt dans le substrat métallique ne change pas lors du chauffage laser. Ce profil sera pris comme référence dans la suite et permettra de définir la contamination supplémentaire en cobalt, cible du traitement de décontamination.

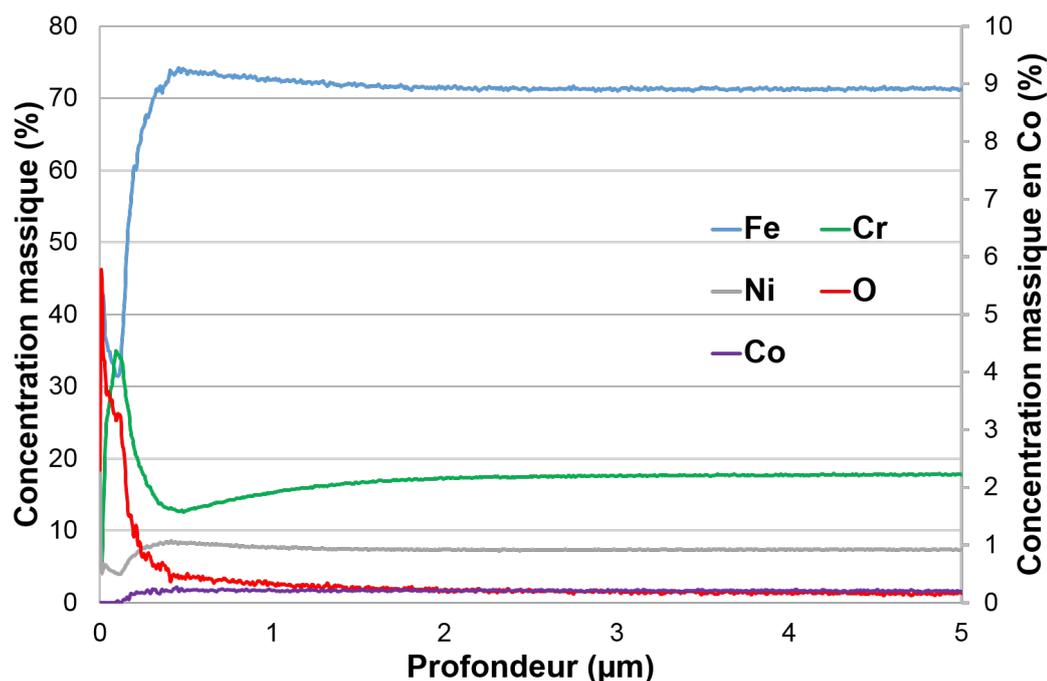


FIGURE 3.36 – Profil élémentaire SDL d'un échantillon de type OxA sans contamination

Dans un premier temps, l'oxydation d'échantillons a été obtenue suivant le protocole mis en place pour la préparation d'échantillons oxydés de type OxA. Pour cette étude, une solution aqueuse de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  à une concentration massique en cobalt de 0,4% a été pulvérisée avant un balayage laser de la surface.

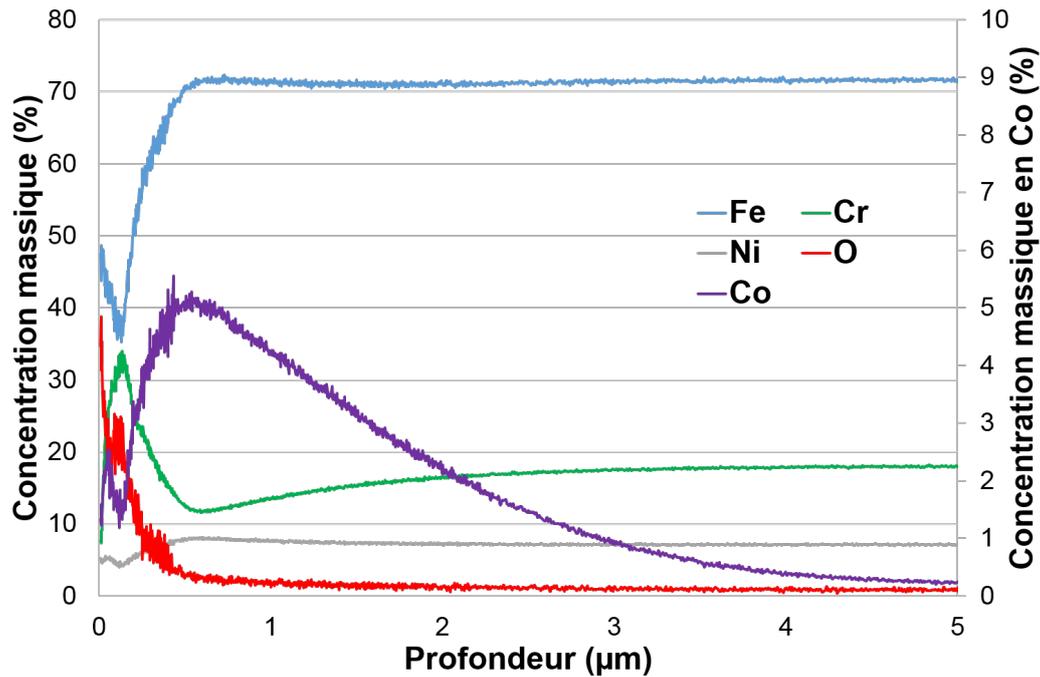


FIGURE 3.37 – Profil élémentaire SDL d'un échantillon de type OxA avec une contamination préalable au cobalt

L'échantillon obtenu (Figure 3.37) présente une contamination implantée dans la couche d'oxyde et dans la base métallique. Cette distribution ne convient pas à l'étude de décontamination de surface car la contamination incluse dans la base métallique est beaucoup plus importante que celle présente dans la couche d'oxyde. Le protocole de préparation d'échantillon contaminé à l'euprécium n'est donc pas adapté pour le cobalt. La différence de nature chimique et de taille atomique entre les deux éléments semble être à l'origine du changement de comportement de la contamination vis à vis de la diffusion dans le bain liquide formé lors du chauffage laser.

Dans un second temps, et dans le but de contaminer exclusivement la couche d'oxyde, la méthode de préparation a été choisie à partir des travaux de Leontyev [4]. Après avoir été oxydé par traitement laser, l'échantillon a été immergé dans une solution de nitrate de cobalt pendant une durée de 1h à température ambiante. Dans une démarche comparative avec les travaux précédents, la suite des analyses a été effectuée par GD-MS. La distribution en profondeur résultante est présentée dans la Figure 3.38. Au delà d'une contamination surfacique induite par l'évaporation de la solution, le cobalt supplémentaire est inclus dans la couche d'oxyde, d'une épaisseur de  $0,09 \mu\text{m}$ . La décontamination d'un échantillon a été effectuée par balayage de la surface avec une fluence laser de  $12,4 \text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement (Figure 3.39).

En l'absence de traceur exclusif à la contamination ajoutée en cobalt, le taux de décontamination a été estimé à partir du rapport des masses en cobalt déterminées

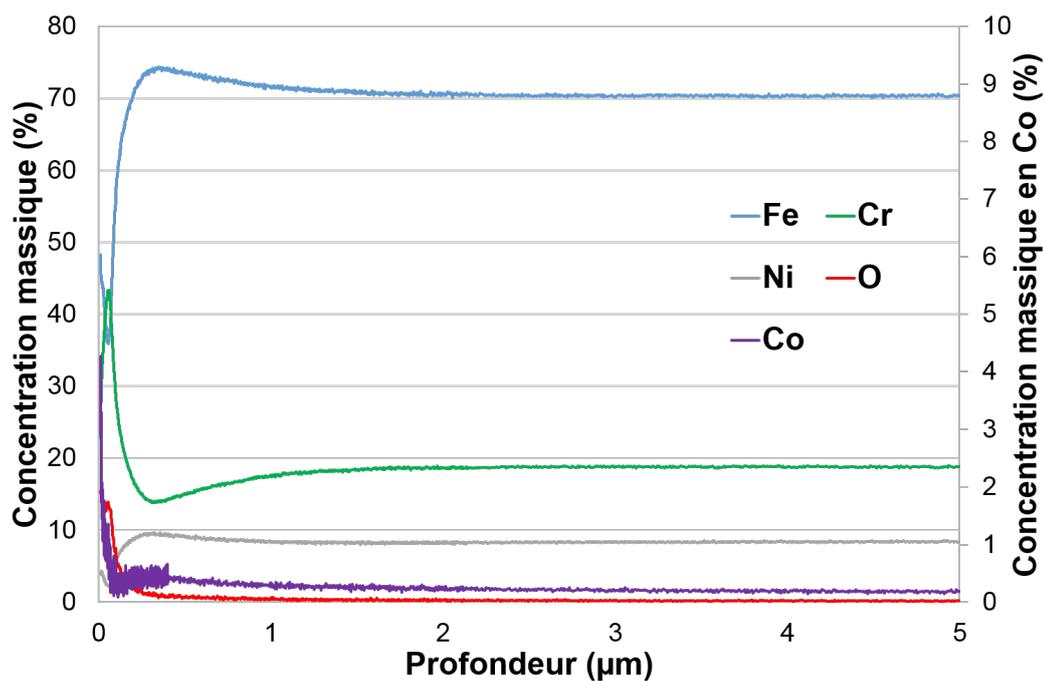


FIGURE 3.38 – Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon oxydé par laser et contaminé au cobalt par immersion

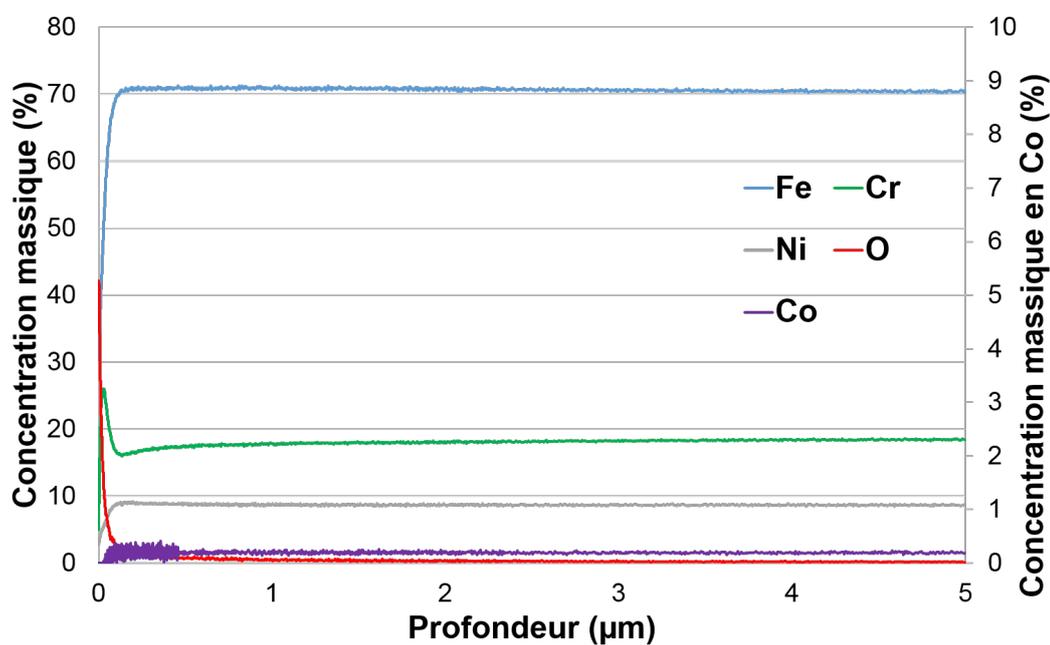


FIGURE 3.39 – Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon oxydé par laser, contaminé au cobalt par immersion et décontaminé par traitement laser  $12,4 J/cm^2$  et 80%

uniquement dans l'épaisseur de la couche d'oxyde avant et après décontamination. Pour le jeu de paramètres présenté, un taux de décontamination en cobalt de  $T^{Co} = 95\%$  a été calculé. Cet essai confirme les résultats de Thouvenot [22], montrant que la nature chimique du radionucléide présent n'influe pas sur la performance du procédé de décontamination par ablation laser. Cet accord est expliqué par le fait que les propriétés optiques de la couche d'oxyde, notamment son absorptivité, n'a pas été influencée par la nature chimique du contaminant. Or, ce paramètre est directement lié à l'énergie absorbée par la surface et donc disponible pour la décontamination de la couche d'oxyde.

### 3.5.3 Comparaison avec un gel de décontamination FEVDI®

Les gels de décontamination de surfaces métalliques font l'objet d'un intérêt croissant et certaines formulations sont actuellement employées pour des opérations d'assainissement. Afin de comparer les performances de notre procédé avec un gel de décontamination, des essais ont été réalisés avec un gel FEVDI®. Le gel choisi FEVDIRAD OX1, commercialisé et ayant reçu le label PMUC (Produits et Matériaux Utilisés en Centrale Nucléaire), est un mélange aqueux composé d'acide nitrique et de nitrate de cérium ammonique. Le principe de fonctionnement de ce gel est d'éroder la surface par dissolution de l'oxyde et de la base métallique sous-jacente [31]. La performance d'érosion attendue, pour une surface métallique oxydée, est de  $0,5 \mu\text{m}/\text{h}$ .

Des traitements de décontamination par gel ont été appliqués sur des échantillons de type OxA, d'épaisseur de  $0,13 \mu\text{m}$  et contaminés à l'euporium, pendant des durées de 15 min et 1h. Pour cela, le gel a été appliqué à l'aide d'un pinceau sur la surface à décontaminer. Après le délai de pose, le gel sec a été enlevé par jet d'eau distillée. Les échantillons décontaminés ainsi que la solution de rinçage ont été analysés respectivement par GD-MS et ICP-OES.

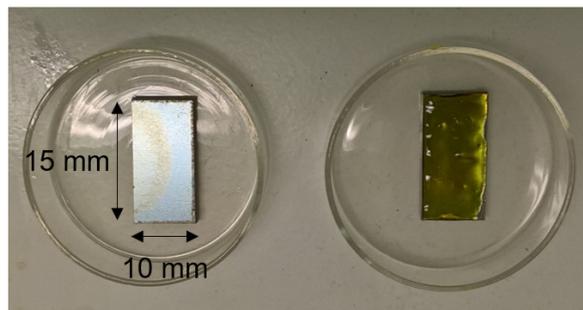


FIGURE 3.40 – Échantillon de type OxA (à gauche) avant et (à droite) après application du gel de décontamination

		Fe	Cr	Ni	Mn	Eu	Masse totale ( $\mu g$ )
Gel	15 min	59,3	30,0	7,5	1,7	1,9	645
	1h	67,5	22,4	7,8	1,4	0,7	1615
Laser	12,4 $J/cm^2$ & 80%	69,3	20,3	8,3	1,6	0,6	2293 $\pm$ 110

TABLE 3.6 – Concentration massique et masse totale de la matière collectée obtenue par ICP-OES après traitement de décontamination par gel FEVDI<sup>®</sup> et traitement laser. La surface totale analysée est rapportée 9  $cm^2$ .

La concentration élémentaire de la solution de rinçage pour les deux traitements ainsi que la masse totale érodée sont présentés dans le Tableau 3.6 et comparés à surface traitée équivalente au traitement de décontamination laser effectué sur le même type d'échantillon à  $F_0 = 12,4 J/cm^2$  et  $R = 80\%$  de recouvrement pour un passage à la surface. Ces résultats montrent qu'une heure d'exposition au gel est nécessaire pour obtenir une efficacité d'ablation proche de celle du traitement laser. Le profil en profondeur de l'échantillon traité par gel, Figure 3.41, montre la présence de cérium à la surface, composant le gel de traitement, ainsi qu'une contamination résiduelle en europium dans la base métallique. En terme de taux de décontamination, le traitement par gel pendant 1h permet cependant d'obtenir un taux de décontamination de 95%, supérieur à celui obtenu par traitement laser de 93%. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'aucune contamination résiduelle en europium n'est détectée dans la couche d'oxyde, à la différence du traitement laser (Figure 3.4). La décontamination par gel est donc effectuée par dissolution progressive de la surface de l'échantillon, sans pénétration de l'europium.

En terme de performance et pour une surface décontaminée de 9  $cm^2$ , le traitement par gel engendre une production de déchets liquides de 100  $mL$  tandis le traitement laser permet d'isoler la contamination sur un filtre d'une masse totale de seulement 0,242  $g$ . Malgré une production bien plus importante de déchet, l'intérêt du procédé par gel est de pouvoir traiter des géométries complexes de façon uniforme et avec un temps d'assainissement constant quelle que soit la taille de la surface traitée. En perspective de ce travail comparatif, il serait intéressant de procéder à la décontamination par gel d'une surface avec des microgravures afin d'évaluer les différences de performance entre les deux procédés. Des études précédentes sur la performance des gels de décontamination ont en effet mis en évidence la limitation de son efficacité en cas de présence de fissures [29].

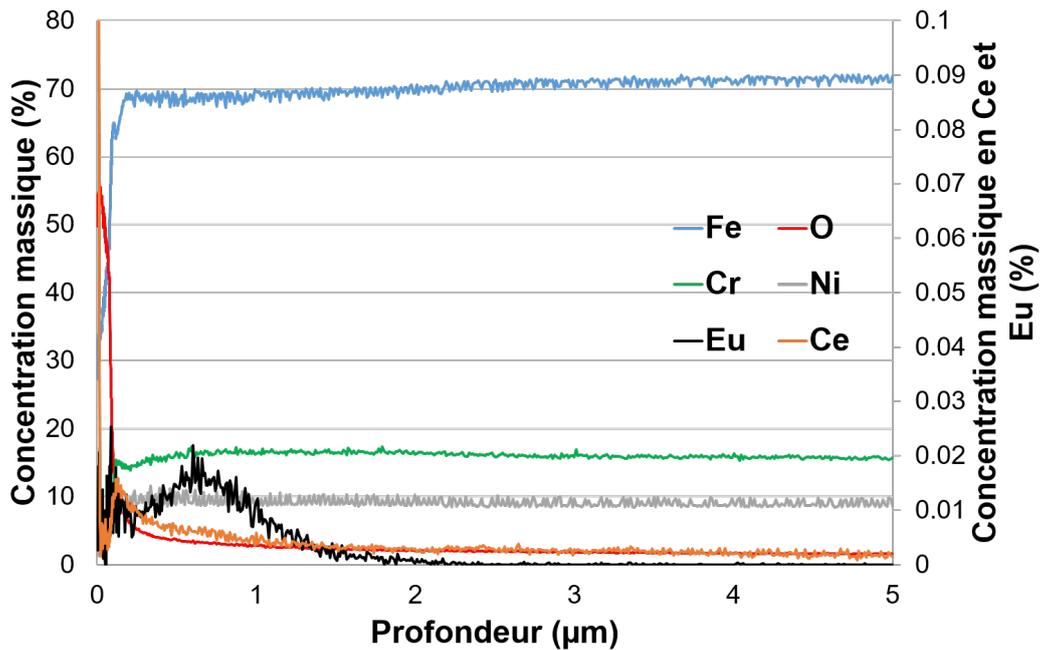


FIGURE 3.41 – Profil élémentaire GD-MS de surface oxydée après traitement de décontamination par gel pendant 1h

## Conclusion du chapitre

L'objet de cette partie était de présenter et d'analyser les **résultats expérimentaux de décontamination** de couche d'oxyde contaminée avec de l'euprémium, dans le but de comprendre les mécanismes en jeu et d'évaluer la performance du procédé en vue d'une application industrielle.

Dans une première partie, l'étude paramétrique menée sur la couche d'oxyde submicrométrique a porté sur l'influence des paramètres laser (fluence laser par impulsion et recouvrement spatial entre deux impulsions successives). Les résultats ont mis en évidence **différents régimes** de décontamination en fonction des paramètres employés. En deçà de la fluence seuil de décontamination de la couche d'oxyde ( $F_0 = 5,0 J/cm^2$ ), l'éjection de la matière a lieu par régime de chauffage, rendu possible grâce à un taux de recouvrement supérieur à 70%. Au delà de cette fluence et pour un recouvrement limité à 80%, la masse de contaminant déplacée se fait linéairement avec l'énergie totale cumulée à la surface. Enfin, dans le cas d'un recouvrement spatial de 90%, l'évolution du taux de décontamination de la couche d'oxyde ralentit et l'augmentation de la fluence ne permet pas d'améliorer l'efficacité du procédé, mettant en évidence la présence d'une contamination résiduelle.

En parallèle de l'analyse de la décontamination, la **caractérisation morphologique et chimique de la matière ablatée** a été réalisée dans une démarche de compréhension des mécanismes d'éjection de la matière dans cette gamme de paramètres laser. Près de la totalité des aérosols recueillis présentent un diamètre aérodynamique

namique compris entre 0,12 et 0,49  $\mu m$ . Leur observation par MEB a montré que la matière ablatée se présente sous forme d'agrégats ou de structures en **chaînes micrométriques composés de nanoparticules** d'un diamètre inférieur à 0,1  $\mu m$ . La connaissance de la taille des aérosols éjectés est une information nécessaire au dimensionnement du filtre adéquat en cas d'industrialisation du procédé pour une collecte complète de la contamination. En terme de mécanismes d'ablation, les résultats sont cohérents avec une éjection de la couche d'oxyde par **effet thermo-mécanique** ainsi que par **vaporisation** de l'ensemble du substrat à partir d'un bain liquide.

A partir de l'étude paramétrique, l'analyse fine des échantillons décontaminés a été effectuée afin de déterminer la localisation de la **contamination résiduelle**. Au delà de la couche d'oxyde, la distribution spatiale de la contamination a mis en évidence la présence d'euporium dans la base métallique. Cette contamination, minoritaire par rapport à la surface, explique la limitation observée. Pour une décontamination complète, deux approches ont été explorées et la contamination résiduelle a pu être traitée selon différents mécanismes. Tout d'abord, pour un **balayage à haute fluence** ( $14,9 J/cm^2$ ) et recouvrement spatial limité à 80%, la zone thermiquement affectée est augmentée et la contamination est éjectée par diffusion vers l'extérieur et par vaporisation d'une épaisseur de l'ordre de 1  $\mu m$ . Dans le cas de **passages répétés à la surface** à  $F_0 = 14,9 J/cm^2$  et  $R = 80\%$ , la surface est ablatée progressivement du matériau sur plusieurs micromètres, permettant ainsi l'éjection de l'ensemble de la profondeur contaminée. Avec ces traitements complémentaires, un facteur de décontamination supérieur à 2000 a ainsi pu être obtenu.

Dans un second temps, les paramètres laser optimaux ont été appliqués sur des **défauts de surface** afin d'évaluer la faisabilité du procédé sur des surfaces endommagées par des fissures ou des impacts micrométriques. Ainsi, des défauts de surface à géométrie contrôlée et reproductibles ont été décontaminés pour étudier l'évolution de la contamination dans un espace confiné. Dans le cas du traitement de fente d'ouverture inférieure à 20  $\mu m$ , le passage répété de la source laser endommage la structure par éjection du bain liquide formé et rend inaccessible la contamination. Pour des microgravures présentant une ouverture de 30  $\mu m$ , la décontamination est possible avec un taux de décontamination de 77%. Dans nos conditions expérimentales, notre étude a montré la **potentialité du procédé sur des surfaces endommagées**. Une étude complémentaire pourra par ailleurs être effectuée avec une source laser de durée d'impulsion plus courte pour limiter la formation d'un bain liquide.

Enfin, la finalité de ce travail expérimental a consisté à évaluer la transposition du procédé laser sur différents échantillons d'études comme le cas d'une couche d'oxyde micrométrique et de la présence de cobalt comme contaminant. Un essai de traitement avec un gel de décontamination a également été réalisé pour comparer les performances entre ces nouvelles techniques d'assainissement.

La suite des travaux de thèse visera à la compréhension des phénomènes de décontamination mis en évidence dans ce chapitre via la **modélisation** de l'interaction entre la source laser et la surface métallique par approche numérique et couplage multiphysique.



# Chapitre 4

## Modélisation de l'interaction laser métal en régime laser nanoseconde

### 4.1 Contexte et objectifs

L'objectif de cette partie est de modéliser l'ablation laser d'une couche d'oxyde dans les conditions expérimentales présentées dans les chapitres 2 et 3. Durant une impulsion laser, la surface oxydée et contaminée va fondre puis être ablatée. Durant cette phase de vaporisation, le passage de la matière de liquide à vapeur va entraîner l'apparition d'une pression normale à la surface du liquide par transfert d'impulsion, la pression de recul. Elle entraînera la déformation de la surface du liquide et donc un déplacement latérale du fluide.

L'ensemble de la surface sera ainsi traité par recouvrement spatial des impulsions successives. La complexité du système d'étude réel nous a ainsi poussé à analyser le problème via différents modèles et différentes échelles de simulation. L'enjeu de la modélisation est de définir de façon pertinente des jeux de paramètres pour la source laser et pour le matériau traité. Les travaux de modélisation ont été menés à l'aide du logiciel commercial de calcul par éléments finis COMSOL Multiphysics® (version 5.3a) en partenariat avec le laboratoire PIMM (ENSAM). L'intérêt des travaux de modélisation menés par éléments finis est de pouvoir étudier les phénomènes thermiques, fluides et chimiques pendant les transitions de phase ainsi que de visualiser la déformation de la surface après impulsion laser. Cette approche numérique permet également de traiter des problèmes physiques qui n'ont pas de solutions analytiques exactes.

Dans un premier temps, l'interaction d'une source laser et d'un substrat métallique a été modélisée en 2D axisymétrique pour une unique impulsion laser dans le but de déterminer et analyser les mécanismes d'ablation en jeu. Ensuite, une couche d'oxyde submicrométrique sera ajoutée dans les mêmes conditions pour étudier la diffusion du contaminant pendant une impulsion laser. Enfin, une simulation effets thermiques lors du balayage laser 3D d'une surface métallique sera présentée. L'objectif étant ainsi de prendre en compte le déplacement de la source laser et de visualiser l'accumulation de chaleur dans la pièce traitée. Dans chaque cas, les constituants et les hypothèses du modèle seront présentés puis les résultats seront exposés avant une phase de validation par approche analytique et expérimentale.

## 4.2 Modélisation 2D axisymétrique de l'ablation laser d'un substrat métallique

Dans une première étape, on s'intéressera aux phénomènes thermohydrodynamiques induits par le chauffage et l'ablation d'un substrat métallique lors d'une impulsion laser. Ce premier modèle a comme objectif la validation de la description physique du problème, la mise en donnée numérique ainsi que des hypothèses concernant les propriétés matériaux choisies. La symétrie axiale de révolution d'un impact laser nous permet de modéliser le problème en 2D axisymétrique dans un système de coordonnées cylindriques  $(r, z)$ .

### 4.2.1 Phénomènes physiques

#### Problème thermique

Au cours d'une impulsion laser, le transfert de l'énergie de la source laser via le solide est fait en premier lieu par excitation électronique. Le retour vers la température ambiante se fait par dissipation d'énergie via des chocs élastiques entre électrons ainsi que sous forme de chaleur par collisions électrons/phonons. Les durées caractéristiques de relaxation de cette énergie est de  $10^{-14}$  à  $10^{-12}$  s pour les interactions électrons/électrons et de  $10^{-12}$  à  $10^{-10}$  s pour les interactions électrons/réseau cristallin. Dans le cas d'une impulsion nanoseconde, le temps de thermalisation est bien inférieur à la durée du processus : le système est à l'équilibre thermodynamique local. La température électronique et celle du réseau sont identiques [38, 127].

L'absorption d'une onde laser par un solide est à la fois un phénomène thermique et optique. Afin de déterminer la prédominance d'un effet sur l'autre, deux longueurs caractéristiques sont définies et calculées pour de l'acier inoxydable AISI 304L et le laser à fibre employé (Annexe B) :

- La longueur de pénétration optique  $L_\alpha$  telle que

$$L_\alpha = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi\kappa_0} = 28 \text{ nm}$$

avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption,  $\lambda$  la longueur d'onde de la source laser et  $\kappa_0$  l'indice d'atténuation du matériau [128].

- La longueur de diffusion thermique  $L_t$  telle que

$$L_t = 2\sqrt{D\tau} = 1,48 \text{ } \mu\text{m}$$

avec  $D$  la diffusivité du matériau et  $\tau$  la durée d'impulsion.

Dans notre étude,  $L_t \gg L_\alpha$  et le chauffage peut être alors considéré surfacique. L'absorption de l'énergie laser dépend essentiellement des propriétés optiques et thermiques du matériau et l'augmentation de température se fait très localement [9]. Les électrons et le réseau cristallin sont à l'équilibre thermodynamique local et sont décrits une seule distribution de la température  $T = T(r, z, t)$ . Celle-ci est déterminée par l'équation de la chaleur dite de Fourier (4.1) [129] :

$$\rho \left[ C_p^{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + C_p \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T \right] - \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T) = Q \quad (4.1)$$

avec  $\rho$  la masse volumique,  $\vec{u}$  le champ de vitesse du matériau,  $\kappa$  la conductivité thermique et  $Q = Q(r,z,t)$  la source de chaleur volumique, nulle dans le cas présent. La perte d'énergie induite par le passage à un état liquide est pris en compte dans l'expression de la capacité thermique équivalente  $C_p^{eq}$  définie dans l'expression [130] :

$$C_p^{eq} = C_p + \frac{H_{fus}}{\sqrt{\pi}\Delta T^2} \exp\left(\frac{(T - T_{vap})^2}{\Delta T^2/2}\right) \quad (4.2)$$

avec  $C_p(T)$  la capacité thermique,  $H_{fus}$  la chaleur latente de fusion,  $T_{fus}$  la température de fusion,  $\Delta T = T_{liq} - T_{sol}$  l'écart de température entre le solidus et le liquidus. L'écart-type  $\Delta T/2$  choisi dans notre étude permet d'inclure 68% de la chaleur latente entre le solidus et le liquidus [131]. Cette proportion pourrait être maximisée mais impliquerait une transition de phase plus brusque. La transition de phase vers l'état liquide est également prise en compte dans l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau comme la masse volumique, la conductivité thermique et la capacité thermique. Les valeurs considérées pour ces propriétés sont présentées dans l'Annexe B. Enfin, en raison d'un fort gradient en température et d'une transition de phase rapide, la viscosité est modélisée par l'expression  $\eta^{eq}$  (4.3) afin de lisser la singularité par une fonction de type Heaviside  $H(T)$ .

$$\eta^{eq} = \begin{cases} 10^3 & T < T_{sol} \\ 1 - H(T - T_{fus}, \Delta T/2) & T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \\ \eta & T > T_{liq} \end{cases} \quad (4.3)$$

En régime ablatif, les trois états de matériau coexistent. D'une part, l'interface entre la phase solide et liquide est définie par une évolution des paramètres physico-chimiques de la matière et notamment par une zone de transition "pâteuse" dans laquelle les forces de friction et un gradient de viscosité sont considérées. D'autre part, l'interface liquide-vapeur est modélisée par la frontière libre supérieure de la pièce dont la déformation est contrôlée par les phénomènes de tension de surface et d'évaporation. Dans notre modèle, l'évolution de la vapeur formée ainsi n'est pas simulée.

## Problème hydrodynamique

Au delà de la température de fusion, un bain liquide se forme et le front de fusion se propage vers l'extérieur de la pièce. Afin de déterminer le champ de vitesse de la matière liquide,  $\vec{u}(r,z,t)$ , les équations de Navier-Stokes (4.4) et de conservation de la masse (4.5) sont résolues :

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right] = \vec{\nabla} \cdot \left[ -p\mathbb{I} + \eta(T) \left( \vec{\nabla} \vec{u} + (\vec{\nabla} \vec{u})^T \right) \right] + \vec{F}_v \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (4.5)$$

avec  $p$  la pression hydrodynamique,  $\mathbb{I}$  la matrice identité,  $\eta(T)$  la viscosité du matériau et  $\vec{F}_v$  les forces volumiques exercées dans la phase liquide. Dans notre cas, le fluide est

considéré incompressible et la conservation de la masse (4.5) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (4.6)$$

Par ailleurs, deux termes volumiques sont pris en compte :

$$\vec{F}_v = \vec{F}_{Boussinesq} + \vec{F}_{Darcy} = \rho [1 - \beta (T - T_{fus})] \vec{g} + K \vec{u} \quad (4.7)$$

D'une part, le terme  $\vec{F}_{Boussinesq}$  permet de modéliser la flottabilité ou convection naturelle dans un fluide incompressible. L'expression inclut le poids du liquide et prend en compte la variation de la masse volumique jusqu'à la température de fusion, exprimée par le coefficient d'expansion de la matière  $\beta$  [132, 133]. D'autre part,  $\vec{F}_{Darcy}$ , permet de gérer la transition physique entre la phase liquide et solide en prenant en compte la fraction liquide  $f_L$  [133–135]. Cette condition pénalisante, représentant les forces de friction dans la zone pâteuse de transition, garantit la nullité du champ de vitesse de la matière en phase solide. Pour cela, le coefficient  $K$  dépendant de la fraction liquide est défini tel que :

$$K = -C \left( \frac{(1 - f_L)^2}{f_L^3 + b} \right) \quad (4.8)$$

avec

$$f_L = \begin{cases} 0 & T < T_{sol} \\ \frac{T - T_{liq}}{\Delta T} & T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \\ 1 & T > T_{liq} \end{cases} \quad (4.9)$$

Le paramètre d'ajustement  $C = 10^5$  permet d'annuler le champ de vitesse et  $b = 10^{-4}$  empêche la divergence du calcul en phase solide.

Quand l'énergie absorbée par la surface est suffisante, le matériau est vaporisé et la matière gazeuse est éjectée à partir de la surface supérieure de la phase liquide [59, 127]. La vaporisation du matériau entraîne deux effets significatifs :

- Une pression mécanique normale de recul sur la surface du bain liquide, liée au transfert d'impulsion lors de l'éjection de la matière, qui induit un écoulement latérale du bain liquide par effet piston [118] ;
- Une perte d'énergie au niveau de la surface induite par la chaleur latente de vaporisation qui fait tendre le système thermique vers un état d'équilibre.

Ce changement d'état est caractérisé par l'éjection de particules dans la direction normale à la surface vaporisée. La dispersion de la taille des aérosols et de leur vitesse d'éjection entraîne alors leur recombinaison par collision. Une zone dans laquelle la distance de collision des particules est inférieure au libre parcours moyen de celles-ci se forme est appelée couche de Knudsen (Figure 4.1). Cet effet limitant la vaporisation de la matière sera pris en compte dans la modélisation à partir des travaux précédents [133, 136, 137].

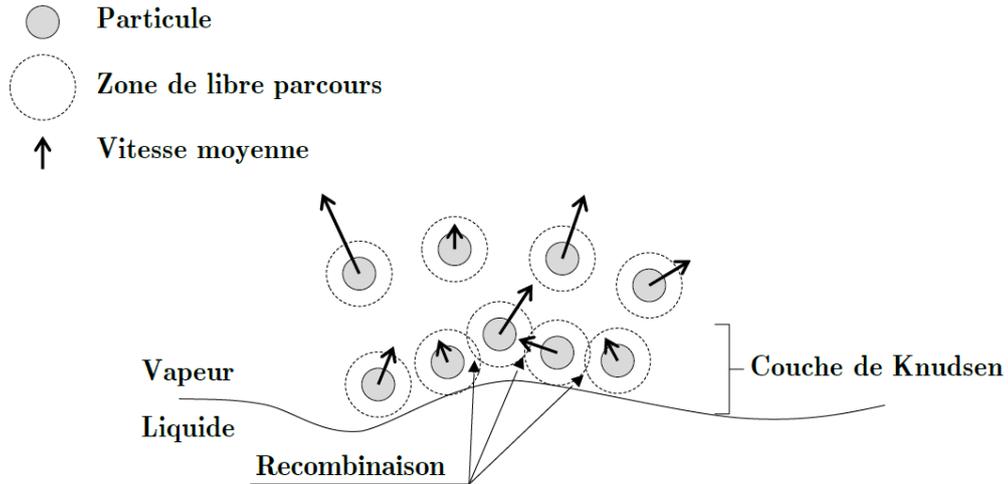


FIGURE 4.1 – Schéma de principe de la formation d’une couche de recombinaison dite de la couche de Knudsen [136]

La pression mécanique de recul exercée à la surface  $p_{rec}$  est liée à la pression de vapeur saturante  $p_{sat}$ . L’expansion de cette plume de vapeur se fait à partir de la surface de façon symétrique et anisotropique et la pression de saturation de la vapeur est calculée à partir de l’équation de Clausius-Clapeyron [127] :

$$p_{sat} = p_0 \exp \left[ \frac{M \Delta H_{vap}}{R_{gp}} \left( \frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.10)$$

avec  $p_0$  la pression atmosphérique,  $M$  la masse molaire du matériau,  $H_{vap}$  la chaleur latente de vaporisation,  $R_{gp}$  la constante des gaz parfaits et  $T_{vap}$  la température de vaporisation.

Par réaction de la surface, la pression mécanique de recul est considérée comme étant la moitié de la pression de vapeur saturante [138]. Cependant la présence de la couche de Knudsen est modélisée par un coefficient noté  $\beta_r$  dit de rétrodiffusion, estimé à 0,18 dans les travaux de Hirano *et al.* dans le cas de forte vaporisation [137]. Ainsi,  $p_{rec}$  est défini comme suit :

$$p_{rec} = p_0 + p_{sat} \left( \frac{1 + \beta_r}{2} \right) \quad (4.11)$$

Cette onde est le moteur du déplacement de la zone fondue et forme un cratère caractéristique de ce régime interaction. Au delà de l’éjection du bain liquide, une partie de l’énergie est alors perdue par le flux d’énergie vaporisée  $\phi_{evap}$  (4.12).

$$\phi_{evap} = \dot{m} H_{vap} \quad (4.12)$$

Le débit de matière vaporisée est modélisé par la relation de Hert-Langmuir (4.13) :

$$\dot{m} = p_{sat} (1 - \beta_r) \sqrt{\frac{M}{2\pi R_{gp} T}} \quad (4.13)$$

L'écoulement du bain liquide considéré comme un fluide incompressible et newtonien, est supposé en première approximation laminaire car la pression est répartie sur le bain liquide d'une épaisseur faible par rapport à sa dimension radiale. L'influence de l'écoulement du bain liquide sur le profil en température est déterminé par le nombre adimensionnel de Prandlt. Ce nombre  $Pr$  représente le rapport entre la viscosité cinématique du fluide et sa diffusivité thermique.

$$Pr = \frac{\eta C_p}{\kappa} = 0,1 \quad (4.14)$$

La valeur obtenue, typique dans le cas de métaux liquides, indique que la diffusion thermique dans le matériau est plus importante que l'écoulement de la matière, qui a ainsi peu d'influence sur la distribution en température.

La déformation de la surface libre (ou front de vaporisation) est induite par la pression de recul compensée par la pression de Laplace résultant de la tension superficielle. La condition de Laplace est alors imposée à la surface telle que :

$$\Delta p = p_{rec} + \gamma \kappa_S \quad (4.15)$$

avec  $\gamma$  la tension de surface et  $\kappa_S$  la courbure surfacique. Le gradient de température existant entre le centre du bain liquide et l'interface solide/liquide peut également induire de la convection à la surface de la zone fondue appelé effet Marangoni [139]. En effet, la tension de surface  $\gamma(T)$  est généralement dépendante de la température et est souvent, pour les métaux, modélisée par une relation linéaire [140, 141] :

$$\gamma(T) = \gamma_0 + \Delta\gamma(T - T_{fus}) \quad (4.16)$$

Dans un premier temps, l'effet Marangoni n'est pas pris en compte et cette hypothèse sera discutée dans les résultats numériques.

### Déformation de la surface

La déformation de la surface est obtenue par la méthode *Arbitrary Lagrangian Eulerian* (ALE) [142], couramment utilisée dans des études similaires de chauffage laser [131, 132, 143] lorsque la vapeur n'a pas d'effet de cisaillement à la surface du bain et qu'elle peut être négligée. Tout au long de la simulation et en cas d'écoulement de matière, la frontière mobile va se déplacer suivant le champ de vitesse de façon lagrangienne tandis que dans le domaine, la taille des mailles va être optimisée pour assurer une qualité de maillage suffisante pour la convergence du calcul (méthode "hyperélastique"). Une autre méthode de gestion de l'interface dite *Level Set* [135, 136] peut être employée. Cette méthode à maillage fixe est basée sur l'utilisation d'une fonction  $\Phi$  pour définir l'interface entre les différentes phases. Cependant cette approche peut impliquer l'existence d'une zone de transition à l'interface. A la différence des phénomènes de soudage ou perçage laser comme dans les études citées précédemment, le fort gradient de température induit à la surface nécessite d'employer la méthode ALE dans notre étude, limitant l'influence de l'interface sur les résultats de modélisation.

### Bilan des phénomènes

Les équations de transfert de chaleur et de mécanique des fluides modélisées dans le volume du substrat métallique sont illustrées dans la Figure 4.2 et résumées dans le Tableau 4.1.

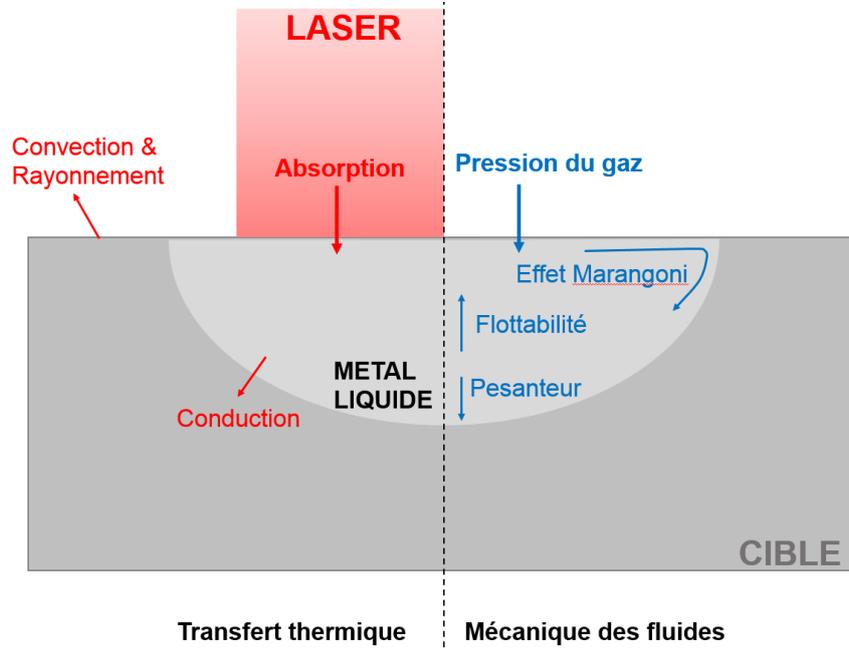


FIGURE 4.2 – Schéma de principe des phénomènes physiques modélisés pour le transfert thermique (à gauche) et l'hydrodynamique (à droite) (d'après [132])

<b>Transfert de chaleur</b>
$\rho \left[ C_p^{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + C_p \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T \right] - \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T) = 0$
<b>Mécanique des fluides</b>
$\rho \left[ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right] = \vec{\nabla} \cdot \left[ -p \mathbb{I} + \eta(T) \left( \vec{\nabla} \vec{u} + (\vec{\nabla} \vec{u})^T \right) \right] + K \vec{u} + \rho [1 - \beta (T - T_{fus})] \vec{g}$
$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$

TABLE 4.1 – Résumé des équations de conservation modélisées dans le substrat métallique

## 4.2.2 Géométrie et maillage

Les dimensions et le maillage du substrat en acier inoxydable modélisés sont représentés dans la Figure 4.3. La définition de ces paramètres est un enjeu important de la modélisation et a un impact direct sur la qualité des simulations obtenues. Une optimisation doit être trouvée entre la précision des phénomènes modélisés et les ressources de calcul nécessaire pour y parvenir. Les dimensions réelles du système ne pouvant être modélisées, la pièce a donc été dimensionnée de façon à ce que les phénomènes de diffusion de chaleur et de déplacement du bain liquide soient contenues dans la géométrie du modèle. La longueur de la pièce de  $120 \mu\text{m}$  est supérieure au rayon du laser  $\omega_0 = 62 \mu\text{m}$  ainsi qu'à la dimension du cratère d'ablation attendue (de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ ). L'analyse de l'influence de la taille de la pièce a été réalisée. Par rapport à une pièce d'une longueur de  $500 \mu\text{m}$ , la limitation de la pièce à  $120 \mu\text{m}$  implique un écart inférieur à 1% sur les températures et les dimensions des cratères simulés. De plus, la largeur ou profondeur de la pièce est de  $30 \mu\text{m}$  est largement supérieure à la profondeur de diffusion thermique  $L_t = 0,65 \mu\text{m}$ . Au vue des dimensions du modèle, la rugosité réelle du substrat ( $R_a = 0,46 \mu\text{m}$ ) est ici négligée.

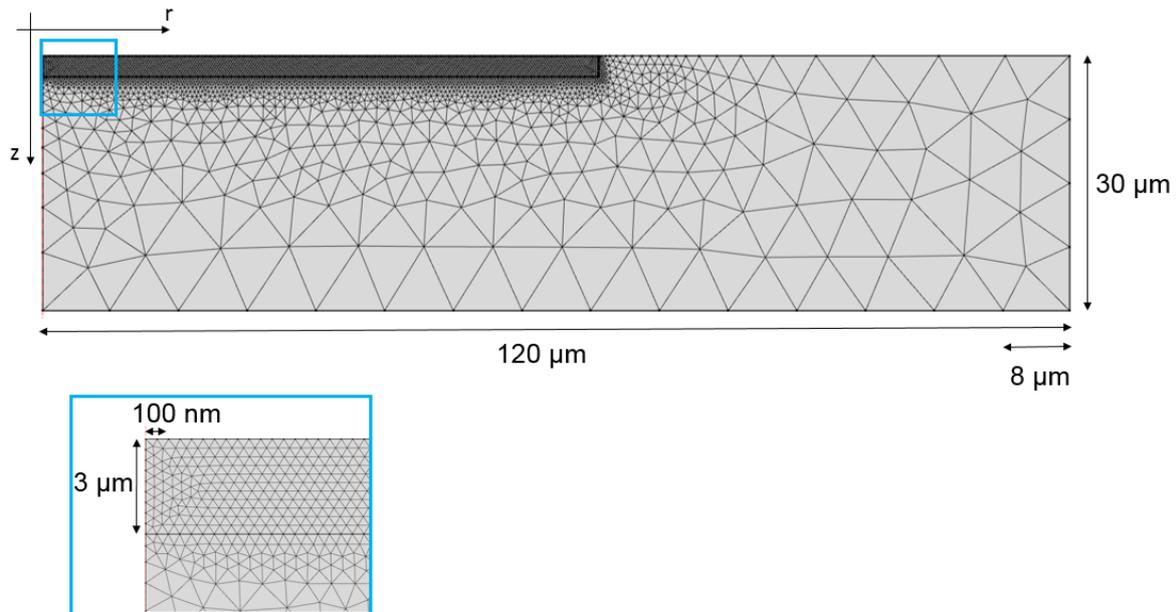


FIGURE 4.3 – Dimensions et maillage de la pièce modélisée et détail du domaine de surface (COMSOL Multiphysics®)

La découpe du modèle en deux domaines imbriqués comme montré dans la Figure 4.3 permet d'avoir un maillage plus fin dans la zone principale d'interaction entre le laser et la matière et donc de représenter correctement les gradients tout en limitant le temps de calcul. Afin de guider le choix de la taille de maille, la convergence spatiale du modèle a été effectuée. Pour cela, l'impact de la taille minimale des mailles  $a_m$  a été évalué sur différentes observables du modèle comme la température au centre de la pièce  $T(0,0,t)$ , la dimension du rayon interne du cratère d'ablation obtenu. L'écart de ces valeurs a été évalué par la norme de l'erreur  $L^2$  à partir de l'expression (4.17) et

une taille de maille minimale de référence de  $a_{\text{réf}} = 1 \text{ nm}$ .

$$L^2 = \sqrt{\sum_n (y_i(n) - y_{\text{réf}}(n))^2} \quad (4.17)$$

L'évolution de la norme de l'écart  $L^2$  au cas de maillage fin de référence est présentée dans la Figure 4.4 et montre que l'écart tend à converger vers zéro pour une taille de maille de  $100 \text{ nm}$ .

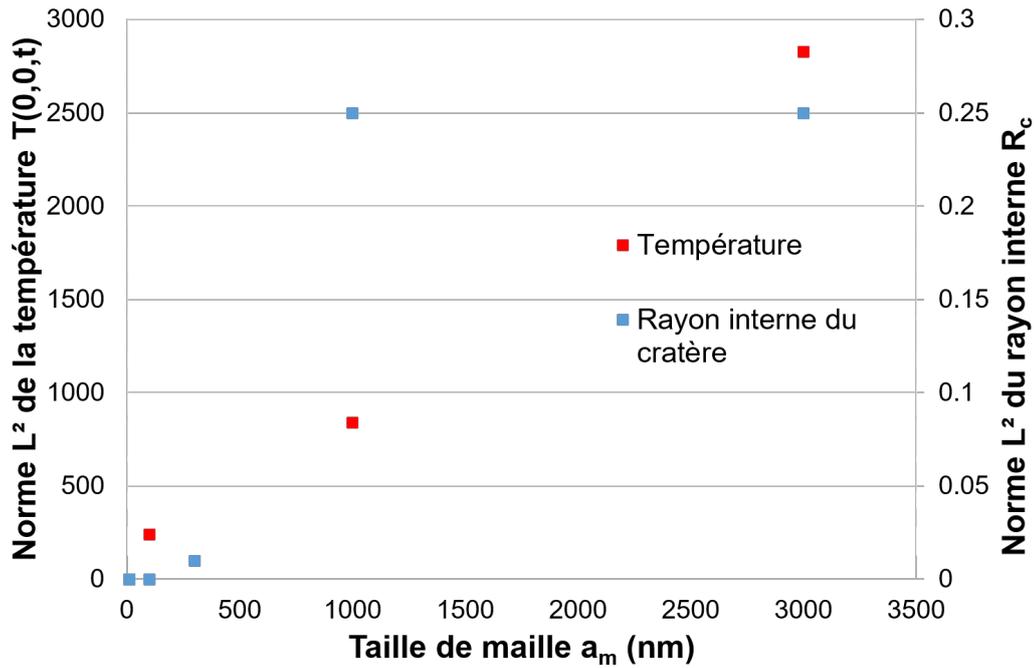


FIGURE 4.4 – Influence de la taille de maille  $a_m$  sur le rayon interne du cratère formé  $R_c$  et sur la température au centre du faisceau laser  $T(0,0,t)$

De plus, la norme du champ de vitesse  $U$  à la surface de la pièce est représentée dans la Figure 4.5 pour trois cas de maillage différents après un temps simulé de  $t = 300 \text{ ns}$ . Une taille de maille de  $100 \text{ nm}$  permet ainsi d'obtenir un champ de vitesse proche de celui de référence ( $1 \text{ nm}$ ) et avec une évolution plus stable que dans le cas d'un maillage très important comme  $1 \mu\text{m}$ . En conclusion de cette étude de convergence, le domaine concerné, de dimension  $3 \mu\text{m} \times 65 \mu\text{m}$ , comporte des mailles triangulaires de  $100 \text{ nm}$ . Le reste de la pièce est maillée librement à partir de la frontière avec un taux de croissance de 1,3.

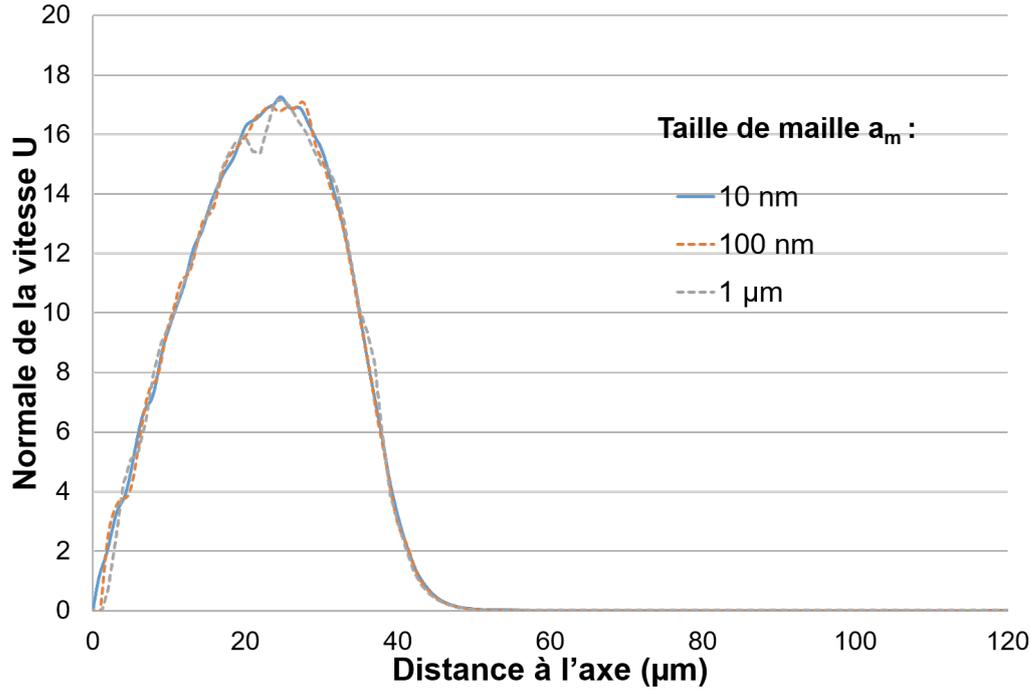


FIGURE 4.5 – Influence de la taille de maille  $a_m$  sur la norme  $U$  du champ de vitesse à la surface de l'échantillon à  $t = 300 \text{ ns}$

### 4.2.3 Conditions initiales et aux limites

Le substrat métallique est initialement à température ambiante  $T_0 = 293 \text{ K}$  et soumis à une pression atmosphérique  $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ . L'ensemble de la pièce modélisée ainsi que les conditions aux limites imposées à chacune des frontières sont résumées dans la Figure 4.6. Pour le cas des échanges thermiques, la surface de la pièce (AB) est tout d'abord soumise à la source laser considérée surfacique  $\phi_{laser}(r,t)$ . Si on considère que la puissance moyenne du laser  $P$  est envoyée à la surface entre deux impulsions à une fréquence  $\nu$  et selon la distribution temporelle normée  $I_t(t)$ , alors :

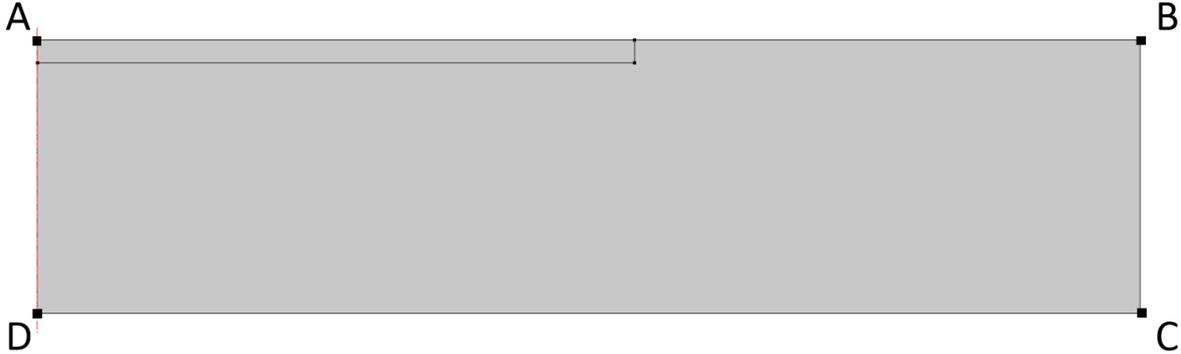
$$P = \frac{1}{T_p} P_0 \tau \quad (4.18)$$

avec  $P_0$ , la puissance crête, et  $T_p = 1/\nu = 50 \text{ } \mu\text{s}$ , la durée entre deux impulsions et  $\tau = 110 \text{ ns}$  la durée de l'impulsion. Ainsi, le flux de la source laser envoyé à la surface de la pièce, de distribution spatiale gaussienne  $I_r(r)$  peut être défini comme suit :

$$\phi_{laser}(r,t) = A(T) P_0 I_r(r) I_t(t) \quad (4.19)$$

$$= A(T) \frac{P}{\nu \tau} I_r(r) I_t(t) = A(T) \frac{P}{2\pi R_L^2 \nu \tau} \exp\left(-\frac{r^2}{2R_L^2}\right) I_t(t) \quad (4.20)$$

avec  $R_L = \omega_0/2$ , rayon du faisceau laser. La distribution temporelle de la source laser  $I_t(t)$  est présentée dans la Figure 2.2, page 42.



Frontière	Thermique	Hydrodynamique	ALE
AB	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = \phi_{laser} - \phi_{cv} - \phi_{ray} - \phi_{evap}$	$p - \sigma \cdot \vec{n} = p_{rec} + \gamma \kappa_S$	$u_n = u \cdot n_r + w \cdot n_z$
BC	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$	$\vec{u} = 0$	$d_r = 0$
CD	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$	$\vec{u} = 0$	$d_z = 0$
DA	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$	$\vec{u} \cdot \vec{n} = 0$	$d_r = 0$

FIGURE 4.6 – Géométrie de la pièce modélisée (COMSOL Multiphysics®) et conditions aux limites associées aux frontières. La frontière DA est l'axe de symétrie.

Au delà de la perte par vaporisation  $\phi_{evap}$  (4.12), les pertes thermiques considérées sur cette surface sont les échanges radiatifs et convectifs avec l'environnement tels que :

$$\phi_{ray} = \epsilon \sigma_{SB} (T^4 - T_\infty^4) \quad (4.21)$$

$$\phi_{cv} = h_{cv} (T - T_\infty) \quad (4.22)$$

avec  $\epsilon = 0,3$  l'émissivité de la surface,  $\sigma_{SB} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$  la constante de Stefan-Boltzmann et  $h_{cv} = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  le coefficient d'échange convectif représentatif de la convection naturelle [144].

## 4.2.4 Résultats numériques

### Paramètres de résolution

La résolution du système modélisé a été faite avec le solveur PARDISO. Le matériel informatique utilisé est une station de calcul DELL PRECISION TOWER 7910 avec un processeur Intel Xeon (CPU E5-2630 v3) à 2.40 GHz et 128 Go de mémoire vive (RAM). Le maillage choisi engendre 44123 degrés de liberté et nécessite un temps de calcul de 7407 s pour une durée simulée de 20  $\mu s$ . Les phénomènes physiques simulés demandent d'adapter le pas de temps de calcul au cours de la simulation. Pour cela et jusqu'à  $t = 1 \mu s$ , le calcul est fait avec un pas de temps réduit de  $\tau_C$  de 1 ns pour prendre en compte l'augmentation rapide de température ainsi que l'éjection de la matière. Au delà de ce temps, le refroidissement peut être traité avec un pas de calcul est augmenté à 20 ns. Le choix du pas de calcul a été effectuée par une analyse de la convergence temporelle du modèle. Celle ci a été réalisée avec la même démarche que la convergence spatiale, énoncée précédemment. Un pas de calcul minimal de 0,1 ns est considéré comme le cas de référence et l'écart  $L^2$  pour différents pas de temps est présenté dans la Figure 4.7. En dessous de  $\tau_C = 1 ns$ , la diminution du pas de temps présente peu d'intérêt en terme de d'écart au cas de référence. De même, comme montré dans la Figure 4.8, la diminution du pas de temps permet de limiter les instabilités de la norme  $U$  du champ de vitesse.

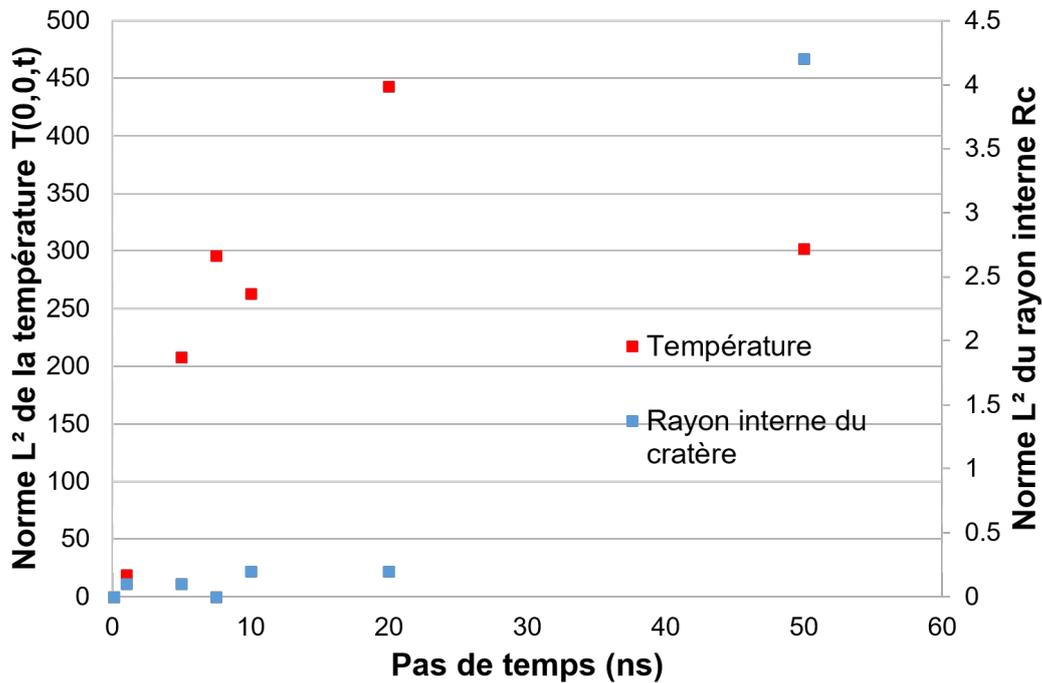


FIGURE 4.7 – Influence du pas de temps  $\tau_c$  sur le rayon interne du cratère formé  $R_c$  et sur la température au centre du faisceau laser  $T(0,0,t)$

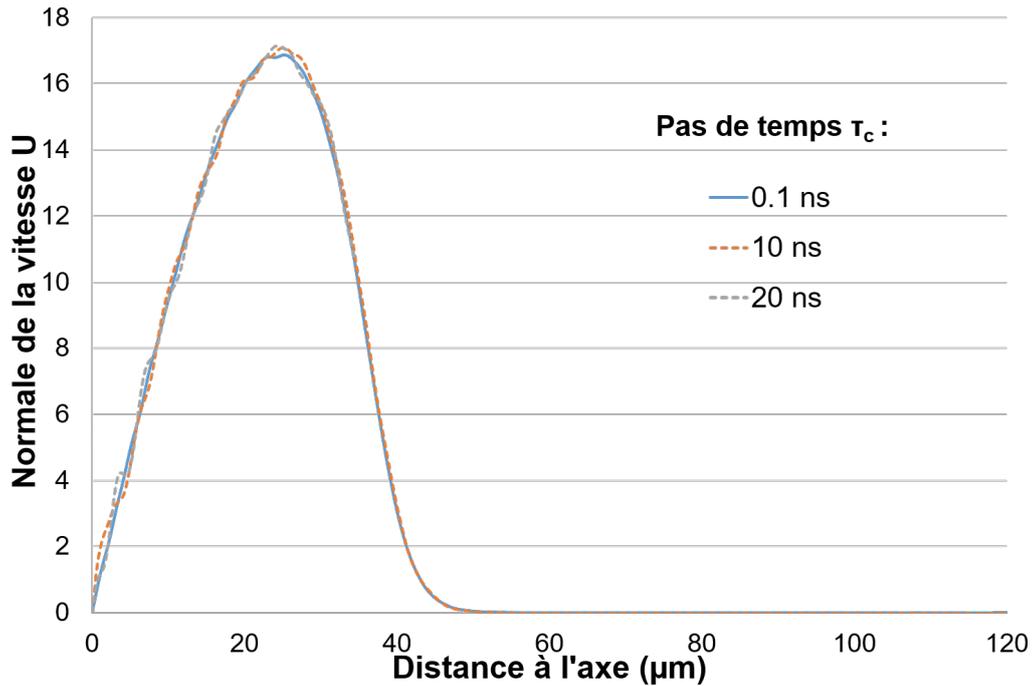


FIGURE 4.8 – Influence du pas de temps  $\tau_c$  sur la norme  $U$  du champ de vitesse à la surface de l'échantillon à  $t = 300 \text{ ns}$

### Résultats de modélisation

Dans un premier temps, des simulations ont été effectuées pour des impulsions laser de fluence comprise entre  $F_0 = 5,0$  et  $14,9 \text{ J/cm}^2$ , correspondant aux conditions expérimentales étudiées. Dans cette gamme de fluence laser, le profil des impacts laser est caractérisé par la présence d'un anneau au centre de l'impact (Figures 4.9 et 4.10). En effet, le centre de la pièce monte rapidement en température, la chaleur se diffuse alors en grande partie de façon radiale et un bain liquide se forme pendant la durée d'impulsion de  $\tau = 110 \text{ ns}$ . Une partie de la matière est vaporisée et la pression de recul initie alors l'écoulement du bain liquide vers l'extérieur de la pièce, comme le montre le sens du champ de vitesse sur la Figure 4.9. Au maximum de l'expulsion et pour une impulsion de  $14,9 \text{ J/cm}^2$ , la vitesse d'écoulement atteint  $16 \text{ m/s}$ . A partir de  $300 \text{ ns}$ , le refroidissement de la pièce provoque la rétractation du front de fusion, dans le sens contraire au champ de vitesse. Par effet de la tension de surface, un anneau de matière liquide puis solide se forme (Figures 4.9 et 4.10).

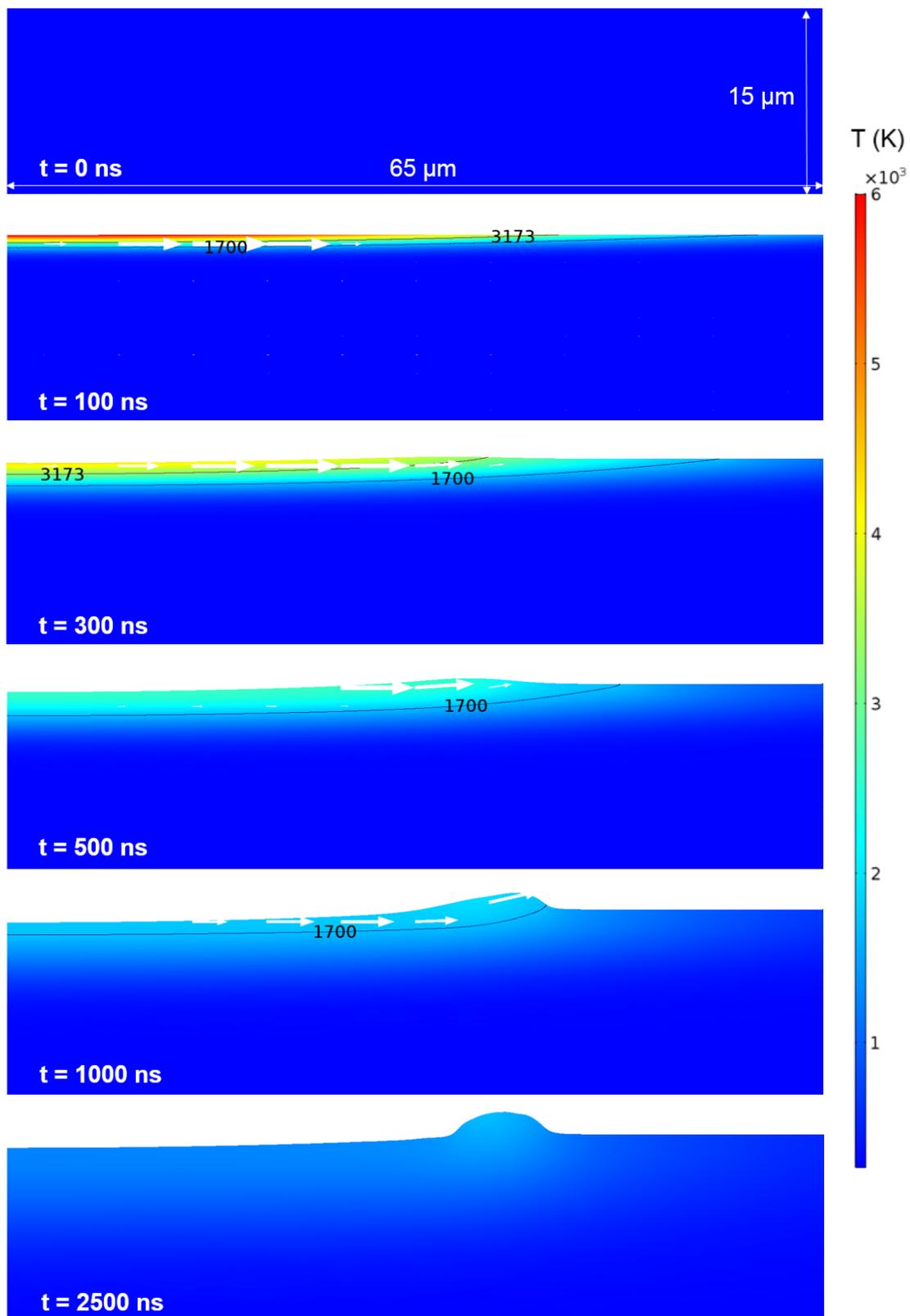


FIGURE 4.9 – Représentation 2D du profil de température (légende de couleur) et champ de vitesse (flèches blanches) dans le substrat pour  $F_0 = 12,4\ \text{J}/\text{cm}^2$ . Les lignes noires pleines représentent les isothermes de température de fusion ( $T_{fus} = 1700\ \text{K}$ ) et de vaporisation ( $T_{vap} = 3173\ \text{K}$ ).

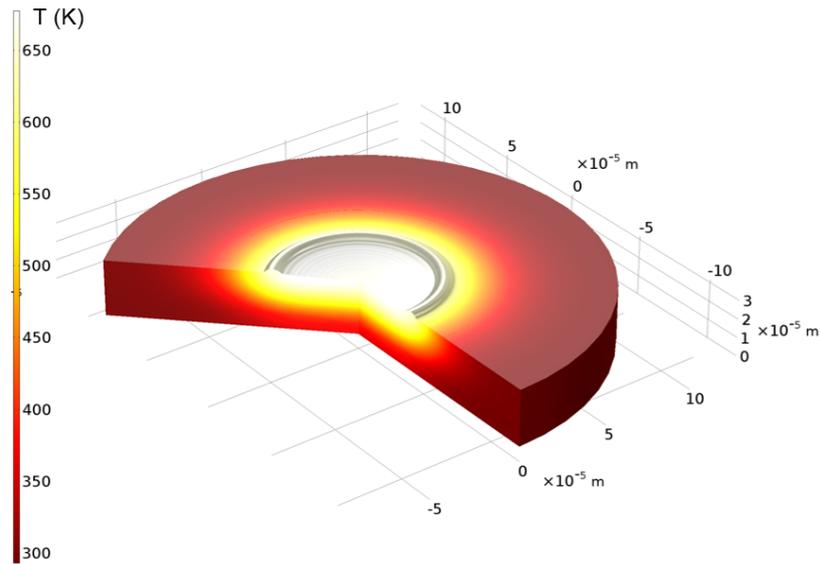


FIGURE 4.10 – Représentation 3D du profil de température dans la pièce à  $t = 20 \mu s$  pour  $F_0 = 12,4 J/cm^2$

Pour une fluence  $F_0 = 12,4 J/cm^2$ , le profil en température au centre de l'axe laser est présenté dans la Figure 4.11. Au cours de la montée en température de  $6000 K$  en  $100 ns$ , la surface dépasse la température de vaporisation, ce qui est cohérent avec la formation du plume de vapeur saturante et le profil final de la pièce (Figure 4.10).

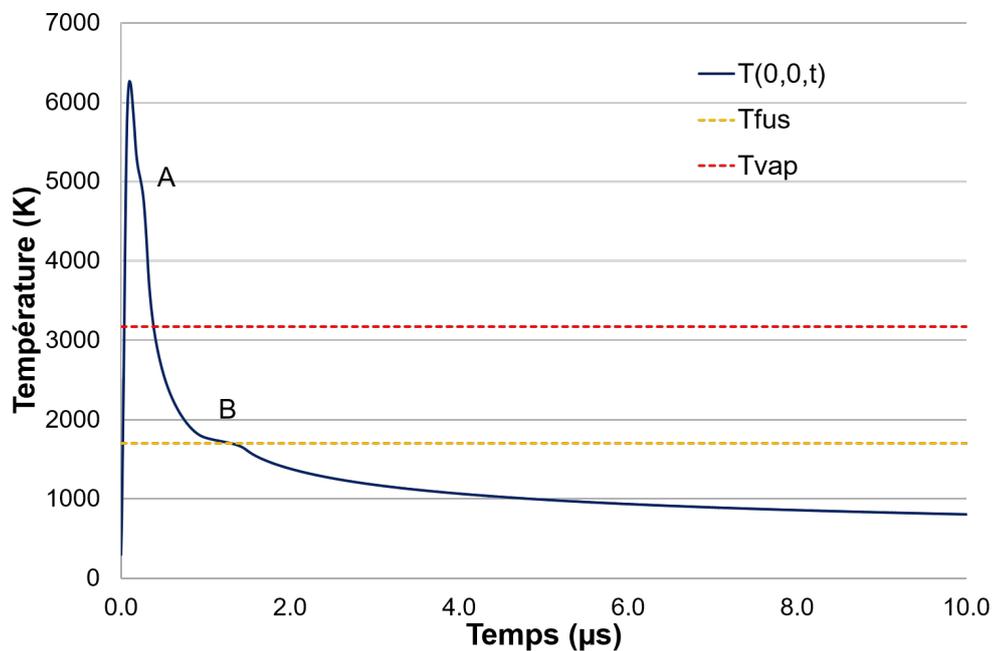


FIGURE 4.11 – Évolution de la température dans l'axe de la pièce  $T(0,0,t)$  pour  $F_0 = 12,4 J/cm^2$

L'évolution temporelle de la température suit le profil temporel de la source laser,

expliquant la présence d'un léger épaulement vers 250 ns (point A, Figure 4.11). À partir de 1  $\mu s$ , la solidification est bien prise en compte et se caractérise par un ralentissement du refroidissement au seuil de température de fusion (point B, Figure 4.11). De plus, l'évolution temporelle de la norme du champ de vitesse  $U$  met en évidence l'inertie du bain liquide. Ainsi, comme représentée dans la Figure 4.12, la pression de recul initie dans un premier temps la mise en mouvement de la phase liquide en surface. Cette pression se maintient tant que la température de la surface est supérieure à la vaporisation soit 400 ns (Figure 4.11). Cet écoulement se poursuit cependant jusqu'à 1,2  $\mu s$  soit après l'impulsion laser et l'existence de la plume de vapeur.

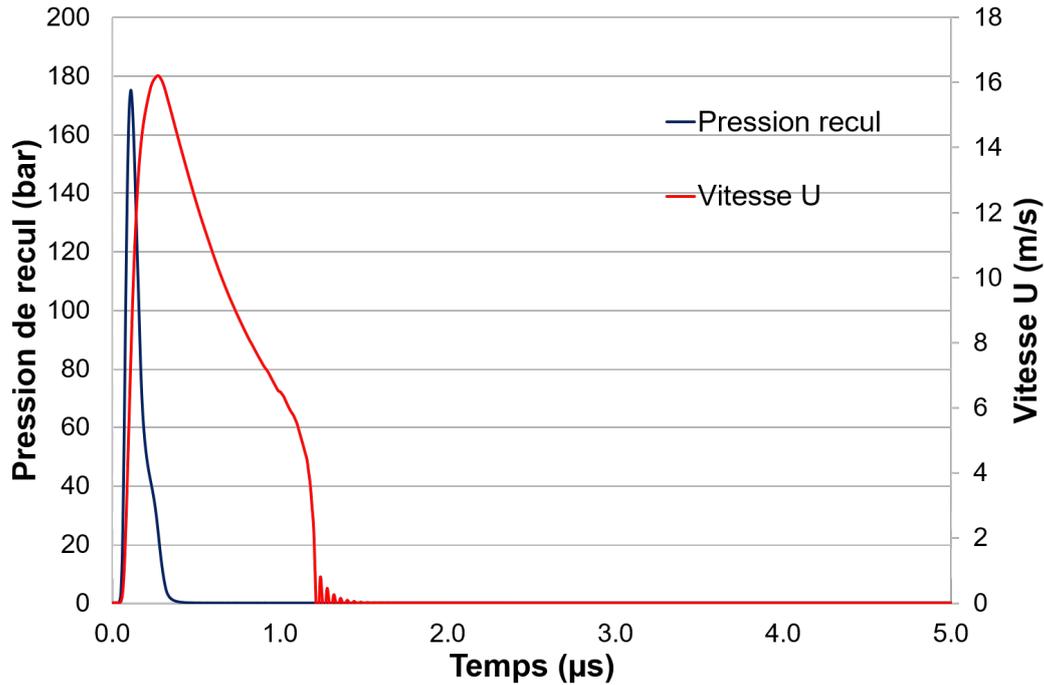


FIGURE 4.12 – Pression de recul et norme de la vitesse à la surface de la pièce à  $r = 20 \mu m$  pour  $F_0 = 12,4 J/cm^2$

Afin d'attester de la validité des hypothèses faites sur l'écoulement du fluide, l'évolution de la norme du champ de vitesse  $U$  a été analysée avec et sans effet Marangoni (4.16). Cet effet permet de prendre en compte la convection en surface pendant l'application de la source laser. Comme présenté dans la Figure 4.13, la valeur et la stabilité du champ de vitesse ne sont pas influencées par l'effet Marangoni. En effet, les temps étant très courts et la composante issue de l'effet piston étant très importante, l'effet Marangoni est trop faible pour générer une convection de la matière. Pour caractériser le régime d'écoulement de notre système, le nombre adimensionnel de Reynolds a donc été calculé tel que :

$$Re = \frac{UL\rho}{\eta} = 68 \quad (4.23)$$

avec  $U = 17 m/s$ , la norme du champ de vitesse maximale du bain liquide et  $L = 2 \mu m$ , la profondeur maximale du bain liquide à  $t = 500 ns$ . La faible valeur de  $Re$  correspond à un écoulement laminaire et valide ainsi notre hypothèse initiale.

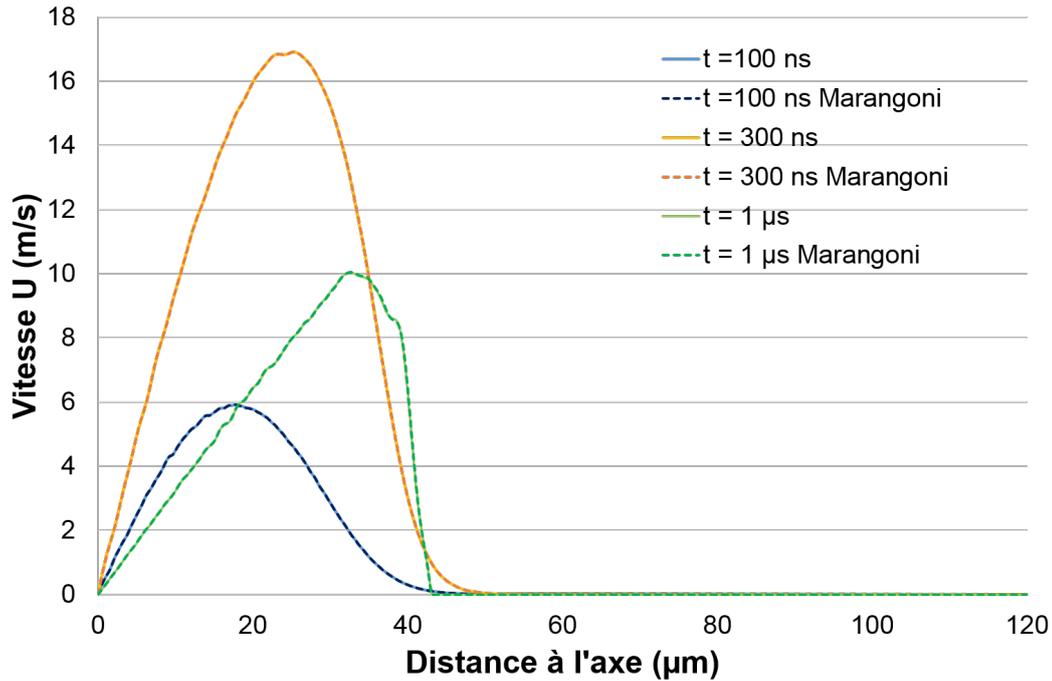


FIGURE 4.13 – Norme du champ de vitesse sur la surface de la pièce avec et sans effet Marangoni ( $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$ )

#### 4.2.5 Validation du modèle

La validation du modèle a été réalisée en deux temps : en régime de chauffage, en thermique pure, par approche analytique puis en régime ablatif par comparaison expérimentale.

Tout d'abord, à faible fluence et en régime de chauffage, le modèle développé a été validé par une approche analytique basée sur l'équation de la chaleur en phase solide (4.1). La fluence seuil de fusion de la surface  $F_{fus}$ , ou la fluence absorbée nécessaire pour atteindre la température de fusion au centre de la pièce, a été déterminée par simulation à  $F_{fus} = 0,61 \text{ J/cm}^2$ . De façon analytique et dans le cas d'un chauffage surfacique, une expression permet de remonter à ce seuil théorique  $F_{fus}^{th}$  (4.24), cohérent avec nos résultats [38] :

$$F_{fus}^{th} = \frac{\kappa T_{fus}}{2} \sqrt{\frac{\pi \tau}{D}} = 0,67 \text{ J/cm}^2 \quad (4.24)$$

De plus, le modèle numérique développé ici a été comparé aux résultats obtenus par un modèle analytique développé dans notre laboratoire. Celui-ci est basé sur l'équation de la chaleur (4.1) et permet de modéliser l'évolution de la température d'un substrat soumis à une irradiation laser en régime de chauffage, soit pour une fluence inférieure à la fluence seuil de fusion. Les détails du modèle sont présents dans les travaux de Semerok et al. [145]. Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes : le substrat est considéré semi-infini et les propriétés physico-chimiques du matériau sont constantes. Ainsi les pertes énergétiques par transitions de phase ne sont pas considérées. Le fais-

ceau laser est de forme gaussienne et de distribution temporelle sinusoïdale carrée de demi-période variable tel que :

$$I_a(t) = I_0 \sin^2 \left( \frac{\pi t}{2\tau} \right) \quad (4.25)$$

Dans un premier temps, les deux modèles ont été comparés en régime de chauffage pour une impulsion laser de fluence  $F_0 = 1,0 \text{ J/cm}^2$ . Pour cela, les paramètres d'entrées du modèle COMSOL ont été modifiés : la simulation a été réalisée avec une distribution temporelle  $I_a$  identique au modèle analytique et les paramètres du matériaux ont été pris constants (Annexe B). L'évolution de la température au centre de la pièce (Figure 4.14) est identique pour les deux modèles et dans les deux cas, la température à  $t = 50 \mu\text{s}$  est de  $307 \text{ K}$ . La température maximale atteinte par le modèle numérique COMSOL peut être expliqué par la prise en compte des pertes par convection.

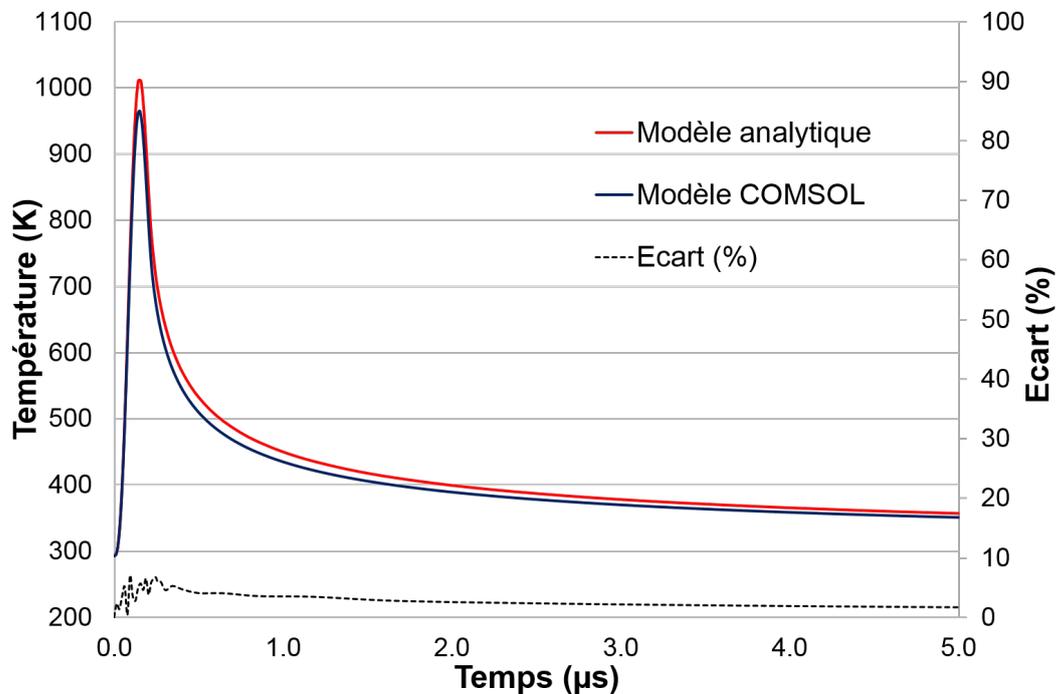


FIGURE 4.14 – Evolution de la température au centre de la pièce  $T(0,0,t)$  par modèle analytique et par calcul COMSOL en régime de chauffage ( $F_0 = 1,0 \text{ J/cm}^2$ ). La distribution temporelle et les paramètres modélisés sont identiques pour les deux modèles.

Afin d'estimer l'apport de la modélisation numérique, la même simulation a été réalisée en régime d'ablation à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$ . Dans ce cas, le modèle complet développé sur COMSOL a été employé. L'évolution de la température est présentée dans la Figure 4.15. Plusieurs écarts sont alors mis en évidence. La température maximale pour le modèle analytique est bien supérieure au modèle numérique ( $9000 \text{ K}$  contre  $6000 \text{ K}$ ). Cet écart peut être expliqué par divers effets. Tout d'abord, les distributions temporelles étant différentes, la quantité d'énergie fournie à la surface est plus importante

dans le modèle analytique. De plus, dans le modèle numérique, les chaleurs latentes de fusion et vaporisation sont considérées. Enfin, l'évolution des propriétés physiques avec la température ainsi que l'écoulement du bain liquide entraînent une meilleure prise en compte des transferts de chaleur dans la pièce. D'autre part, l'approche numérique permet de représenter la transition solide-liquide lors du refroidissement de la pièce vers  $1 \mu s$ . Par ailleurs, après  $t = 20 \mu s$ , la température finale de la pièce est de  $629 K$  pour le modèle analytique contre  $669 K$  pour le modèle numérique soit un écart de 6%.

La modélisation des transferts thermiques par approche analytique présente donc des avantages pour l'étude des profils de température en régime de chauffage laser car elle limite le temps de calcul et les ressources nécessaires. Il est intéressant de noter que le modèle analytique étudié [145] a été développé pour l'étude de la sublimation du graphite, sans formation de bain liquide. Dans notre cas et au delà de la fluence de fusion, l'approche numérique de couplage multiphysique de la thermique et de l'hydrodynamique est donc nécessaire pour intégrer les transitions de phase et l'influence du bain liquide. Le suivi de l'écoulement permet de plus de prédire les modifications de la surface induite par le traitement laser.

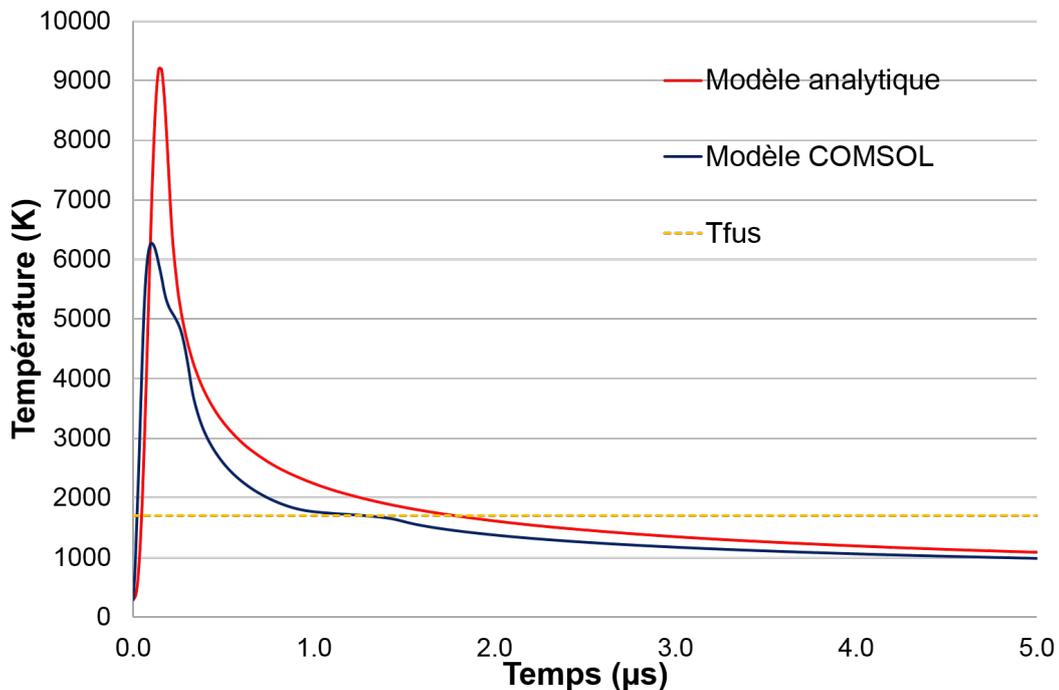


FIGURE 4.15 – Evolution de la température au centre de la pièce  $T(0,0,t)$  par modèle analytique et par calcul COMSOL en régime d'ablation ( $F_0 = 12,4 J/cm^2$ ).

Dans un deuxième temps, le modèle a été validé à haute fluence en régime ablatif par cohérence avec la morphologie des cratères d'ablation expérimentaux (Figure 4.16). Pour cela, les caractéristiques des cratères d'intérêt sont la hauteur de l'anneau d'ablation, la profondeur du cratère et les rayons internes et externes du cratère. Dans la gamme de fluence laser de l'étude paramétrique ( $F_0 = 5,0 - 14,9 J/cm^2$ ), les cratères de mono impact laser sur de l'acier inoxydable AISI 304L obtenus expérimentalement

ont été caractérisés par microscopie optique et interférométrique. Pour les mesures par microscopie et par simulation, la surface de l'échantillon a été prise comme référence pour déterminer la hauteur de l'anneau et la profondeur du cratère.

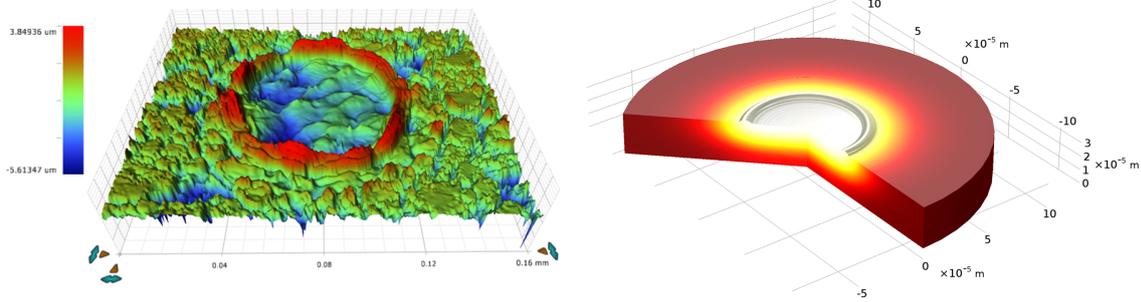


FIGURE 4.16 – Représentation 3D d'un cratère d'ablation à une fluence laser  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  obtenu par microscopie interférométrique (à gauche) et par simulation (à droite)

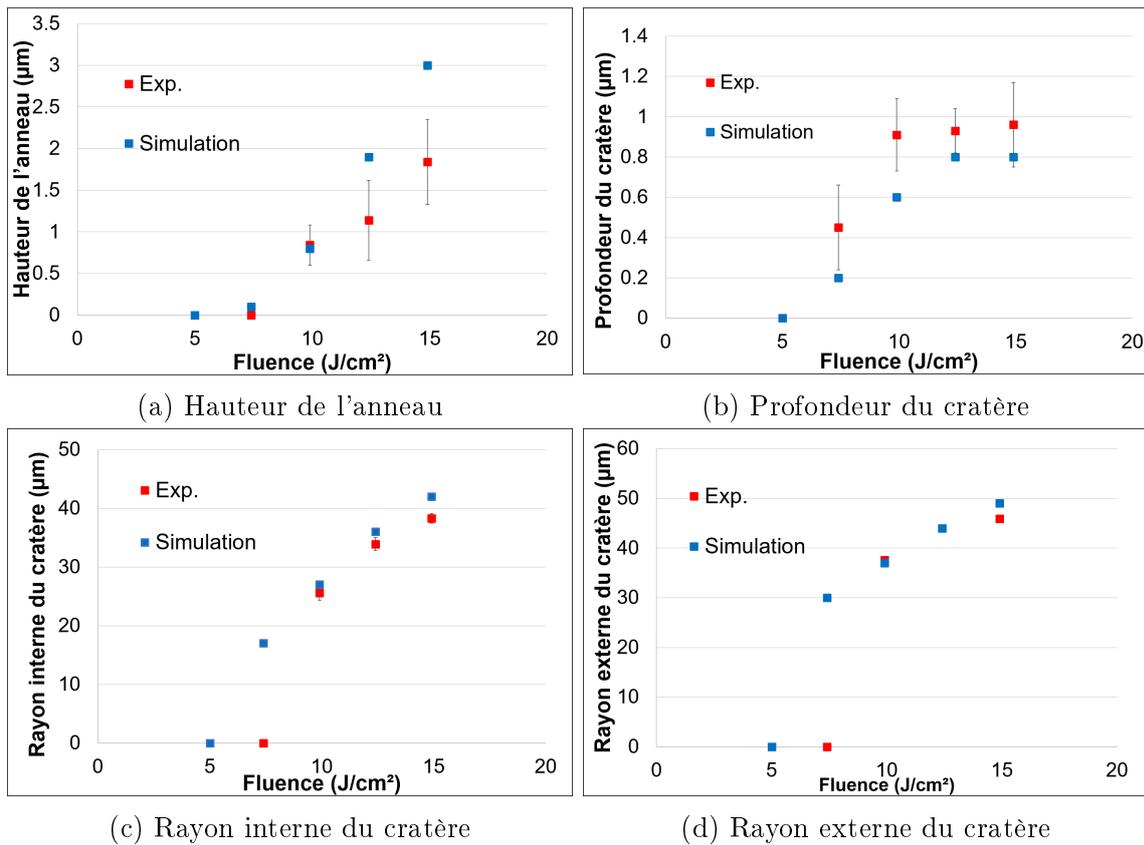


FIGURE 4.17 – Comparaison de la géométrie des cratères d'ablation expérimentaux et simulés en fonction de la fluence laser  $F_0$

Les rayons internes et externes sont définis comme la distance entre le centre du cratère et le rebord respectivement interne et externe de l'anneau. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.17a à 4.17d. L'évolution de caractéristiques des cratères simulés suit bien les résultats expérimentaux, en particulier pour la prédiction des dimensions radiales des cratères. L'écart obtenu pour la hauteur de l'anneau (Figure 4.17a) et la profondeur du cratère (Figure 4.17b) sont induits par un biais de la modélisation. En effet, la construction de notre modèle et notamment la gestion de la surface libre par ALE implique une conservation du volume de la pièce. La perte de matière n'est ainsi pas parfaitement représentée. Les cratères simulés ont donc une profondeur plus faible et une hauteur d'anneaux plus grande que les cratères réels.

Le suivi de la vaporisation de la matière se fait tout de même par le flux de matière vaporisée. Par simulation, la géométrie des cratères est uniquement le fait de l'écoulement du bain liquide. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques nous laisse donc penser que le volume de matière ablatée est donc faible au regard de la matière déplacée. Ces résultats, obtenus pour l'ablation d'un substrat métallique, seront discuté par la suite dans le cas d'une couche d'oxyde.

## Conclusion

La modélisation de l'ablation d'un substrat métallique par mono impulsion laser a été réalisée par couplage des transferts thermiques et de l'hydrodynamique. Les simulations ont démontrées le chauffage, la fusion puis la vaporisation du centre de la pièce pendant l'irradiation laser. La formation d'une plume vapeur entraîne la mise en mouvement du bain liquide puis la formation d'un anneau d'ablation, caractéristique de l'interaction laser de durée nanoseconde avec une surface métallique. Les résultats de simulation obtenus sont cohérents avec les observations expérimentales dans la gamme de fluence laser d'intérêt. L'analyse et la convergence du modèle d'ablation par mono impulsion laser sur substrat métallique sera utilisé comme socle de référence pour le reste de l'étude de modélisation.

### 4.3 Modélisation 2D axisymétrique de l'ablation laser d'une couche d'oxyde submicrométrique avec contamination

Dans cette deuxième partie, l'étude de modélisation a porté sur l'ablation par mono impulsion laser d'un substrat métallique avec une couche d'oxyde submicrométrique contenant une contamination volumique. L'objectif de cette deuxième étape de modélisation est d'étudier les mécanismes intervenant lors de l'irradiation laser d'un échantillon oxydé de type OxA, étudié dans le chapitre 2.

#### 4.3.1 Phénomènes physiques

Dans un premier temps, seuls les transferts de chaleur sont modélisés avec les équations présentées dans le Tableau 4.1. En partant du modèle précédent sur substrat métallique, un domaine représentant la couche d'oxyde sera ajouté et les effets d'absorption de l'onde laser seront modélisés. De plus, la diffusion d'une contamination de la couche d'oxyde vers le substrat métallique sous l'effet du gradient de température sera également considéré.

La prise en compte de l'hydrodynamique a été étudiée mais des instabilités de surface durant la simulation ont empêché l'aboutissement du modèle. Pour limiter ces instabilités liées aux algorithmes de résolution numérique, plusieurs pistes ont été explorées. Tout d'abord l'augmentation de la pression de recul a été lissée avec une fonction de type Heaviside pour éviter une transition trop abrupte pendant l'impulsion laser. De plus, un maillage de surface rectangulaire dit couche limite a été choisi pour limiter l'effet de la composante tangentielle du champ de vitesse de surface. Les dimensions de ce maillage sont données dans la suite.

#### Absorption de l'onde laser dans la couche d'oxyde

Expérimentalement, la couche d'oxyde formée est composée de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  avec une contamination volumique en europium de l'ordre de 1% massique (Section 2.3.3). Pour la modélisation, le choix a été fait de simplifier la nature chimique de l'oxyde et de la considérer uniquement comme une couche de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à partir de la relative abondance d'informations présentes dans la littérature. La présence d'europium est considérée sans influence sur les propriétés physico-chimiques de la couche d'oxyde. Les propriétés physico-chimiques de cet oxyde issues de la littérature sont résumées en Annexe B (Tableau B.4). Le taux et coefficient d'absorption de l'échantillon ont été déterminés expérimentalement.

Dans un milieu semi-transparent comme la couche d'oxyde, la source laser devient une source de chaleur volumique  $Q$  et le dépôt de l'énergie laser selon la profondeur  $z$  de la couche d'oxyde suit la distribution normée suivante :

$$I_z^{ox}(z) = \alpha^{ox} \exp(-\alpha^{ox} z) \quad (4.26)$$

Dans la couche d'oxyde, la source laser est donc définie telle que :

$$\phi_{laser}^{ox}(r,t,z) = A^{ox} \frac{P}{2\pi R_L^2 \nu \tau} \exp\left(-\frac{r^2}{2R_L^2}\right) I_z^{ox}(z) I_t(t) \quad (4.27)$$

Le coefficient d'absorption expérimental de la couche d'oxyde  $\alpha^{ox} = 15 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$  a été déterminé à partir du taux d'absorption  $A^{ox}$ . Les détails du calcul sont exposés en Annexe B.2.1. Ainsi la longueur de pénétration optique est de  $L_\alpha^{ox} = 65 \text{ nm}$ . L'épaisseur de la couche d'oxyde de  $z^{ox} = 130 \text{ nm}$  est suffisante pour qu'une grande partie de l'énergie laser y soit absorbée. L'onde réfléchiée à l'interface entre l'oxyde et le métal est ainsi considérée d'intensité trop faible pour provoquer des interférences dans la couche d'oxyde [4]. Seul le phénomène d'absorption sera donc pris en compte dans la modélisation. Néanmoins, l'énergie laser transmise à l'interface avec le substrat métallique est considéré. A la différence de la source laser définie dans le modèle précédent, le dépôt d'énergie est modélisé de façon volumique car le maillage de surface est fin par rapport à la longueur de pénétration optique ( $L_\alpha = 28 \text{ nm}$ ). Proche de l'interface entre la couche d'oxyde et le métal, soit  $z = z^{ox}$ , la source laser est donc définie telle que :

$$\phi_{laser}(r,t,z) = A(T) \phi_{laser}^{ox}(z^{ox}) I_z(z) \quad (4.28)$$

### Diffusion de la contamination

Durant la phase d'irradiation laser puis du refroidissement de la surface, le profil en température dans la couche d'oxyde et le gradient de concentration à l'interface avec le métal sous-jacent induisent une diffusion de la contamination en europium présente dans la couche d'oxyde. Dans cette étude, en l'absence de modélisation de l'écoulement des phases liquides formées, la convection n'est pas considérée. La contamination initiale en europium étant supposée homogène dans la couche d'oxyde, la diffusion a lieu de la surface vers le substrat, suivant la profondeur  $z$ . Le transport de ces particules en 1D est régi par la loi de Fick [146, 147] et modélisé comme suit :

$$\frac{\partial C_{Eu}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left( -D_{Eu} \vec{\nabla} C_{Eu} \right) + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C_{Eu} = R_{Eu} \quad (4.29)$$

$$\vec{J}_{Eu} = -D_{Eu} \vec{\nabla} C_{Eu} + C_{Eu} \vec{u} \quad (4.30)$$

avec  $C_{Eu}$  la concentration molaire en europium,  $R_{Eu}$  la source en europium,  $\vec{J}_{Eu}$  le flux d'atomes d'europium et  $D_{Eu}$  le coefficient de diffusion isotrope de l'europium. Dans notre étude, la contamination est uniquement présente dans la couche d'oxyde d'où  $R_{Eu} = 0$  et, sans écoulement,  $u = 0$ .

Le coefficient de diffusion est quant à lui défini en fonction de l'état de l'oxyde et son expression est donné dans l'équation 4.31 :

$$D_{Eu} = \begin{cases} D_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{R_{gp}T}\right) & T < T_{fus}^{ox} \\ \frac{k_B T}{6\pi a_{Eu} \eta} & T \geq T_{fus}^{ox} \end{cases} \quad (4.31)$$

avec  $D_0 = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [146],  $Q_a = 1,92 \times 10^4 \text{ J/mol}$  l'énergie d'activation,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  la constante de Boltzmann,  $a_{Eu} = 2,35 \times 10^{-10} \text{ m}$  le rayon d'un atome d'euporium et  $\eta$  la viscosité du matériau. Faute de données, nous considérons la viscosité de l'acier inoxydable AISI 304L pour l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La détermination de l'énergie d'activation a été réalisée par ajustement paramétrique en se basant sur la condition de continuité de la valeur du coefficient de diffusion à la température de fusion  $T_{fus}^{ox}$ .

Ainsi, en phase solide, le coefficient suit la loi d'Arrhénius et le déplacement des atomes a lieu à travers les lacunes et défauts de la structure cristalline [146]. En phase liquide, le transport des particules est vu comme le déplacement de sphères rigides par mouvement brownien à travers un milieu visqueux, décrit par l'approximation de Stokes-Einstein [148].

### Bilan des phénomènes

Les équations de transferts thermiques et de transports d'espèces sont résolues dans l'ensemble de la pièce modélisée (Tableau 4.2) avec les paramètres physico-chimiques de chaque milieu (oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou acier inoxydable AISI 304L).

<b>Transfert de chaleur</b>
$\rho \left[ C_p^{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + C_p \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T \right] - \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T) = Q$
<b>Transport d'espèces</b>
$\frac{\partial C_{Eu}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-D_{Eu} \vec{\nabla} C_{Eu}) = 0$
$\vec{J}_{Eu} = -D_{Eu} \vec{\nabla} C_{Eu}$

TABLE 4.2 – Résumé des équations modélisées dans la couche d'oxyde et le substrat métallique

### 4.3.2 Géométrie et maillage

La géométrie du substrat métallique est maintenue identique au modèle de la section 4.2 (page 128) car les dimensions en jeu sont similaires de la modélisation précédente. Un domaine est ajouté à la surface du substrat pour représenter la couche d'oxyde. Le domaine est d'une épaisseur de  $130 \text{ nm}$  et d'une longueur de  $120 \text{ }\mu\text{m}$ . L'absorption de l'énergie laser ayant lieu dans les premiers  $100 \text{ nm}$ , le maillage du domaine de surface est choisi très fin. Pour limiter les instabilités induites par une

absorption d'énergie et des transitions de phases importantes en extrême surface, un maillage rectangulaire de largeur  $20 \text{ nm}$  est créé en surface avec un taux de croissance vertical de 1.2. Le reste du maillage de la couche d'oxyde est composé de triangles libres. Le domaine sous-jacent d'interaction entre la couche d'oxyde et le métal est quant à lui maillé par triangles libres de taille minimum de  $5 \text{ nm}$  à l'interface et de croissance 1.1. Les dimensions et le maillage du modèle sont données dans la Figure 4.18.

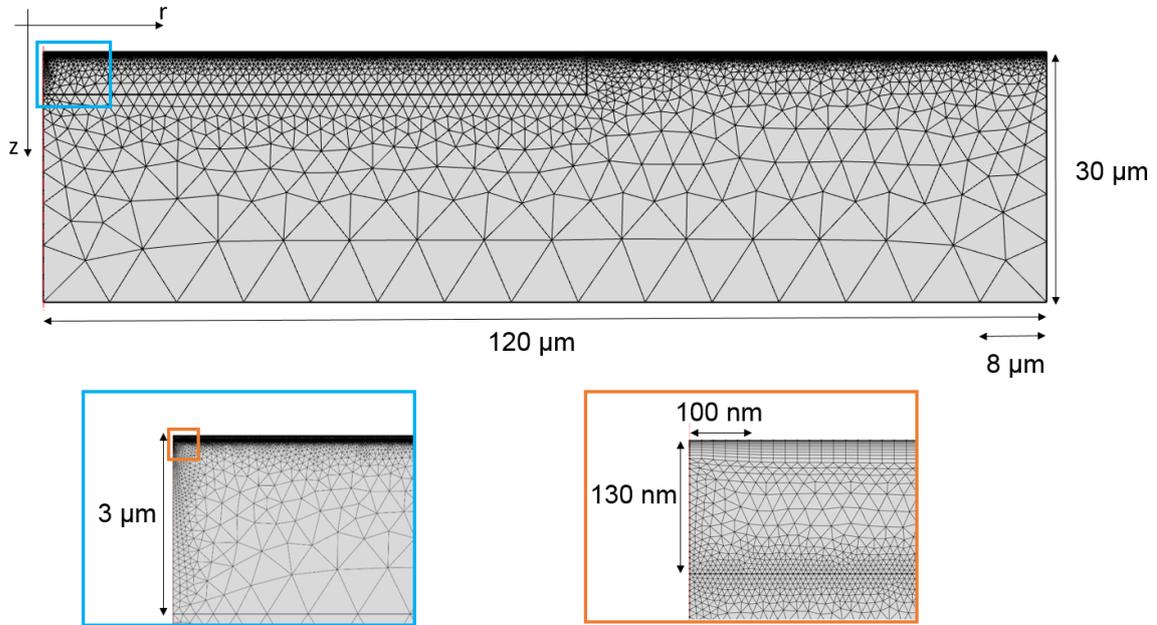


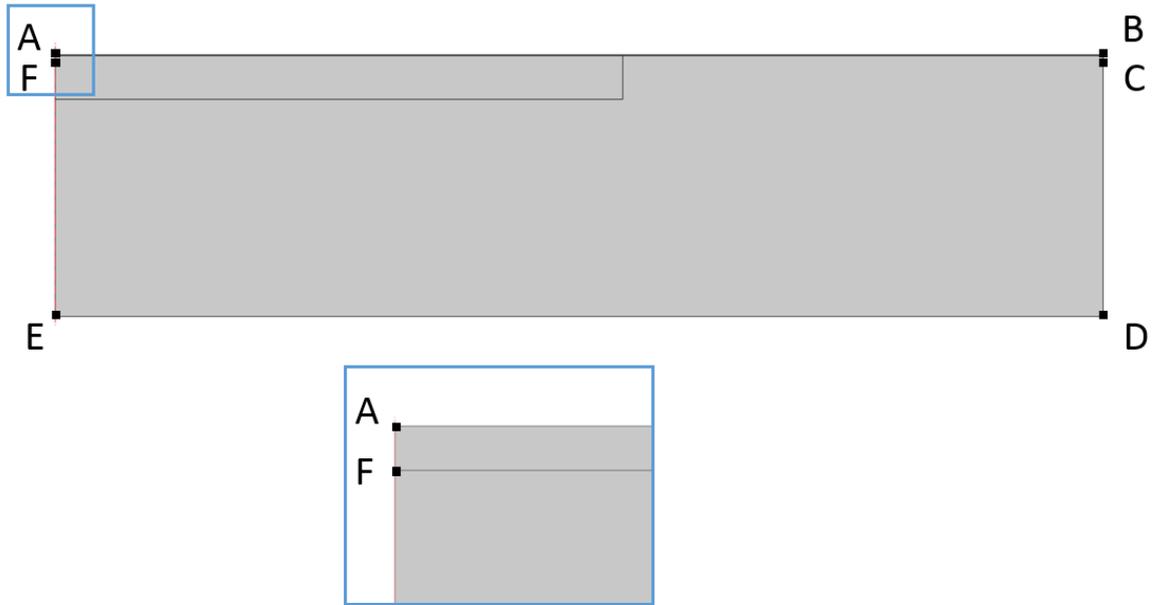
FIGURE 4.18 – Dimensions et maillage de la pièce modélisée et détails du domaine de surface (bleu) et de la couche d'oxyde (orange) (COMSOL Multiphysics®)

### 4.3.3 Conditions initiales et aux limites

Initialement, la pièce est soumise à des conditions atmosphériques ambiantes et  $T_0 = 293 \text{ K}$ . Comme présenté dans la Figure 4.19, l'axe de symétrie du faisceau laser est (AE). Les échanges avec le milieu ont lieu sur la surface (AB) et à l'interface entre le métal et l'oxyde (FC) à  $z = z^{ox}$ . L'interface entre les domaines est ainsi considérée continue pour les échanges thermiques et le transport d'espèces. Aux bords de la pièce (BD) et (DE), une condition d'isolation thermique et de flux de particules nul est imposée. Enfin, une contamination en europium  $C_0 = 0,01 \frac{\rho^{ox}}{M^{ox}}$  (soit 1% massique en Eu) est présente dans l'ensemble du domaine de la couche d'oxyde. La géométrie de la pièce et les conditions aux limites sont résumées dans la Figure 4.19 pour les physiques modélisées.

Les pertes générées par la vaporisation de l'oxyde et du métal sous jacent sont également modélisées par les flux de matière vaporisée  $\phi_{evap}$  et  $\phi_{evap}^{ox}$  définis dans l'expression 4.13 avec  $M$  et  $M^{ox}$ , les masses molaires respectives de l'acier inoxydable et de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Sur la frontière (AB), la contamination en europium est ablatée avec l'oxyde. Ce phénomène physique devrait donc être intégré dans l'équation de conservation de la masse. Cette démarche sera mise en œuvre dans de futurs travaux pour suivre les pertes de matières induites lors de l'ablation. Néanmoins, une analyse globale de la masse vaporisée a été effectuée et sera présentée dans le chapitre 5. La simulation de la diffusion de la contamination sera cependant utilisée pour estimer les épaisseurs de diffusion dans l'acier.



Frontière	Thermique	Transport d'espèces
AB	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = -\phi_{cv} - \phi_{ray} - \phi_{evap}^{ox}$	$-\vec{J}_{Eu} \cdot \vec{n} = 0$
FC	$-\kappa^{ox} \vec{\nabla} T^{ox} \cdot \vec{n} = -\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n}$	continuité
BD	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$	$-\vec{J}_{Eu} \cdot \vec{n} = 0$
DE	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$	$-\vec{J}_{Eu} \cdot \vec{n} = 0$
EA	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$	$-\vec{J}_{Eu} \cdot \vec{n} = 0$

FIGURE 4.19 – Géométrie de la pièce modélisée (COMSOL Multiphysics®) et conditions aux limites associées aux frontières.

### 4.3.4 Résultats numériques

#### Paramètres de résolution

La résolution a été effectuée dans des conditions similaires au premier modèle. Dans ce modèle 364600 degrés de libertés sont résolus avec un temps de calcul total de 8 heures pour une durée simulée de 5  $\mu s$ . Le pas de calcul est identique au modèle précédent soit  $\tau_C = 1 ns$  puis 20  $ns$  à partir d'un temps simulé de 1  $\mu s$ .

#### Résultats de modélisation

La résolution du modèle est réalisée sur toute la gamme de fluence laser étudiée expérimentalement, de  $F_0 = 5,0$  à  $14,9 J/cm^2$ . Dans un premier temps, les résultats donnés correspondent à une impulsion avec la fluence minimale,  $F_0 = 5,0 J/cm^2$ . L'évolution de la température au centre de l'axe du faisceau, à la surface de l'oxyde et à l'interface avec le métal, est présentée dans la Figure 4.20. Pendant la durée de l'impulsion, la température de surface dépasse le seuil de vaporisation pour atteindre près de  $9500 K$ . La phase vapeur se maintient jusqu'à 350  $ns$  et la solidification débute à partir de 750  $ns$ .

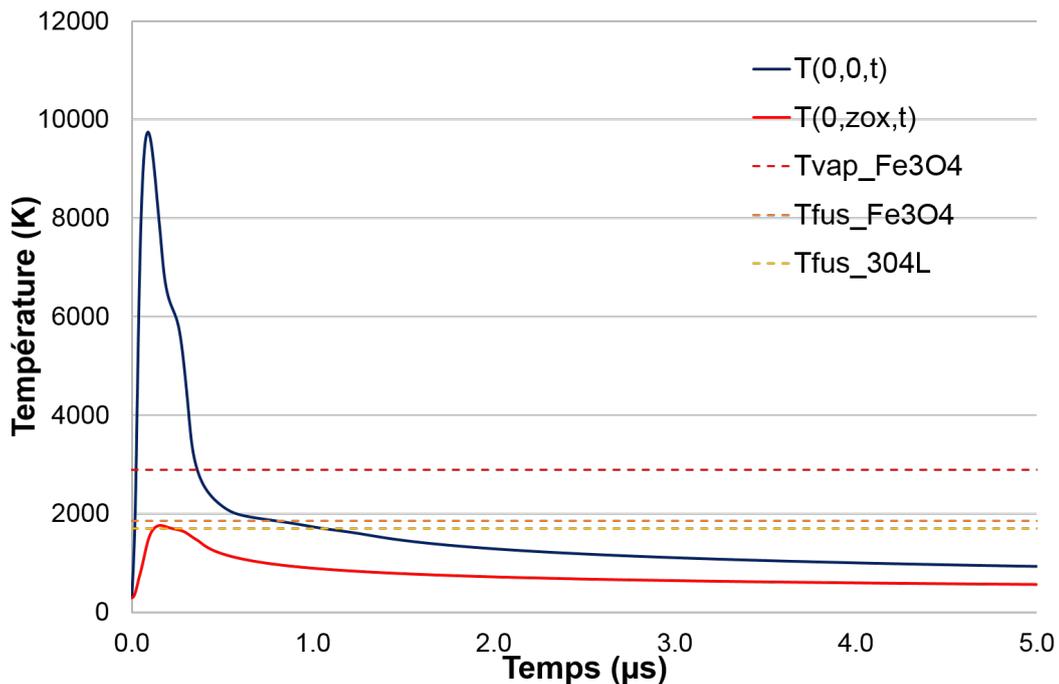


FIGURE 4.20 – Évolution de la température dans l'axe du faisceau laser à la surface de la couche d'oxyde  $T(0,0,t)$  et à l'interface avec le métal  $T(0,z^{ox},t)$  pour  $F_0 = 5,0 J/cm^2$

En comparaison avec le chauffage de substrat métallique (Section 4.2), les températures atteintes sont plus élevées, en cohérence avec un dépôt d'énergie plus important en surface. De plus, les propriétés de la couche d'oxyde impliquent une diffusion de la température plus importante et une durée de vie des phases liquide et vapeur plus courte.

Concernant l'évolution en profondeur de la température, la Figure 4.21 présente le profil selon l'axe du faisceau au maximum de l'impulsion laser soit  $t = 100 \text{ ns}$ . Le dépôt d'énergie est fait en très grande partie dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans cette étude, la conservation du volume modélisé implique que l'évolution des températures en surface et en profondeur soit calculée sans prendre en compte l'ablation de la couche d'oxyde et le changement de propriétés du matériau et de l'absorption de l'énergie laser.

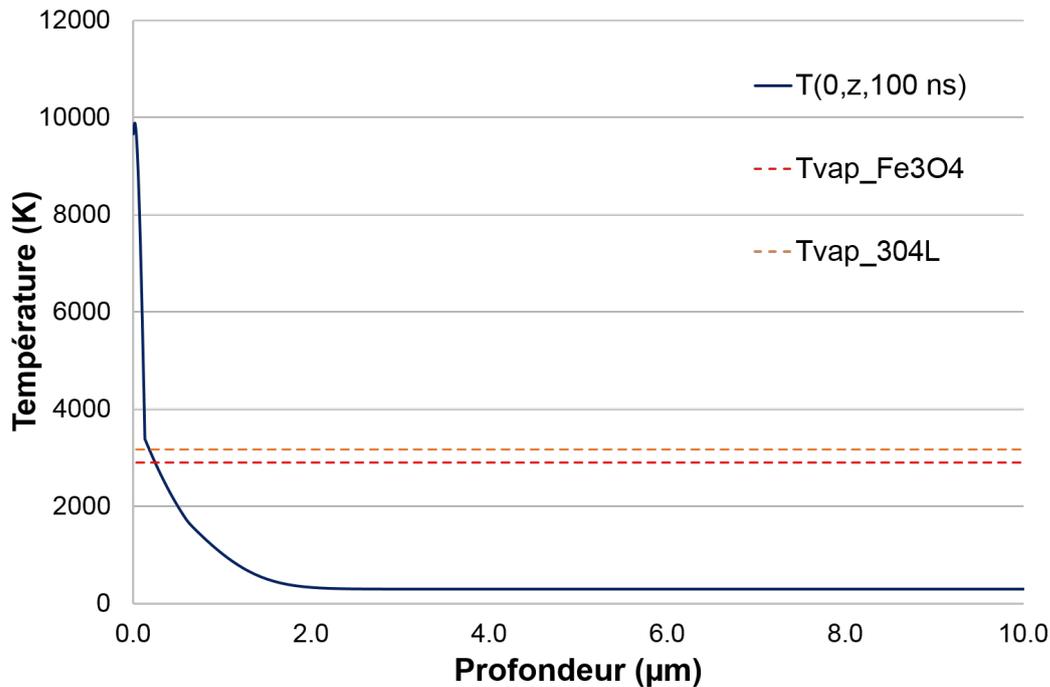


FIGURE 4.21 – Profil en profondeur de la température dans l'axe du faisceau laser  $T(0,z,t = 100 \text{ ns})$  pour  $F_0 = 5,0 \text{ J/cm}^2$

Les seuils de vaporisation et de fusion matérialisés par les différentes isothermes (Figure 4.20 et 4.21) montrent également que, dans la gamme de fluence simulée, la fusion et la vaporisation de la couche d'oxyde sont antérieures à la fusion de la base métallique. Dans le cas contraire, la présence de métal vapeur sous de l'oxyde liquide provoquerait un phénomène d'ébullition et d'expulsion de gouttes liquides. Cette succession de transitions de phase laisse ainsi supposer que dans notre cas d'étude, le profil en température ne favorise pas l'éjection de gouttelettes liquides et que l'ablation de la contamination est obtenue par vaporisation de la couche d'oxyde.

### 4.3.5 Validation du modèle

L'étape de validation a été effectuée dans une démarche similaire au modèle sur substrat métallique. Elle a donc été réalisée par une première comparaison en régime de chauffage avec un modèle purement analytique. Dans un second temps, le modèle a été comparé en régime ablatif aux résultats expérimentaux.

Tout d'abord, la fluence seuil de fusion de la couche d'oxyde a été estimée à partir du modèle analytique utilisé précédemment [145]. Les calculs ont été effectués en prenant en compte une couche d'oxyde, avec une épaisseur et des propriétés physico-chimiques identiques au modèle numérique. Au delà des hypothèses exposées dans l'étude précédente, la résolution de l'équation de la chaleur est effectuée de façon séparée dans le milieu de l'oxyde et le métal. Contrairement au modèle numérique, une hypothèse de résistance est imposée à l'interface pour représenter les impuretés, défauts et différences cristallines pouvant exister entre ces milieux. Par approche analytique, ce seuil a été estimé à  $F_0 = 0,3 \text{ J/cm}^2$ . Pour s'assurer de rester en régime de chauffage, la comparaison entre les modèles sera donc effectuée à cette fluence. Les évolutions en température à la surface et au centre de l'axe du faisceau sont présentées dans la Figure 4.22.

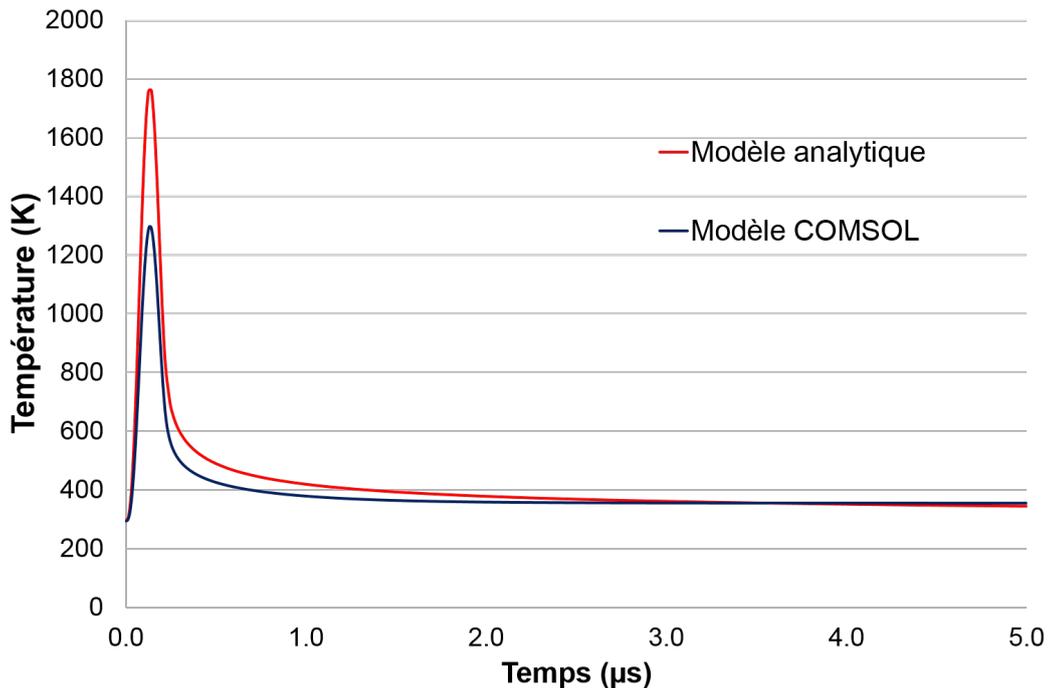


FIGURE 4.22 – Évolution de la température au centre de la pièce  $T(0,0,t)$  par modèle analytique et par calcul COMSOL en régime de chauffage ( $F_0 = 0,3 \text{ J/cm}^2$ )

Les températures calculées à partir des deux modèles présentent un accord acceptable. Le modèle numérique sera donc employé à plus haute fluence laser afin de prendre en compte les pertes par transitions de phase.

Dans une seconde phase, les dimensions des cratères d'ablation obtenus par simulation avec le modèle numérique ont été comparées aux résultats expérimentaux. Expérimentalement, les cratères d'ablation obtenus sur des échantillons de type OxA ont été observés au microscope optique (Figure 4.23) et interférométrique. La détermination des dimensions des zones ablatées est exposée dans le Chapitre 3 (Section 3.2, page 87). En l'absence de modélisation des écoulements hydrodynamiques et de l'anneau d'ablation, cette dimension est plus difficile à déterminer. Le cratère d'ablation est donc défini comme la dimension radiale maximale ayant atteint la température de vaporisation.

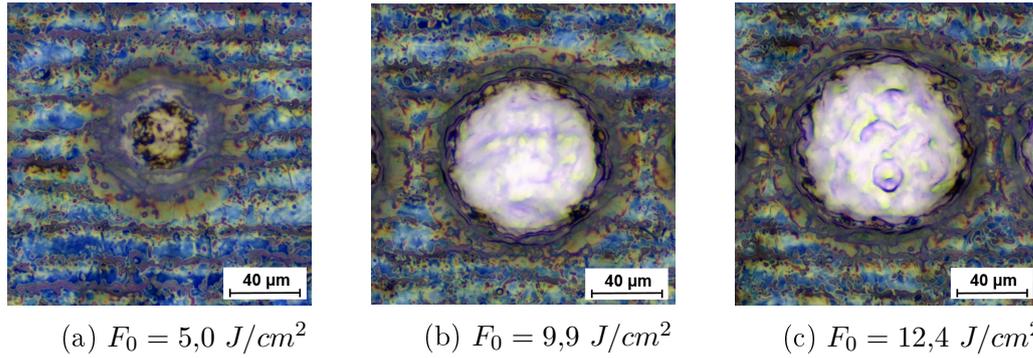


FIGURE 4.23 – Observations par microscopie optique ( $M_g = \times 50$ ) d’impacts laser sur un échantillon oxydé de type OxA

Pour cela, le profil de température en surface est analysé et l’isotherme de vaporisation indique la dimension maximale de la zone ablatée. L’évolution de ce profil de surface en fonction du temps montre que la zone vaporisée est la plus importante au maximum de l’impulsion laser soit  $t = 100 \text{ ns}$ .

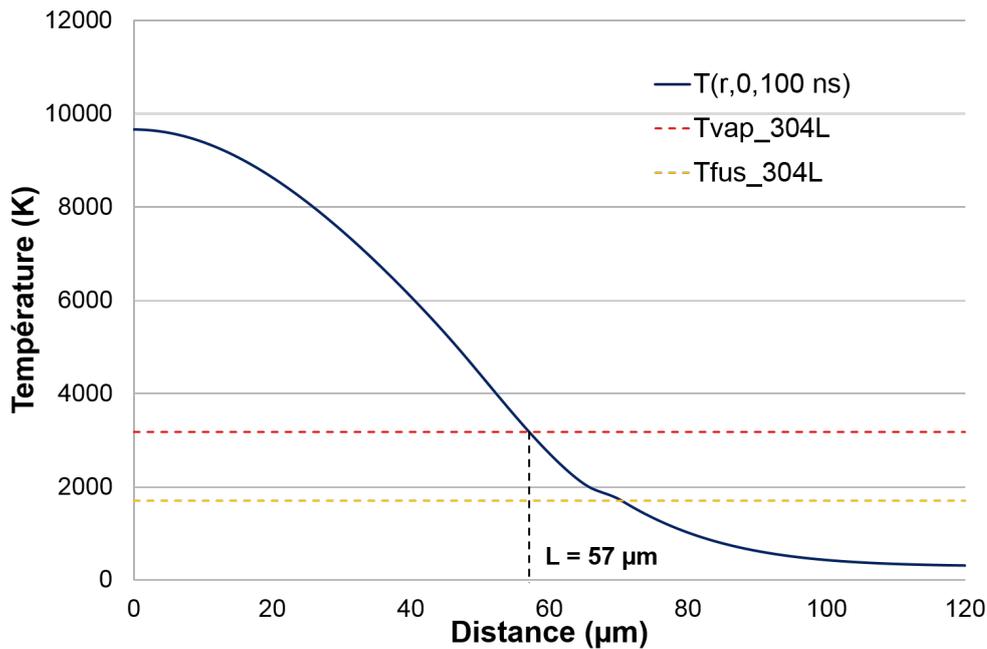


FIGURE 4.24 – Profil de température à la surface de la couche d’oxyde  $T(r,0,t = 100\text{ns})$  pour  $F_0 = 5,0 \text{ J/cm}^2$

Un exemple pour  $F_0 = 5,0 \text{ J/cm}^2$  est donné dans la Figure 4.24 et la zone vaporisée est ici de  $L = 57 \mu\text{m}$ . A partir de cette définition, un biais de mesure existe et la dimension de la zone vaporisée est surestimée car elle correspond à la vaporisation de l’extrême surface, et non de la totalité de la couche d’oxyde. Cette dimension sera comparée au rayon externe du cratère, délimité par l’anneau d’ablation observé expérimentalement (Figure 4.23). La comparaison entre le rayon des cratères d’ablation

expérimentaux et le rayon de la zone vaporisée par simulation est présentée dans la Figure 4.25.

Un écart de  $20 - 30 \mu m$  entre les résultats expérimentaux et simulés est observé. La surestimation de la zone vaporisée est plus accentuée dans le cas de la fluence seuil de décontamination,  $F_0 = 5,0 J/cm^2$ , définie comme la fluence minimale à partir de laquelle, l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est ablatée et le substrat métallique est mis à nu. Au delà de la dimension radiale de la zone vaporisée (Figure 4.24), le profil en profondeur présenté dans la Figure 4.21 prédit la vaporisation totale de la couche d'oxyde et donc une mise à nu du métal. L'image de l'impact (Figure 4.23a) montre cependant que le centre du cratère est très fortement affecté, sans ablation totale de la couche. L'évolution des dimensions est néanmoins cohérente en régime d'ablation et les tendances prédites par le modèle pourront être employées dans la suite. Par ailleurs la validation du modèle pourrait être également envisagée par mesure de la température lors de l'impulsion et de la durée du bain liquide de surface par caméra rapide.

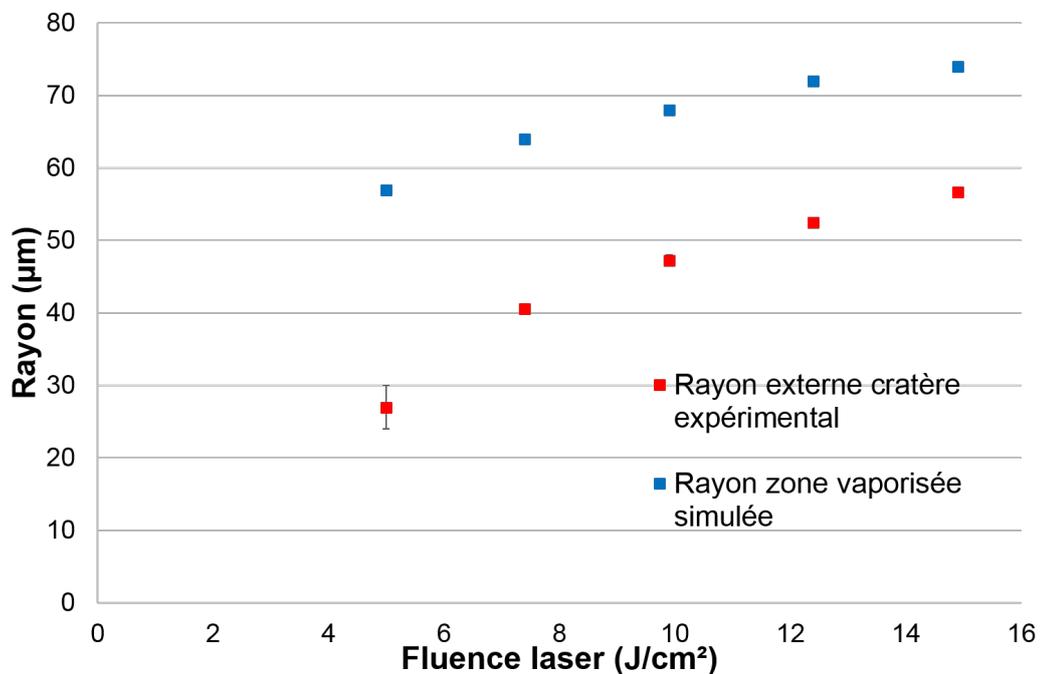


FIGURE 4.25 – Comparaison de la géométrie des cratères d'ablation expérimentaux et simulés en fonction de la fluence laser  $F_0$

En général, les températures calculées apparaissent donc surestimées pour des impacts à haute fluence. Cet écart peut être expliqué par divers aspects du modèle. Tout d'abord, l'absence des phénomènes hydrodynamique lors de l'impact ne permet pas de prendre en compte les pertes d'énergie lors de l'écoulement de la matière. De plus, la nature chimique de l'oxyde simulé a été simplifiée par rapport à l'oxyde formé expérimentalement. Enfin, l'évolution des caractéristiques de la couche d'oxyde lors de la montée en température n'est pas considérée. En effet, les propriétés physico-chimiques de la couche d'oxyde sont maintenues constantes et l'épaisseur de la couche d'oxyde est conservée.

Afin de réduire l'écart entre les résultats expérimentaux et simulés, l'ajustement paramétrique des propriétés de la couche d'oxyde doit être considéré. La température maximale étant liée directement à l'absorptivité de la surface  $A^{ox}$ , ce paramètre a donc été modifié en fonction de la température. Pour cela, l'absorptivité de l'oxyde est prise égale à l'absorptivité de l'acier inoxydable à haute température soit  $A^{ox} = 0,5$ . Pour une impulsion laser à  $F_0 = 12,4 J/cm^2$ , la température maximale est alors de  $13500 K$  et le rayon de la zone vaporisée est de  $L = 69 \mu m$ . L'écart avec le résultat expérimental passe alors de 37% à 32%, ce qui montre la nécessité de poursuivre l'ajustement paramétrique.

Ce résultat montre également qu'en régime de haute fluence, une diminution de 25% de la température maximale calculée n'induit pas une modification très importante du profil radial de la température. La valeur numérique de la température maximale n'est donc pas une donnée sensible de notre modèle et ne permet pas de donner une estimation juste de cette donnée.

## Conclusion

En se basant sur le modèle précédent, un modèle d'ablation de couche d'oxyde submicrométrique sur substrat métallique par impulsion laser a été réalisé. La présence de la couche d'oxyde a entraîné la prise en compte de l'absorption de l'onde laser dans un milieu semi-transparent, ainsi que le transport de contaminant entre l'oxyde et le métal par effet du gradient de température et de concentration. Les premiers résultats numériques montrent que, dans notre cas, la fusion et la vaporisation de la couche d'oxyde ont lieu avant la fusion du substrat métallique. Au delà des mécanismes d'ablation, ce travail sera exploité par la suite pour déterminer l'importance de la diffusion de contaminant pendant le traitement de décontamination. En perspective de ce travail, l'hydrodynamique des phases liquides doit être couplé au modèle et les propriétés de la couche d'oxyde doivent être ajustées pour prédire au mieux les profils de température calculés. Le transport de contamination par convection pourrait ainsi être étudié.

## 4.4 Modélisation 3D du chauffage laser de substrat métallique par impulsions successives

Dans cette dernière partie, les travaux de modélisation ont porté sur l'irradiation laser d'un substrat métallique par impacts successifs. A partir du modèle d'ablation par mono impact (Section 4.2), l'objectif est de simuler l'évolution de la température d'une pièce en 3D dans des conditions similaires au dispositif expérimental. Pour cela, le problème thermique sera résolu en coordonnées cartésiennes 3D  $(x,y,z)$ .

### 4.4.1 Phénomènes physiques

Dans une première phase de modélisation, seul le problème thermique sera résolu à partir de l'équation de la chaleur rappelée dans l'expression 4.32. Cette simplification nous permet de simuler des conditions expérimentales avec un fort taux de recouvrement tout en limitant les ressources de calcul nécessaires. Les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation sont cependant modélisées via l'évolution des paramètres physico-chimiques comme la capacité thermique  $C_p^{eq}$ . La prise en compte de l'hydrodynamique et des interactions avec une couche d'oxyde feront l'objet d'une deuxième étape de développement.

$$\rho \left[ C_p^{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + C_p \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T \right] - \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T) = 0 \quad (4.32)$$

Dans l'hypothèse d'impulsions cumulées au centre d'une pièce semi-infinie, la chaleur de la source est diffusée dans la pièce et aucun effet d'accumulation entre les impulsions n'est pas observé. Cette hypothèse n'est cependant pas toujours respectée dans le cas d'un traitement réel où le schéma de balayage peut favoriser l'accumulation de chaleur dans certaines zones. De plus, le maintien du chauffage voire de la fusion peut favoriser la pénétration de contaminants dans la pièce. L'objectif du modèle est ainsi de reproduire les conditions expérimentales choisies pour la décontamination et évaluer les zones potentielles d'accumulation de chaleur.

### Déplacement de la source laser

Le déplacement de la source laser est effectué selon le schéma de balayage présenté dans la Figure C.1. Le balayage de la pièce est fait par un ensemble d'allers-retours horizontaux et les lignes de traitement s'alternent en créneau. Les détails de l'évolution des coordonnées du centre du faisceau laser  $x(t)$  et  $y(t)$  sont donnés dans l'Annexe C.

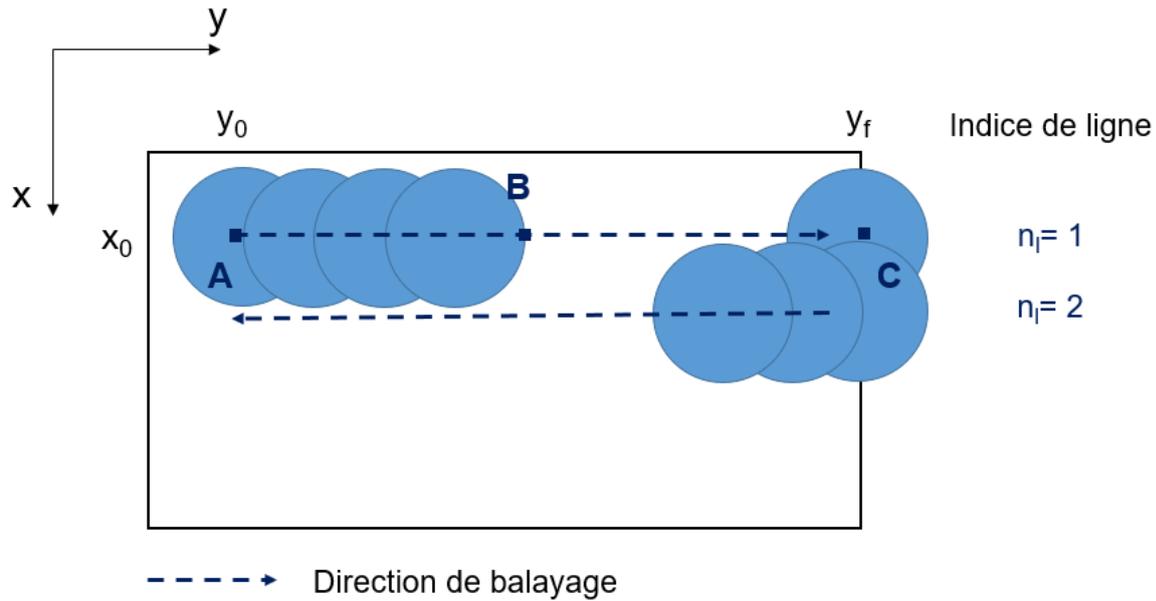


FIGURE 4.26 – Schéma de balayage de la pièce. Les points A, B et C représentent l'emplacement des points de mesures d'intérêt dans la suite de l'étude.

Dans nos conditions expérimentales, avec un recouvrement spatial de  $R = 80\%$ , l'espacement horizontal entre deux impulsions ainsi qu'entre deux lignes est de  $\Delta x = 25 \mu m$ , avec une période de  $T_p = 50 \mu s$ . Au delà de l'effet d'accumulation d'impacts laser successifs sur une ligne de traitement, l'enjeu de ce modèle est d'analyser l'évolution de température dans le cas où la pièce traitée est limitée, comme les bords ou lese défauts. Pour cela, le balayage en crêteau sera simulé au bord de la pièce pour pouvoir étudier l'influence du recouvrement des lignes successives dans la pièce ainsi que sur le bord. Dans la suite, trois points de mesure à la surface de la pièce seront analysés sur la première ligne de traitement : la position du premier impact laser (point A, Figure C.1), la position de l'impact laser situé au milieu de la ligne (point B) et enfin la position au bord de la pièce (point C).

#### 4.4.2 Géométrie et maillage

La pièce métallique modélisée est constituée de deux domaines imbriqués. Les dimensions globales de la pièce sont de  $2500 \mu m \times 2500 \mu m \times 200 \mu m$ . Cette géométrie a été déterminée telle que la température globale de la pièce reste très limitée suite au traitement laser et que cette évolution soit indépendante des dimensions. Pour la géométrie choisie et un traitement de deux lignes à  $12,4 J/cm^2$ , la température globale de la pièce augmente de  $1 K$  et les effets d'accumulation dû à la géométrie de la pièce sont négligés.

La modélisation de la pièce réelle étant trop coûteuse en ressources, la dimension optimale de la zone à traiter a été déterminée. Pour cela, une série d'impulsions à fluence  $12,4 J/cm^2$  a été simulée et l'évolution de la température au point A, c'est à dire à la position du premier impact laser, est présentée dans la Figure 4.27. Le traitement

a été simulé pendant une durée  $t_{\text{ligne}} = 500 \mu\text{s}$  soit une distance de  $D_y = 250 \mu\text{m}$  et  $N_{\text{spot}} = 11$  impulsions.

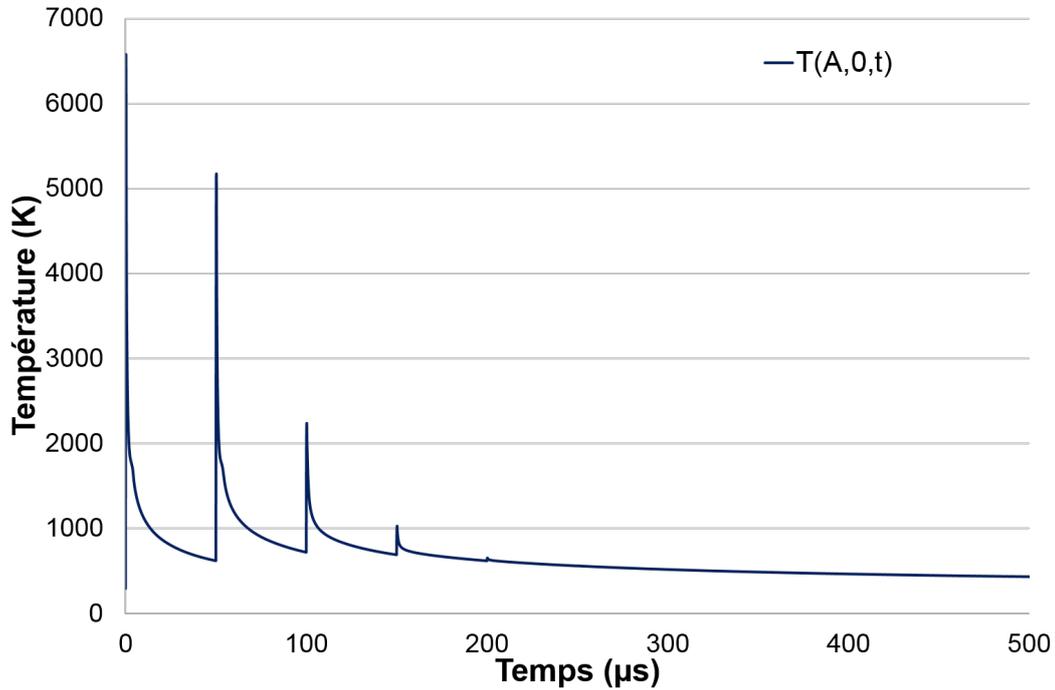


FIGURE 4.27 – Évolution de la température au point A pendant une série de  $N_{\text{spot}} = 11$  impulsions à  $12,4 \text{ J/cm}^2$

A partir de  $n_p = 5$  impulsions soit une distance de  $100 \mu\text{m}$ , la température au point A n'est plus influencée par l'impact laser. Par symétrie, la distance à partir de laquelle les impulsions d'une même ligne n'ont plus d'influence sur le point de mesure est donc de  $200 \mu\text{m}$ . Pour étudier les différents cas de recouvrement, la dimension de la zone traitée sera donc de  $250 \mu\text{m}$ .

A partir de cette analyse, un premier domaine, représentant la zone d'interaction avec le laser, est modélisé avec des dimensions restreintes et avec un maillage fin. Les dimensions sont de  $400 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ . Le maillage de surface, présentés dans les encadrés de la Figure 4.28, est obtenu avec un ensemble de triangles de  $5 \mu\text{m}$  de côté. En profondeur, les mailles sont des tétraèdres de taux de croissance 1,1. Malgré une taille de maille plus importante en surface que dans le modèle en 2D axisymétrique, les dimensions restent bien appropriées à un faisceau laser de diamètre  $124 \mu\text{m}$ . Le deuxième domaine, est maillé à partir de la zone d'interaction et le maillage atteint une taille maximale de  $100 \mu\text{m}$ . Ce domaine permet ainsi de considérer la diffusion de la chaleur. Les détails des dimensions et du maillage sont donnés dans la Figure 4.28.

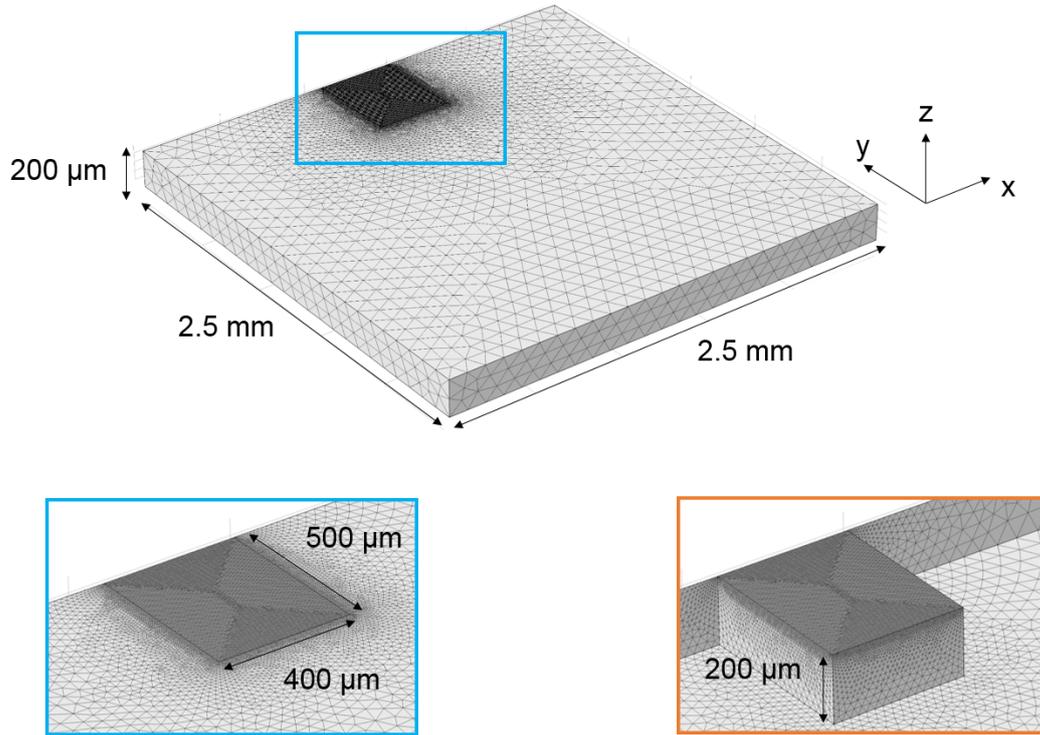


FIGURE 4.28 – Dimensions et maillage de la pièce modélisée et détails du domaine traité en surface (bleu) et en vue éclatée (orange) (COMSOL Multiphysics®)

### 4.4.3 Conditions initiales et aux limites

La pièce est soumise initialement aux conditions atmosphériques de pression et de température ( $T = 293 \text{ K}$ ). A  $t = 0 \text{ s}$ , la source laser  $(x_0, y_0)$  est située au milieu de la zone d'interaction selon  $x$  et à  $D_y = 250 \mu\text{m}$  du bord de la pièce selon  $y$ . La géométrie de la pièce et les conditions aux limites associées aux différentes surfaces sont présentées dans la Figure 4.29. Une condition d'isolation thermique est imposée à l'ensemble des surfaces de la pièce (B à E), à l'exception de la surface supérieure. Sur toute la surface de la pièce (A), la source laser  $\phi_{laser}^{3D}(x, y, z, t)$  est définie comme suit :

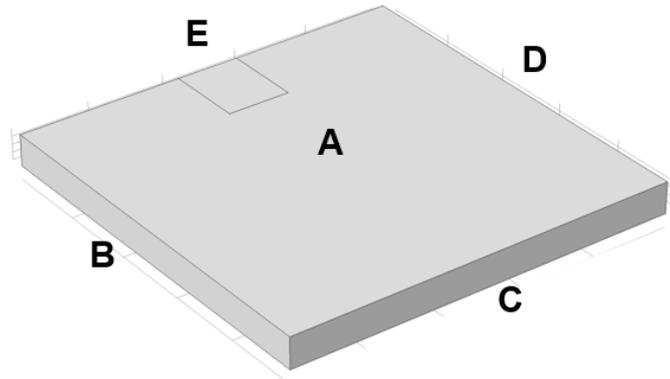
$$\phi_{laser}^{3D}(x, y, z, t) = A(T) \frac{P}{2\pi R_L^2 \nu \tau} \exp\left(-\left(\frac{(x(t) - x_0)^2}{2R_L^2} + \frac{(y(t) - y_0)^2}{2R_L^2}\right)\right) I_t(t_p) \quad (4.33)$$

avec  $t_p$ , le temps rapporté au début de l'impulsion. La distribution temporelle du laser reste ainsi inchangée mais elle est répétée à chaque début d'impulsion. Pour cela, l'indice de l'impulsion  $n_p$  est défini comme le résultat entier de la division euclidienne entre le temps et la durée d'impulsion soit :

$$n_p = \frac{t}{T_p} \quad (4.34)$$

d'où

$$t_p = t - n_p T_p \quad (4.35)$$



Frontière	Thermique
A	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = \phi_{laser}^{3D} - \phi_{cv} - \phi_{ray} - \phi_{evap}$
B	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$
C	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$
D	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$
E	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$
F	$-\kappa \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = 0$

FIGURE 4.29 – Géométrie de la pièce modélisée (COMSOL Multiphysics®) et conditions aux limites associées aux surface. La surface F, représentant le fond de la pièce, n'est pas visible.

Les autres flux de surface que sont les pertes par convection, rayonnement et évaporation, sont identiques au modèle de mono impact sur substrat métallique et sont définis respectivement dans les expressions 4.22, 4.23 et 4.12.

#### 4.4.4 Résultats numériques

##### Résolutions numériques

Le modèle a été résolu dans des conditions matérielles similaires aux autres modèles. Pour une durée simulée de 1200  $\mu s$ , le temps de calcul est d'environ 15 heures et la géométrie implique 156922 degrés de libertés à résoudre. Le choix du pas de temps et

de stockage sont importants pour ce modèle car il nécessite des ressources de calcul importantes. Malgré la quantité importantes de données générées, le pas de stockage est de  $100 \text{ ns}$  afin de suivre l'évolution de la température pendant l'impulsion. La durée des impulsions étant courte devant leur période, le pas de temps de calcul a été défini en fonction du temps de calcul. Ainsi, en accord avec la convergence temporelle du premier modèle, le pas de calcul  $\tau_C$  est  $5 \text{ ns}$  pendant l'impulsion et de  $250 \text{ ns}$  sinon. Il a été implémenté à partir de l'indice de l'impulsion  $n_p$  (4.34) tel que :

$$\tau_C = \begin{cases} 5 \text{ ns} & n_p T_p \leq t \leq n_p T_p + 500 \text{ ns} \\ 250 \text{ ns} & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.36)$$

### Résultats de modélisation

Dans le but de visualiser les phénomènes en jeu pendant le traitement laser étudié, la résolution du modèle est présentée pour une fluence laser de  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement spatial. La zone traitée est de  $250 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ , soit 2 lignes successives de 12 impacts chacune. Afin d'analyser plus précisément l'influence du balayage laser, l'évolution de la température au point de mesure B et C, tels que définis dans la Figure C.1, sont présentés dans les Figures 4.30 et 4.31.

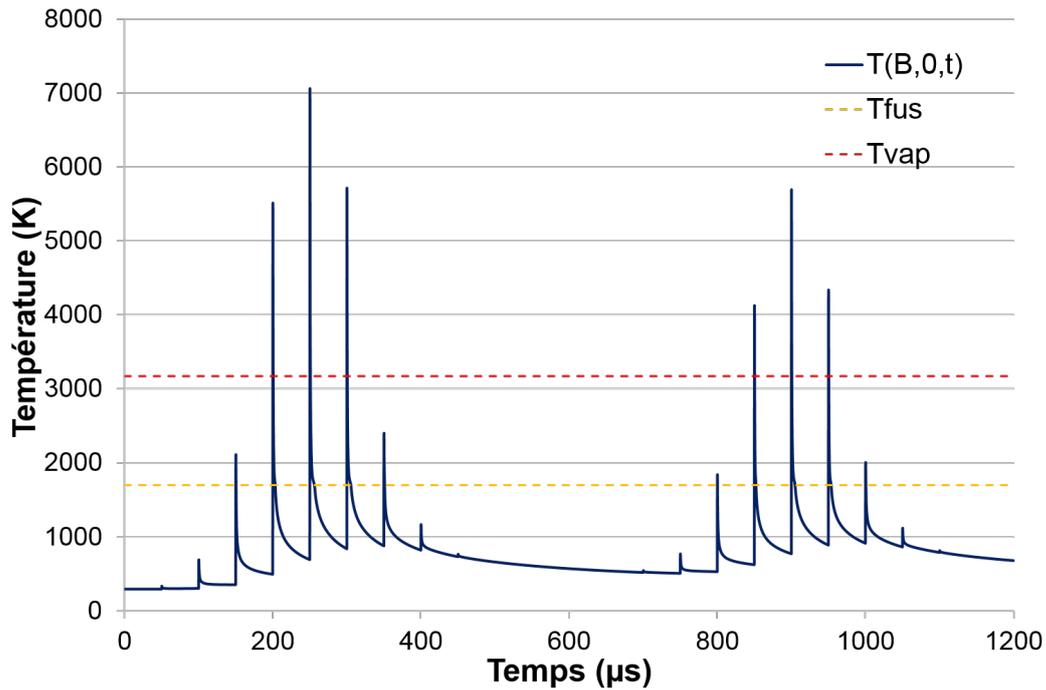


FIGURE 4.30 – Evolution de la température au milieu de la première ligne de traitement (point B) pour  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$

Au milieu de la ligne de traitement (Figure 4.30), la surface est vaporisée en deux temps, correspondant respectivement à la première et à la deuxième ligne. La température de fusion, est ainsi dépassée huit fois, pendant une durée cumulée de  $27,9 \mu\text{s}$

et de la même façon, la vaporisation est atteinte durant un temps cumulé de  $3,5 \mu s$ . Le refroidissement étant très rapide par rapport à la période d'impulsion, la surface se resolidifie entre chaque impulsion. A  $t = 450 \mu s$ , lors du dernier impact influant le point de mesure B, l'accumulation de tir entraîne une augmentation de température de  $430 K$  par rapport à un impact isolé. De même, lors du traitement de la deuxième ligne et pour le premier impact influant le point B à  $t = 700 \mu s$ , la température de la surface est encore affectée par la ligne précédente et l'accumulation est de  $220 K$ . Cette accumulation n'entraîne cependant pas de phases de fusion supplémentaires ni de changements de propriétés physico-chimiques importantes.

Il est intéressant de noter que dans la Figure 4.30, lors du passage du faisceau laser sur le point de mesure ( $t = 250 \mu s$ ), la température maximale est de  $7000 K$ . Cette valeur est supérieure de  $1000 K$  à la valeur rencontrée dans le cas d'un mono impact (Figure 4.11). Cet écart est dû à l'accumulation de chaleur de  $400 K$  induit par l'impact précédent, ainsi qu'à l'absence d'écoulement de la phase liquide formée. Cet exemple montre que dans notre étude, l'absence de couplage de l'hydrodynamique induit un écart de température de l'ordre de 10%.

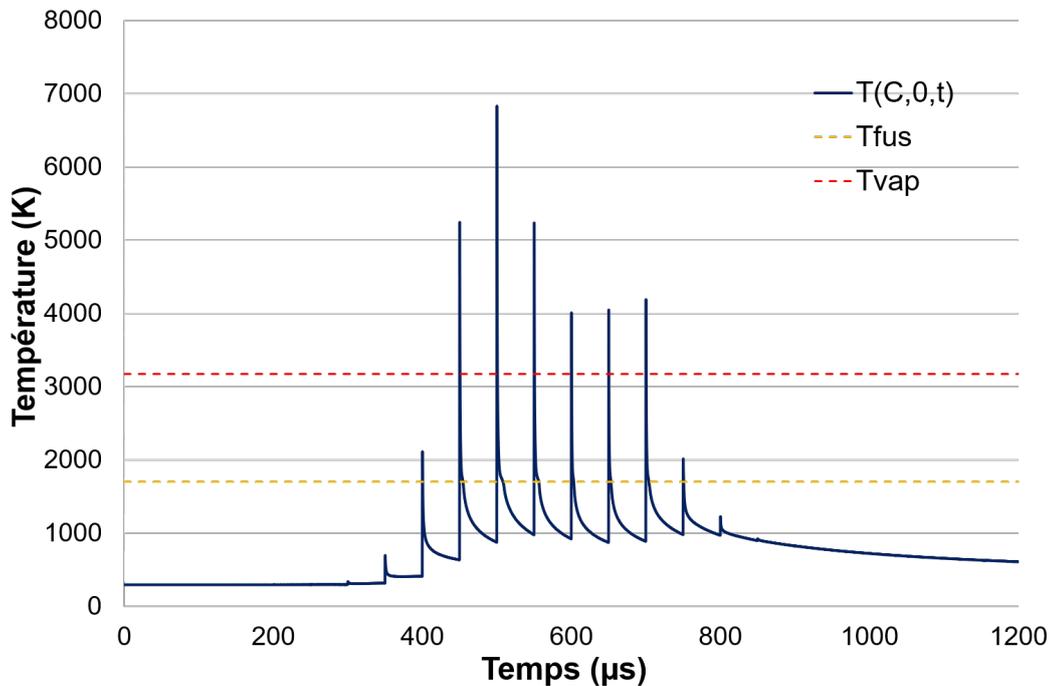


FIGURE 4.31 – Evolution de la température au milieu du bord externe de la pièce (point C) pour  $F_0 = 12,4 J/cm^2$

Dans le cas du bord de la pièce (point C, Figure 4.31), l'augmentation de température au cours du traitement est accentuée par l'effet de la géométrie. L'évolution des températures maximales est induite par le schéma de balayage de la pièce. En effet, comme présenté dans la Figure 4.32, au bord de la pièce, seule une partie du faisceau laser et donc de l'énergie est appliquée à la surface. Ainsi, le dernier impact absorbé entièrement par la surface est à  $t = 500 \mu s$ , en cohérence avec la Figure 4.31. La re-

présentation 3D du balayage laser permet de plus de visualiser la distribution spatiale des gradients de températures induits par l'accumulation d'impulsions. Pour cela, la légende de température est limitée à  $T = 2000\text{ K}$ , permettant de représenter le gradient de température présent au niveau de la surface déjà traitée par le laser.

Par ailleurs, le schéma de balayage induit une succession des impacts, sans temps de latence comme cela est le cas pour le point B. Ainsi, lors du dernier impact influant le point de mesure à  $t = 800\ \mu\text{s}$ , l'accumulation de la pièce est de  $600\text{ K}$ . Malgré cela, le refroidissement rapide de la surface permet un retour à l'état solide entre chaque impulsion. Le nombre de transitions de phase reste identique et l'accumulation de chaleur n'induit pas le maintien d'un bain liquide.

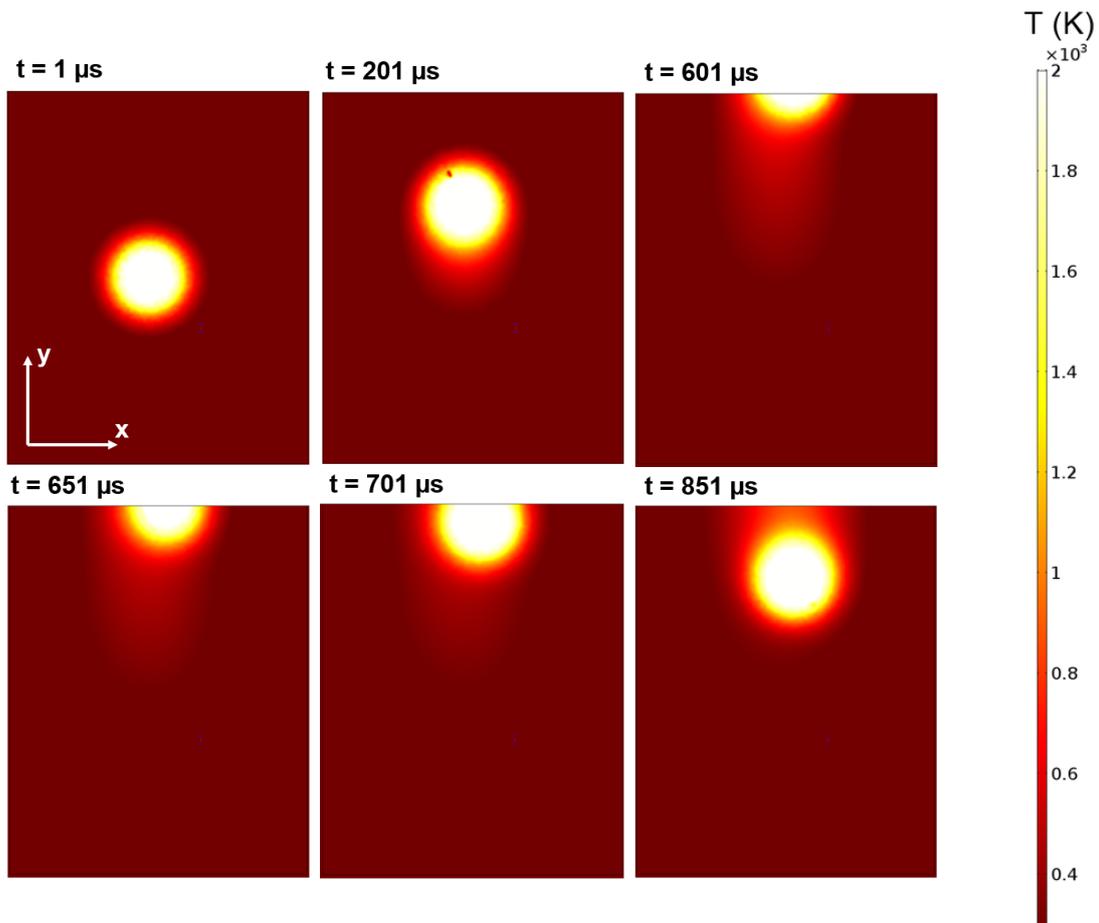


FIGURE 4.32 – Représentation 2D du profil de température dans la zone traitée de  $250\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  avec un taux de recouvrement de 80% et une fluence laser de  $F_0 = 12,4\ \text{J}/\text{cm}^2$

#### 4.4.5 Validation du modèle

La cohérence du modèle a été déterminée par comparaison avec une approche analytique. Pour cela, le modèle analytique de chauffage laser de substrat métallique a été employé [145] en régime de chauffage, à  $F_0 = 1,0 \text{ J/cm}^2$ . En plus des hypothèses considérées dans le cas d'une mono impulsion (Section 4.2), le calcul est ici effectué en 3D en supposant la pièce semi-infinie. Le traitement a été simulé pour une distance de  $250 \mu\text{m}$  et la température a été calculée au centre de la ligne (point B). L'évolution des deux modèles est présentée dans la Figure 4.33. Au fur et à mesure du traitement, l'écart entre le modèle numérique et analytique augmente. Dans le cas du modèle analytique, aucune accumulation de chaleur n'est observée car la pièce est considérée semi-infinie et les impacts sont indépendants.

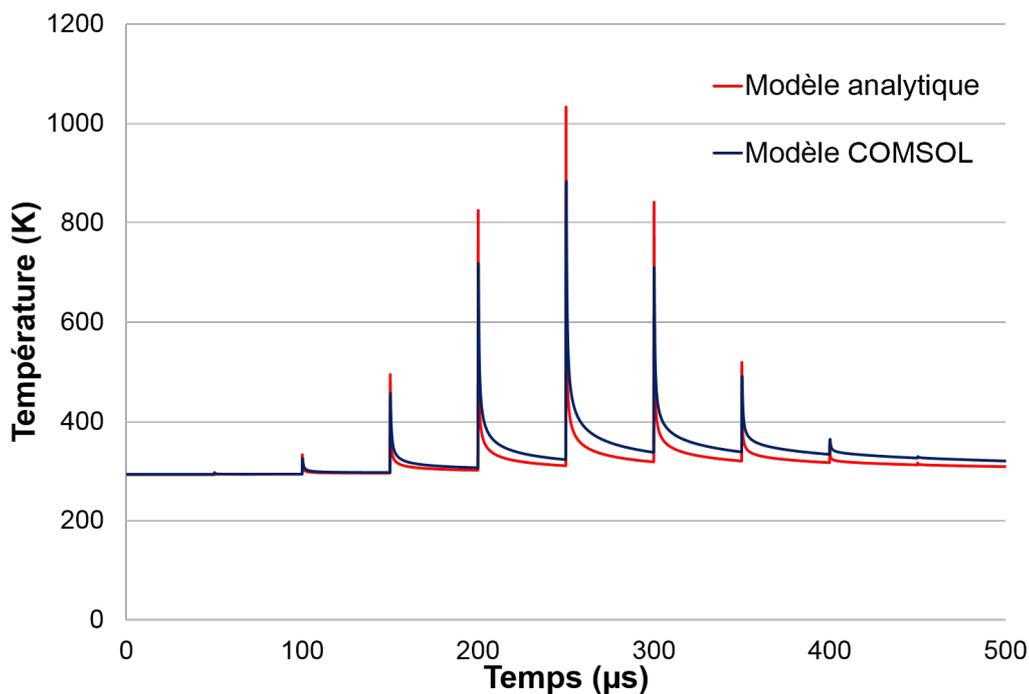


FIGURE 4.33 – Évolution de la température au milieu de la première ligne de traitement (point B) par modèle analytique et par calcul COMSOL en régime de chauffage ( $F_0 = 1,0 \text{ J/cm}^2$ )

L'accumulation de chaleur pour le modèle numérique est de  $20 \text{ K}$  soit 7% de la température ambiante. Les résultats des deux modèles sont donc cohérents et l'effet de la limitation de la pièce traitée est visible pour l'approche numérique. Le suivi expérimental de la température de surface dans nos conditions expérimentales n'a pas encore été mis en place. L'évolution de la température globale aux niveaux des surfaces non traitées pourraient être mesurée par thermocouples. Ces résultats nous permettraient de valider notre hypothèse d'isolation thermique ainsi que d'estimer le chauffage global de la pièce après traitement.

## Conclusion

La modélisation du traitement laser de substrat métallique par balayage en deux dimensions a été réalisé. Ce travail constitue une étape de plus dans l'étude du traitement de décontamination. Le problème thermique a été résolu dans une pièce métallique en trois dimensions et le déplacement du faisceau laser a été modélisé dans nos conditions expérimentales. Cette approche nous a permis de suivre la succession de transitions de phases générées à la surface et d'estimer la durée de maintien des phases vapeur et liquide. Ce modèle pourra être utilisé par la suite pour visualiser les différents schéma de balayage de la surface et identifier le traitement le plus efficace, en terme de durée de traitement ou de cycles thermiques.

## Conclusion du chapitre

La modélisation de l'interaction laser surface par approche numérique a été étudiée dans le but de comprendre les phénomènes en jeu lors de la décontamination laser de surfaces oxydées et contaminées. Dans cet objectif, la démarche choisie dans ce chapitre est de développer plusieurs modèles simplifiés de façon à découpler les phénomènes. Les différents modèles ont été développés sur le logiciel commercial de calcul par éléments finis COMSOL Multiphysics®.

Tout d'abord, **l'ablation de substrat métallique par mono impulsion laser** a été modélisée en 2D axisymétrique et en considérant le transfert de chaleur ainsi que l'hydrodynamique. Cette étude nous a montré l'importance de la vaporisation de la matière et de la pression de recul dans l'écoulement du bain liquide. Les simulations ont montré que, dans les conditions expérimentales, l'écoulement de la matière a lieu en régime laminaire, sans convection par effet Marangoni.

Dans un second temps, la présence d'**une couche d'oxyde submicrométrique avec une contamination volumique** a été considérée. Pour cela, l'absorption de l'onde laser dans la couche d'oxyde a été modélisée ainsi que le transport de contaminant entre l'oxyde et le métal. Dans la gamme de fluence laser étudiée, la vaporisation de la couche d'oxyde a lieu pendant la fusion voire la vaporisation de la base métallique. Cette contamination diffuse dans le métal par les gradients de température et de concentration. La suite du développement de ce modèle consistera à prendre en compte les écoulement hydrodynamiques de la phase liquide formée et les pertes de matières lors de l'ablation de la surface.

Enfin, un modèle d'**ablation laser par balayage d'une surface métallique en 3D** a été réalisée. Cette dernière étape de modélisation permet de se rapprocher des conditions expérimentales étudiées dans les chapitres précédents. Ainsi il sera utilisé dans la suite pour identifier l'influence du traitement laser sur le chauffage de la pièce traitée, notamment le recouvrement spatial entre les impacts.

L'ensemble des résultats obtenus avec les différents modèles seront exploités dans la suite des travaux de thèse au vue des résultats expérimentaux de décontamination. L'objectif sera de mettre en évidence les phénomènes favorisant l'accentuation des effets thermiques durant le traitement laser. Les effets thermiques peuvent en effet favoriser la pénétration de la contamination dans le substrat métallique, par diffusion en phase

solide ou par transport en phase liquide.



# Chapitre 5

## Discussion générale

Dans ce dernier chapitre, les résultats de l'étude expérimentale et des travaux de modélisation seront comparés et discutés afin de conclure sur les différents axes de recherche des travaux de thèse présentés. Après avoir fait le bilan de l'étude de décontamination de surfaces métalliques, la discussion portera sur les facteurs limitant l'efficacité du procédé. Pour cela, les mécanismes d'ablation de la matière et de décontamination de l'euporium dans nos conditions expérimentales seront identifiés. Par la suite, le phénomène de pénétration de la contamination pendant le traitement laser sera discuté. Enfin, l'influence des défauts de surface sur l'efficacité de décontamination laser sera exposée.

### 5.1 Performances du procédé d'ablation laser

Le procédé de décontamination de surfaces métalliques par ablation laser est une technique faisant l'objet de nombreux brevets et dont l'efficacité a déjà été démontrée. L'enjeu de notre étude était donc d'approfondir les connaissances acquises dans la littérature, notamment sur les mécanismes de décontamination et les facteurs limitant le procédé. L'analyse de l'état de l'art a mis en évidence le besoin de travailler sur une contamination maîtrisée pour en comprendre l'évolution.

L'étude de la technique de décontamination a ainsi porté sur des échantillons reproductibles avec une couche d'oxyde contaminée de façon volumique. Les méthodes d'analyse de l'échantillon devaient également permettre le suivi de l'élément jusqu'à une concentration très basse pour atteindre une décontamination la plus complète possible. En effet, l'utilisation d'appareils de mesure avec des limites de détection trop importantes peut entraîner une perte de justesse dans la détermination du taux de décontamination. Dans la première partie de la thèse, ces objectifs ont donc été remplis par le développement d'un protocole exposé dans le Chapitre 2 Section 2.3, page 59. Pour reproduire des conditions rencontrées dans l'industrie nucléaire, des échantillons d'acier inoxydable AISI 304L ont donc été oxydés et toute la couche d'oxyde a été contaminée avec de l'euporium non radioactif. La caractérisation de la distribution spatiale de la contamination a été obtenue avant et après décontamination avec une limite de détection très basse de l'ordre de  $100 \text{ ng/g}$  par analyse GD-MS. L'apport de notre approche a été de pouvoir suivre et quantifier la contamination présente dans

les échantillons d'études dans le but d'étudier l'influence des paramètres de traitement laser sur l'évolution de la contamination et l'efficacité du procédé.

Une étude paramétrique a été menée sur l'influence de la fluence laser par impulsion et du recouvrement sur les performances de décontamination. La gamme optimale de paramètres a été définie pour une fluence laser supérieure à la fluence seuil de décontamination de la couche d'oxyde d'une épaisseur de  $0,13 \mu m$ , soit  $F_0 = 5,0 J/cm^2$ , et un recouvrement spatial inférieur à 90%. Une efficacité de décontamination en europium de 93% a été obtenue après un passage à  $F_0 = 12,4 J/cm^2$  et 80% de recouvrement. La transposition de ces paramètres à une couche d'oxyde contaminée avec du cobalt non radioactif a mené à des résultats similaires (95%).

L'analyse en profondeur des échantillons a néanmoins montré la présence d'une contamination résiduelle, dont le traitement était nécessaire pour atteindre une décontamination complète. Pour cela, des traitements à plus haute fluence et par passages successifs sur la surfaces ont été effectués. La discussion sur l'efficacité a été exposée dans le Chapitre 3 Section 3.3, page 96. L'efficacité du procédé a été évaluée selon deux critères : le taux de décontamination, liée à la l'expulsion physique de l'euporium, et la performance technique, ou les ressources en temps et en énergie nécessaires pour atteindre un taux de décontamination important. Le meilleur compromis a été trouvé pour un passage avec une fluence de  $F_0 = 14,9 J/cm^2$ , soit une puissance moyenne de  $18 W$ , et un recouvrement de 80% avec un taux de décontamination de 97%, un facteur de décontamination de 46 et une vitesse de traitement de  $0,044 m^2/h$ .

Au delà de la démonstration de performance du dispositif laser, l'étude de décontamination a mis en évidence la présence de facteurs limitant les performances du procédé. En premier lieu, en cas de traitements d'échantillons plans avec un taux de recouvrement spatial de  $R = 90\%$ , l'augmentation du taux de décontamination a diminué jusqu'à arriver à un palier. Cette saturation est la conséquence de plusieurs phénomènes. A fort recouvrement entre les impacts, la matière éjectée est importante et provoque l'écrantage de la surface et l'absorption d'une partie de l'énergie laser incidente. De plus, l'état de surface des échantillons après traitement montre une oxydation accrue par le chauffage laser et donc une modification de l'absorptivité. Enfin, l'analyse des échantillons en profondeur a mis en évidence que la contamination résiduelle présente dans le substrat métallique n'est pas traitée de façon efficace. La comparaison de profils élémentaires GD-MS pour différents recouvrement (Figure 3.16) met en évidence la pénétration d'euporium en profondeur après un traitement à 90%. On peut également noter qu'en phase d'oxydation par laser, l'usage d'un recouvrement élevé en régime de fusion superficielle, a induit la pénétration de l'euporium en profondeur. Ces observations confortent l'hypothèse initiale de limitation d'efficacité par les effets thermiques induits par la source laser. La suite de la discussion se basera donc sur la modélisation pour évaluer l'importance de la pénétration de la contamination pendant les traitements laser.

Dans une seconde phase, la transposition du traitement de décontamination sur des défauts de surface micrométriques a été effectuée. Dans le cas de fentes avec une ouverture de  $30 \mu m$ , ces essais ont montré qu'une fluence minimale de  $12,4 J/cm^2$  était

nécessaire pour traiter à la fois la surface de l'échantillon et l'intérieur de la fente. Un taux de décontamination de 77% a été obtenu à  $F_0 = 14,9 \text{ J/cm}^2$ . Les observations MEB en coupe transverse de ces défauts a également mis en évidence la modification de la structure interne des fentes. Pour des fentes d'ouvertures inférieures à  $20 \mu\text{m}$ , ces traitements ont mené à leur fermeture complète par fusion. En cas d'assainissement de structures métalliques endommagées, la présence de ces défauts apparaissent donc être un facteur de limitation d'efficacité car la contamination est moins accessible et l'irradiation laser peut même provoquer leur fermetures. Les dimensions du faisceau et les fluences laser employées sont cependant adaptées à la décontamination de géométries confinées et il s'agira par la suite de déterminer la gamme de dimensions de défauts accessibles à notre dispositif.

Enfin, le bilan de cette étude décontamination a montré que le dispositif laser, comprenant un laser fibre ytterbium de durée d'impulsion nanoseconde, permet la réduction de la contamination de surface de façon importante. Sa robustesse et sa compacité en font outil intéressant pour une application industrielle du procédé. Les mécanismes mis en jeu lors de la décontamination de surface et de défauts doivent être identifiés pour optimiser l'efficacité.

## 5.2 Mécanismes d'ablation en régime nanoseconde

Cette discussion portera sur le phénomène global d'ablation lors du traitement laser appliqué sur les échantillons oxydés d'études. Parmi la gamme de paramètres laser étudiés dans le Chapitre 3, l'identification des mécanismes s'est concentrée sur le traitement optimal de décontamination, soit une fluence laser  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et un recouvrement de 80% pour des échantillons avec une couche d'oxyde submicrométrique de type OxA. Pour rappel, les caractéristiques de cet échantillon sont données dans le Tableau 2.4 (page 77).

Les résultats expérimentaux et de modélisation ont permis d'identifier la vaporisation comme un des mécanismes responsables de la perte de matière. L'observation des cratères d'ablation après une impulsion laser par microscopie optique et interférométrique (Figure 3.12) indique la formation d'un anneau de matière autour de la zone ablatée. La modélisation du phénomène a en effet montré qu'au cours de l'impulsion laser, la pression de vapeur formée au dessus de la surface entraine la mise en mouvement de la matière liquide vers l'extérieur de la pièce par effet piston. Cette matière liquide va alors se figer lors de la rétractation du front de solidification. De plus, la morphologie des particules recueillies sur le filtre pendant le traitement (Figure 3.11) est caractéristique d'agrégats formés par condensation à partir de vapeur saturante.

La fusion suivie de la vaporisation de la surface sont des phénomènes connus dans la littérature pour le cas des impulsions laser nanoseconde [38, 59, 138]. D'autres mécanismes d'expulsion peuvent cependant intervenir comme l'explosion de phase, l'éjection de gouttes liquides (hydrospattering) ou encore les effets thermo-mécaniques.

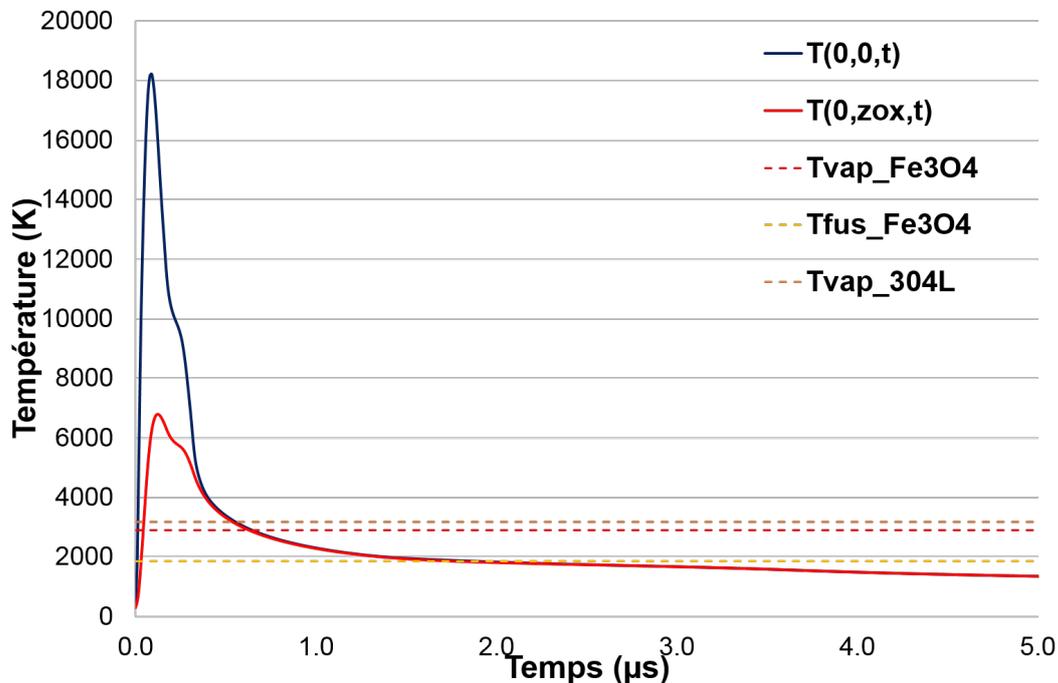


FIGURE 5.1 – Évolution de la température dans l'axe du faisceau laser à la surface de la couche d'oxyde  $T(0,0,t)$  et à l'interface avec le métal  $T(0,z^{ox},t)$  pour  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$

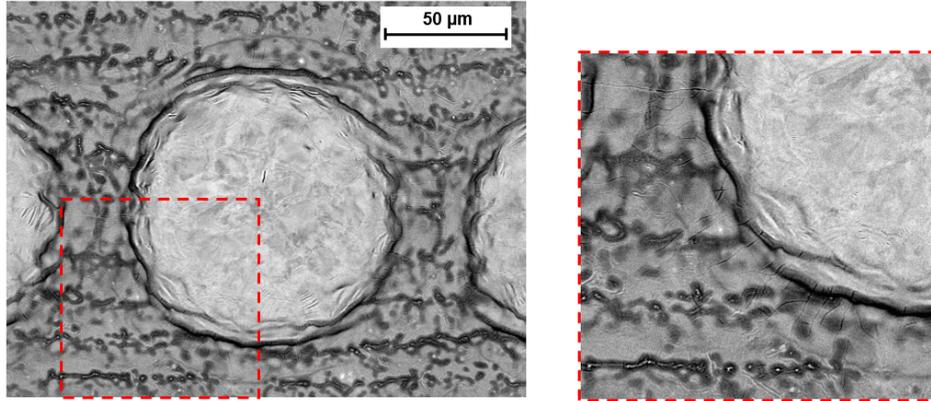


FIGURE 5.2 – Observations par MEB (BSE, 15  $kV$ , 2  $nA$ ,  $M_g = \times 600$ ) et détail d'un impact laser sur un échantillon oxydé de type OxA

Dans le cas d'une impulsion laser, l'évolution de la température en surface et à l'interface entre l'oxyde et le métal sont présentées dans la Figure 5.1 et indique que les deux surfaces atteignent leur température de vaporisation au cours de l'impulsion. Cependant, le temps de diffusion de la chaleur dans la couche d'oxyde et les différences de propriétés entre les deux matériaux entraîne un délai entre les maxima de températures d'environ 50  $ns$ . La vaporisation de la couche d'oxyde est alors simultanée voire antérieure à la fusion et la vaporisation du métal sous-jacent. Dans le cas où la température de vaporisation du métal serait plus faible que celle de la couche d'oxyde, un phénomène d'ébullition aurait lieu.

L'éjection de l'oxyde liquide n'est pas accrue par la vaporisation du métal et l'expulsion de gouttes liquides ne semble pas possible dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, comme exposé précédemment dans le Chapitre 3 Section 3.2, la durée d'impulsion est trop importante et la fluence laser trop faible pour impliquer des instabilités thermodynamiques dans la phase d'oxyde liquide [118]. Enfin, les différences de propriétés entre la couche d'oxyde et le métal sous-jacent pouvant entraîner des contraintes mécaniques, et des fissures ayant été observées autour des cratères d'ablation (Figure 5.2), l'éjection de la matière par effet thermo-mécanique est à considérer.

Pour mettre en évidence l'importance de la vaporisation dans l'ablation de la matière, la masse vaporisée déterminée expérimentalement a été comparée à la masse calculée par modélisation pour des conditions de traitement identiques. A partir du modèle d'ablation de couche d'oxyde par mono impulsion, le débit d'oxyde vaporisé  $\dot{m}^{ox}$  a été calculé à une fluence de 12,4  $J/cm^2$ , sur la surface de la couche d'oxyde pour toute la durée de la vaporisation de la couche, soit de 10 à 700  $ns$  (Figure 5.1). Une fois ce débit intégré dans le temps et sur la surface de l'impact laser, la masse d'oxyde vaporisée pour une impulsion laser obtenue est de 0,07  $\mu g$ . Expérimentalement, le recouvrement spatial entre deux impacts est de 80% et toute l'épaisseur de l'oxyde est ablaté après le premier impact. Lors d'un impact laser, on peut donc estimer que 80% de la surface est constituée du métal brut et 20% de l'oxyde. En cohérence avec le traitement laser, la masse totale vaporisée est donc déterminée par pondéra-

tion entre la masse de métal et d'oxyde. Pour cela, la masse totale vaporisée dans le cas d'un substrat brut est calculée pour un impact laser. Pour une surface traitée de  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  et un taux de recouvrement spatial de 80%, le nombre d'impulsions sur la surface de l'échantillon est de  $1,44 \times 10^6$ . La masse vaporisée totale lors du traitement de décontamination est ainsi estimée à 32.3 mg.

Expérimentalement, la masse collectée sur le filtre et déterminée par analyse ICP-OES est de  $2,3 \pm 0,1 \text{ mg}$ . Dans nos conditions d'analyses, l'oxygène ne peut pas être dosé et sa contribution n'est donc pas pris en compte. La part de l'oxygène dans la masse de l'oxyde est 30 à 27% selon la nature de l'oxyde considéré  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  respectivement. La masse totale de matière vaporisée dans les conditions expérimentales d'études peut donc être estimée à 3,3 mg. La masse simulée est surestimée par rapport au résultat expérimental d'un facteur 10. Étant liée à la température de surface, cette surestimation peut être expliquée par le fait que la simulation prédit une température très importante au centre de l'impact laser, allant jusqu'à 18000 K (Figure 5.1). Un ajustement paramétrique est donc nécessaire pour prédire de façon plus juste la masse ablatée expérimentalement par effet de vaporisation. Malgré cet écart, cette première estimation nous indique que la vaporisation explique l'ablation de l'échantillon.

Dans cette étude, l'ablation de la surface a comme objectif l'expulsion de la contamination présente dans la couche d'oxyde et également dans le substrat métallique. La comparaison de profils élémentaires par GD-MS d'échantillons avant et après décontamination a été effectuée et présentée dans le Chapitre 3, Section 3.3 (page 96). Plus particulièrement, l'analyse de la distribution en profondeur de la contamination en europium après traitement laser à  $9,9 \text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement (Figure 5.3) a montré que l'irradiation entraîne l'ablation de la contamination surfacique. La distribution en europium est "décalée" vers la surface par rapport à la distribution initiale.

La dimension de ce "décalage", présenté dans la Figure 5.3 est déterminée à partir du maximum de la contamination volumique pour chacun des échantillons et est d'environ  $0,40 \text{ }\mu\text{m}$ . Ce résultat est proche de l'épaisseur ablatée pour ce traitement de décontamination, estimée par ICP-OES à  $0,26 \text{ }\mu\text{m}$ . Enfin, comme exposé dans le Chapitre 3, la concentration maximale de la contamination volumique a également diminuée. Or cette modification ne peut pas uniquement être le fait de l'éjection de la surface car les dimensions ablatées ne sont pas suffisamment importantes pour atteindre une profondeur de l'ordre de  $2 \text{ }\mu\text{m}$ .

Au delà de l'ablation, la décontamination de l'europium présent dans l'échantillon doit donc provoquée par un autre mécanisme. La diffusion et le transport de la contamination pendant le traitement laser seront donc discutés par la suite.

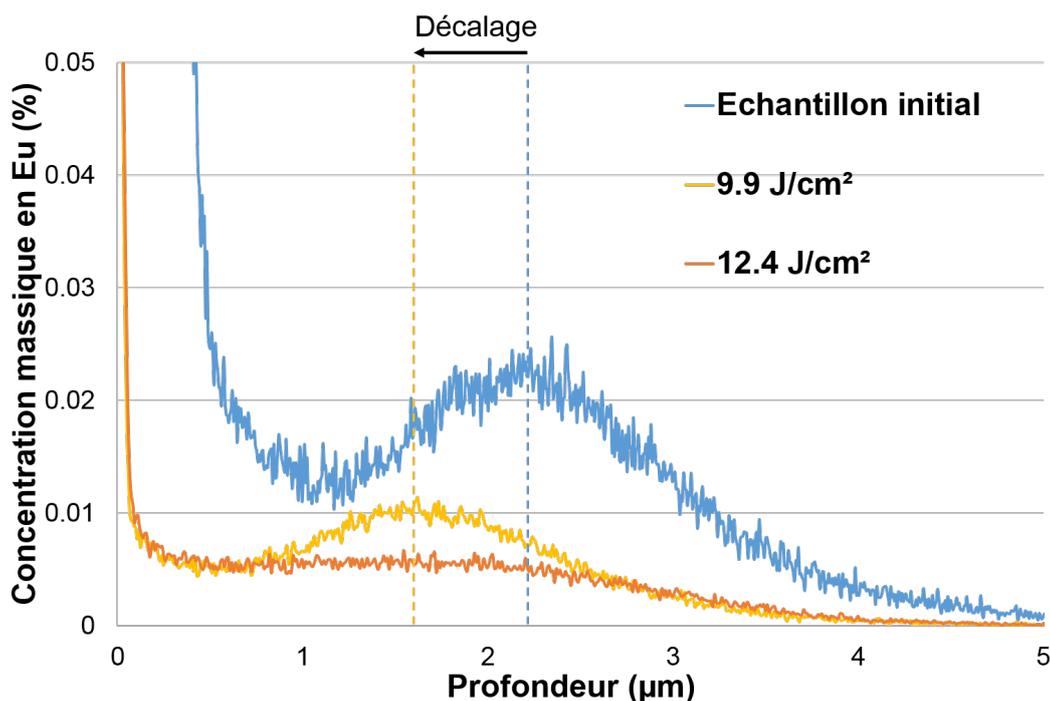


FIGURE 5.3 – Profil élémentaire en profondeur d'échantillon par GD-MS avant et après décontamination pour différentes fluences laser  $F_0$  et à un taux de recouvrement  $R = 80\%$

## 5.3 Évolution de la contamination pendant le traitement laser

A partir des résultats présentés dans le Chapitre 3, l'évolution de la distribution en profondeur de la contamination sera donc discutée distinctement pour la phase d'oxydation et de décontamination.

### 5.3.1 Fusion superficielle en phase d'oxydation

La première partie des travaux a consisté en la préparation d'échantillons d'études dont le but était la formation de couches d'oxydes submicrométriques avec une contamination volumique en europium. Pour cela, des substrats métalliques, préalablement contaminés par pulvérisation, ont été irradiés par laser. L'analyse de la distribution élémentaire en profondeur par GD-MS de ces échantillons de type OxA est rappelée dans la Figure 5.4.

Les objectifs de préparation ont été atteints mais une part minime de la contamination s'est retrouvée implantée en profondeur, avec un maximum local situé à  $2,3 \mu m$ . Comme exposé dans le Chapitre 3 Section 3.3 (page 96), cette pénétration dans le substrat a été causée par le traitement d'oxydation par laser. Les modèles numériques de chauffage laser sur substrat métallique, pour une impulsion et pour un balayage en 3D,

ont donc été exploités pour confirmer le régime laser employé lors de la phase d'oxydation et évaluer les dimensions de la zone thermiquement affectée. Enfin, le lien entre le chauffage de la pièce en profondeur et la pénétration de la contamination sera évalué.

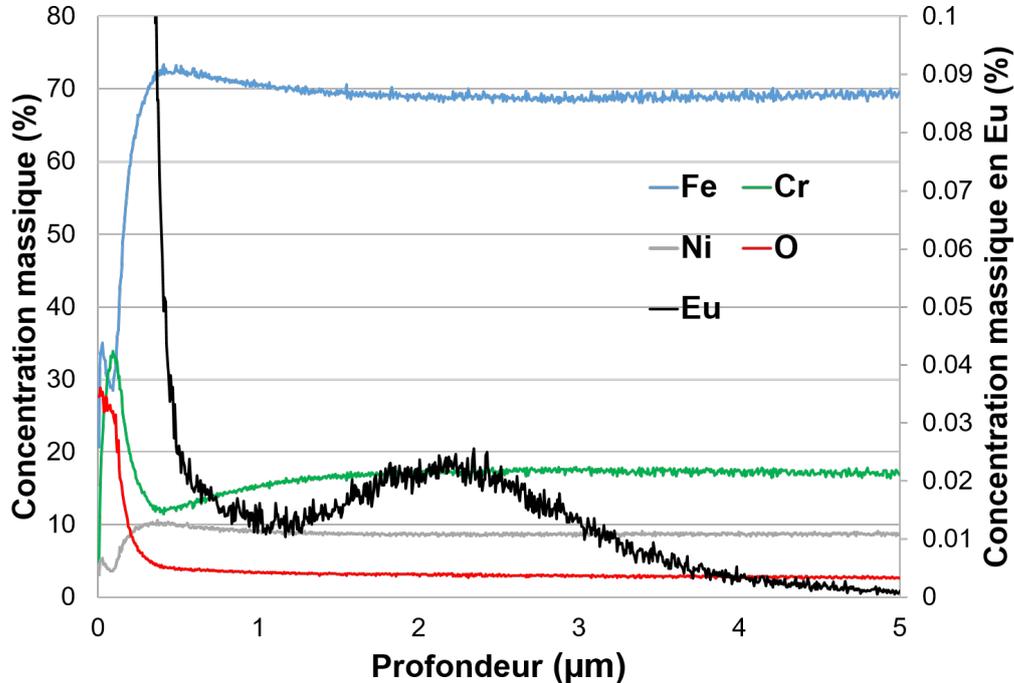


FIGURE 5.4 – Profil élémentaire GD-MS d'un échantillon contaminé et oxydé de type OxA

L'évolution de la température a été calculée pour une ligne de traitement dans les conditions d'oxydation laser soit un faisceau laser plus large ( $\omega_0 = 78,1 \pm 3,5 \mu m$ ), une fluence laser  $F_0 = 6,0 J/cm^2$  et un taux de recouvrement de 90%. Comme présenté dans la Figure 5.5, la température maximale atteint la limite de vaporisation mais le traitement se fait majoritairement en régime de fusion de la surface. L'observation par microscopie optique d'un impact laser obtenu dans les conditions d'oxydation confirme la fusion de la surface lors de l'impact. L'absence de cratère d'ablation indique également que le traitement d'oxydation a eu lieu en régime de chauffage (Figure 5.6). Malgré un échauffement de la pièce induit par la répétition des tirs, le recouvrement spatial des impacts n'induit pas le maintien du bain liquide entre les impulsions laser. De plus, la vaporisation de la surface entraîne une mise en mouvement du bain liquide latérale avec une vitesse maximale simulée de  $1 m/s$ . Par ailleurs, le profil en profondeur de la température dans l'axe du faisceau laser a été calculé pour une impulsion laser et est représenté dans la Figure 5.7 à différents temps de simulation.

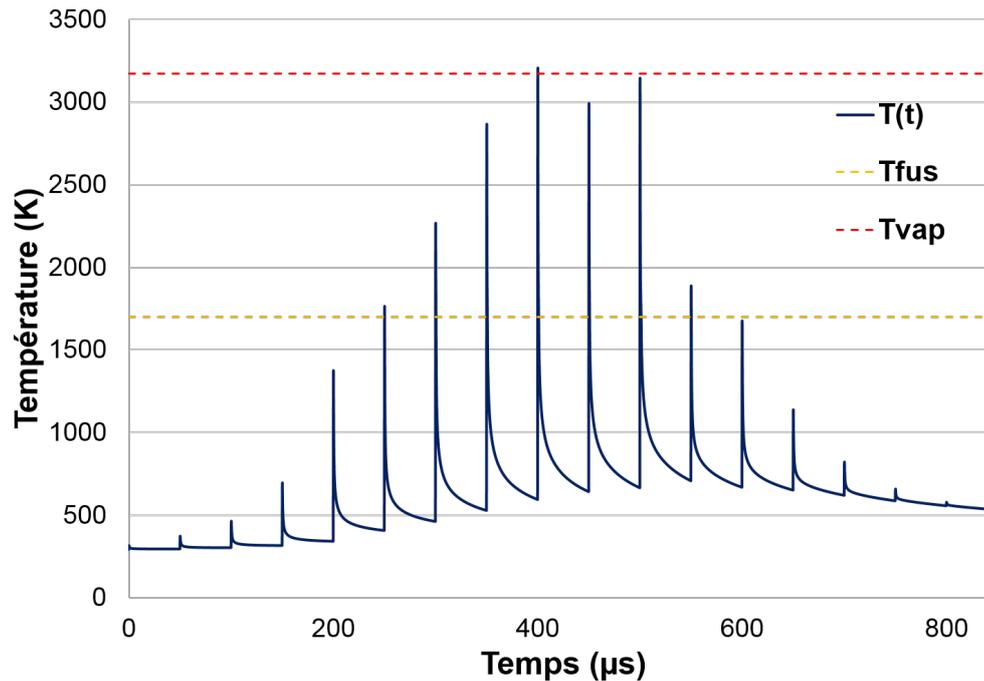


FIGURE 5.5 – Évolution de la température au centre de la pièce pour ne ligne de traitement en régime d'oxydation à  $F_0 = 6,0 \text{ J/cm}^2$  et 90% de recouvrement

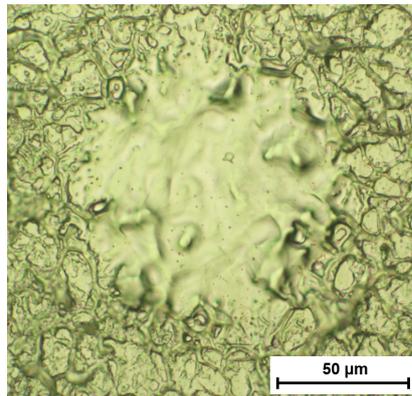


FIGURE 5.6 – Observation par microscopie optique ( $M_g = \times 125$ ) d'un impact laser sur un substrat métallique à  $F_0 = 6,0 \text{ J/cm}^2$

Tout d'abord, il a été établi à partir de ces calculs que la profondeur maximale du bain liquide, obtenue à  $t = 500 \text{ ns}$ , est de  $1,7 \mu\text{m}$ . La représentation en coupe de la température (Figure 5.8) confirme cette dimension et le champ de vitesse indique que l'écoulement a lieu de façon laminaire. Par ailleurs, le bain liquide formé par chauffage de la surface se maintient par ailleurs pendant  $1,2 \mu\text{s}$  et, après le retour à un état solide, une température importante se maintient dans les premiers micromètres de la pièce. Ainsi, à  $t = 5 \mu\text{s}$ , la température calculée sur profondeur de  $5 \mu\text{m}$  est comprise entre 850 et 1000 K.

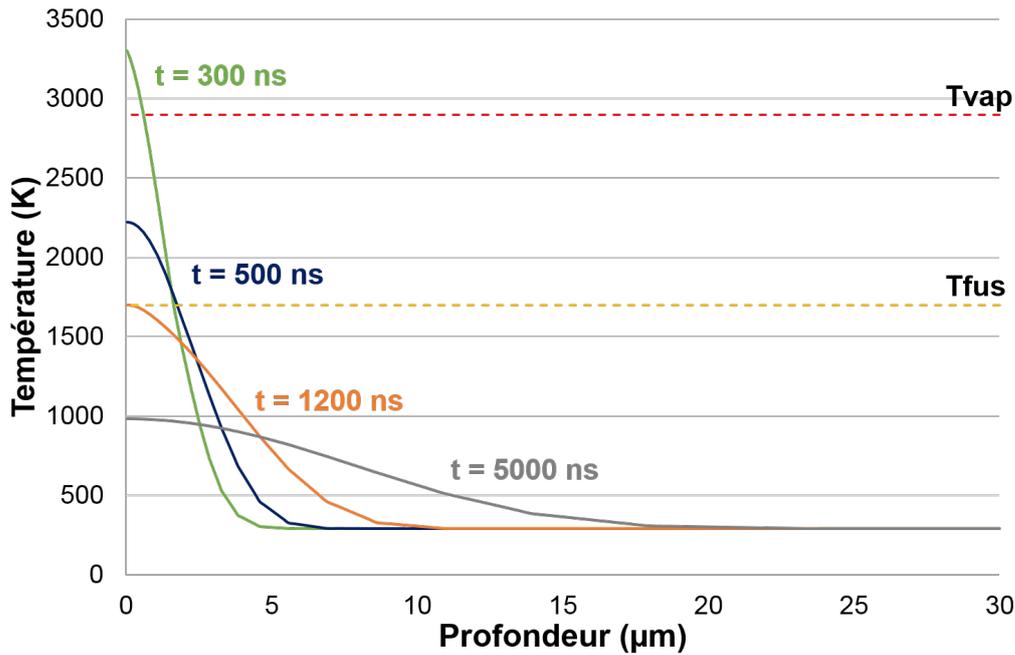


FIGURE 5.7 – Profil en profondeur de la température dans le substrat métallique selon l’axe du faisceau laser  $T(0,z,t)$  à différents temps de simulation pour  $F_0 = 6,0 J/cm^2$

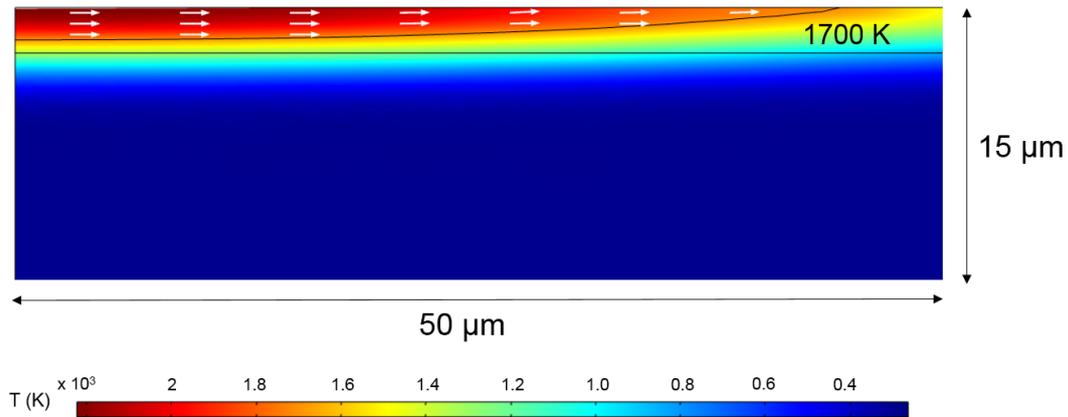


FIGURE 5.8 – Représentation 2D du profil de température (légende de couleur) et champ de vitesse (flèches blanches) dans le substrat métallique pour  $F_0 = 6,0 J/cm^2$

La profondeur de la zone fondue et thermiquement affectée déterminée par simulation est cohérente avec la profondeur de la contamination implantée dans le substrat métallique (Figure 5.4). Ainsi, la pénétration d’une partie de la contamination dans le volume du substrat métallique lors de l’oxydation par laser peut être expliquée par la formation d’un bain liquide et la dimension de celui-ci. Au delà de la profondeur maximale fondue, le maintien d’une température élevée dans les premiers micromètres de l’échantillon favorisent le transport de la contamination en profondeur.

Enfin, la question du mécanisme de transport de la contamination se pose. Tout

d'abord, sous l'effet du gradient de température, le phénomène de diffusion ne peut expliquer à lui seul la dimension de pénétration de la contamination. Ainsi, si l'on considère un coefficient de diffusion moyen de  $D_{Eu} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [146], la profondeur parcourue par la contamination  $\sqrt{D_{Eu}t}$  pendant  $5 \mu\text{s}$  est de  $0,15 \mu\text{m}$ . Ce phénomène est insuffisant à lui seul pour induire la distribution en profondeur de la contamination telle que présentée dans la Figure 5.4.

De plus, des effets convectifs peuvent être envisagés. Pour cela, les effets de flotabilité, entraînant une convection naturelle, ou encore les effets thermocapillaires dit Marangoni ont été intégrés dans la simulation numérique d'un impact sur substrat métallique. La modélisation a cependant montré que dans cette gamme de paramètres laser, la matière est soumise par effet piston à un écoulement faible ( $1 \text{ m/s}$ ) et laminaire. Par conséquent, l'écoulement latéral de la phase liquide initié par la vaporisation ne semble pas être le moteur du transport de l'euporium en profondeur.

Enfin, la fusion du métal ayant lieu pendant une durée de seulement  $100 \text{ ns}$ , l'avancée rapide du front de fusion peut avoir provoqué des turbulences dans le bain liquide et favorisé le transport de contaminant en profondeur. Au delà du transport de la matière, la distribution obtenue et caractérisée par un maximum local, semble être de plus le fait de la ségrégation de la contamination à l'interface entre la phase liquide et solide, figée après la solidification.

En conclusion, l'origine de la contamination volumique pendant la phase d'oxydation peut être expliquée par les effets induits lors de la fusion en surface de l'échantillon contaminé. Dans des conditions de régime de chauffage prolongé, le système laser utilisé provoque donc la pénétration de contaminant lors du traitement d'oxydation. La suite de la discussion consistera donc à discuter du phénomène de transport de la contamination en phase de décontamination dans un régime laser ablatif.

### 5.3.2 Transport de la contamination en phase de décontamination

A partir de la distribution spatiale initiale de la contamination en europium, la caractérisation des échantillons en profondeur par GD-MS a permis d'identifier une modification de la distribution en profondeur de la contamination après traitement laser. Ces travaux, présentés dans le Chapitre 3, ont montré une diminution de la quantité d'euporium ainsi qu'une modification du profil élémentaire du contaminant. La discussion qui suit tend donc à identifier les mécanismes permettant l'expulsion de cet élément d'intérêt. En accord avec les travaux précédents, l'analyse a été effectuée pour le traitement d'intérêt à  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement spatial.

Tout d'abord, les caractéristiques du bain liquide formé lors du traitement de décontamination ont été déterminées. Pour cela, la simulation d'un impact laser sur un substrat métallique avec une couche d'oxyde submicrométrique de type OxA a été effectuée grâce au modèle présenté dans le Chapitre 4 Section 4.3. L'évolution de la température en surface et profondeur sont respectivement présentées dans les Figures 5.1 et 5.9. L'étape de validation de ce modèle nous a montré l'existence d'un écart entre les résul-

tats numériques et expérimentaux. Malgré cette incertitude sur les valeurs numériques calculées, l'évolution spatiale de la température sera exploitée pour la discussion.

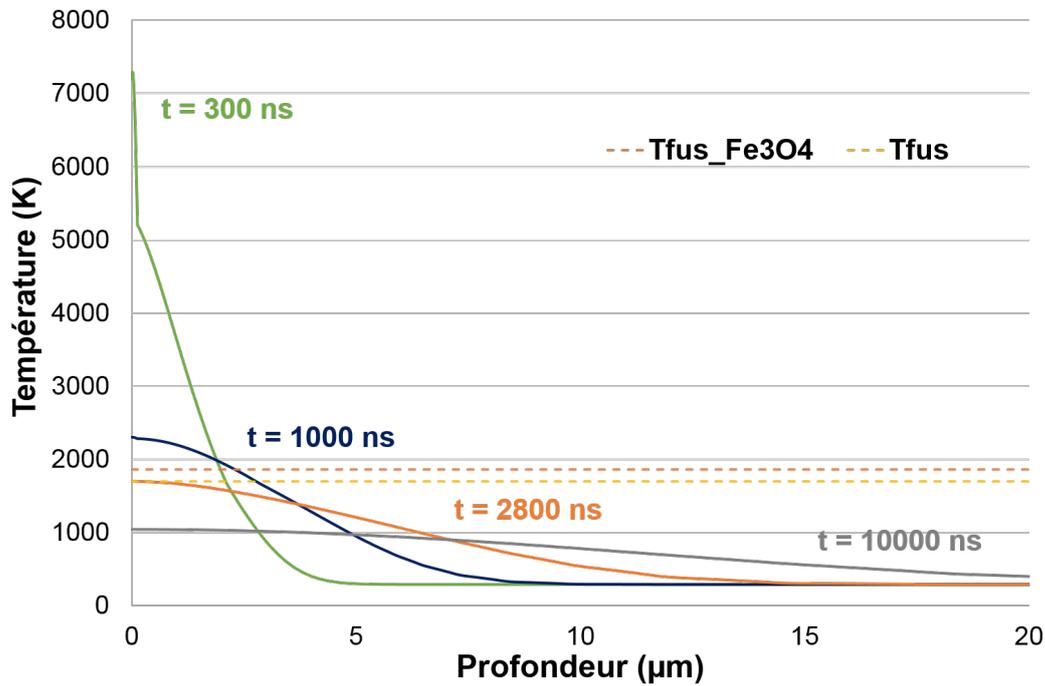


FIGURE 5.9 – Profil en profondeur de la température dans le substrat métallique avec une couche d'oxyde submicrométrique selon l'axe du faisceau laser  $T(0,z,t)$  à différents temps de simulation pour  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$

Ces calculs nous indiquent que l'impulsion laser entraîne la formation d'un bain liquide et la vaporisation en surface de la couche d'oxyde et de la base métallique. De plus, la profondeur maximale du bain liquide est atteinte à  $t = 1000 \text{ ns}$  et est de  $2,7 \mu\text{m}$ . La phase liquide est maintenue à la surface pendant une durée  $2800 \text{ ns}$ . Après quoi, la chaleur continue de diffuser dans les premiers micromètres de la pièce.

Expérimentalement, les observations MET en coupe transverse des échantillons décontaminés ont mis en évidence une zone de transition entre la couche d'oxyde résiduelle et la base métallique dans laquelle de l'oxydation interne est suspectée par la présence de nodules d'oxydes (Figure 5.10). Cette oxydation est le signe de la formation d'une zone thermique très affectée voire fondue lors du traitement laser de décontamination. A partir de l'image HAADF présentée dans la Figure 5.10, une zone d'oxydation interne est identifiée sur une profondeur d'au moins  $750 \text{ nm}$ .

Les dimensions du bain liquide et du profil de température permet d'estimer l'étendue des effets thermiques induits par l'utilisation du dispositif laser étudié, avec un régime d'interaction nanoseconde. Par la suite, l'analyse portera sur l'influence du bain liquide formé sur les mécanismes de décontamination de l'euporium.

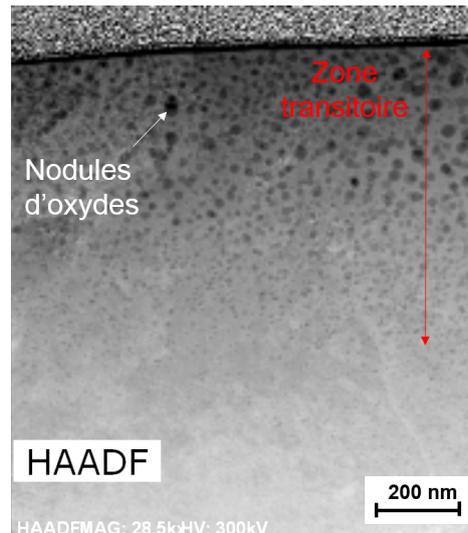


FIGURE 5.10 – Image en coupe de transverse par MET-HAADF ( $M_g = \times 28500$ ,  $300\text{ kV}$ ) d'un échantillon de type OxA après traitement de décontamination à  $F_0 = 12,4\text{ J/cm}^2$  et 80% de recouvrement spatial

L'analyse des mécanismes de décontamination de l'euprotium s'est fait en séparant les phénomènes en jeu pour la contamination principale située dans la couche d'oxyde submicrométrique et la contamination volumique présente dans le substrat métallique.

D'une part, la décontamination de l'euprotium de la couche d'oxyde est induite par l'ablation de la surface, discutée dans la première section de ce chapitre. Au delà de l'éjection de vapeur, les fortes températures obtenues dans la couche d'oxyde ainsi que le gradient en concentration à l'interface avec le métal peuvent induire la diffusion de la contamination en profondeur. Pour estimer cet effet, l'évolution spatiale de la contamination a été calculée suivant la loi de Fick pour une impulsion laser. Les résultats, présentés dans la Figure 5.11, montrent la diffusion de la contamination selon l'axe du faisceau laser. Après  $100\text{ ns}$ , la distance parcourue par la contamination est au maximum  $50\text{ nm}$ .

Néanmoins, l'image MEB de surface d'une impact laser (Figure 5.2) et le profil en température (Figure 5.9) montrent que pendant la première impulsion laser, l'ensemble de la couche de l'oxyde atteint la température de vaporisation et est donc ablatée. Au regard de ces résultats, la contamination surfacique ne semble pas pénétrer en profondeur par diffusion et est traitée par l'ablation de la couche d'oxyde.

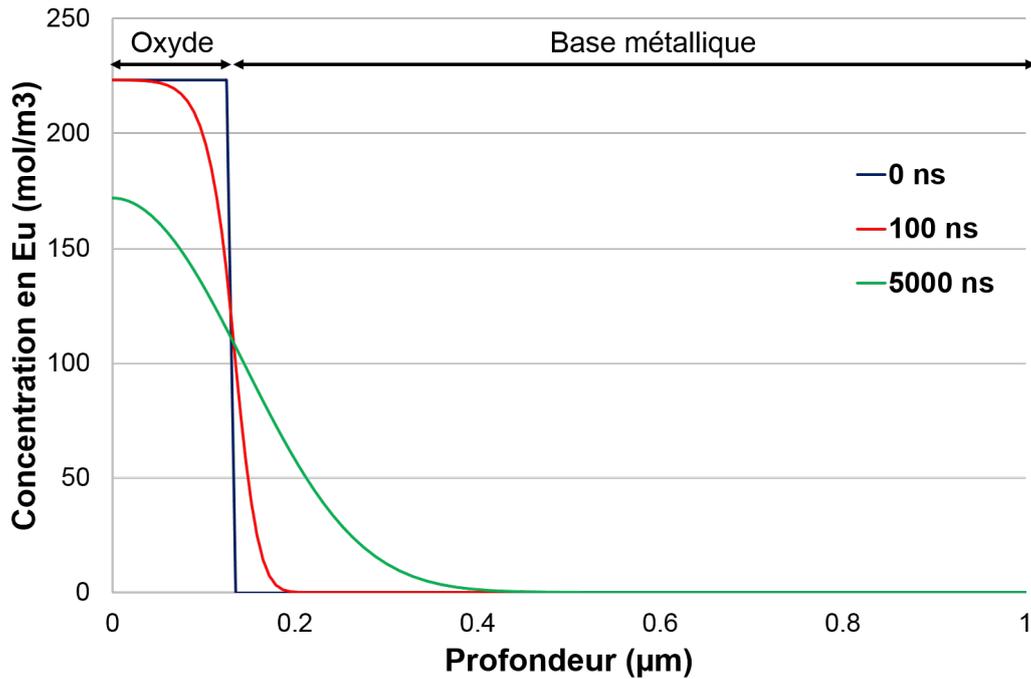


FIGURE 5.11 – Évolution de la concentration en europium dans l’axe du faisceau laser à la surface de la couche d’oxyde  $C_{Eu}(0,0,t)$  à différents temps de simulation pour  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$

D’autre part, pour le traitement de l’euporium présent dans le substrat métallique, l’épaisseur ablatée lors des traitements laser étudiés est inférieure à la profondeur contaminée présentant un maximum à  $2,3 \mu\text{m}$  (Figure 5.4). Comme exposé dans le Chapitre 3 Section 3.3, la décontamination de l’euporium ne peut donc pas être uniquement expliquée par la vaporisation de la matière contaminée.

Plusieurs mécanismes expliquant la décontamination de l’euporium présent dans la base métallique sont à envisager comme le transport par convection, diffusion ou migration. La simulation des écoulements hydrodynamiques engendrés par l’ablation d’un substrat métallique lors d’une impulsion laser ne semble pas favoriser la convection du bain liquide par effet Marangoni car la durée de vie du bain liquide est trop courte pour générer des cellules convectives. Les travaux menés ne nous permettent cependant pas d’écarter totalement ce phénomène de transport de matière lors du chauffage et du refroidissement de la pièce avec une couche d’oxyde.

De plus, le gradient de température pourrait être moteur de l’expulsion de la contamination, d’autant plus qu’il est couplé à un gradient de concentration en europium entre la surface dans la base métallique. Encore une fois, la diffusion de l’euporium suivant la loi de Fick peut donc être considérée. Par simulation de la diffusion de la contamination (Figure 5.11), la distance maximale de pénétration, à partir de l’interface avec le substrat métallique, est de l’ordre de  $0,25 \mu\text{m}$  après  $5 \mu\text{s}$ . Néanmoins, il faut noter que ce calcul est fait au niveau de la surface donc avec des températures bien plus élevées que dans la base métallique, comme démontré dans la Figure 5.9. Expérimentalement, la distance parcourue par la contamination est donc encore plus

faible et ne peut pas expliquer entièrement l'éjection de l'euporium vers la surface.

Un autre mécanisme envisagé est la migration de l'euporium vers la surface, par affinité avec l'oxygène par exemple. Par simulation, la température atteinte à  $2,2 \mu m$ , soit au niveau du maximum de contamination, est de  $1900 K$  pour une impulsion. Sachant que la température de vaporisation de l'euporium métallique est de  $1800 K$ , les effets thermiques du traitement sont ainsi favorables à une augmentation de la mobilité de l'euporium. Ce "pompage" de la contamination vers la surface permet ainsi à la fois d'expliquer la diminution de la quantité de contaminant dans le volume ainsi que la présence d'euporium en extrême surface après traitement (Figure 5.3).

Enfin, les résultats expérimentaux montrent que la distribution spatiale initiale de la contamination est conservée pour des fluences laser inférieures à  $12,4 J/cm^2$  (Figure 5.3). Après la décontamination, la distribution spatiale de la contamination peut être comprise par le fait que le traitement laser implique, comme pour l'oxydation, la formation d'une couche liquide sur une profondeur micrométrique. La matière de la phase liquide est donc soumise à la ségrégation des différents éléments lors du refroidissement, permettant ainsi de retrouver une distribution similaire à l'échantillon avant traitement.

En conclusion, la formation d'un bain liquide entraîne la pénétration de contaminant par transport en régime de fusion sans vaporisation mais permet également de traiter les échantillons en profondeur grâce à une importante zone thermiquement affectée.

## 5.4 Influence de la présence de défauts de surface

Après l'identification et l'analyse des mécanismes d'ablation et de décontamination de surfaces planes, l'étude s'est portée sur l'influence de la présence de défauts de surfaces sur l'efficacité du procédé. Pour cela, la décontamination de défauts de surface à géométrie contrôlées a été étudiée et les résultats sont présentés dans le Chapitre 3 Section 3.4 (page 106). L'objectif de cette partie était d'évaluer la faisabilité du traitement de surfaces endommagées ainsi que d'analyser l'ablation de matière dans des espaces à géométrie confinée.

### 5.4.1 Bilan de décontamination

Dans le cas de fente formées par microgravure et de dimensions  $30 \mu m \times 45 \mu m$ , les traitements laser effectués lors de l'étude expérimentale n'ont pas provoqué la fermeture du défaut. L'évolution de la structure de la fente ainsi que le taux de décontamination a été analysée en fonction de la fluence laser appliquée. Cette étude a montré qu'une fluence élevée ( $F_0 = 14,9 J/cm^2$ ) est nécessaire pour traiter à la fois la surface de l'échantillon ainsi que l'ensemble de la fente (Figure 5.12). Un taux de décontamination de 77% a été déterminé après un passage sur la surface par analyse GD-MS contenant l'ensemble de la fente. En comparaison, le traitement d'une surface plane oxydée puis décontaminée dans les mêmes conditions a entraîné une efficacité de 97%, mettant ainsi en évidence la limitation de la décontamination en présence de défauts de surface. Cette étude montre également que le dispositif laser choisi est adapté à des défauts de dimensions de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. La profondeur de travail du laser, définie par la distance de Rayleigh, étant de  $5,1 mm$ , le fond de la fissure peut être thermiquement affecté et décontaminé.

### 5.4.2 Modification de la structure

L'observation en coupe de l'échantillon après traitement (Figure 5.12b) montre une dégradation de la structure initiale du défaut. Par ailleurs, les premiers essais de faisabilité de décontamination de fentes démontables ont montré que dans le cas de passages multiples sur un défaut d'ouverture inférieure à  $20 \mu m$ , le traitement laser endommage la structure de la fente allant jusqu'à sa fermeture, rendant l'oxyde contaminé inaccessible à l'onde laser (Figure 3.29, page 113).

Au delà du confinement qu'entraîne la géométrie de la fente, cette modification peut être un facteur de plus pour expliquer la limitation du procédé laser dans les défauts de surface. La suite de la discussion abordera donc ce phénomène à travers un travail préliminaire de modélisation.

La modélisation de l'interaction entre le laser et une surface métallique endommagée a été initiée afin d'évaluer l'impact des effets thermiques sur la géométrie des défauts de surface. Pour cela, le modèle d'ablation de substrat métallique a été employé dans une première étape car il permet la simulation du chauffage et également des écoulements hydrodynamiques lors des impacts laser. Il a par ailleurs été développé en coordonnées cartésiennes pour permettre le déplacement de la source laser et la simulation d'im-

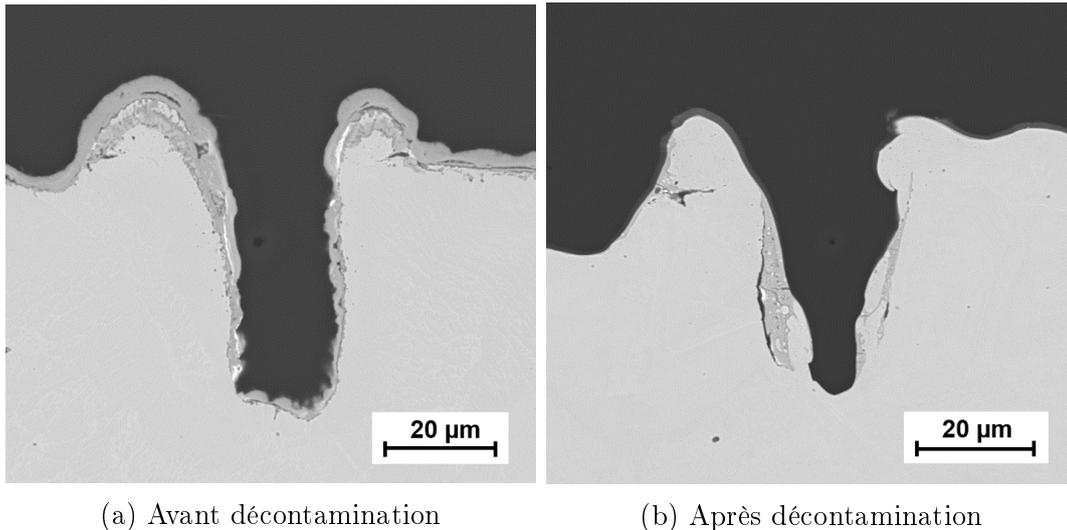


FIGURE 5.12 – Images de coupe transverse de micro-gravure par MEB-BSE ( $M_g = \times 1000$ ,  $15\text{ kV}$ ,  $2\text{ nA}$ ) avant et après traitement de décontamination à  $F_0 = 14,9\text{ J/cm}^2$  et  $R = 80\%$

pulsions successives. Le maillage et les physiques modélisées (échanges thermiques et écoulements hydrodynamiques) sont conservées, et la géométrie a été modifiée pour y rajouter une fente, similaire aux défauts décontaminés expérimentalement. Ainsi, comme présenté dans la Figure 5.13, une fente a été modélisée avec une ouverture de  $10\text{ }\mu\text{m}$  et une profondeur de  $30\text{ }\mu\text{m}$ .

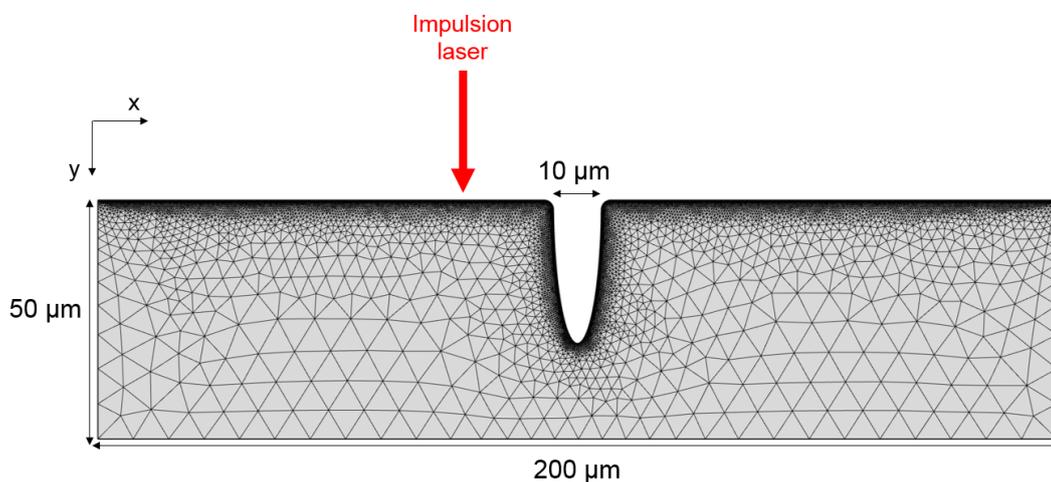


FIGURE 5.13 – Géométrie modélisée de substrat métallique avec un défaut de surface

L'impulsion laser est simulée à une distance de  $25\text{ }\mu\text{m}$  de l'axe de la fente pour éviter des problèmes de divergence lors de la simulation. Une première simulation a été effectuée pour deux impulsions successives sur un substrat métallique brut en acier inoxydable AISI 304L. Les paramètres laser sont similaires au faisceau laser employé

pour la décontamination, soit une fluence  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$ . Les profils en température obtenus pendant la première et la seconde impulsion, séparées de  $50 \mu\text{s}$ , sont présentés dans la Figure 5.14.

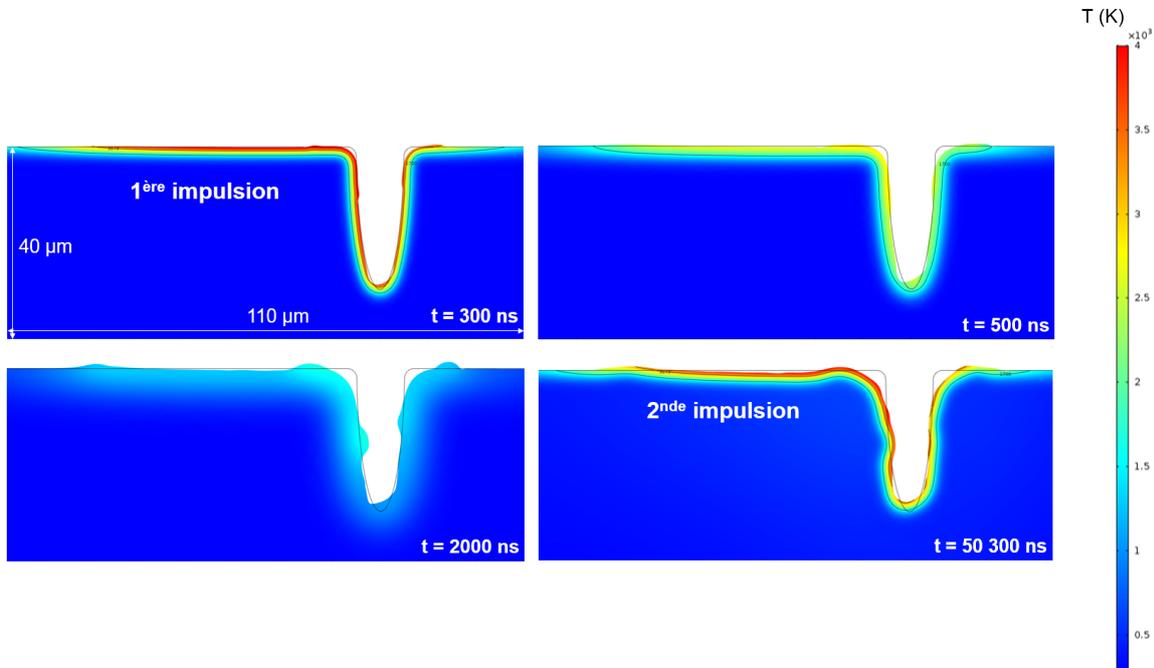


FIGURE 5.14 – Représentation 2D de l'évolution du profil de température dans un substrat métallique avec un défaut de surface pour deux impulsions successives avec une fluence laser de  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$

Dès la première impulsion, l'ensemble de la surface de la fente est affectée par le dépôt d'énergie. La vaporisation de la surface entraîne ainsi la mise en mouvement du bain liquide formé et la structure de la fente est déformée. Les écoulements de surface du bain liquide peuvent impliquer la fermeture des fentes en cas de passages répétés provoqués par le recouvrement des impacts. Après le début de la seconde impulsion ( $t = 50300 \text{ ns}$ ), le dépôt d'énergie est moins homogène que lors de la première impulsion ( $t = 300 \text{ ns}$ ) car la surface a déjà été modifiée. Ces premiers résultats de modélisation sont en bon accord avec la géométrie des fentes après le traitement laser (Figure 5.12). Au delà de l'hétérogénéité de traitement, l'endommagement de la fente peut également provoquer la limitation de l'évacuation de la matière ablatée et ainsi de la décontamination.

Par ailleurs, la variation de la dimension de l'ouverture de la fente a été simulée pour  $5$  et  $20 \mu\text{m}$  dans les mêmes conditions de traitement laser. Les résultats de simulation après deux impulsions laser consécutives sont présentés dans la Figure 5.15 à  $t = 50200 \text{ ns}$ . Pour les différentes géométries, la distance entre l'impact laser et l'axe de la fente est maintenu constant. Selon la dimension de la fente, l'ensemble de la surface interne de la fente n'est donc pas affecté de la même façon, en cohérence avec le profil gaussien du faisceau laser. Ces premiers résultats montrent également que,

dans le cas de la fente d'une ouverture de  $5 \mu m$ , les écoulements entraînent presque la fermeture de la fente. Les choix de modélisation et la gestion de l'interface par ALE ne nous permettent cependant pas de simuler la fermeture complète de la fente. Cependant d'autres méthodes de gestion de la frontière libre peuvent être envisagées comme la méthode dite Level Set. Des travaux similaires ont ainsi été effectués dans le cas d'un régime de soudage par tir laser statique [135] et ont permis la modélisation de l'affaissement du bain liquide formé.

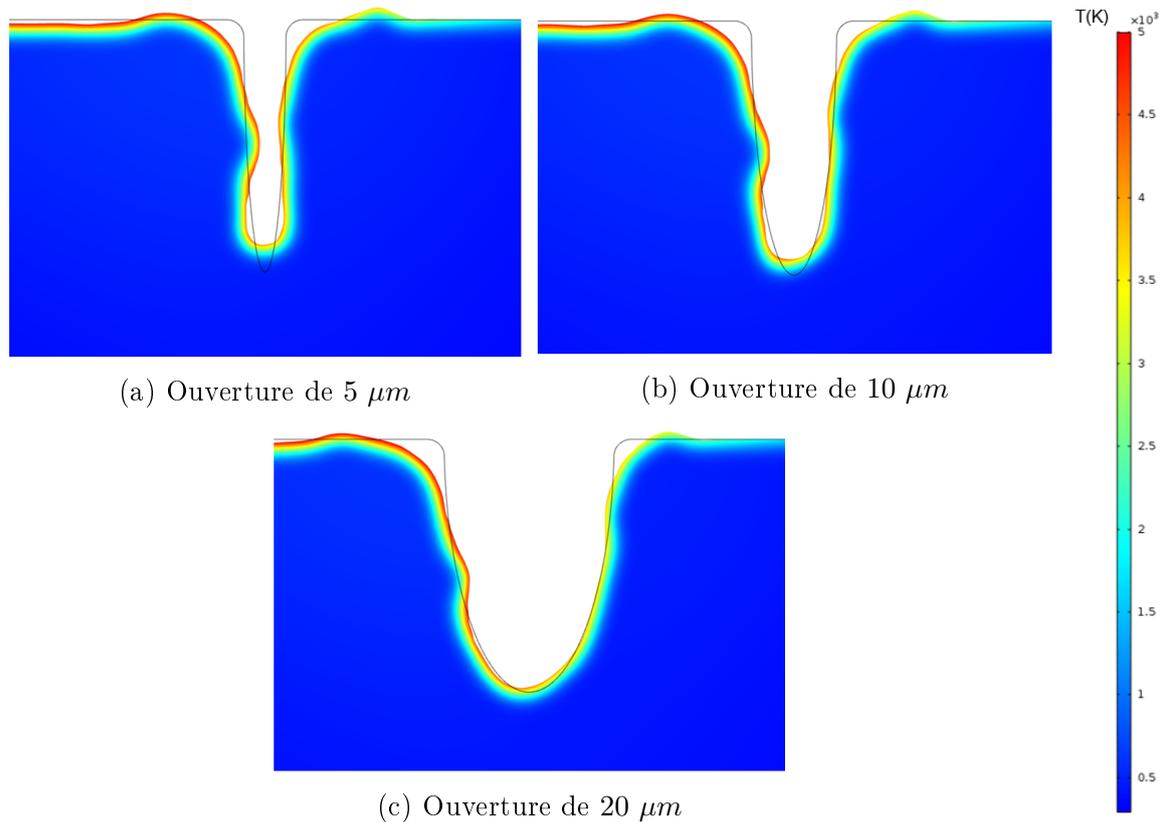


FIGURE 5.15 – Représentation 2D du profil de température dans un substrat métallique avec un défaut de surface d'ouverture variable après deux impulsions successives ( $t = 50200 \text{ ns}$ ) avec une fluence laser de  $F_0 = 12,4 \text{ J/cm}^2$

L'objectif des traitements laser sur les défauts de surface étant le nettoyage de l'ensemble de la surface interne des fentes sans modification importante du défaut, ces premiers essais de simulation permettront par la suite de déterminer la gamme de paramètres adaptés à la géométrie des défauts traités. Un autre apport de la simulation est par ailleurs de pouvoir définir les dimensions limites des défauts pour le dispositif laser étudié comme la fluence maximale avant la fermeture complète de la fente ou encore la profondeur limite accessible à la source laser.

Des travaux de modélisation peuvent donc être envisagés pour continuer l'étude de l'ablation de matière dans des géométries confinées, notamment par le suivi des flux de matières ablatées et les réflexions multiples dans la fente.



# Conclusion des travaux de thèse et perspectives

En prévision des futures opérations d'assainissement des installations nucléaires, la décontamination de surfaces métalliques par ablation laser fait l'objet de nombreuses études. Ce procédé offre de nombreux avantages face aux techniques de décontamination actuelles tels qu'une diminution des risques d'exposition des travailleurs grâce à un traitement à distance ainsi que la limitation de la production de déchets secondaires au seul dispositif laser et surtout sans effluents liquides. Une fois ablatée, la matière est collectée sur des filtres via un système d'aspiration pour empêcher la dispersion de matière radioactive.

Des taux de décontaminations proches de 100% pour les surfaces métalliques ont été obtenus depuis le début du développement de la technique mais le retour d'expérience a également mis en évidence l'existence d'une contamination résiduelle. Après analyse de la littérature, deux facteurs ont été identifiés comme limitant l'efficacité du procédé : la pénétration de la contamination par les effets thermiques induits par le laser [6] et le piégeage des radionucléides dans les défauts de surfaces [5, 7, 8] présents dans le cas d'équipements endommagés.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit "**Étude de l'interaction laser surface pour le développement de procédé de décontamination de surfaces avec fissures micrométriques par ablation laser**" ont donc comme objets la compréhension des mécanismes de décontamination de surfaces métalliques et l'étude des phénomènes de limitation du procédé. Cette thématique a déjà été étudiée au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et des Lasers notamment pour des surfaces peintes [9] ou métalliques [4]. La thèse exposée se place donc dans une démarche d'approfondissement des phénomènes en jeu lors du traitement de décontamination, en vue de son optimisation pour une application industrielle.

Les objectifs de cette thèse sont donc :

- la création d'échantillons d'études oxydés et contaminés de façon contrôlée et représentative de l'industrie nucléaire ;
- l'étude multiparamétrique de la décontamination de surfaces métalliques ;
- la formation et la décontamination de défauts de surfaces micrométriques ;
- la modélisation de l'ablation laser de surfaces métalliques dans les conditions expérimentales d'étude.

Par représentativité de l'industrie nucléaire, l'étude a porté sur des échantillons en

**acier inoxydable AISI 304L**, oxydés et contaminés avec de l'**europium non radioactif**. Ce lanthanide, non constitutif de l'acier d'étude, a été choisi comme simulant des produits de fission d'actinides comme l'uranium. La première étape des travaux de thèse a consisté en la création d'un protocole robuste de préparation d'échantillons adaptés à une étude de décontamination, c'est à dire avec une couche d'oxyde adhérente et d'épaisseur contrôlée et l'implantation volumique d'europium comme simulant de radionucléide dans cette couche pour en suivre la décontamination. Pour cela, les échantillons ont tout d'abord été contaminés par pulvérisation d'une solution de nitrate d'europium  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  puis irradiés par laser pour fixer la contamination et initier la formation d'une couche d'oxyde submicrométrique. La croissance de la couche d'oxyde a pu ensuite être poursuivie par traitement thermique au four. A partir de ce protocole, des échantillons avec une couche d'oxyde, d'épaisseur comprise entre 0,13 et 1,14  $\mu\text{m}$  et une contamination en europium dans la couche d'oxyde de l'ordre de 1% massique ont été obtenus.

La caractérisation systématique des échantillons par GD-MS a permis un suivi de cette contamination avant et après traitement laser avec une très basse limite de détection de l'ordre de 100  $\text{ng/g}$ . L'analyse en profondeur a eu comme double rôle la quantification de la décontamination de façon globale ainsi que l'étude de l'évolution de la distribution spatiale de l'europium dans le substrat métallique.

La décontamination des échantillons a été effectuée avec un dispositif laser similaire au système AspiLaser, développé au LISL et breveté [10]. Il comporte une source laser fibre ytterbium pulsé et de durée d'impulsion nanoseconde ( $\tau = 110 \text{ ns}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $f = 20 \text{ kHz}$ ) ainsi qu'une cellule d'ablation permettant la collecte de la matière ablatée sur des filtres.

L'étude paramétrique de décontamination d'une couche d'oxyde submicrométrique a porté sur l'influence de l'énergie laser par impulsion ainsi que sur le recouvrement spatial entre les impacts successifs. L'ablation effective de la couche d'oxyde contaminée par les impacts laser a été démontrée via l'observation en coupe des échantillon par MET et par l'analyse en profondeur par GD-MS. La fluence seuil de décontamination de la couche d'oxyde a été définie comme la fluence minimale pour mettre à nu le métal et a été déterminée par l'évolution de la dimension du cratère d'ablation en fonction de la fluence laser lors de l'impact.

Dans la gamme des paramètres laser étudiés, différents régimes de décontamination ont été mis en évidence. A la fluence seuil de décontamination, l'éjection de l'europium a été obtenue par chauffage accru de la surface, induit lors du recouvrement spatial des impacts laser. Au delà de ce seuil, le taux de décontamination mesuré augmentait avec l'énergie totale cumulée à la surface. Ce régime a donc été considéré optimal pour la suite des travaux. Cependant, en cas de recouvrement spatial très important, comme à 90%, l'efficacité de décontamination diminue malgré une augmentation de la fluence et reste limitée en dessous de 100%. L'ablation du matériau ne présente néanmoins pas de saturation, mettant ainsi en évidence un phénomène de limitation du procédé sur les surfaces.

L'analyse fine des échantillons décontaminés a été effectuée par GD-MS afin de déterminer la localisation de la **contamination résiduelle**. Au delà de la couche

d'oxyde, la présence d'euporium en faible proportion dans la base métallique a été mise en évidence. La décontamination en profondeur a alors été réalisée par traitements à plus haute fluence ainsi que par passages répétés à la surface. Un taux de décontamination de 97% a été obtenu avec une vitesse de traitement de  $0,044 \text{ m}^2/\text{h}$  pour un traitement à 80% de recouvrement et une fluence de  $14,9 \text{ J}/\text{cm}^2$ . Dans le cas de passages répétés avec une fluence laser de  $12,4 \text{ J}/\text{cm}^2$  et 80% de recouvrement, une contamination résiduelle de  $2 - 3 \mu\text{g}/\text{g}$  a été atteinte.

L'influence de la nature chimique du contaminant a également été étudiée avec des échantillons oxydés et contaminés avec du cobalt non radioactif. Une efficacité de décontamination similaire a été démontrée, en cohérence avec des travaux précédents [22]. Ces premiers essais ont mis en évidence l'absence d'effet de la nature chimique de la contamination, dans la mesure où l'absorptivité de la surface reste identique.

En vue d'une application industrielle, les résultats d'ablation laser ont par ailleurs été comparés aux performances d'un gel de décontamination commercialisé et ayant reçu le label PMUC (Produits et Matériaux Utilisés en Centrale Nucléaire). Des résultats similaires de décontamination ont été obtenus, avec une production notable d'effluents liquides dans le cas du gel de décontamination.

Enfin, en parallèle de l'étude de décontamination, la composition chimique et la morphologie de la matière ablatée ont été caractérisées dans une démarche de compréhension des mécanismes d'ablation de la matière dans cette gamme de paramètres laser et pour le dimensionnement des filtres de collecte. La matière collectée se présente sous forme d'agrégats ou de structures en chaînes micrométriques composées de nanoparticules d'un diamètre inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$ . Les résultats sont cohérents avec une éjection de la couche d'oxyde par effet thermo-mécanique ainsi que par vaporisation de l'ensemble du substrat à partir d'un bain liquide.

Dans un deuxième temps, les phénomènes d'ablation de substrat métallique et d'oxyde par impulsion laser ont été modélisés via le logiciel de calcul par éléments finis COMSOL Multiphysics®. Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'interaction laser matière durant les différentes phases d'oxydation en régime de chauffage, et de décontamination en régime ablatif. Tout d'abord, l'ablation de substrat métallique lors d'une impulsion laser a été simulée en 2D axisymétrique en prenant en compte les échanges thermiques ainsi que les écoulements hydrodynamiques. Par la suite, une couche d'oxyde a été ajoutée et l'absorption de l'onde laser dans ce milieu semi-transparent a été considérée. Ce deuxième modèle a également été employé pour simuler l'évolution de la quantité de contaminant présent dans la couche d'oxyde, par vaporisation vers la surface et par diffusion dans la pièce métallique. Enfin un modèle 3D a été développé pour simuler le traitement d'une pièce métallique avec une source mobile et des impacts laser successifs. Les différents modèles ont fait l'objet d'une comparaison avec un code de calcul analytique développé au LISL [145], et avec les résultats expérimentaux.

L'ensemble de la démarche expérimentale et numérique ont permis de discuter des mécanismes d'ablation de la matière ainsi que du transport de la contamination en europium lors des traitements laser. Tout d'abord, la présence de contamination résiduelle observée expérimentalement est expliquée par la formation d'un bain

liquide de dimension micrométrique et par la ségrégation des éléments à l'interface liquide/solide. De plus, cette analyse nous permet de dire que, en cohérence avec la littérature [110–112, 118], la vaporisation est un mécanisme prédominant dans les phénomènes d'ablation de la matière dans nos conditions expérimentales. Ainsi, les dimensions des cratères d'ablation ainsi que la masse collectée sont en bon accord avec le modèle d'ablation par effets thermiques. Enfin, la décontamination de l'euporium est due à l'ablation de l'oxyde de surface mais semble également être provoquée par des phénomènes de transports dans le bain liquide comme la migration vers la surface. La formation d'un bain liquide de dimension micrométrique est donc un atout dans la décontamination de radionucléides présents dans le substrat métallique car la zone thermiquement affectée permet de modifier la mobilité des contaminants et induire leur expulsion.

Dans un dernier temps, les travaux ont porté sur la décontamination par ablation laser de défauts de surface modèles de type fissure. Pour cela, deux types de défauts à géométrie contrôlée ont été formés, oxydés et contaminés suivant le protocole développé dans la première partie de la thèse : d'une part, des fentes obtenues par juxtaposition de plaques d'acier polies avec une ouverture inférieure à  $20\ \mu\text{m}$ , permettant un démontage du défaut et une analyse de la structure interne ; et d'autre part, des microgravures avec une ouverture de  $30\ \mu\text{m}$  et une profondeur de  $45\ \mu\text{m}$ , afin d'étudier l'évolution de la contamination en fond de fissure. Des premiers essais de faisabilité ont montré que le traitement laser provoquait une dégradation voire la fermeture des fentes d'une ouverture inférieure à  $20\ \mu\text{m}$ . Dans le cas d'ouverture plus importante, l'étude menée a démontré l'efficacité du traitement de ces défauts, avec un taux de décontamination de 77% pour le meilleur traitement, à  $F_0 = 14,9\ \text{J}/\text{cm}^2$  et 80% de recouvrement.

Enfin, à partir du modèle d'ablation de substrat métallique, le traitement d'un défaut de surface a été simulé. Les premiers résultats indiquent que la fusion de la surface interne des fentes pendant le traitement et l'écoulement de cette matière entraîne la modification voire un affaissement de la géométrie interne du défaut. Pour des impacts laser successifs, la dégradation de la structure provoque également une hétérogénéité de l'absorption de l'onde laser dans la fente et limite ainsi la décontamination de celle-ci.

En perspective de ce travail, des travaux complémentaires expérimentaux et de modélisation peuvent être envisagés.

Tout d'abord, pour aller plus loin dans l'étude paramétrique de décontamination et la compréhension des phénomènes, l'évaluation de l'influence des caractéristiques de la source laser est envisagée, notamment la durée d'impulsion ou la fluence laser. En effet, notre étude ayant montré la limitation du procédé dans le cas d'un recouvrement spatial supérieur à 90%, il serait intéressant d'effectuer des essais à fluence plus importante pour évaluer la gamme de fluence optimale à utiliser pour atteindre une grande performance de décontamination tout en limitant les ressources énergétiques nécessaires. L'étude de l'influence de la durée d'impulsion permettrait à la fois d'étudier les différents mécanismes d'ablation laser mais également d'évaluer les performances de différentes sources laser actuellement industrialisées. Pour cela, un dispositif laser avec une durée d'impulsion femtoseconde a été mis à disposition pour faire des pre-

miers essais de décontamination sur nos échantillons. L'emploi d'un laser femtoseconde permettrait, en outre, de limiter les effets thermiques induits par le laser.

Concernant les travaux de simulation, le développement des modèles doit être poursuivi pour améliorer la compréhension des mécanismes lors de la décontamination de couches d'oxydes et de l'ablation de défauts de surfaces. Le couplage de l'hydrodynamique avec les échanges thermiques permettra ainsi de simuler la convection et le transport de la contamination lors du traitement. Dans le cas des défauts de surface, l'influence de la taille du faisceau laser, l'évolution du flux de matière vaporisée ainsi que les réflexions de l'onde laser dans le défaut pourraient être étudiées.

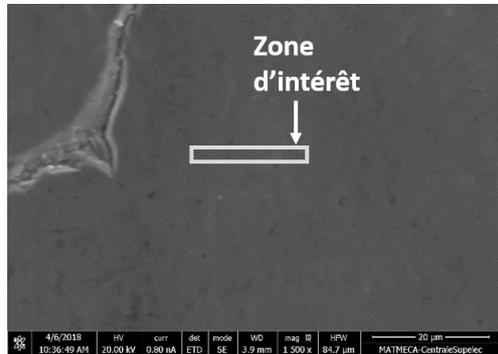
Enfin, dans l'objectif d'une application industrielle du procédé, l'application du traitement laser sur d'autres systèmes d'études est envisagée. Cette démarche constitue la prochaine étape dans la compréhension des phénomènes et la démonstration de l'efficacité du procédé dans le cas d'équipements réels. Parmi les essais possibles, la décontamination de couches d'oxydes contaminées avec plusieurs éléments permettrait d'identifier l'influence de la nature chimique des radionucléides sur les mécanismes d'éjection. De plus, la décontamination de structures constituées de matériaux différents nous semble pertinent pour évaluer la performance de la décontamination laser dans le cas d'objets contaminés et de géométrie complexe comme les outils.



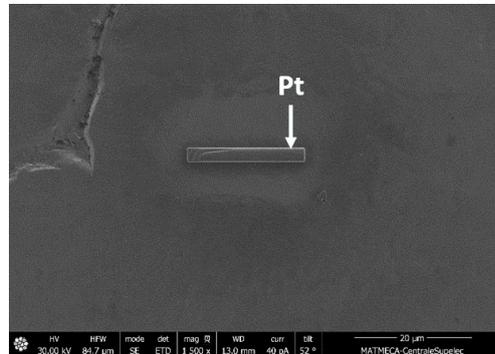
# Annexe A

## Préparation de lame FIB

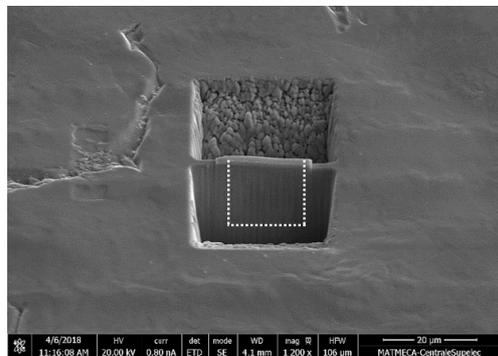
La préparation des lames minces pour les observations MET a été effectuée par micro-usinage et amincissement ionique par faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam ou FIB). Après avoir nettoyé la surface de l'échantillon à l'éthanol, celui-ci est placé dans le MEB-FIB afin de choisir la zone d'intérêt (Figure A.1a). Une fois identifiée, la zone à amincir est recouverte d'une couche de platine de  $2 \mu m$  (Figure A.1b) afin de protéger la couche d'oxyde pendant les étapes de préparation de la lame. Un micro-usinage ionique est alors effectuée de part et d'autre du dépôt par faisceau d'ions focalisés ( $30 kV$ ,  $43 nA$ ) jusqu'à obtenir une lame préalable d'une épaisseur de l'ordre de  $1 \mu m$  (Figure A.1c). Enfin, la lame est découpée (Figure A.1d) puis transférée sur une grille en cuivre à l'aide d'un micromanipulateur pour procéder à son amincissement par FIB (Figure A.1e) dans les même conditions de tension et avec une intensité variable entre  $0,79 nA$  à  $80 pA$  pour la finition. Après préparation, la grille comprenant les différentes lames sera introduite dans le MET pour effectuer les diverses analyses.



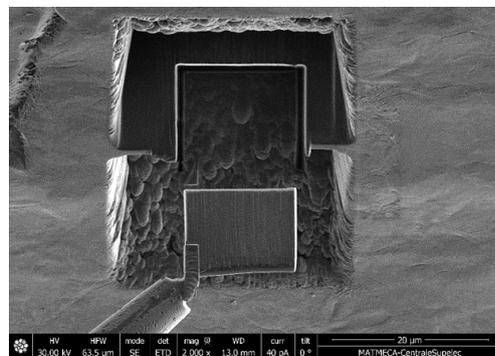
(a)



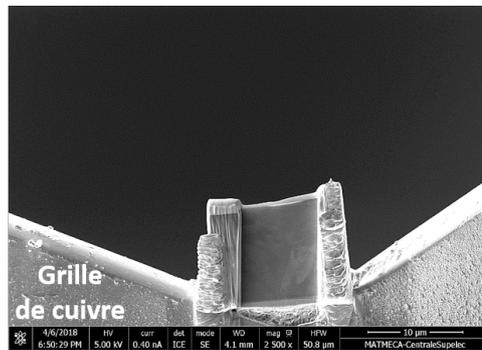
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURE A.1 – Images MEB-SE des différentes étapes de préparation de lame FIB

# Annexe B

## Propriétés physico-chimiques

### B.1 Acier inoxydable AISI 304L

Les propriétés physico chimiques de l'acier inoxydable AISI 304L sont présentées dans les Tableaux B.1 et B.2. Les valeurs présentées dans le Tableau B.1 sont issues des travaux de Mills [141] et moyennées pour une température entre 298 et 1673  $K$ . Le taux d'absorption a été déterminée expérimentalement à  $T = 298 K$  par sphère intégrante.

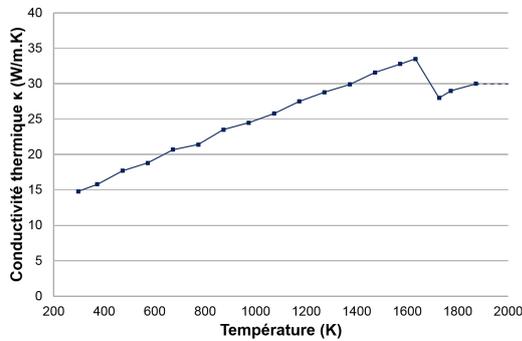
Propriété	Symbole	Unité	Valeur
Masse volumique	$\rho$	$kg/m^3$	8020
Capacité thermique	$C_p$	$J/(kg \cdot K)$	609
Conductivité thermique	$\kappa$	$W/(m \cdot K)$	24,5
Diffusivité	$D$	$m^2/s$	$5,0 \times 10^{-6}$
Coefficient d'absorption ( $\lambda = 1064 nm$ )	$\alpha$	$1/cm$	$36 \times 10^4$
Taux d'absorption ( $\lambda = 1064 nm$ )	$A$	%	$29 \pm 1,4$
Température de fusion	$T_{fus}$	$K$	1700
Chaleur latente de fusion	$\Delta H_{fus}$	$MJ/kg$	$2,6 \times 10^{-1}$
Température de vaporisation	$T_{vap}$	$K$	3173
Chaleur latente de vaporisation	$\Delta H_{vap}$	$MJ/kg$	6.0
Coefficient d'expansion volumique	$\beta$	$1/K$	$14 \times 10^{-6}$

FIGURE B.1 – Propriétés physico-chimiques de l'acier inoxydable AISI 304L

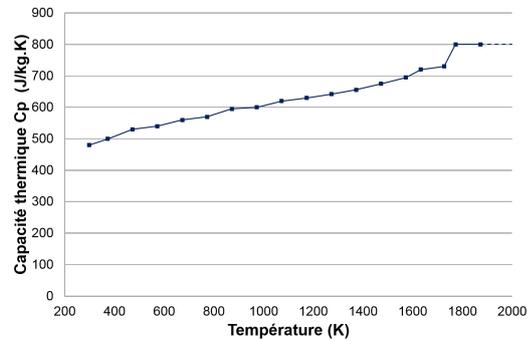
Viscosité dynamique	$\eta$	$Pa \cdot s$	0,04
Tension de surface	$\gamma_0$	$N/m$	1,62
Coefficient de tension de surface	$\Delta\gamma$	$N/(m \cdot K)$	$1,25 \times 10^{-4}$

FIGURE B.2 – Propriétés physico-chimiques de l’acier inoxydable AISI 304L à l’état liquide

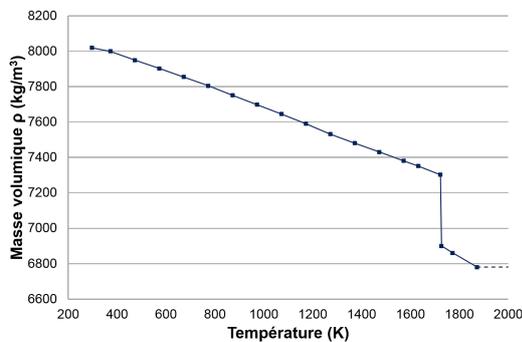
Pour la modélisation des phénomènes (Chapitre 4 et 5), la masse volumique, de la capacité thermique et de la conductivité thermique sont considérés dépendant de la température et leur évolution sont issus de Mills [141]. Le taux d’absorption a été évaluée à partir de travaux précédents sur alliage métallique [143] et par ajustement paramétrique.



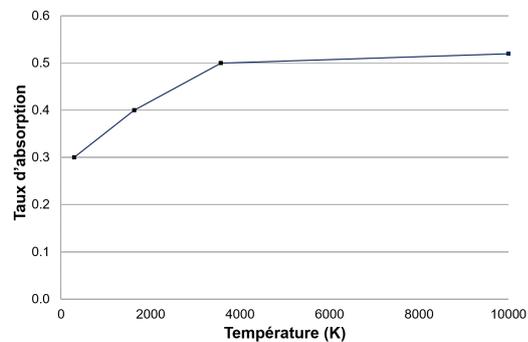
(a) Conductivité thermique



(b) Capacité thermique



(c) Masse volumique



(d) Taux d’absorption à  $\lambda = 1064 \text{ nm}$

FIGURE B.3 – Evolution des propriétés de l’acier inoxydable 304L avec la température [141]

## B.2 Magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Les valeurs présentées dans le Tableau B.4 sont données à  $T = 298 \text{ K}$  et issues de la littérature et par calcul avec le logiciel ThermoCalc au sein du Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (CEA Saclay). Ce logiciel permet de déterminer les différents équilibres thermodynamiques et diagrammes de phases. Les calculs ont été effectués à des conditions ambiantes de pression et de température pour le système Fe-O [149, 150].

Propriété	Symbole	Unité	Valeur	Source
Masse volumique	$\rho$	$\text{kg}/\text{m}^3$	5180	[151, 152]
Capacité thermique	$C_p$	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	621	[153]
Conductivité thermique	$\kappa$	$\text{W.}/(\text{m} \cdot \text{K})$	1,5	[152]
Diffusivité	$D$	$\text{m}^2/\text{s}$	$4,7 \times 10^{-7}$	-
Coefficient d'absorption ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )	$\alpha$	$1/\text{cm}$	$15 \times 10^4$	Exp.
Taux d'absorption ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )	$A$	%	$74,2 \pm 0,9$	Exp.
Température de fusion	$T_{fus}$	$\text{K}$	1863	ThermoCalc
Chaleur latente de fusion	$\Delta H_{fus}$	$\text{MJ}/\text{kg}$	$6,0 \times 10^{-1}$	[153]
Température de vaporisation	$T_{vap}$	$\text{K}$	2896	[151, 153]
Chaleur latente de vaporisation	$\Delta H_{vap}$	$\text{MJ}/\text{kg}$	1.3	ThermoCalc

FIGURE B.4 – Propriétés physico-chimiques de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### B.2.1 Détermination expérimentale du coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption de l'oxyde formé a été à partir du taux d'absorption  $A^{ox}$  obtenu par sphère intégrante ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ). A l'interface entre l'air et la couche d'oxyde, le taux d'absorption suit la relation suivante [154] :

$$R^{ox} = 1 - A^{ox} = \frac{(n^{ox} - 1)^2 + \kappa_0^{ox}}{(n^{ox} + 1)^2 + \kappa_0^{ox}} \quad (\text{B.1})$$

avec  $R^{ox}$  le taux de réflexion de l'oxyde,  $n^{ox}$  l'indice optique de l'oxyde et  $\kappa_0^{ox}$  l'indice d'atténuation de l'oxyde. La valeur de l'indice optique  $n^{ox} = 2,11$  a cependant été

considéré pour de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec  $n^{ox} = 2,11$  pour  $T = 293 \text{ K}$  et  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  [155].

La caractérisation effectuée dans le chapitre 2 ayant montré que l'oxyde formé n'est pas uniquement composé de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , le paramètre  $\kappa_0^{ox}$  correspondant au taux d'absorption  $A^{ox}$  mesuré a tout d'abord été déterminé.

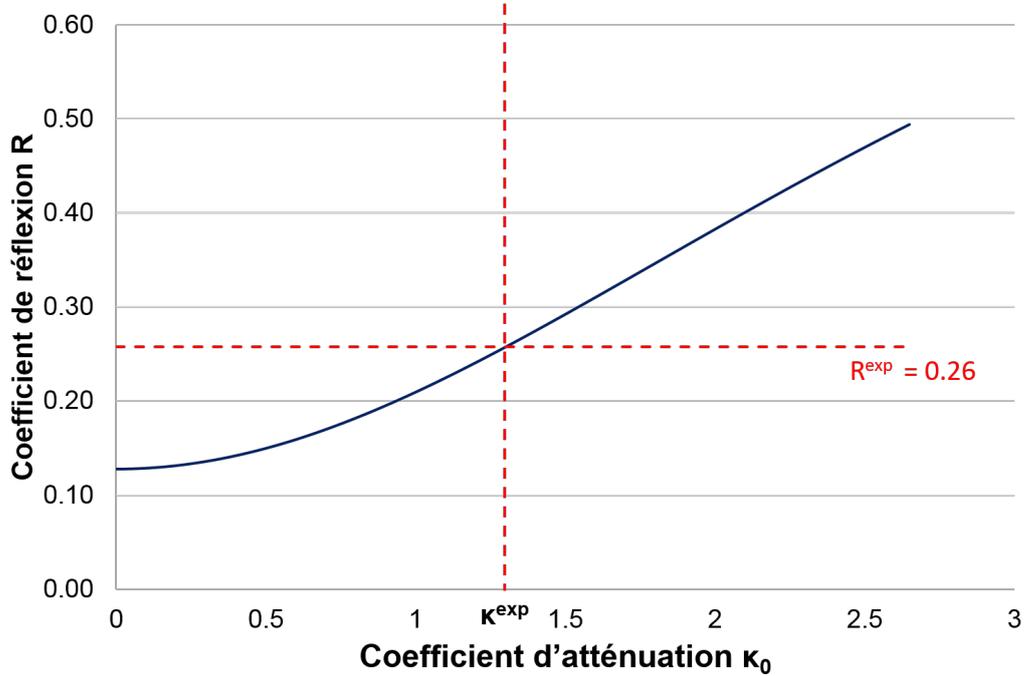


FIGURE B.5 – Evolution du taux d'absorption de l'oxyde formé OxA en fonction du taux d'atténuation

Par ajustement paramétrique, l'indice d'atténuation  $\kappa_0^{ox} = 1.3$  soit :

$$\alpha^{ox} = \frac{4\pi\kappa_0^{ox}}{\lambda} = 15 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \Rightarrow L_{\alpha}^{ox} = 65 \text{ nm} \quad (\text{B.2})$$

# Annexe C

## Modélisation COMSOL

### C.1 Déplacement de la source laser

La modélisation du balayage laser dans le modèle de chauffage par multi impacts (Chapitre 4, Section 4.4) a été effectuée via le déplacement de la source, dont les détails sont donnés dans la suite.

Le traitement laser modélisé en deux dimensions  $(x,y)$  d'une pièce de longueur  $D_y$  et de largeur  $D_x$  est fait par succession de lignes horizontales selon l'axe  $y$ , séparées entre elles par un saut vertical selon l'axe  $x$  (Figure C.1). Le déplacement du faisceau laser est obtenu par évolution des coordonnées  $x(t)$  et  $y(t)$  en fonction du temps. Les paramètres de modélisation définis sont résumés dans le Tableau C.2.

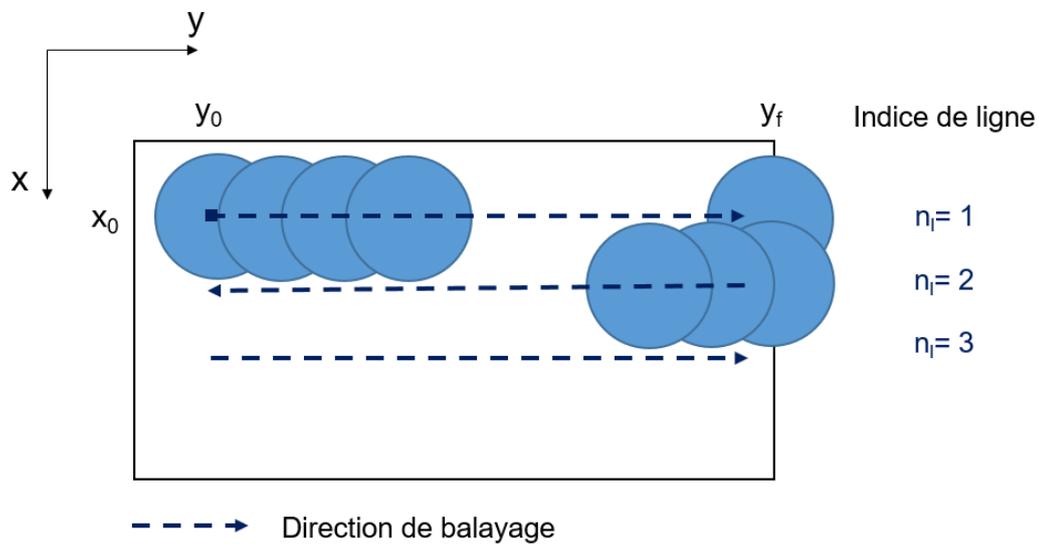


FIGURE C.1 – Schéma de balayage modélisé

Dans un premier temps, l'évolution de la coordonnée  $x(t)$  représentant la ligne de traitement est définie comme suit :

$$x(t) = x_0 + (n_l - 1)dx \tag{C.1}$$

Paramètres	Valeur	Signification
$x_0$	$x(0)$	Coordonnée initiale selon $x$
$y_0$	$y(0)$	Coordonnée initiale selon $y$
$\Delta x = \Delta y$	$2\omega_0(1 - R)$	Distance entre deux spots successifs
$v_b$	$2\omega_0\nu(1 - R)$	Vitesse de balayage selon $y$
$N_{spot}$	$2 + D_y/\Delta y$	Nombre total de spots par ligne
$y_f$	$y_0 + D_y$	Coordonnées finale selon $y$
$t_{ligne}$	$N_{spot}T_p$	Temps de balayage par ligne
$n_l$	$t/t_{ligne}$	Indice de la ligne (division euclidienne)

FIGURE C.2 – Paramètres utilisés pour la modélisation du déplacement de la source laser

La modélisation du déplacement selon la ligne de traitement  $y(t)$  a été réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, pour représenter l'alternance du sens de balayage entre deux lignes successives, l'expression  $I_l(t)$  a été définie avec une fonction carrée de période  $2\pi/2t_{ligne}$  et de valeur initiale  $I_l(0) = -1$  telle que :

$$I_l = \begin{cases} -1 & \text{si } n_l \text{ impair} \\ 1 & \text{si } n_l \text{ pair} \end{cases} \quad (C.2)$$

Le point de départ de la ligne,  $y_i$  alterne ainsi de la même façon :

$$y_i = \begin{cases} y_0 & \text{si } n_l \text{ impair} \\ y_f & \text{si } n_l \text{ pair} \end{cases} \quad (C.3)$$

Enfin, le temps relatif de balayage par rapport au début de la ligne est calculé comme suit :

$$t' = t - n_l t_{ligne} \quad (C.4)$$

Ainsi, le déplacement du faisceau laser,  $y(t)$ , est modélisé par l'expression suivante :

$$y(t) = y_i - v_b I_l(t - n_l t_{ligne}) \quad (C.5)$$

# Bibliographie

- [1] Kasner W.H. Wojcik T.A., Feree H.E. Laser decontamination method, December 30 1986. EP0091646B1.
- [2] S. Shuttleworth, M.R. Chandratillake, and Robinson V.J. Material removal by laser ablation, October 19 1995. WO1995027986A1.
- [3] J.P. Cartry, G. Clar, and A. Martin. Apparatus for working by lasser, especially for the decontamination of a pipe of a nuclear reactor, October 26 1993. US Patent 5,256,848.
- [4] A. Leontyev. *Laser decontamination and cleaning of metal surfaces : modelling and experimental studies*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [5] Ph. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, and D. Blin. Dry excimer laser cleaning applied to nuclear decontamination. *Applied Surface Science*, 208 :298–305, 2003.
- [6] R.L. Demmer and R.L. Ferguson. Testing and evaluation of light ablation decontamination. Technical report, EG and G Idaho, Inc., Idaho Falls, ID (United States), 1994.
- [7] Nuclear Energy Agency. *R&D and Innovation Needs for Decommissioning Nuclear Facilities*. 2014.
- [8] A.J. Potiens, J.C. Dellamano, R. Vicente, M.P. Raelle, N.U. Wetter, and E. Landulfo. Laser decontamination of the radioactive lightning rods. *Radiation Physics and Chemistry*, 95 :188–190, 2014.
- [9] F. Brygo. *Etude de l'interaction laser-matière appliquée à la décontamination de peintures*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2005.
- [10] F. Champonnois, Ph. Cormont, M. Geleoc, Ch. Hubert, Ch. Lascoutouna, P.Y. Thro, and P. Wodling. Method and device for laser ablation of a surface coating from a wall, such as a coat of paint in a nuclear plant, December 11 2012. US Patent 8,330,073.
- [11] Commission Générale de Terminologie et de Néologie. *Vocabulaire de l'ingénierie nucléaire, Journal officiel du 18 juin 2004*, 2004 (accès 21/03/2018).
- [12] P. Beslu. *Corrosion des circuits primaires dans les réacteurs à eaux sous pression : Analyse historique*. EDP Sciences, 2014.
- [13] IRSN. *Fonctionnement d'un réacteur nucléaire*, 2018 (accès 21/03/2018).
- [14] D. Féron. *Nuclear corrosion science and engineering*. Elsevier, 2012.

- [15] J. P. Nilaya, P. Raote, A. Kumar, and D. J. Biswas. Laser-assisted decontamination—a wavelength dependent study. *Applied Surface Science*, 254(22) :7377–7380, 2008.
- [16] D.E. Roberts and T.S. Modise. Laser removal of loose uranium compound contamination from metal surfaces. *Applied surface science*, 253(12) :5258–5267, 2007.
- [17] D.H. Lister. The transport of radioactive corrosion products in high-temperature water ii. the activation of isothermal steel surfaces. *Nuclear Science and Engineering*, 59(4) :406–426, 1976.
- [18] Nuclear Energy Agency. Nuclear decommissioning : Decontamination techniques used in decommissioning activities : A report by the nea task group on decontamination. 2009.
- [19] European Commission. Recommended radiological protection criteria for the recycling of metals from the dismantling of nuclear installations. recommendations from the group of experts set up under the terms of article 31 of the euratom treaty. *Radiation Protection n°89*, 1998.
- [20] Commission Européenne. Directive 2013/59/euratom du conseil du 5 décembre 2013 fixant les normes de base relatives à la protection sanitaire contre les dangers résultant de l'exposition aux rayonnements ionisants et abrogeant les directives 89/618/euratom, 90/641/euratom, 96/29/euratom, 97/43/euratom et 2003/122/euratom. *Journal officiel de l'Union Européenne*, 2013.
- [21] Autorité de Sûreté Nucléaire. Guide relatif à l'assainissement des structures dans les installations nucléaires de base. *Guide de l'ASN*, 2016.
- [22] P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, and J.M. Le Samedy. Validation en actif d'un procédé de décontamination par laser excimère. 2001.
- [23] A. Duigou, M. Fattahi, and J. Fazileabasse. Comparaison de l'efficacité de quelques procédés de décontamination surfacique. *Radioprotection*, 44(3) :329–344, 2009.
- [24] R. Shimizu, K. Sawada, Y. Enokida, and I. Yamamoto. Decontamination of radioactive contaminants from iron pipes using reactive microemulsion of organic acid in supercritical carbon dioxide. *Journal of nuclear science and technology*, 43(6) :694–698, 2006.
- [25] C. Dame, Ch. Fritz, O. Pitois, and S. Faure. Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 263(1–3) :210–218, 2005.
- [26] C. Dame. *Étude des relations entre la stabilité des mousses de décontamination nucléaire et leurs propriétés physico-chimiques*. PhD thesis, Aix-Marseille 3, 2006.
- [27] G. Boissonnet, M. Faury, and B. Fournel. Decontamination of nuclear components through the use of foams. In *Foams and Emulsions*, pages 323–334. Springer, 1999.
- [28] S. Faure, B. Fournel, and P. Fuentes. Composition, mousse et procede de decontamination de surfaces, 08 2004. WO2004008463A2.

- [29] L. Nunez and M.D. Kaminski. Foam and gel methods for the decontamination of metallic surfaces, January 23 2007. US Patent 7,166,758.
- [30] I. Yoon, C. Jung, S.B. Yoon, S.Y. Park, J. Moon, and W. Choi. Effect of silica nanoparticles on the stability of decontamination foam and their application for oxide dissolution of corroded specimens. *Annals of Nuclear Energy*, 73 :168–174, 2014.
- [31] R. Castellani, A. Poulesquen, F. Goettmann, Ph. Marchal, and L. Choplin. Efficiency enhancement of decontamination gels by a superabsorbent polymer. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 454 :89–95, 2014.
- [32] Y. Kameo, M. Nakashima, and T. Hirabayashi. New laser decontamination technique for radioactively contaminated metal surfaces using acid-bearing sodium silicate gel. *Journal of nuclear science and technology*, 41(9) :919–924, 2004.
- [33] A. Einstein. Emission and absorption of radiation in quantum theory. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 18 :318–323, 1916.
- [34] T.H. Maiman. Ruby laser systems, November 14 1967. US Patent 3,353,115.
- [35] C. Schwob and L. Julien. Le laser : principe de fonctionnement. *Reflète de la physique*, (21) :12–16, 2010.
- [36] M. Hanna. Sources laser à fibre et applications. *Techniques de l'ingénieur Sources laser*, base documentaire : TIB452DUO.(ref. article : e6450), 2012.
- [37] S.I. Anisimov, B.S. Luk'Yanchuk, and A. Luches. An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime. *Applied surface science*, 96 :24–32, 1996.
- [38] D.W. Bäuerle. *Laser processing and chemistry*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [39] C. Phipps. *Laser ablation and its applications*, volume 129. Springer, 2007.
- [40] M. Stafe, C. Negutu, N. N Puscas, and I.M. Popescu. Pulsed laser ablation of solids. *Rom. Rep. Phys*, 62(4), 2010.
- [41] M. Sentis, Ph. Delaporte, W. Marine, and O. Uteza. Surface oxide removal by a xecl laser for decontamination. *Quantum electronics*, 30(6) :495, 2000.
- [42] V.P. Veiko, T.Y. Mutin, V.N. Smirnov, and E.A. Shakhno. Laser decontamination of radioactive nuclides polluted surfaces. *Laser physics*, 21(3) :608–613, 2011.
- [43] Ladet X. Moggia F., Du Gardin B. Dispositif permettant l'utilisation d'une source laser au sein d'une enceinte confinée sans contamination de ladite source via l'utilisation d'une manche, November 03 2017. EP2572821A1.
- [44] A. Siatou, D. Charalambous, V. Argyropoulos, and P. Pouli. A comprehensive study for the laser cleaning of corrosion layers due to environmental pollution for metal objects of cultural value : preliminary studies on artificially corroded coupons. *Laser Chemistry*, 2006(2006) :7, 2006.

- [45] P. Dewalle. *Caracterisation des aerosols emis par interaction laser-matiere dans le cadre d'expériences de decapage de peintures par laser*. PhD thesis, Paris 10, 2009.
- [46] A. Anthofer, W. Lippmann, and A. Hurtado. Development and testing of a laser-based decontamination system. *Optics & Laser Technology*, 48 :589–598, 2013.
- [47] A. Leontyev, A. Semerok, D. Farcage, P. Y. Thro, C. Grisolia, A. Widdowson, P. Coad, and M. Rubel. Theoretical and experimental studies on molybdenum and stainless steel mirrors cleaning by high repetition rate laser beam. *Fusion Engineering and Design*, 86(9) :1728–1731, 2011.
- [48] Y.F. Lu, M. Takai, S. Komuro, T. Shiokawa, and Y. Aoyagi. Surface cleaning of metals by pulsed-laser irradiation in air. *Applied Physics A*, 59(3) :281–288, 1994.
- [49] D. Grojo. *Laser-assisted particle removal mechanisms : application to the microelectronics cleaning*. PhD thesis, Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2006.
- [50] R.L. Ferguson, M.C. Edelson, and H. Pang. Laser ablation system, and method of decontaminating surfaces, July 14 1998. US Patent 5,780,806.
- [51] J.R. Costes, A. Briand, B. Remy, and M. Mauchien. Decontamination by ultra-violet laser : The lexdin prototype. *Spectrum*, 96 :1760–1764, 1996.
- [52] B. Turco and M. Fisher. Decontamination laser de la surface d'une piece profilée, June 22 2006. WO2006064156A1.
- [53] Dutzer M. Procédé de decontamination de tubes de generateur de vapeur, 28 2014. WO2014128114A1.
- [54] Petit L. Delepine-Lesoille S., Leboine F. Procédé de décontamination de la surface interne d'un tube et installation pour effectuer une telle décontamination, 07 2016. WO2016107836A1.
- [55] Y. Fukui, M. Nemoto, K. Shimizu, and S. Sato. Laser decontamination method, 2 2000. US Patent 6,056,827.
- [56] E. Minehara. Method of decontaminating radioisotope-contaminated surface vicinity region by use of nonthermal laser peeling without re-melting, without re-diffusion and without re-contamination, and apparatus therefor, January 17 2012. US Patent 8,097,765.
- [57] E. Minehara. Laser decontamination device, November 03 2015. US Patent 9,917,430.
- [58] Karl-Heinz Leitz, Benjamin Redlingshöfer, Yvonne Reg, Andreas Otto, and Michael Schmidt. Metal ablation with short and ultrashort laser pulses. *Physics Procedia*, 12 :230–238, 2011.
- [59] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2) :109–115, 1996.

- [60] C. Seo, D. Ahn, and D. Kim. Removal of oxides from copper surface using femtosecond and nanosecond pulsed lasers. *Applied Surface Science*, 349 :361–367, 2015.
- [61] A. Kearns, C. Fischer, K.G. Watkins, M. Glasmacher, H. Kheyrandish, A. Brown, W.M. Steen, and P. Beahan. Laser removal of oxides from a copper substrate using q-switched nd : Yag radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm. *Applied surface science*, 127 :773–780, 1998.
- [62] Y. Kameo, M. Nakashima, and T. Hirabayashi. Removal of metal-oxide layers formed on stainless and carbon steel surfaces by excimer laser irradiation in various atmospheres. *Nuclear technology*, 137(2) :139–146, 2002.
- [63] B.H. Christensen, K. Vestentoft, and P. Balling. Short-pulse ablation rates and the two-temperature model. *Applied Surface Science*, 253(15) :6347–6352, 2007.
- [64] G. Raciukaitis, M. Brikas, P. Gecys, and M. Gedvilas. Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition-rate lasers. In *Proc. SPIE*, volume 7005, page 70052L, 2008.
- [65] J. Byskov-Nielsen, J.M. Savolainen, M.S. Christensen, and P. Balling. Ultra-short pulse laser ablation of metals : threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. *Applied Physics A*, 101(1) :97–101, 2010.
- [66] A. Dupont. *Ablation de couches superficielles de matériaux métalliques par rayonnement laser impulsional*. PhD thesis, Aix-Marseille 2, 1994.
- [67] A. Dupont, P. Caminat, P. Bournot, and J.P. Gauchon. Enhancement of material ablation using 248, 308, 532, 1064 nm laser pulse with a water film on the treated surface. *Journal of Applied Physics*, 78(3) :2022–2028, 1995.
- [68] A. Sollier. *Etude des plasmas générés par interaction laser-matière en régime confiné. Application au traitement des matériaux par choc laser*. PhD thesis, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2002.
- [69] A. Kruusing. Underwater and water-assisted laser processing : Part 2—etching, cutting and rarely used methods. *Optics and Lasers in Engineering*, 41(2) :329–352, 2004.
- [70] H.W. Kang and A.J. Welch. Effect of liquid thickness on laser ablation efficiency. *Journal of applied physics*, 101(8), 2007.
- [71] H.W. Kang, H. Lee, and A.J. Welch. Laser ablation in a liquid-confined environment using a nanosecond laser pulse. *Journal of Applied Physics*, 103(8) :083101, 2008.
- [72] J. Gauchon, Ph. Bournot, P. Caminat, and Dupont A. Procédé et installations de décontamination d’une surface radioactive au moyen d’un faisceau de lumière cohérente, August 04 1994. WO1994017529A1.
- [73] Ph. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, and D. Blin. Radioactive oxide removal by xecl laser. *Applied surface science*, 197 :826–830, 2002.
- [74] A. Kumar, T. Prakash, M. Prasad, S. Shail, R.B. Bhatt, P.G. Behere, and D.J. Biswas. Laser assisted removal of fixed radioactive contamination from metallic substrate. *Nuclear Engineering and Design*, 320 :183–186, 2017.

- [75] Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, K. Radó, K. É Makó, L. Kövér, I. Cserny, D. Varga, J. Tóth, J. Schunk, P. Tilky, and G. Patek. Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. part ii. chemical composition and structure of tube surfaces. *Journal of Nuclear Materials*, 348(1–2) :191–204, 2006.
- [76] K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, K. Radó, D. Oravetz, Z. Homonnay, J. Schunk, P. Tilky, and F. Kőrösi. Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. part i. general corrosion state and morphology. *Journal of Nuclear Materials*, 348(1–2) :181–190, 2006.
- [77] S. Ono, M. Haginuma, M. Kumagai, M. Kitamura, K. Tachibana, and K. Ishigure. Distribution of cobalt in surface oxide film of type 304 stainless steel exposed to high-temperature water. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 32(2) :125–132, 1995.
- [78] D. Feron, Richet C., and B. Bonin. Corrosion et altération des matériaux du nucléaire. *Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire*, 2010.
- [79] A. Atkinson. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews of Modern Physics*, 57(2) :437, 1985.
- [80] N. Karimi. *Etude par diffraction des rayons X in situ des mécanismes d'oxydation de l'acier AISI 304 entre 800° C et 1000° C. Influence des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium. Apport de la spectroscopie infrarouge à l'identification des oxydes mixtes*. Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2007.
- [81] D.J. Young. *High temperature oxidation and corrosion of metals*, volume 1. Elsevier, 2008.
- [82] C.E. Reis de Carvalho, G.M. Magela Da Costa, A. Barros Cota, and E.H. Rossi. High temperature oxidation behavior of aisi 304 and aisi 430 stainless steels. *Materials Research*, 9 :393–397, 2006.
- [83] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, and S. Perrier. The influence of implanted yttrium on the cyclic oxidation behaviour of 304 stainless steel. *Applied Surface Science*, 252(10) :3697–3706, 2006.
- [84] D.P. Adams, V.C. Hodges, D.A. Hirschfeld, M.A. Rodriguez, J.P. McDonald, and P.G. Kotula. Nanosecond pulsed laser irradiation of stainless steel 304l : Oxide growth and effects on underlying metal. *Surface and Coatings Technology*, 222 :1–8, 2013.
- [85] C.Y. Cui, C.D. Xia, X.G. Cui, J.Z. Zhou, X.D. Ren, and Y.M. Wang. Novel morphologies and growth mechanism of cr<sub>2</sub>o<sub>3</sub> oxide formed on stainless steel surface via nd : Yag pulsed laser oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 635 :101–106, 2015.
- [86] M. Wautelet. Laser-assisted reaction of metals with oxygen. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 50(2) :131–139, 1990.
- [87] S. Forget. Optique des lasers et faisceaux gaussiens. *Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris Nord/13*.

- [88] H. Hocquaux. *Caractérisation des surfaces par SDL*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [89] R. Muñiz, L. Lobo, T. Kerry, C.A. Sharrad, and R. Pereiro. Depth profile analysis of rare earth elements in corroded steels by pulsed glow discharge–time of flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(7) :1306–1311, 2017.
- [90] Carpentier J.-M. Serna F., Lagneau J. Diffraction des rayons x et catalyse. *Chimie Nouvelle*, (116), 2014.
- [91] J. Ruste. *Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement*. 2013.
- [92] M. Karlík and B. Jouffrey. *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)-Microscope, échantillons et diffraction*. Editions TI| Techniques de l'Ingénieur, 2008.
- [93] J.P. Pérez and M. Françon. *Optique : fondements et applications avec 200 exercices et problèmes résolus/J.-P. Pérez ; préf. de Maurice Françon*. Masson, 2000.
- [94] M. Young. *Optics and lasers : including fibers and optical waveguides*, volume 5. Springer Science & Business Media, 2000.
- [95] U. Ehrnstén. Corrosion and stress corrosion cracking of austenitic stainless steels. *Comprehensive Nuclear Materials, Elsevier, Amsterdam*, pages 93–104, 2012.
- [96] K. Ishida, Y. Wada, M. Tachibana, H. Hosokawa, and M. Nakamura. Effects of noble metal deposition upon corrosion behavior of structural materials in nuclear power plants, (i). *Journal of Nuclear Science and Technology*, 42(9) :799–808, 2005.
- [97] W.N. Liu, X. Sun, E. Stephens, and M. Khaleel. Effect of substrate thickness on oxide scale spallation for solid oxide fuel cells. *Corrosion Science*, 53(7) :2406–2412, 2011.
- [98] SK Mitra, SK Roy, and SK Bose. Influence of superficial coating of ceo 2 on the oxidation behavior of aisi 304 stainless steel. *Oxidation of metals*, 39(3-4) :221–229, 1993.
- [99] A. Paúl and J. A. Odriozola. Development of a modified cvd coating process for the enhancement of the high temperature oxidation resistance of cr2o3 and al2o3 forming alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 300(1) :22–33, 2001.
- [100] F. Pan, J. Zhang, H.-L. Chen, Y.-H. Su, C.-L. Kuo, Y.-H. Su, S.-H. Chen, K.-J. Lin, P.-H. Hsieh, and W.-S. Hwang. Effects of rare earth metals on steel microstructures. *Materials*, 9(6) :417, 2016.
- [101] J.A. Bearden. X-ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.*, 39 :78–124, Jan 1967.
- [102] S.E. Ziemniak and R.A. Castelli. Immiscibility in the fe3o4–fecn2o4 spinel binary. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11) :2081–2091, 2003.
- [103] Beatrice Salle. *Etude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides*. PhD thesis, Orléans, 1999.
- [104] L.F. Da Silva, A. Öchsner, and R.D. Adams. *Handbook of adhesion technology*. Springer Science & Business Media, 2011.

- [105] A. Galerie, F. Toscan, E. N'Dah, K. Przybylski, Y. Wouters, and M. Dupeux. Measuring adhesion of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scales on Fe-based alloys. In *Materials Science Forum*, volume 461, pages 631–638. Trans Tech Publ, 2004.
- [106] S. Chandra-Ambhorn, F. Roussel-Dherbey, F. Toscan, Y. Wouters, A. Galerie, and M. Dupeux. Determination of mechanical adhesion energy of thermal oxide scales on AISI 430Ti alloy using tensile test. *Materials science and technology*, 23(4) :497–501, 2007.
- [107] J. Mougín, M. Dupeux, L. Antoni, and A. Galerie. Adhesion of thermal oxide scales grown on ferritic stainless steels measured using the inverted blister test. *Materials Science and Engineering : A*, 359(1) :44–51, 2003.
- [108] D.P. Moon and M.J. Bennett. The effects of reactive element oxide coatings on the oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures. In *Materials Science Forum*, volume 43, pages 269–298. Trans Tech Publ, 1989.
- [109] Y. Huang, Y. Shibata, and M. Morita. Micro laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. 1. instrumentation and performance of micro laser ablation system. *Analytical Chemistry*, 65(21) :2999–3003, 1993.
- [110] V. Hola, M. and Konecna, P. Mikuska, and V. Kaiser, J. and Kanicky. Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213nm. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 65(1) :51–60, 2010.
- [111] M. Ullmann, S.K. Friedlander, and A. Schmidt-Ott. Nanoparticle formation by laser ablation. *Journal of Nanoparticle Research*, 4(6) :499–509, 2002.
- [112] F.A. Barreda. *Étude expérimentale et modélisation des potentialités de la technique LIBS (ablation laser couplée à la spectroscopie) pour l'analyse directe des solides*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.
- [113] J.J. Gonzalez, C. Liu, S. Wen, X. Mao, and R.E. Russo. Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements. *Talanta*, 73(3) :567–576, 2007.
- [114] H.-R. Kuhn, J. Koch, R. Hergenröder, K. Niemax, M. Kalberer, and D. Günther. Evaluation of different techniques for particle size distribution measurements on laser-generated aerosols. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(9) :894–900, 2005.
- [115] C. Liu. *A study of particle generation during laser ablation with applications*. PhD thesis, Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL), Berkeley, CA (United States), 2005.
- [116] M.T. Swihart. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(1) :127 – 133, 2003.
- [117] M.O. Bomati, M.P. Morales, C.J. Serna, and S. Veintemillas-Verdaguer. Magnetic nanoparticles prepared by laser pyrolysis. *IEEE transactions on magnetics*, 38(5) :2616–2618, 2002.
- [118] R. Hergenröder. Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 61(3) :284 – 300, 2006.

- [119] D. Autrique, G. Clair, D. L'Hermite, V. Alexiades, A. Bogaerts, and B. Rethfeld. The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation. *Journal of Applied Physics*, 114(2) :023301, 2013.
- [120] N.M. Bulgakova and A.V. Bulgakov. Pulsed laser ablation of solids : transition from normal vaporization to phase explosion. *Applied Physics A*, 73(2) :199–208, 2001.
- [121] J. Koch, H. Lindner, A. Von Bohlen, R. Hergenröder, and K. Niemax. Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(9) :901–906, 2005.
- [122] W. Pacquentin, N. Caron, and R. Oltra. Nanosecond laser surface modification of aisi 304l stainless steel : Influence the beam overlap on pitting corrosion resistance. *Applied Surface Science*, 288 :34–39, 2014.
- [123] H. Pommier, E. P Busso, T.F. Morgeneyer, and A. Pineau. Intergranular damage during stress relaxation in aisi 316l-type austenitic stainless steels : Effect of carbon, nitrogen and phosphorus contents. *Acta Materialia*, 103 :893–908, 2016.
- [124] S. Pommier. A study of the relationship between variable level fatigue crack growth and the cyclic constitutive behaviour of steel. *International Journal of Fatigue*, 23 :111–118, 2001.
- [125] S. Pommier. Fatigue crack propagation and history effects induced by plasticity. *Advanced Engineering Materials*, 11(9) :717–722, 2009.
- [126] H. Okada, Y. Hosoi, and S. Abe. Formation of cracks in austenitic stainless steels cathodically charged with hydrogen. *Corrosion*, 26(7) :283–286, 1970.
- [127] M. Stafe, C. Negutu, and I.M. Popescu. Theoretical determination of the ablation rate of metals in multiple-nanosecond laser pulses irradiation regime. *Applied surface science*, 253(15) :6353–6358, 2007.
- [128] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Pergamon Press, 1959.
- [129] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger. *Conduction of heat in solids : Oxford Science Publications*. Oxford, England, 1959.
- [130] C. Bonacina, G. Comini, A. Fasano, and M. Primicerio. Numerical solution of phase-change problems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16(10) :1825–1832, 1973.
- [131] M Dal. Modélisation magnéto-thermo-hydraulique d'une pièce soumise à un procédé de soudage tig et estimation d'évolution d'un front de fusion. *Université de Bretagne-Sud*, 2011.
- [132] S. Morville. *Modélisation multiphysique du procédé de Fabrication Directe par Projection Laser en vue d'améliorer l'état de surface final*. PhD thesis, Université européenne de Bretagne, 2012.
- [133] M. Dal and R. Fabbro. An overview of the state of art in laser welding simulation. *Optics & Laser Technology*, 78 :2–14, 2016.

- [134] H. Ki, J. Mazumder, and P. S. Mohanty. Modeling of laser keyhole welding : Part i. mathematical modeling, numerical methodology, role of recoil pressure, multiple reflections, and free surface evolution. 33 :1817–1830, 06 2002.
- [135] M. Courtois, M. Carin, Ph. Le Masson, S. Gaied, and M. Balabane. A new approach to compute multi-reflections of laser beam in a keyhole for heat transfer and fluid flow modelling in laser welding. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(50) :505305, 2013.
- [136] J. Girardot. *Interaction laser/matière en régime de perçage par percussion analyse expérimentale, modélisation et simulation numérique*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure d’arts et métiers-ENSAM, 2014.
- [137] K. Hirano, R. Fabbro, and M. Muller. Experimental determination of temperature threshold for melt surface deformation during laser interaction on iron at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(43) :435402, 2011.
- [138] M. Stafe. Theoretical photo-thermo-hydrodynamic approach to the laser ablation of metals. *Journal of Applied Physics*, 112(12) :123112, 2012.
- [139] K. Antony and N. Arivazhagan. Studies on energy penetration and marangoni effect during laser melting process. *Journal of Engineering Science and Technology*, 10(4) :509–525, 2015.
- [140] T. Sahoo, P. and Debroy and M. J. McNallan. Surface tension of binary metal—surface active solute systems under conditions relevant to welding metallurgy. *Metallurgical Transactions B*, 19(3) :483–491, Jun 1988.
- [141] K.C. Mills. *Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys*. Woodhead Publishing, 2002.
- [142] C.W. Hirt, A.A. Amsden, and J.L. Cook. An arbitrary lagrangian–eulerian computing method for all flow speeds. *Journal of Computational Physics*, 135(2) :203 – 216, 1997.
- [143] L. Gouton. *Formation par traitement de surface par laser d’une couche de chrome sur un alliage base nickel pour limiter le relâchement des cations en circuit primaire*. PhD thesis, Paris, ENSAM, 2015.
- [144] Wang L. and Felicelli S. Analysis of thermal phenomena in lens™ deposition. *Materials Science and Engineering : A*, 435-436 :625 – 631, 2006.
- [145] A. Semerok, S.V. Fomichev, J.-M. Weulersse, F. Brygo, P.-Y. Thro, and Ch. Grisolia. Heating and ablation of tokamak graphite by pulsed nanosecond nd-yag lasers. *Journal of Applied Physics*, 101(8) :084916, 2007.
- [146] P. Guiraldenq. Diffusion dans les métaux. *Techniques de l’ingénieur. Matériaux métalliques*, (M55) :M55–1, 1994.
- [147] J. Philibert. Diffusion et transport de matière dans les solide. *Les éditions de physique*, 127, 1985.
- [148] A.D. Pasternak and D.R. Olander. Diffusion in liquid metals. *AICHE Journal*, 13(6) :1052–1057, 1967.

- [149] L. Kjellqvist, M. Selleby, and B. Sundman. Thermodynamic modelling of the cr-fe-ni-o system. *Calphad*, 32(3) :577–592, 2008.
- [150] B. Sundman. An assessment of the fe-o system. *Journal of Phase Equilibria*, 12(2) :127–140, 1991.
- [151] L. Blaney. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) : Properties, synthesis, and applications. 2007.
- [152] M. Torres and R. Colás. A model for heat conduction through the oxide layer of steel during hot rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, 105(3) :258–263, 2000.
- [153] G.V. Samsonov. *The Oxide Handbook*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [154] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Electrodynamique des milieux continus*. 1969.
- [155] Mikhail N. Polyanskiy. Refractive index database.

**Titre :** Étude de l'interaction laser surface pour le développement de procédé de décontamination de surfaces métalliques avec fissures micrométriques par ablation laser

**Mots clés :** Ablation laser, Décontamination, Acier inoxydable, Oxyde, Modélisation

**Résumé :** En réponse aux opérations futures d'assainissement des installations nucléaires, **la décontamination par ablation laser de surfaces métalliques** apparaît comme une technique adaptée aux enjeux sanitaires et économiques actuels. L'objectif est d'ablater par un faisceau laser de façon préférentielle la surface oxydée contenant des radioéléments et de récupérer les éléments vaporisés pour isoler la contamination radioactive en vue de son stockage. A la différence des techniques existantes comme le ponçage ou le traitement chimique par gel ou mousse, le traitement laser ne produit pas de déchets secondaires et peut être effectué à distance en diminuant considérablement la dose reçue par les opérateurs. Le retour d'expérience a montré la nécessité d'optimiser le procédé en vue de limiter la **contamination résiduelle**.

Les phénomènes responsables de cette limitation sont la pénétration des contaminants dans le substrat métallique par effet thermiques induits par laser et le piégeage des radionucléides dans des défauts de surface micrométriques. Les travaux de thèse avaient donc comme objectifs d'étudier et d'optimiser la décontamination de surfaces métalliques avec des couches d'oxydes contaminées de façon volumique avec **un simulant de radionucléide** (Eu) par ablation laser. Dans un second temps, le but était d'améliorer l'efficacité de la technique au niveau des **défauts surfaciques**. Enfin, au-delà de la démarche expérimentale, cette thèse vise à contribuer à la compréhension de l'interaction laser/matière dans le cadre de notre étude via la simulation du chauffage de surface métallique par **modélisation multi physique**.

**Title :** Study of the interaction laser surface for the development of a process of decontamination of metallic surfaces with microcracks by laser ablation

**Keywords :** Laser ablation, Decontamination, Stainless steel, Oxide layer, Modelisation

**Abstract :** The preparation of future operations of decommissioning of nuclear installations is currently facing economical and sanitary challenges. The **metallic surface decontamination by laser ablation** is here studied as an appropriate and efficient technique, which involves ejection of surface contamination by subjecting the surface to high-energy laser pulses followed by subsequent trapping to avoid environmental dispersion. This process has many advantages such as the minimization of secondary waste, no production of effluents and the reduction of the exposition of workers by the automation of the process. Previous studies highlighted the need to optimize the process in order to limit the residual contamination.

The identified reasons for this limitation are the contamination penetration into the metal bulk induced by the laser treatment and the entrapment of the radionuclides in surface defects like micro cracks. The aim of this work is the study and the cleaning optimization of metallic surfaces with an oxide layer implemented with a non-radioactive contamination (Eu). Secondly, the cleaning efficiency has been improved in case of damaged surfaces with defects such as cracks. Beyond an experimental study, the ablation of a metallic substrate with a submicrometric oxide layer is currently modeled using a numerical and multiphysics approach in order to determine the mechanism involved during the process.