



HAL
open science

Recherche et optimisation des paramètres laser pour la décoration des matériaux polymères dans le secteur automobile

Antonin Bouland

► **To cite this version:**

Antonin Bouland. Recherche et optimisation des paramètres laser pour la décoration des matériaux polymères dans le secteur automobile. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS148 . tel-02927276

HAL Id: tel-02927276

<https://theses.hal.science/tel-02927276>

Submitted on 1 Sep 2020

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.

Recherche et optimisation des paramètres laser pour la décoration des matériaux polymères dans le secteur automobile

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-
Yvette, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue à Gif sur Yvette, le 30 juillet 2020, par

Antonin BOULAND

Composition du Jury

Sophie KAZAMIAS

Professeure, CNRS,
Université Paris Saclay

Présidente

Matthieu SCHNEIDER

Maître de conférence, HDR
ENSAM Paris

Rapporteur et examinateur

Tatiana ITINA

Directrice de recherche CNRS,
Université de Saint Etienne

Rapporteuse et examinatrice

Sylvain LECLER

Professeur,
INSA Strasbourg

Examineur

Jean-Philippe RENAULT

Chercheur CEA, HDR
Université Paris Saclay

Directeur de thèse

Marie GÉLÉOC

Chercheure CEA,
Université Paris Saclay

Co-encadrante

Pascal MANSCOUR

Représentant entreprise,
RENAULT S.A.S

Invité

Introduction générale

Cette thèse de doctorat a été réalisée en co-encadrement entre RENAULT S.A.S et le CEA. Le projet a été mené au sein du Service Développement Pièces plastiques Intérieures équipe Décors et Matières DEA-VDI5 de RENAULT et du laboratoire NIMBE (UMR CNRS 3685) du CEA Paris-Saclay. Elle prend place dans un contexte très concurrentiel pour le secteur de l'automobile où la nécessité de se démarquer vis-à-vis de ses concurrents est primordiale. La décoration et plus particulièrement la personnalisation des véhicules est un axe majeur pour se distinguer. Or le laser comme moyen de personnalisation et donc de décoration des matières plastiques semble être une technologie novatrice et prometteuse. En effet, la gravure laser est déjà largement appliquée sur les métaux mais beaucoup moins étudiée dans le cas des polymères. Les processus industriels actuels sont développés sans avoir la compréhension des phénomènes physico-chimiques liées à la gravure.

L'objectif de ces travaux est d'établir des recommandations concernant la mise en place et la maîtrise de la technologie laser pour la réalisation de gravure laser contrôlée de polymère dans le but spécifique de la décoration. Plusieurs pistes de travail ont été explorées concernant :

- La transférabilité du procédé de gravure laser d'une machine à une autre n'ayant pas forcément les mêmes paramètres de travail (durée d'impulsion, puissance, fréquence de répétition...). Il s'agit d'assurer la continuité entre des essais réalisés de l'échelle pilote aux machines de production.
- La reproductibilité de la gravure laser notamment et sa tenue aux différentes agressions que peuvent subir une pièce de décoration
- L'évaluation des types de matériau qui peuvent supporter des gravures lasers pour leur utilisation en décoration de pièce automobile.
- La protection des opérateurs lors de la production et des clients qui seraient amenés à manipuler les pièces gravées laser. Mais aussi, il faut prévoir des moyens de mitigation des aérosols afin de limiter l'impact environnementale du procédé.
- L'optimisation du procédé de gravure laser en exploitant l'ensemble des capacités des machines lasers que ce soit en termes de vitesse de balayage, de puissance et de fréquence de répétition pour obtenir un temps d'usinage le plus court possible sans impact sur la qualité de la gravure et en minimisant l'impact sur l'environnement.

Le chapitre 1 présente un état de l'art de la gravure laser sur polymères notamment dans le domaine de la décoration.

Le chapitre 2 dresse un inventaire des différentes informations à notre disposition concernant les lasers et matières définis au chapitre 1 et introduit le matériel et les méthodes utilisés.

Le chapitre 3 expose une étude préliminaire de qualification de la machine laser de référence de l'étude.

Le chapitre 4 traite du comportement des matières polymères sous faisceau laser.

Le chapitre 5 aborde enfin la partie génération de particules lors de la gravure.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	5
1.1. CONTEXTE DE L'ETUDE	5
1.2. LES DIFFERENTS MOYENS DE DECORATION INDUSTRIELS	8
1.2.1. <i>Le grainage chimique</i>	8
1.2.2. <i>Le polissage</i>	9
1.2.3. <i>Le chromage électrolytique</i>	11
1.2.4. <i>Procédé de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD)</i>	13
1.2.5. <i>In Mold Decoration (IMD)</i>	14
1.2.6. <i>Le laser comme procédé de décoration</i>	15
1.3. LA GRAVURE LASER	20
1.3.1. <i>Les différents modes d'ablation laser des polymères</i>	22
1.3.2. <i>Influence de la longueur d'onde</i>	23
1.3.3. <i>Effet de la durée d'impulsion</i>	23
1.4. MODELISATION DE LA GRAVURE LASER SUR POLYMERE	24
1.4.1. <i>Approche analytique</i>	25
1.4.2. <i>Approche analytique et numérique</i>	26
1.4.3. <i>Approche numérique</i>	29
1.5. IMPACT DE LA NATURE DE LA MATIERE SUR LA GRAVURE LASER	30
1.5.1. <i>Gravure sous flux laser du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)</i>	31
1.5.2. <i>Gravure sous flux laser du polycarbonate (PC)</i>	31
1.5.3. <i>Gravure sous flux laser de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)</i>	31
1.5.4. <i>Gravure sous flux laser du mélange Acrylonitrile -butadiène-styrène et de polycarbonate (ABS-PC)</i>	32
1.5.5. <i>Gravure sous flux laser du polypropylène (PP)</i>	32
1.5.6. <i>Effets des adjuvants sur la gravure laser</i>	32
1.5.7. <i>Cas spécifique de l'ablation laser des peintures</i>	33
1.6. LES PRODUITS VOLATILS GENERES PAR GRAVURE LASER ET LEUR IMPACT BIOLOGIQUE ET ENVIRONNEMENTAL	33
1.7. QUESTIONS SCIENTIFIQUES ASSOCIEES A LA THESE	38
1.8. CADRE DE L'ETUDE	38
1.8.1. <i>Machines lasers étudiées</i>	38
1.8.2. <i>Choix des matières</i>	40
1.8.3. <i>Choix des peintures</i>	42
1.8.4. <i>Récapitulatif des choix pour la thèse</i>	43
1.9. CONCLUSION	45
BIBLIOGRAPHIE	46
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	55

2.1.	LES DIFFERENTES MACHINES LASER UTILISEES ET LEURS OUTILS DE CARACTERISATION	55
2.1.1.	<i>Machine Laser RENAULT</i>	55
2.1.2.	<i>Machine Laser IREPA</i>	58
2.1.3.	<i>Machine laser CEA</i>	60
2.1.4.	<i>Moyen de caractérisation de la puissance</i>	62
2.1.5.	<i>Moyen de caractérisation temporelle</i>	65
2.2.	LES MATIERES	67
2.2.1.	<i>Procédé de mise en œuvre des éprouvettes : injection</i>	68
2.2.2.	<i>Caractérisation par réflectance totale atténuée (ATR-IR)</i>	69
2.2.3.	<i>Caractérisation par spectrophotométrie</i>	71
2.2.4.	<i>Le polyméthacrylate de méthyle : PMMA</i>	72
2.2.5.	<i>Le polypropylène : PP</i>	74
2.2.6.	<i>L'acrylonitrile-butadiène-styrène : ABS</i>	76
2.2.7.	<i>Le mélange de polycarbonate et d'acrylonitrile-butadiène-styrène : ABS-PC</i>	77
2.2.8.	<i>Les peintures</i>	79
2.2.9.	<i>Procédé de mise en œuvre des éprouvettes : peinture</i>	80
2.3.	CARACTERISATION DE LA TEMPERATURE DE SURFACE PAR PYROMETRIE	82
2.3.1.	<i>Calcul de température d'un corps noir</i>	82
2.3.2.	<i>Le pyromètre CT LT 02</i>	83
2.3.3.	<i>Modélisation et mise en place du système de pyromètre</i>	84
2.4.	CARACTERISATION DES GRAVURES	88
2.4.1.	<i>Microscopie optique</i>	88
2.4.2.	<i>Caractérisation géométrique des gravures par profilométrie</i>	90
2.4.3.	<i>Caractérisations par microscope électronique à balayage (MEB)</i>	95
2.5.	MOYEN DE CARACTERISATION DES PRODUITS VOLATILS EMIS LORS DE L'ABLATION	97
2.5.1.	<i>Moyen de caractérisation des aérosols</i>	97
2.5.2.	<i>Moyen de caractérisation des Composés Organiques Volatils (COVs)</i>	100
2.6.	CONCLUSION	100
	BIBLIOGRAPHIE	101
	CHAPITRE 3 : FIABILISATION DU LASER & OPTIMISATION	105
3.1.	CARACTERISATION EN ENERGIE DU LASER.....	106
3.1.1	<i>Énergie du laser en fonction des paramètres de travail</i>	106
3.1.2	<i>Stabilité selon l'environnement du laser</i>	110
3.2.	CARACTERISATION EN FREQUENCE DU LASER	113
3.2.1	<i>Evolution de l'énergie laser en fonction de la fréquence</i>	113
3.3.	CARACTERISATION TEMPORELLE DU LASER	120
3.3.1	<i>Caractérisation de la fréquence</i>	120

3.3.2	Caractérisation temporelle d'une impulsion laser.....	121
3.4.	ETALONNAGE GEOMETRIQUE DU FAISCEAU LASER.....	122
3.5.	CONCLUSIONS.....	124
3.6.	PERSPECTIVES.....	124
CHAPITRE 4 : ETUDE DU COMPORTEMENT DE POLYMERES INDUSTRIELS A LA GRAVURE LASER,		
REPRODUCTIBILITE ET TRANSFERABILITE.....		127
4.1.	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE SURFACE EN FONCTION DE LA FLUENCE LASER	127
4.1.1.	Stabilité de la température acceptable lors de la gravure laser	128
4.2.	STABILITE CHIMIQUE DE LA MATIERE LORS DE LA GRAVURE LASER	133
4.2.1.	Vérification de la répétabilité des mesures ATR-IR	133
4.2.2.	Comparaison des spectres ATR-IR des matières avant et après gravure	134
4.2.3.	Comparaison des spectres ATR-IR lors de la dégradation de la peinture	136
4.3.	PROFILOMETRIE	137
4.3.1.	Répétabilité des mesures de profondeur d'usinage.....	137
4.3.2.	Définition de seuil de sensibilité du profilomètre optique.....	138
4.3.3.	Traitement des données de profilométrie optique autour des valeurs seuil de gravure.....	143
4.4.	VARIATION DE LA DUREE D'IMPULSION.....	149
4.4.1.	Détermination d'un coefficient d'ablation k dépendant des paramètres d'usinage.....	149
4.4.2.	Recommandations de travail.....	154
4.5.	STABILITE DE LA GRAVURE LASER AUX AGRESSIONS	155
4.5.1.	Définition du dessin de référence.....	156
4.5.2.	Définition des plans de validation et discussion des résultats obtenus	158
4.5.3.	Plan de validation n°1 sur les matières en extérieur.....	160
4.5.4.	Plan de validation n°2 sur les matières en intérieur	161
4.6.	CONCLUSION, PERSPECTIVES	169
BIBLIOGRAPHIE.....		171
CHAPITRE 5 – PRODUITS VOLATILS GENERES PAR GRAVURE LASER SUR POLYMERES.....		174
5.1.	INTRODUCTION	174
5.2.	METHODE DE COLLECTE DES AEROSOLS	174
5.2.1.	Le banc d'essais aérosols	175
5.2.2.	Dimensionnement du banc d'essais.....	175
5.2.3.	La cellule d'ablation.....	177
5.2.4.	Simulation de flux de gaz porteur	178
5.2.5.	Filtration	180
5.3.	MESURES DE MASSES ET ANALYSES DES AEROSOLS GENERES PAR GRAVURE LASER	180
5.3.1.	Méthode.....	180

5.3.2.	<i>Résultats et analyse</i>	182
5.4.	CARACTERISATION DES AEROSOLS LORS DE LA GRAVURE LASER	188
5.4.1.	<i>Répétabilité des mesures</i>	188
5.4.2.	<i>Comparaison de la concentration de particules à iso-paramètres de gravure laser et impact de l'aspiration sur la concentration</i>	189
5.4.3.	<i>Distribution en taille des aérosols générés à iso-paramètres</i>	190
5.4.4.	<i>Impact des paramètres laser sur la distribution en taille des aérosols émis lors de la gravure laser du PP</i>	195
5.5.	CARACTERISATION DES COVs EMIS LORS DE L'ABLATION LASER DU PP	197
5.5.1.	<i>Quantité de COVs émis en fonction de la fluence</i>	197
5.5.2.	<i>Composition des COVs émis lors de l'ablation du PP</i>	198
5.6.	CONCLUSIONS.....	199
5.7.	PERSPECTIVES	199
BIBLIOGRAPHIE.....		201
CONCLUSION GENERALE : COMMENT METTRE EN PLACE ET OPTIMISER UN PROCEDE LASER DE GRAVURE SUR POLYMERES		203
PERSPECTIVES		209
ANNEXES		210

Chapitre 1 : Introduction

1.1. Contexte de l'étude

Dans un contexte très concurrentiel et de demande généralisée de personnalisation, le secteur automobile doit mettre sur le marché des produits de plus en plus attractifs et sans compromis sur la qualité et la fiabilité. Les volumes mais aussi les couleurs et les matières (plastiques, cuirs, tissus...) contribuent à cet effet de séduction. Des pièces décoratives sont spécialement développées et peuvent, jusqu'à un certain point, être personnalisées. A l'intérieur comme à l'extérieur de l'habitacle d'une voiture, une grande quantité de pièces peut être décorée. Dans tout ce qui suit, nous nous concentrons sur les pièces décoratives en plastique. Les figures 1.1 et 1.2 présentent des exemples de ces pièces.

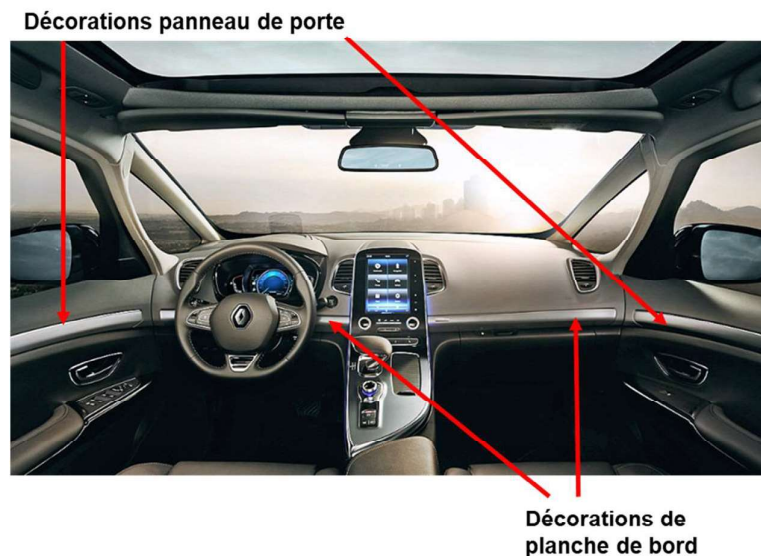


Figure 1.1 Exemples d'éléments de décoration en plastique dans l'habitacle d'un ESPACE RENAULT. [1]



Figure 1.2 Exemples d'éléments de décoration extérieure de l'ESPACE RENAULT. [1]

Le secteur automobile utilise et maîtrise d'ores et déjà un certain nombre de technologies de décoration des matières plastiques telles que le dépôt de chrome et les films de décoration (cf. 1.2).

Parmi les méthodes de décoration en cours de développement, le traitement de surface ou dans la masse par usinage laser offre des opportunités que RENAULT souhaite étudier sur les matériaux plastiques et les peintures. Dans cette thèse nous nous concentrerons sur l'utilisation du laser en traitement de surface. L'utilisation d'un système laser pulsé permet de mettre en œuvre des procédés de conversion de la matière variés : gravure, coloration/décoloration, texturation 2D et 3D etc. Cependant, les procédés actuels sont développés sur des pièces polymères sans avoir la compréhension des phénomènes physiques liés à la transformation de la surface, ce qui constitue un frein à l'exploitation de son plein potentiel. Actuellement, on constate que les procédés tels que la gravure laser sont appréhendés lors d'une mise au point par essai/erreur par un personnel expérimenté, sans mise à disposition du savoir-faire ni du retour d'expérience via des bases de données par exemple. Cette méthode de travail peut être source d'échec car elle impacte directement la qualité, la fiabilité et la pérennité de la technique qui doivent être maîtrisées dans le cadre d'un procédé industriel. De plus, elle peut constituer une limitation du potentiel offert concernant l'aspect, la couleur ou encore l'optimisation du procédé ce qui est contraire à l'objectif recherché.

La mise en œuvre des procédés laser est fortement liée aux matériaux envisagés pour l'application. Le plus souvent les matériaux d'intérêt industriel ne sont pas les matériaux modèles utilisés dans les études scientifiques et les résultats de ces études ne sont pas

quantitativement transférables aux utilisations en situation réelle. C'est le cas lorsque l'on passe des métaux purs (cuivre, aluminium) aux alliages (inox), ou des matériaux transparents (silice fondue) aux verres à vitre. De manière analogue, les polymères de base sans additifs dont l'ensemble des propriétés sont connues diffèrent des polymères industriels contenant des additifs. Les données concernant ces matériaux d'intérêt industriel entrent souvent dans des secrets de fabrication et la connaissance des seuils d'ablation est une condition préalable à un développement réellement maîtrisé.

L'enjeu pour RENAULT est de maîtriser le procédé d'ablation sur le plan de la qualité et de la reproductibilité pour que suite au développement à l'échelle pilote, on puisse définir un document de travail spécifique à la gravure laser. Ce document définira entre autres les aspects de surfaces à obtenir, le coût raisonnable d'une prestation d'ablation laser, le panel de matériaux plastiques utilisables, les précautions à prendre vis-à-vis de la possible toxicité de la technique ainsi que les conditions nécessaires à la tenue dans le temps du traitement de surface vis-à-vis du cahier des charges RENAULT.

Les objectifs de la thèse sont de :

- Permettre la transférabilité inter-machine de la gravure laser par l'établissement d'abaques établissant des liens entre les différents paramètres des machines afin de compenser le changement d'un paramètre grâce aux autres paramètres de la machine.
- Délimiter le champ d'application possible de la gravure laser comme moyen de décoration par la création d'un plan de validation dédié mettant en évidence les points forts et les points faibles d'un tel type de décoration et sa fiabilité dans le temps vis-à-vis des possibles agressions extérieures au cours de son utilisation et de son cycle de vie en général, de sa création à son recyclage en accord avec le cahier des charges RENAULT.
- Assurer la protection de l'ensemble des personnes amenées à être en contact avec les particules générées lors de la gravure laser des polymères que ce soit les opérateurs réalisant l'opération d'usinage ou les utilisateurs finaux des véhicules. Prévoir les éventuels aménagements nécessaires pour minimiser les impacts environnementaux du procédé.
- Donner des clés d'optimisation du procédé notamment en termes de temps de cycle pour diminuer au maximum le coût de production de la gravure laser et ainsi étendre son champ d'application.

Dans un premier temps, nous présentons des techniques de décoration à disposition de l'industrie automobile et introduisons le laser comme technologie complémentaire de ces techniques existantes. Nous présentons ensuite la technologie de gravure laser comme moyen de décoration avec ses applications envisagées.

1.2. Les différents moyens de décoration industriels

Les technologies de décoration présentées ici sont celles qui peuvent être comparées à la technologie laser comme méthode de substitution ou comme méthode complémentaire.

1.2.1. Le grainage chimique

Pour donner leur forme et aspect définitifs aux plastiques, une opération d'injection est réalisée dans des moules (cf. chapitre 2.2.2). Le grainage est la méthode qui consiste à modifier la surface du moule pour que, par transfert, on obtienne la forme complémentaire sur la surface des pièces injectées. Cette méthode a été tout d'abord utilisée pour cacher des défauts d'aspects [2], [3] puis, comme méthode de décoration et d'homogénéisation d'aspect entre différentes pièces qui ont comme seul point commun leur aspect de surface.

Le grainage chimique consiste en l'apposition d'un ou plusieurs films de résine de protection sur un moule, qui est ensuite attaqué chimiquement (figure 1.3) Cette attaque de zones sélectionnées du moule vient générer le motif désiré à la surface du moule. La profondeur d'usinage est pilotée par le temps d'immersion dans le bain d'acide du moule [2].

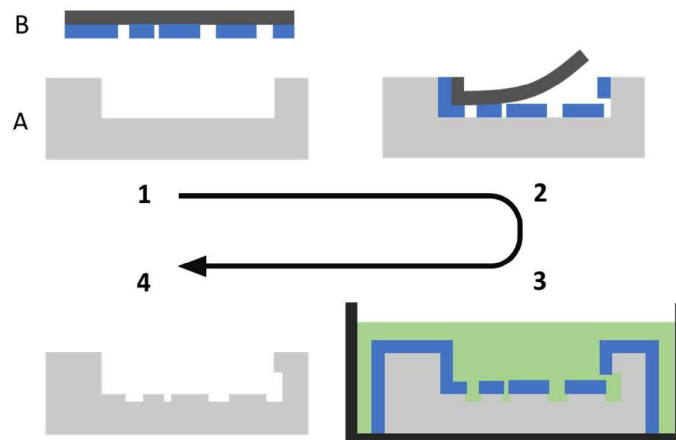


Figure 1.3 Procédé de grainage chimique – Le moule A est dégraissé (1). Un film (B) avec un motif en résine protectrice est déposé sur le moule (2). Le moule avec la résine de protection est immergé dans un bain d'acide (3). Puis la résine protectrice est retirée du moule et une opération de contrôle est réalisée (4)

Le grainage chimique a l'avantage de ne pas avoir de restriction de forme de moule puisque l'attaque se fait par immersion dans un bain d'acide. Cependant, il ne permet pas la texturation de l'ensemble des matières. En effet, le grainage chimique nécessite une compatibilité des matières à l'attaque chimique. De plus, c'est un procédé assez lent qui demande un certain nombre d'opérations de traitement, notamment lorsque qu'il y a présence de surfaces à protéger non développables qui nécessitent une préparation spécifique, la pose de film de protection ne pouvant pas se faire en une fois. Le procédé nécessite un dégraissage de la surface, puis un lavage après attaque pour éliminer les résidus d'acide. L'utilisation de bain d'acide est peu respectueuse de l'environnement et la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) vient encadrer de plus en plus drastiquement l'utilisation de produits chimiques, ce qui rend l'utilisation de cette technologie de moins en moins acceptable.

1.2.2. Le polissage

Que l'on soit sur un moule sans grain ou avec grainage, un paramètre important à prendre en compte est l'état de surface du moule. En effet, lors de l'injection plastique cet état de surface va se transférer sur la pièce injectée. Or c'est l'état de surface des pièces qui va déterminer leur brillance. On définit la brillance d'une pièce comme étant sa capacité sous un certain angle à diffuser ou réfléchir les rayonnements lumineux incidents (figure 1.4). Plusieurs paramètres sont utilisés pour définir physiquement la brillance en fonction de la rugosité de surface [4] notamment le Ra qui est la moyenne intégrale des écarts en valeurs absolues par rapport à la ligne moyenne de la surface ainsi que le Rq [5] qui est la hauteur moyenne quadratique de la surface.

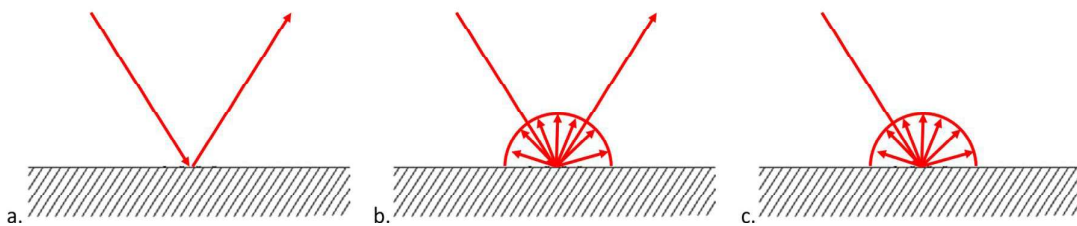


Figure 1.4 Les trois types de brillance d'une pièce.

- a. La réflexion est totale sans aucune diffusion de la lumière : on parle de réflexion spéculaire. Ce cas correspond à une surface dont la rugosité est faible comparée à la longueur d'onde incidente (typiquement $Ra < 0.25 \mu m$). La lumière impactant la surface

revient dans l'œil de l'observateur pour un angle d'observation égal à l'angle d'incidence.

- b. La réflexion est partiellement spéculaire et partiellement diffuse. Ce cas correspond à une surface de rugosité moyenne qui va diffuser une partie de la lumière incidente. On parle de surface semi-brillante ou satinée. Pour une même quantité de lumière incidente, la surface semble moins brillante à l'œil que dans le cas de la réflexion totale. Un angle plus rasant de lumière sera nécessaire pour observer une augmentation de la brillance. ($0.25 \mu\text{m} < R_a < 1 \mu\text{m}$)
- c. La réflexion est diffuse. La lumière incidente est diffusée par la rugosité de surface. On ne distingue plus d'angle pour lequel on observe une augmentation de la brillance. On parle de surface mate. ($R_a > 1 \mu\text{m}$)

La rugosité des moules pour l'injection est gérée après grainage lors d'une opération de polissage du moule. Celle-ci peut être réalisée à la main ou par machine outils à grande vitesse [6] (tableau 1.1).

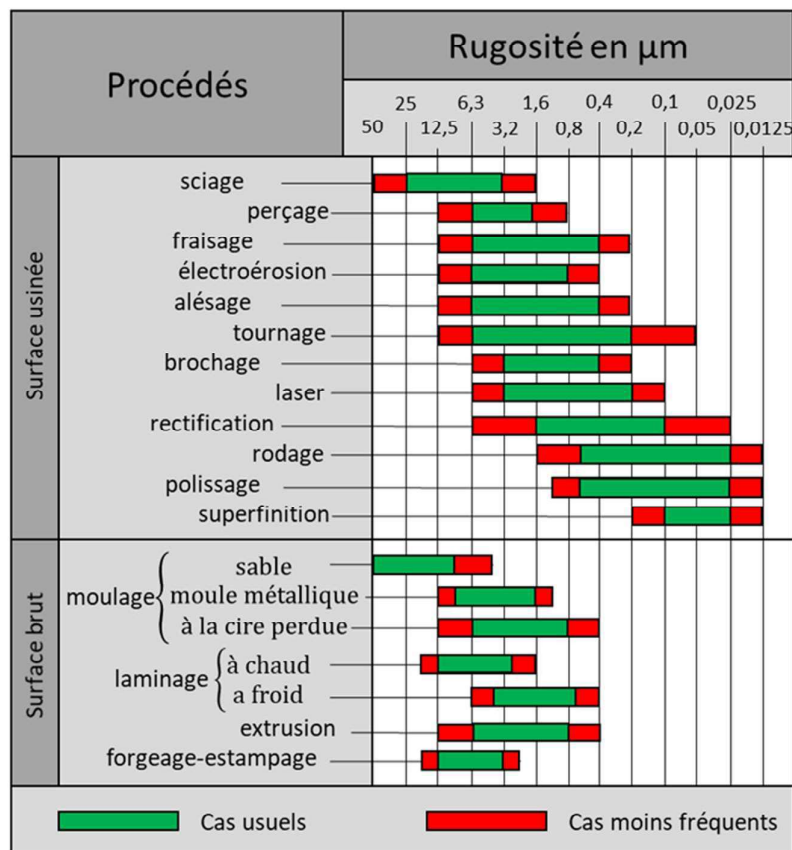


Tableau 1.1 Rugosités obtenues par différents procédés de fabrication, adapté du guide du dessinateur industriel [7].

L'opération la plus couramment utilisée est l'opération de sablage qui correspond à la projection à grande vitesse de particules solides avec un profil agressif permettant un résultat mat (sable) ou un profil arrondi pour un effet brillant (microbilles de verre). Une multitude d'autres abrasifs sont disponibles à l'usage selon l'application [8]. Cette technique est aussi utilisée pour des opérations de nettoyage des moules lors d'un grainage chimique, pour retirer le film de protection préalablement apposé sur le moule.

1.2.3. Le chromage électrolytique

Le procédé de chromage est un autre moyen de décoration consistant en un dépôt d'une ou de plusieurs couches de métal sur des pièces plastiques pour leur donner un aspect métallique. Pour RENAULT, 33% des pièces de décoration sont chromées. Parmi elles, on peut citer l'enjoliveur de calandre, la grille d'entrée d'air, le jonc rapporté sur baguette, l'emblème et le monogramme (Figure 1.5). Les deux techniques principalement utilisées dans l'automobile sont présentées ci-après.



Figure 1.5 Monogramme Chromé RENAULT sport (Gauche), Calandre et Emblème RENAULT (Droite) [1].

Le chromage électrolytique est réalisé par immersions successives de la pièce dans des bains électrolytiques (cf. figure 1.6). L'aspect du chrome final est notamment obtenu par la gestion des paramètres d'immersion dans le bain de chromage tels que la concentration d'acide chromique mais aussi les températures de bain et le courant appliqué pour le dépôt. [9] L'aspect du dépôt sous-jacent de Nickel joue également un rôle sur l'aspect final.

Chromage électrolytique

« Mille feuilles » métallique

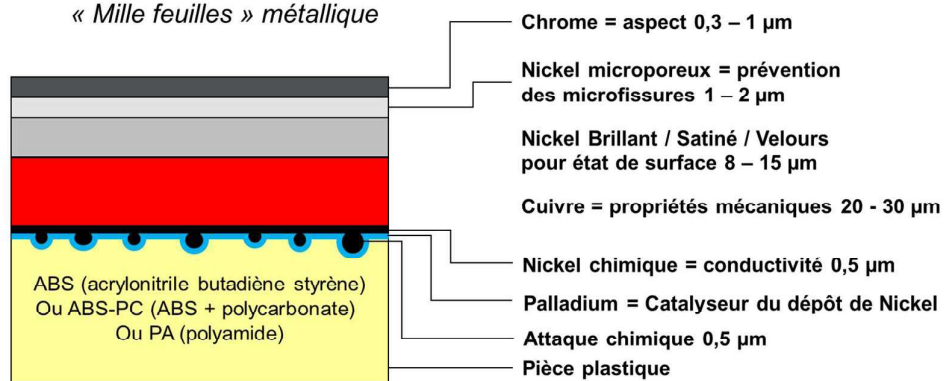


Figure 1.6 Procédé de chromage électrolytique avec l'ensemble des différentes couches composant le procédé.

Le chromage électrolytique permet d'obtenir une bonne qualité perçue de la pièce polymère en changeant son aspect pour lui donner un aspect de pièce métallique. L'épaisseur des couches déposées assure une bonne conductivité thermique de la pièce simulant le touché froid d'une pièce métallique tout en ayant le poids d'une pièce plastique. Il est applicable sur des pièces 3D de formes complexes car mis en application par bains successifs englobant l'ensemble de la pièce immergée.

Le procédé a plusieurs inconvénients : d'une part l'épaisseur déposée réduit la flexibilité des pièces chromées qui sont beaucoup plus rigides et fragiles. Il nécessite un investissement technologique conséquent par le nombre d'étapes du procédé (plusieurs dizaines de zones d'immersions pour le cycle d'attaque, de nettoyage, de dépôt etc). De plus, la réglementation REACH impose la demande d'autorisation d'utilisation de chrome hexavalent (chrome VI) à des fins de contrôle et de limitations du fait de son caractère cancérigène pour l'homme [10]. Pour répondre à cette problématique l'utilisation de chrome tétravalent [11] pour le procédé de chromage est une solution en cours de développement pour permettre d'obtenir le même aspect métallique qu'avec le chrome hexavalent qui lui est toxique.

1.2.4. Procédé de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD)

Le procédé PVD a pour principe d'arracher les atomes d'une cible métallique qui se déposent ensuite sur le substrat à décorer. Il existe plusieurs manières d'évaporer les atomes de la cible, notamment par bombardement électronique [12] (figure 1.7).

Dans l'ensemble des cas, le « nuage » d'atomes formé par l'attaque de la cible vient se condenser sur le substrat grâce à un champ électrique et former une couche mince.

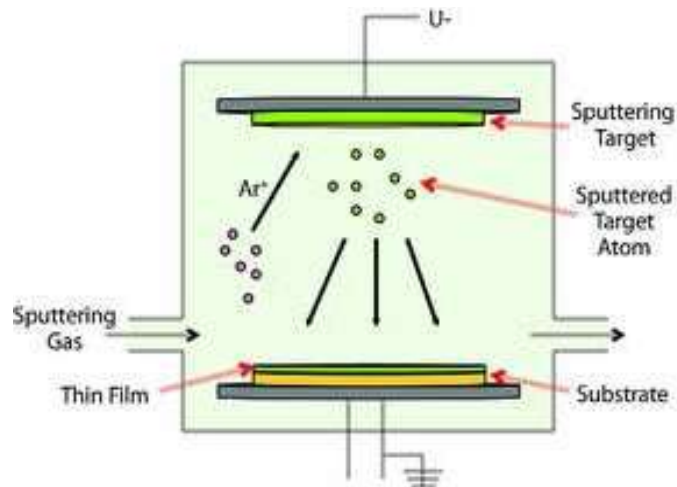


Figure 1.7 Principe du PVD par bombardement électronique [13].

Cette technique de dépôt de chrome sur une pièce permet d'obtenir une couche fine d'atomes en surface des pièces décorées qui a l'avantage de ne pas impacter leur flexibilité. C'est un élément important puisque la norme européenne ECE 21 [14] prescrit que dans la zone de l'habitacle « il ne doit y avoir ni aspérités dangereuses, ni arêtes vives susceptibles d'accroître le risque ou la gravité des blessures pour les occupants ». Le PVD répond à cette exigence de la norme en évitant la rupture de la pièce avec présence d'éclats pouvant blesser les occupants du véhicule. De plus, le PVD est compatible avec des applications en rétroéclairage, si tenté que le substrat soit transparent, par le dépôt d'une couche mince (0,1-0,3 μm) qui reste semi transparente [15].

L'inconvénient principal de l'utilisation du PVD est son coût relativement élevé, car le procédé est réalisé sous vide partiel, empêchant une production en continue de pièces. La résistance mécanique de la couche obtenue est assez faible et implique de la protéger par un vernis. De plus le rajout d'un primaire avant le dépôt, pour faciliter son adhérence, voir pour niveler la surface, peut être nécessaire [12].

1.2.5. In Mold Decoration (IMD)

L'IMD est un procédé de décoration utilisant un film support d'encre décoratif qui sera directement déposé sur la surface de la pièce lors de son injection. Le transfert de l'encre et du vernis protecteur du film à la pièce est réalisé grâce à une colle thermofusible en surface du film qui vient assurer l'adhésion sur la pièce injectée. La figure 1.8 présente les différentes étapes de la mise en place d'un décor par IMD.

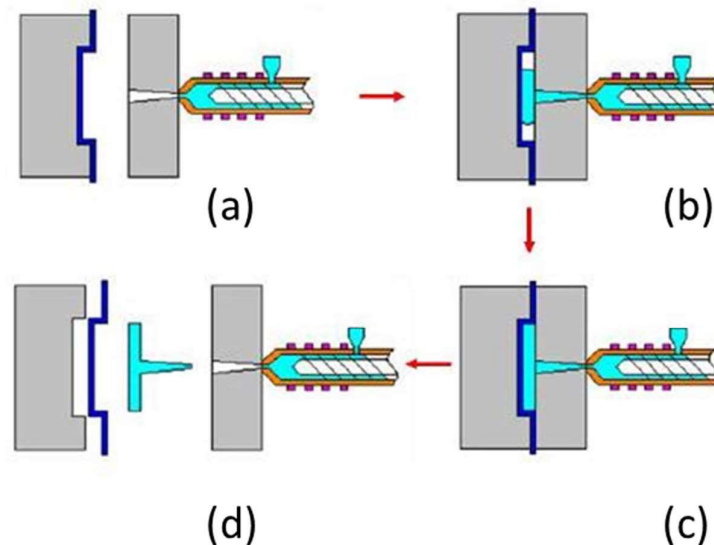


Figure 1.8 Étapes du procédé IMD, (a) mise en place d'un film comportant un décor dans le moule, (b) injection de la matière plastique, (c) maintien sous pression de la pièce avec transfert du décor sur le film, (d) éjection de la pièce et déroulement du film pour avoir une surface neuve [16]

Plusieurs études ont été menées [17]– [19] sur la déformation des films permettant de délimiter le champ d'application du procédé et ses possibles variations selon les paramètres d'injection. Parmi ses avantages, on peut citer la multiplicité des décors de films permettant une personnalisation du procédé de décoration ainsi que la possibilité de réaliser la décoration sur ligne de production lors de l'injection de la pièce. En revanche, cette application nécessite la

réalisation d'outillage spécifique notamment concernant la présence de points d'aspiration et le calcul des dimensions de moules en tenant compte de la présence du film lors de l'injection.

Le procédé d'IMD peut être comparé au marquage à chaud par laser. En effet, dans les deux cas le chauffage lors de l'injection ou par laser permet le transfert d'effet décoratif sur une pièce plastique. Dans le cas du marquage à chaud par laser, il a pour avantage de pouvoir personnaliser la forme transférée et donc de sélectionner les zones où le transfert du film vers la pièce va s'opérer, contrairement à l'IMD qui opère un transfert sur l'ensemble de la pièce. Cependant, le marquage à chaud par laser rajoute tout de même une opération supplémentaire, n'étant pas réalisé en même temps que l'injection. C'est donc un coût supplémentaire pour la production des pièces, inconvénient potentiellement compensé par l'offre de personnalisation.

1.2.6. Le laser comme procédé de décoration

Les premières applications industrielles des lasers ont été le soudage de métaux et polymères par laser continu ainsi que la découpe dont le verre [20], [21]. Mais le laser est très vite apparu comme un moyen de décoration. Plusieurs domaines tels que l'horlogerie [22] et le packaging de luxe [23] l'ont utilisé dès les années 1990 [24]. Notamment pour la décoration de métaux [25], [26], et de verre mais aussi de pierres précieuses [27], le laser est employé pour réaliser des opérations de gravure, de marquage voire de perçage.

À titre de comparaison avec les différents moyens de décoration cités précédemment au § 1.2, nous pouvons faire le parallèle avec plusieurs autres techniques de décoration qui ont été adaptées à la technologie laser.

Dans le cas du grainage, nous pouvons citer le grainage laser qui utilise le procédé d'ablation laser. Ce procédé est bien maîtrisé pour les matériaux métalliques depuis le début des années 1980 [28], [29]. L'essor de la modélisation 3D par des algorithmes de plus en plus performants utilisant notamment des scanners [30] a permis de reconstituer des pièces virtuellement, puis par utilisation de l'anamorphose [31] de pouvoir calculer la trajectoire du faisceau laser nécessaire à la réalisation du grain en fonction de la forme du moule. Ce procédé a l'avantage de ne pas nécessiter de protections chimiques comme c'est le cas pour le grainage chimique et comprend un panel de matières usinables infini. La compatibilité chimique n'est plus un problème. Toutefois, tout comme le grainage chimique, c'est un procédé chronophage qui ne peut pas être mis en place pour de petites séries. De plus, des zones peuvent être difficiles

d'accès pour le système de grainage laser, contrairement au bain d'acide qui n'a pas de restriction géométrique spécifique.

Le chromage électrolytique peut être complété d'une opération d'ablation laser en cours de procédé qui consiste en l'ablation d'une partie de la couche conductrice permettant une sélection des surfaces chromées lors du dépôt ultérieur de chrome. Cette technique a pour but notamment de permettre le rétroéclairage de pièces comportant une couche de décoration en chrome électrolytique.

Dans le cas du dépôt de couche mince, nous pouvons citer la PLD (Pulsed Laser Deposition) [32]. Cette technique fait partie de la famille des PVD et peut être comparée au dépôt par bombardement électronique. Le principe général du PLD est le suivant (figure 1.9) :

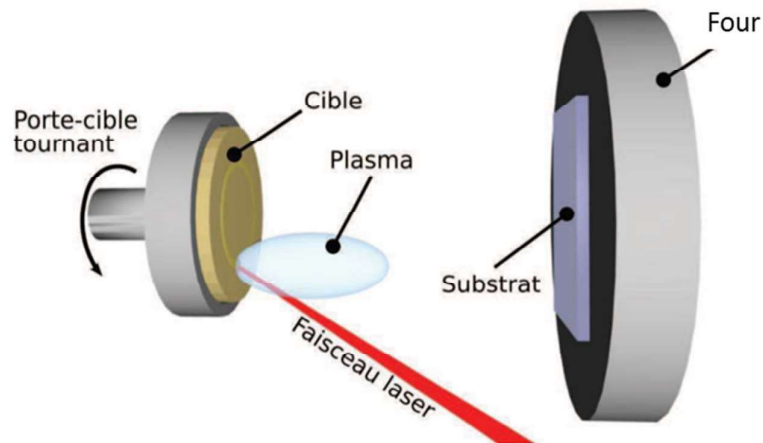


Figure 1.9 Principe de fonctionnement du PLD [32].

Une cible est ablatée par un faisceau laser pulsé. Au point d'impact du laser sur la cible, un plasma est généré éjectant des particules de la cible qui viennent se redéposer sur le substrat en face à face de la cible. Généralement, la cible est sur une unité rotative pour permettre l'attaque de l'ensemble de la surface de la cible par le faisceau laser. Le substrat peut, comme ici, être chauffé pour faciliter la cristallisation de la couche mince de matière déposée sur le substrat. Les avantages de ce type de technique de dépôt sont la possibilité de réaliser des mélanges de matières complexes en jouant sur la composition de la cible et de l'atmosphère de l'enceinte dans laquelle le dépôt est réalisé mais aussi la possibilité de contrôler l'épaisseur de couche déposée puisque chaque tir laser va déposer une quantité définie de matière. La PLD se limite à de petites zones de dépôt de quelques dizaines de cm² contrairement au bombardement

électronique qui peut être étendu à plusieurs centaines de cm². De plus, lors de la croissance de la couche mince des défauts peuvent apparaître (inclusions, dislocations...) et la technique nécessite une surface de dépôt la plus propre possible pour limiter leur génération.

L'IMD peut être comparé au procédé de marquage à chaud par laser qui permet, à la place de faire le transfert de film via la chauffe d'injection, de faire un transfert du film vers la pièce grâce à un laser qui vient chauffer localement la surface selon le trajet souhaité. L'utilisation du laser permet une grande personnalisation du procédé de transfert de film à n'importe quelle forme ou n'importe quel motif alors qu'habituellement on est obligé de se cantonner à la forme de l'outil de transfert. Cette technique ne permet cependant pas le dépôt de marquage sur l'ensemble des matières et nécessite une compatibilité de la matière avec le film de décoration.

Le tableau 1.2 ci-dessous recense les différentes techniques de décoration et leur équivalent avec la technique ainsi que leurs inconvénients et avantages respectifs.

Technique de décoration	Avantages	Inconvénients	Technique laser	Avantages	Inconvénients
Grainage chimique	Pas de contraintes géométriques Coût limité	Incompatibilité chimique possible Chronophage Dangereux Polluant	Grainage laser	Utilisable sur tout type de matière Non polluant Infinité de motifs	Contraintes géométriques Coût élevé
Polissage	Maîtrise complète de la rugosité de surface Pas de modification des propriétés mécaniques	Procédé sujet à retouche	Polissage laser	Apport de propriété mécanique Rapide	Rugosité du motif final Modification des propriétés de surface
Chromage	Très résistant Effet « touché froid »	Coût de structure élevé Rigidification des pièces Polluant	Décapage de chrome par gravure laser pour rétroéclairage	Personnalisation du motif Étend le champ d'application des dépôts de chrome	Technique brevetée non utilisable avant l'expiration du brevet en 2021
PVD par bombardement électronique	Flexibilité de la pièce Grande série possible Épaisseur contrôlée	Matière conductrice Nécessite une protection	PLD	Toute matière Alliage complexe Épaisseur contrôlée	Petite surface de dépôt Défaut de croissance difficilement maîtrisable
IMD	Utilisable directement sur presse à injecter Motif infini	Moule dédié à la technologie Temps de développement de moule long	Marquage à chaud par transfert laser	Personnalisation de la forme du transfert Variété des films utilisables	Les films ne sont pas compatibles avec toutes les matières Dépôt limité à des formes planes ou légèrement bombées

Tableau 1.2 Tableau récapitulatif des différentes technologies de décorations et leur adaptation avec la technologie laser

L'autre grande famille d'utilisation des lasers est le contrôle de la topographie des surfaces. Ces modifications de topographie permettent d'obtenir des effets visuels (décoration directe) ou fonctionnels (fonctionnalisation de la surface). Le laser comme moyen de décoration direct a été utilisé dans un premier temps pour la gravure de métaux afin d'obtenir différents aspects de surface par changement de couleur [33]– [35](figure 1.10). La technique Color Marking Technology (CLM) utilise le principe de la génération d'oxydes métalliques en surface par échauffement et ablation laser qui selon les paramètres va induire une coloration [37]- [39].

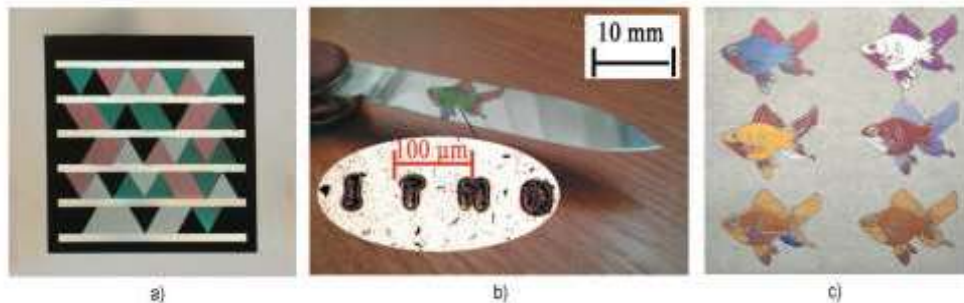


Figure 1.10 Images obtenues sur acier inoxydable (a – QR code pour étiquette de logiciel Microsoft, b – Surface de couteau avec une identification microscopique « ITMO ») et titane marqué par technologie CLM [36]

L'essor des lasers à impulsions ultra brèves ou lasers femtosecondes (fs) a ouvert de nouveaux champs de décoration des pièces, nous pouvons citer :

La génération de vaguelettes [37], [38] induisant un changement de couleur en surface des pièces gravées par sélection des longueurs d'ondes diffractées préférentiellement (figure 1.11).



Figure 1.11 Changement de couleur de l'acier inox en fonction de la polarisation du laser de gravure [39].

La gestion de la topographie de surface telle que la diminution de la surface réelle en contact des gouttelettes d'eau par la réalisation de pics en surface, qui permet de développer des surfaces superhydrophobes dites à « effet lotus ». Cette fonctionnalisation procure des propriétés autonettoyantes aux surfaces puisque les gouttelettes glissent en surface et

emprisonnent les poussières lors de leur déplacement [40]. Ces fonctionnalisations de surface sont possibles entre autre grâce aux lasers femtosecondes qui permettent de limiter les effets thermiques de l'ablation laser [41] et donc d'avoir une structuration de surface maîtrisée.

Ces techniques sont appliquées aux métaux et aux verres pour des applications à forte valeur ajoutée tel que des montres autonettoyantes dans le domaine de l'horlogerie. Aujourd'hui, des applications dans le domaine automobile sur polymères sont déjà présentes tel que le décapage de peinture pour réaliser certaine identification de boutons de planche de bord ainsi que certains effets de texturation de pièce comme de la simulation de structure carbone. Aujourd'hui, nous souhaitons aller plus loin avec les polymères, afin d'obtenir des variations de couleurs et de texturations sur de grandes surfaces. Cependant, si du point de vue industriel, les phénomènes de gravure sous flux laser semblent très dépendants des différents paramètres machines [42]–[45] et difficilement transférables d'une machine à une autre, les phénomènes en jeu ont été largement décrits dans la littérature.

1.3. La gravure laser

Les premières utilisations de lasers comme moyen de gravure des polymères remontent à 1982 [46]. Il s'agit de phénomènes décrits parfois de façon contradictoire par une littérature très abondante. En gravure laser des polymères, nous distinguons deux régimes différents selon l'échelle de temps de la gravure laser. Le régime gravure à des temps brefs, à l'échelle de la centaine de nanosecondes (ns) que nous développons ci-après et le régime gravure à des temps ultra brefs, typiquement de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes. Ce dernier cas ne sera pas étudié dans la suite du document car les lasers femtosecondes ne peuvent pas être utilisés à l'heure actuelle comme moyens de production à grande échelle. En effet, bien que plus précis mais surtout grâce à la diminution des effets thermiques induits, ces lasers nécessitent des temps d'usinage beaucoup plus longs, de l'ordre de plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heures pour des surfaces de plusieurs cm², car la quantité de matière ablatée par impulsion est faible, de l'ordre du μm^3 pour les métaux. De plus, ce sont des lasers nécessitant un investissement bien plus important qu'un laser nanoseconde de l'ordre d'un facteur 10. C'est pourquoi dans tout ce qui suit, nous travaillerons avec des lasers nanosecondes qui ont des taux d'ablation d'usinage beaucoup plus élevés avec plusieurs dizaines de cm² traités à la minute.

Le procédé de gravure des polymères par un faisceau laser impulsif nanoseconde consiste à éclairer la surface d'un polymère avec des paquets de photons. La surface de la matière s'échauffe par absorption de l'énergie des photons incidents. Cette absorption est obéi à la loi de Beer-Lambert.

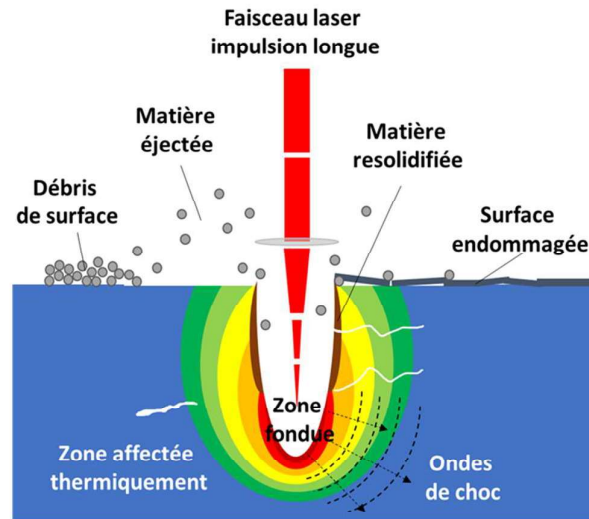


Figure 1.12 Phénomènes physiques et physico-chimiques possibles sur la matière lors d'un procédé de gravure inspiré de [47]

L'accumulation d'énergie peut venir générer en surface une ionisation partielle de la matière vaporisée sous forme d'un plasma. La création du plasma va induire une forte pression en surface de la matière qui va se traduire par la génération d'ondes de choc voire la fissuration par endroit en surface comme dans le volume. L'échauffement de la matière localement provoque aussi la fonte voire la vaporisation de la matière au point d'impact du laser ainsi que la génération d'aérosols qui vont venir se condenser en surface aux alentours du point d'impact (cf. figure 1.12). L'échauffement brutal puis le refroidissement de la matière va affecter durablement la matière en périphérie de la zone d'impact laser avec même de la matière qui peut fondre pour se résolidifier au fond du cratère généré par le laser. La figure 1.13 décrit l'enchaînement des phénomènes cités dans leur ordre d'apparition au cours du procédé.

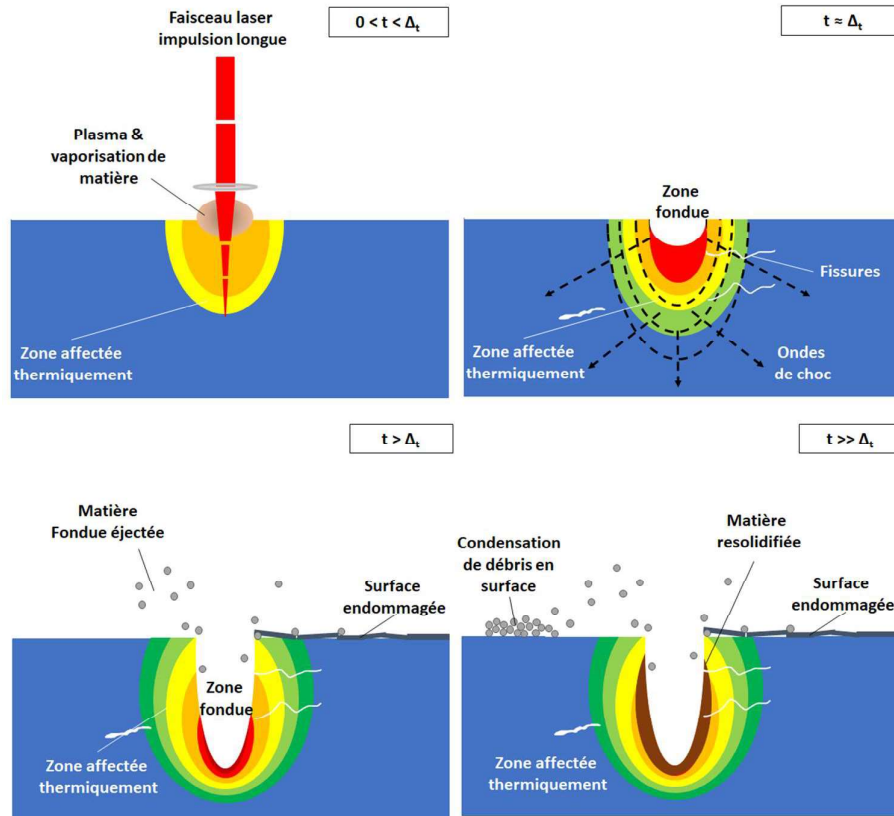


Figure 1.13 Chronologie des phénomènes lors de la gravure laser

1.3.1. Les différents modes d'ablation laser des polymères

Selon les caractéristiques des matériaux comme les énergies de liaisons, les coefficients d'absorption et selon celles des lasers utilisés comme la fluence, la longueur d'onde, ou la durée d'impulsion, les mécanismes prédominants de gravure vont être différents. La littérature [48] distingue classiquement trois modes d'ablation :

1. Mode photochimique : Dans lequel les liaisons sont détruites par photolyse (excitation électronique ou ionisation) [48]– [52],
2. Mode photothermique : Par thermolyse des liaisons chimiques par excitation vibrationnelle [53]– [56],
3. Mode photomécanique : L'ablation de matière est induite par une onde de choc qui peut être expliquée par deux phénomènes distincts : la génération d'une surpression par la formation d'un plasma en surface de l'échantillon gravé laser et/ou la brusque augmentation de température de l'échantillon dans la zone exposée qui se dilate et génère des contraintes internes dans la matière. Dans les deux cas, les conséquences

sont l'apparition de fractures qui à plus grande échelle mènent à la pulvérisation de la matière [57]– [59].

En général, une combinaison des trois phénomènes est en jeu [51], [60] et permet de décrire le phénomène de gravure laser et plus particulièrement de gravure laser des polymères.

1.3.2. Influence de la longueur d'onde

Lorsque l'on veut dissocier une liaison il va falloir apporter au système une énergie dite de liaison. Dans le cas des polymères, les liaisons principales sont des liaisons covalentes entre atomes de carbone ou entre carbone et hydrogène avec une énergie de dissociation correspondante de l'ordre de 4 eV [61]. Pour briser une telle liaison avec un unique photon, il faut donc avoir un photon dont la longueur d'onde est inférieure à 350 nm. Les destructions directes par photolyse des liaisons covalentes décrites dans le mode photochimique correspondent donc essentiellement à des lasers dont la longueur d'onde est dans le domaine ultraviolet, avec en général des impulsions longues [48], [50], [62], [63].

Cependant, lorsque les impulsions laser sont suffisamment courtes, on peut avoir des absorptions multiphotoniques. Des lasers infrarouges peuvent donc dès lors détruire photochimiquement des liaisons covalentes par empilement de photons (Voir §1.3.3).

On peut cependant avoir aussi rupture des liaisons covalentes par échauffement. Les liaisons covalentes sont thermolysées pour des températures de plusieurs centaines de degrés [64] [54].

Cependant, la longueur d'onde n'est pas suffisante pour caractériser un laser. Sa durée d'impulsion joue aussi un rôle sur les mécanismes d'absorption des photons par la matière.

1.3.3. Effet de la durée d'impulsion

La distinction majeure que l'on peut faire selon les différentes durées d'impulsion est la suivante :

Dans le cas des lasers à impulsions longues dont la durée d'impulsion est typiquement supérieure à une picoseconde, il n'y aura pas de phénomène d'absorption multiphotonique au niveau des liaisons.

Pour les lasers à impulsions courtes qui se situent en dessous de la picoseconde [65] l'absorption de plusieurs photons par une unique liaison permet d'atteindre l'énergie de

dissociation de la liaison ou d'ionisation de la molécule, avec des photons qui individuellement n'auraient pas été assez énergétiques pour le faire. On peut donc observer le mode de dégradation photochimique pour des lasers dont la longueur d'onde est située dans l'infrarouge pour des durées d'impulsions suffisamment courte.

Un autre effet observable pour des durées d'impulsions courtes est l'absence d'effet thermique lors de l'ablation laser. A cette échelle temporelle, la durée d'impulsion du laser est tellement brève que le processus de conversion de l'énergie lumineuse en énergie thermique ne peut se faire efficacement. L'ablation laser à impulsion courte est donc réalisée dans un mode athermique [37], [47], [66]– [68].

On peut de plus définir deux régimes de confinement en fonction de la durée d'impulsion pour lesquels l'effet prédominant sera différent [69] :

- Le régime de confinement thermique pour lequel la durée d'impulsion du laser est petite comparée au temps caractéristique de diffusion thermique (plusieurs nanosecondes selon la profondeur d'absorption du matériau) tout en étant supérieure au temps de relaxation mécanique (plusieurs dizaines de femtosecondes). Dans cette gamme de durée d'impulsion il a été démontré que c'est la quantité d'énergie déposée qui détermine le procédé d'ablation plus que la durée d'impulsion.
- Le régime de confinement mécanique : la durée d'impulsion est considérée comme négligeable vis-à-vis du temps de relaxation mécanique de la matière. La matière n'a pas le temps de diffuser l'onde mécanique générée par l'impact laser et donc le processus d'ablation photomécanique prend une place plus importante dans l'ablation de la matière.

1.4. Modélisation de la gravure laser sur polymère

Différentes approches ont été développées pour modéliser l'interaction laser-matière afin de prévoir l'effet du laser en fonction des différents paramètres lasers mais aussi de la matière étudiée. Trois grands types d'approches essaient d'appréhender le problème selon des chemins différents ou complémentaires. Nous nous limiterons aux études sur les lasers nanosecondes qui sont les outils sélectionnés pour notre étude ainsi qu'au régime d'ablation thermique.

1.4.1. Approche analytique

La première approche est une approche analytique du problème de la gravure de matière sous flux laser. Elle part du principe suivant :

Le laser génère des photons qui impactent la surface de la matière en lui transmettant leur énergie [67], [70], [71]. Ce flux d'énergie est absorbé par la matière et vient générer une augmentation de la température localement. Dans le cas d'une impulsion nanoseconde, il est considéré que la matière soumise au flux laser va avoir le temps de convertir l'apport d'énergie en chaleur contrairement à une impulsion femtoseconde qui interagis en régime athermique. L'apport d'énergie va successivement faire monter la matière à sa température de fusion puis à la température où les pertes de matière débutent, à la température de dégradation thermique ou d'ébullition.

L'approche analytique permet de déduire à partir des propriétés thermiques et optiques de la matière, une intensité et une fluence seuils à partir desquelles la matière absorbe assez d'énergie pour s'évaporer. Ce type d'analyse nécessite de définir une énergie ou une température critique à partir de laquelle l'ablation de la matière débute. On peut donc grâce à cette méthode faire une première évaluation de la quantité de matière évacuée par ablation laser basée sur la quantité d'énergie nécessaire pour qu'un volume de matière atteigne sa température d'ébullition. L'évaluation des flux de chaleurs durant et après l'impulsion fait en général l'hypothèse d'un confinement thermique et donc d'un modèle où l'énergie s'accumule en surface sans transmission à la matière environnante. On peut alors en déduire l'existence d'une fluence seuil à partir de laquelle l'ablation laser commence :

$$\phi_{th} = \frac{c_p \rho T_{cr}}{\alpha(1 - R)} \quad (1.1)$$

avec, ϕ_{th} la fluence seuil, c_p la capacité thermique, ρ la densité, T_{cr} la température critique, α le coefficient d'absorption de la matière à la longueur d'onde laser, R le coefficient de réflexion à la longueur d'onde.

Cette équation néglige la conductivité thermique ce qui est justifié au vu des faibles conductivités thermiques des polymères étudiés disponible au § 2.2.

La température critique est alors la température nécessaire à l'activation du phénomène d'ablation, quel que soit le processus impliqué (échauffement surfacique ou volumique de la matière).

L'approche analytique permet d'évaluer le seuil d'ablation d'une matière à partir duquel la gravure s'effectue. Cependant, elle ne permet qu'une évaluation globale de la quantité de matière ablatée en fonction de l'énergie apportée au système. Elle ne permet pas d'obtenir une simulation de l'évolution de la température dans la matière au cours du temps. Pour cela, il est nécessaire de résoudre numériquement le problème et c'est ce dont nous discutons ci-dessous.

1.4.2. Approche analytique et numérique

Pour l'approche analytique avec intégration numérique des équations de l'ablation laser, plusieurs modèles ont vu le jour avec chacun leur hypothèse de l'influence de l'environnement sur la zone de matière ablatée. Bityurin et al. [48], bien que travaillant plus sur les lasers UV, fait un état des différents modèles utilisables pour modéliser l'évolution de l'ablation qui peuvent s'appliquer aussi au cas de l'ablation IR lorsque qu'ils abordent la partie photothermale. Sur des lasers femtosecondes, des phénomènes d'absorption multiples pourraient être générés [65] et ainsi induire une gravure chimique de la matière et ce même dans le domaine IR [43], [72]. Étant donné que nous nous restreignons au cas des lasers nanosecondes, aucun phénomène non linéaire n'est envisagé.

Deux modèles thermiques en particulier sont utilisés pour modéliser l'ablation photothermique :

Pour le premier modèle l'ablation a essentiellement lieu **en surface de l'échantillon sous un régime de confinement thermique.**

Les hypothèses de l'approche surfacique sont :

- La fluence utilisée est suffisamment faible pour que les effets hydrodynamiques ne contribuent pas à l'ablation de matière. Dans le cas des polymères la haute viscosité de la matière fondue limite les effets hydrodynamiques.
- L'intensité laser suit une distribution du type Bouguer-Lambert-Beer avec un coefficient d'absorption de la matière considéré constant au cours du temps.

Ce modèle permet de prédire trois régimes en fonction de la fluence utilisée ϕ comparée à la fluence au seuil de gravure ϕ_{th}

1. En deçà du seuil d'ablation $\phi < \phi_{th}$, la hauteur d'ablation h suit une loi du type Arrhenius :

$$h = A \exp\left(-\frac{B}{\phi}\right) \quad (1.2)$$

où A et B sont des constantes déterminées par les conditions aux limites.

2. Une dépendance linéaire proche du seuil d'ablation $\phi > \phi_{th}$ avec un équilibre entre l'énergie apportée au système et celle évacuée par les phénomènes diffusifs.

$$h = \beta(\phi - \phi_{th}) \quad (1.3)$$

avec β est le coefficient directeur de la dépendance linéaire,

3. Puis dans le cas d'une fluence entre 2,5 et 5 fois plus grande que la fluence seuil, la génération de fumée et le plasma créé en surface de la matière appelé "régime avec écran" induit une diminution de l'augmentation du taux de gravure laser sous une forme logarithmique.

$$h = \frac{1}{\alpha_p} \log\left[\frac{\phi}{\phi_p}\right], \phi_p = \frac{B}{\log \alpha_p A} \quad (1.4)$$

avec α_p le coefficient d'absorption de la fumée, et ϕ_p la fluence absorbée par la fumée.

Le second modèle est un modèle volumique avec **chauffage/gravure dans la masse** [48].

On considère que l'on peut définir le polymère comme étant un assemblage de longues chaînes de monomères reliées entre elles par des liaisons fortes covalentes et des liaisons faibles entre chaque chaîne de polymère. Le modèle volumique considère une pré gravure de la couche sous-jacente à la matière ablatée c'est-à-dire que les liaisons faibles en profondeur vont se dégrader en même temps, par fusion, puis ébullition, que les liaisons fortes de la couche supérieure par thermolyse. Cette hypothèse induit une fluence seuil plus importante que dans les modèles

surfaiques puisque la quantité de matière à chauffer est plus important. Le modèle volumique mène à une vitesse d'ablation retardée par rapport au modèle surfaique, avec un pic de vitesse d'ablation plus prononcé, correspondant à l'ablation de la totalité de la couche supérieure du matériau. Par la suite, la vitesse chute car la surface ablatée est déjà partiellement dégradée par l'ablation de la couche précédente de matière comme le montre la figure 1.14 ce qui fait se rejoindre les deux modèles.

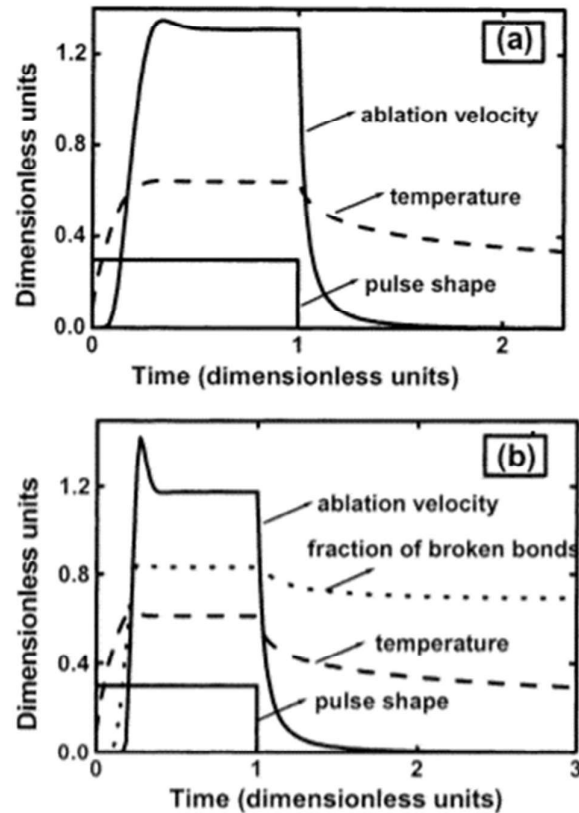


Figure 1.14 Évolution de la vitesse d'ablation, de la température de surface et de la fraction de chaînes brisées, pour le modèle surfaique (a) et le modèle volumique (b) [48]

N. Biturin et al. [48] soulignent que, bien que les différents modèles présentés ci-dessus expliquent de manière différente, l'ablation thermique par laser des polymères, aucun des modèles ne prend le pas sur un autre et chacun d'eux modélise correctement les données expérimentales obtenues (figure 1.15).

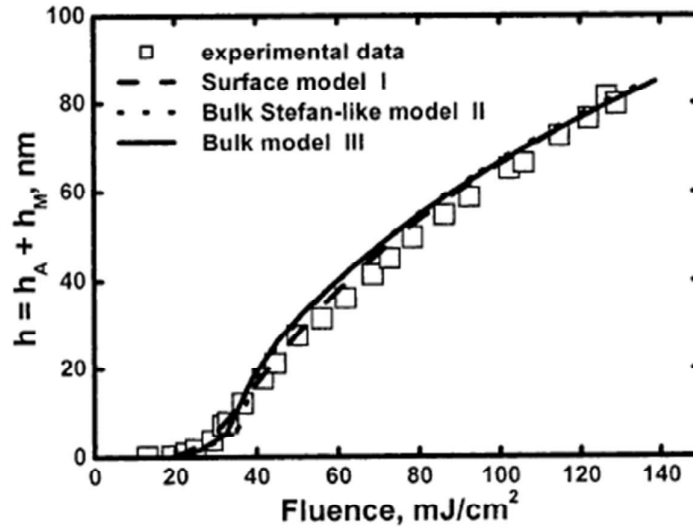


Figure 1.15 Profondeur d'ablation expérimentale de polyamide obtenue avec un laser à excimère à fluorure de krypton (KrF) comparé aux différents modèles surfacique volumiques [73]. Le modèle "Stephan-like" est une approximation du modèle volumique considérant que la vitesse d'ablation à l'origine est nulle car commençant à partir certain nombre de destructions de liaisons moléculaires.

Bien que la fluence ait un impact sur la profondeur d'ablation laser, dès qu'on souhaite usiner une surface plus grande que la taille du faisceau, cas typique de la décoration de pièces automobiles, il est nécessaire de réaliser plusieurs centaines/milliers d'impacts laser plus ou moins espacés. L'approche macroscopique de la profondeur d'usinage dans ces cas-là est présenté ci-dessous.

1.4.3. Approche numérique

L'ablation laser sous sa forme macroscopique dépend d'un nombre de paramètres importants, typiquement plus de cinq paramètres tels que la longueur d'onde, la vitesse de balayage du faisceau, le nombre de tirs lasers, le nombre de passe ainsi que la fluence... L'utilisation de réseaux neuronaux et de l'intelligence artificielle (IA) peut être utilisé pour prédire les résultats obtenus lors de la gravure laser d'une multitude de matières selon des paramètres d'usinage définis [74]– [76]. La définition du mode de fonctionnement du réseau neuronal est importante [77] pour la précision des résultats obtenus. En effet, un certain nombre de cas d'apprentissage vont être injectés dans le réseau neuronal. Ces cas vont permettre au réseau de pondérer les différents paramètres utilisés pour déterminer la profondeur d'usinage. Puis, des tests sont effectués dans un deuxième temps pour comparer les résultats obtenus par IA et ceux obtenus par l'expérience. La corrélation entre les deux permet d'obtenir la précision du système. Tamrin

et al. [76] ont réussi selon un système à 5 paramètres (figure 1.16) à prédire de manière fiable une ablation avec un laser à excimère.

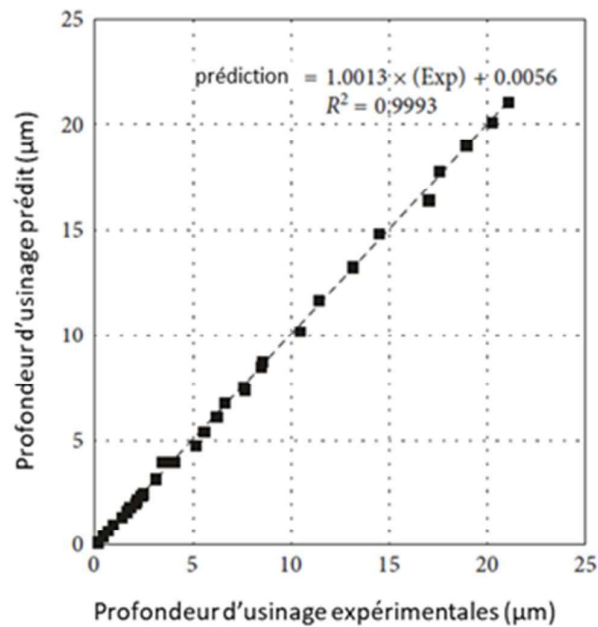


Figure 1.16 Mesures expérimentales comparées aux mesures obtenues par réseau neuronal ANFIS (Adaptive Neurofuzzy Inference System) avec 5 paramètres qui sont le nombre de tirs laser, la fluence, la vitesse de balayage, la fréquence et le nombre de passe [76].

Aujourd'hui pour notre étude, nous ne pouvons pas utiliser ce mode de raisonnement car nous souhaitons avoir un outil de transférabilité inter machine qui demande de réaliser un apprentissage sur un trop gros nombre de machines, avec des paramètres faisceaux souvent lacunaires, pour réaliser des prédictions réalistes. Toutefois, c'est une approche prometteuse.

1.5. Impact de la nature de la matière sur la gravure laser

Nous n'avons pas trouvé d'étude systématique de l'influence de la nature du matériau polymère sur les processus d'ablation laser dans le domaine infrarouge. En effet, les matériaux sont en général étudiés de façon indépendante les uns des autres, dans des contextes très différents.

1.5.1. Gravure sous flux laser du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le comportement du PMMA a été énormément étudié sous ablation laser. C'est en effet un bon candidat pour le remplacement du verre pour des applications de microfluidique notamment grâce à son coût moindre ainsi que ses bonnes propriétés thermiques, chimiques et de surface [78] [66]. Ravi-Kumar et al [79]. dans leur revue, dénombrent 6 sources lasers étudiées couvrant l'ensemble des lasers possibles (UV, IR, pulsé ou continu).

Le PMMA sans additif n'est pas adapté à l'ablation laser à 1064 nm. En effet, sa transparence à la longueur d'onde ne permet pas un confinement de l'énergie en un point donné de la matière. L'échauffement observé est réparti sur une grande profondeur de matière, ce qui a pour résultat de générer la formation de bulles dans la zone d'éclairement avec une fonte partielle sans réelle ablation [80] et des effets de fracturation de la matière ont même pu être observés en lieu et place d'une fonte locale [43].

1.5.2. Gravure sous flux laser du polycarbonate (PC)

Le comportement du polycarbonate été étudié sous ablation laser pour les mêmes raisons que le PMMA : sa transparence et son application en microfluidique. Dans le cas du PC sans adjuvant et donc transparent, il a été observé un phénomène d'incubation [81] de la matière sous exposition laser. Le PC a tendance à avoir un seuil d'ablation de plus en plus faible lors de l'accumulation de tirs laser au même endroit. On observe alors la formation de bulles et cavités sous-jacentes dans la matière [82].

1.5.3. Gravure sous flux laser de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

L'ABS a essentiellement été étudié avec des lasers à excimères (longueur d'onde dans l'UV) ainsi que des lasers à impulsions femtosecondes [68], [83]– [85]. L'ABS présente une accumulation de température lors de l'ablation par laser UV, ce qui le rend difficilement utilisable dans des applications de micro-usinage. Cela peut expliquer l'absence d'études plus poussées sur ce polymère en particulier même si une étude évoque l'influence de la longueur d'onde des lasers sur l'ABS avec du noir de carbone [86]. En revanche, l'ABS est utilisé dans le cas de la soudure inter-matériaux pour relier des matières sans apport de matière supplémentaires par fonte locale. Cette technique peut servir pour réaliser notamment des jonctions entre pièces automobiles d'optiques de phare [87].

1.5.4. Gravure sous flux laser du mélange Acrylonitrile -butadiène-styrène et de polycarbonate (ABS-PC)

À ce jour, le comportement du mélange de l'ABS et du PC ne semble pas avoir été étudié en ablation laser infrarouge. Nous étudierons donc des résultats de l'ablation laser du mélange comme étant une combinaison des gravures observées sur le PC et l'ABS séparément.

1.5.5. Gravure sous flux laser du polypropylène (PP)

Assez peu d'études ont été conduites sur l'ablation du polypropylène. Il a été essentiellement étudié dans le cadre de la spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser pour réaliser des analyses de compositions [88], [89], ainsi que pour l'industrie du packaging qui utilise des films de polymères, dont le PP, avec une problématique de découpe [90]. On peut noter que l'ablation des films de polyéthylène ainsi que de PP sont étudiés par A. H.A Lutey et al. [90]. Cependant, ces observations sont à nuancer car elles sont réalisées sur des films de quelques dizaines de microns d'épaisseur, ce qui limite les observations. Frayssinous et al. [91] ont étudié l'ablation avec des lasers à longueur d'onde plus lointaine dans le domaine infrarouge (3,44 et 10,6 μm) et ont montré que si l'on utilise des lasers dont la longueur est sur un pic d'absorption des liaisons composant le polymère on maximise les effets de confinement thermique.

F.O. Leme et al. ont étudiés le polypropylène en comparaison avec du polyéthylène haute densité avec un laser Nd :YAG [88], la principale observation est que la cristallinité des polymères étudiés a un fort impact sur leur capacité à être gravé par laser. Ils indiquent que les températures de transition vitreuse et de point de fusion du cristal sont des caractéristiques à prendre en compte.

1.5.6. Effets des adjuvants sur la gravure laser

Comme décrit dans la partie 1.2.1, le PMMA a un seuil d'ablation élevé ($>5 \text{ J/cm}^2$) à 1064 nm, de par sa haute transparence à la longueur d'onde. Cependant il a été observé que l'addition d'un dopant dans une faible proportion ($<5\%$) peut le rendre absorbant à la longueur d'onde d'ablation. Il est possible de diminuer son seuil d'ablation de l'ordre de 50% [43].

Une étude de Feng et Liu [92] a évalué l'influence du noir de carbone dans une matrice de polypropylène. Dans un premier temps, il a été observé que le noir de carbone comme absorbant laser (1% en masse) permettait d'augmenter l'efficacité d'ablation laser de la

matière. Cependant, de manière contre intuitive, un phénomène de barrière a été mis à jour lorsque la concentration en noir de carbone est trop importante. En effet, une grande concentration de noir de carbone (par exemple, 10% en masse) induit une gravure en surface de la matière sans permettre au faisceau laser de pénétrer en profondeur. Une trop grande concentration de pigments peut donc être néfaste au procédé d'ablation laser.

1.5.7. Cas spécifique de l'ablation laser des peintures

L'ablation des peintures est un cas spécifique de l'ablation de polymères. Les peintures étant un assemblage complexe de plusieurs éléments répartis sur des couches fines de l'ordre de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, leur ablation par laser a été mise en œuvre notamment pour analyser la composition des matériaux utilisés dans le domaine archéologique tout en étant le moins destructif possible [93], [94] mais aussi pour permettre l'identification des peintures par la police scientifique [95], [96].

Différentes études ont permis de mettre en évidence le fait que l'ablation de peinture par laser est modélisable par un mode d'ablation par confinement thermique [55], [96]– [102].

1.6. Les produits volatils générés par gravure laser et leur impact biologique et environnemental

Afin d'avoir une étude la plus complète et pragmatique possible, nous avons décidé d'étudier les aérosols générés lors du procédé ainsi que les composés organiques volatils (COVs). En effet, aucune mesure spécifique ne semblait être prise quant au traitement de ces émanations par les constructeurs de machines lasers industrielles. Une simple aspiration fait aussi office d'évacuation des fumées avec, au mieux, une filtration standard. Il est intéressant de noter que pour l'instant les réglementations se concentrent sur ce qu'on appelle les PM10 et PM2.5. Ces deux appellations correspondent aux particules dont le diamètre aérodynamique est respectivement inférieur à 10 μm et à 2.5 μm . Cette catégorisation vient du fait qu'il est admis que les PM10 vont pénétrer les voies respiratoires hautes, tandis que les PM2.5 vont pénétrer les voies respiratoires basses (bronches) comme le décrit la figure 1.17. Aujourd'hui la réglementation française se limite encore à cette réglementation parcellaire. Si on ne tient compte que des PM10 et PM2.5, l'ablation laser peut apparaître préférable à d'autres techniques pour le décapage de peinture vis-à-vis de l'exposition aux aérosols [103]. Cependant, dans son rapport de 2018 [104], l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) établit un classement de priorités des

polluants nécessitant une réglementation ainsi qu'une surveillance. Parmi une liste de 557 polluants identifiés non réglementés, elle en classe 13 en catégorie 1 dont les particules ultrafines (PUF) font parties. La figure 1.17 définit les différents termes de particule fine et ultrafine par leur taille. Pour la suite, nous utiliserons le terme générique "nanoparticules" qui englobe à la fois les particules fines et ultrafines.

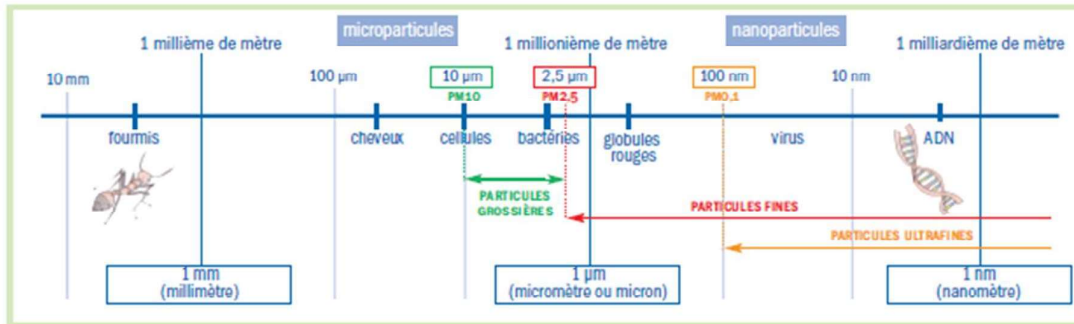


Figure 1.17 Définition et classement des particules selon leur taille par AirParif [105].

Selon leur taille les particules n'ont pas la même origine de formation. Trois grands modes se distinguent des particules les plus petites aux plus grandes (figure 1.18).

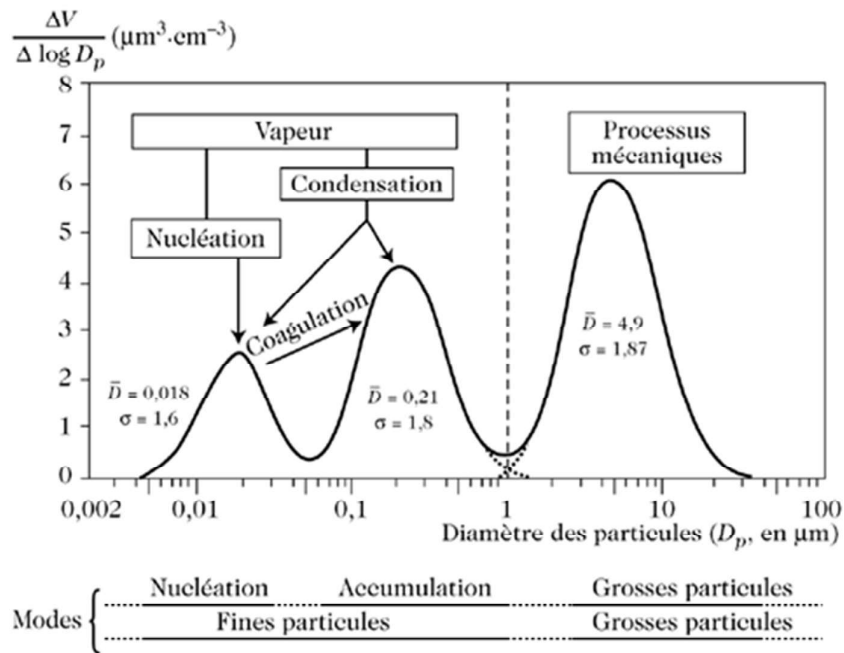


Figure 1.18 Distribution granulométrique tri-modale des aérosols atmosphériques en milieu urbain [106].

Le mode de nucléation correspond aux particules inférieures à 50 nm qui se forment essentiellement par condensation des composés gazeux de faible pression de vapeur saturante.

Le mode d'accumulation pour les particules de 50 nm à 1000 nm est la combinaison de la coagulation des particules obtenue par nucléation homogène et des particules se condensant sur des particules préexistantes de l'environnement par nucléation hétérogène.

Le mode pour les grosses particules de 1 μm à 40 μm correspond à une génération par des procédés mécaniques tels que les arrachements, éjection de matière...

L'ablation laser est connue pour pouvoir engendrer des nanoparticules et microparticules [107]. P. Dewalle et al. ont ainsi réalisé une étude [108] sur la distribution des diamètres aérodynamiques des aérosols obtenus par ablation de peinture acrylique avec un laser Nd :YAG nanoseconde (figure 1.19), montrant une production de nanoparticules linéaire avec la fluence.

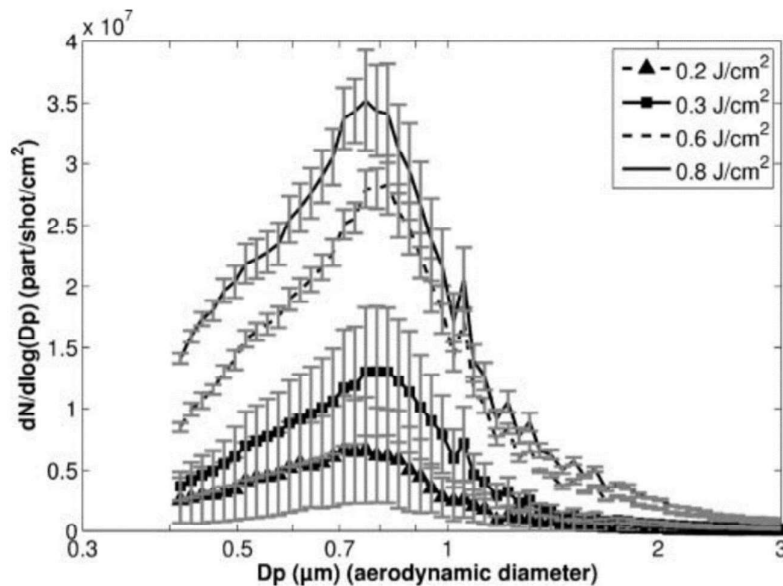


Figure 1.19 Distribution en taille des aérosols produits par ablation de peinture acrylique par laser Nd :YAG (longueur d'onde 532 nm, durée d'impulsion 5 ns) pour différentes fluences à une fréquence de 10 Hz et avec un flux de ventilation de 5L/min [109].

D'autres études ont démontré le caractère clairement submicronique des aérosols produits par ablation laser [110] [111], [112]. L'ablation laser est même utilisée comme mode de production de nanoparticules afin de les caractériser ou de les utiliser pour des applications diverses tel que la fabrication de nanocomposites [113] [114]. Un certain nombre d'études [115]– [120] utilise d'ailleurs les lasers pour générer spécifiquement des particules de matière à des fins d'analyses spectroscopiques. Cette opération permet des mesures considérées comme

non destructives car par l'ablation d'une très faible étendue, nous pouvons obtenir des données sur la composition de la matière attaquée. Les risques associés sont faibles.

Dans un contexte industriel, l'ablation est réalisée sur une zone étendue avec plusieurs dizaines de milliers d'impacts et plusieurs cm² de zone gravée, donc avec des volumes de particules générés potentiellement importants. De même, on retrouve des COVs et des PUF dès que l'on a un traitement thermique sur un polymère, comme l'ont montré des études récentes sur les imprimantes 3D [121]. L'ablation laser sur polymères semble donc une source naturelle de PUF. Or dès 2005 [122], l'Institut National de Recherche et de Santé (INRS) alerte sur le potentiel danger des particules ultrafines au travail : « *Les particules ultrafines (nanoparticules) sont considérées comme des facteurs de risque potentiel pour la santé au travail et correspondent à de forts enjeux de prévention.* ». C'est pourquoi, un des objectifs de la thèse est de développer une solution de collecte des aérosols et notamment des PUF émises lors de l'ablation laser. L'objectif final est la mise en place de solutions adaptées de protections collectives et individuelles dans le cas de l'utilisation des lasers de gravure comme moyen industriel de production.

En effet, les aérosols sont potentiellement plus dangereux pour l'être humain au fur et à mesure que leur taille diminue, et pour deux raisons :

1) La physiologie du corps humain : plusieurs études ont démontré l'incapacité des barrières naturelles du corps humain à prévenir la pénétration des particules ultrafines dans notre corps [123]– [127]. La figure 1.20 présente les zones préférentiellement atteintes selon le diamètre des particules observées.

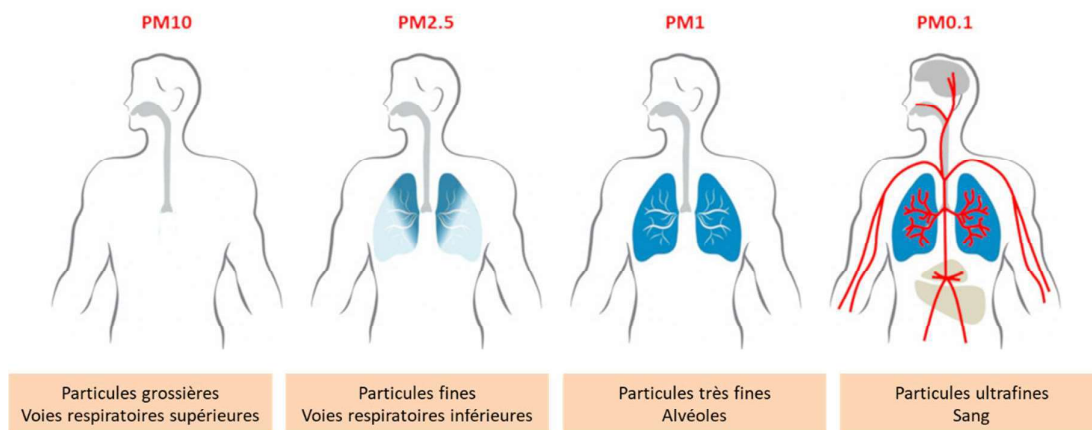


Figure 1.20 Lieu de dépôt dans le corps humain en fonction du diamètre des particules en suspension (notées « PM » en anglais pour « Particulate Matter ») en μm [127]

Une simulation sur poste de travail réalisée par l'INRS montre que le lieu de dépôt des particules dans l'organisme est fonction de la taille des particules inhalées [128]

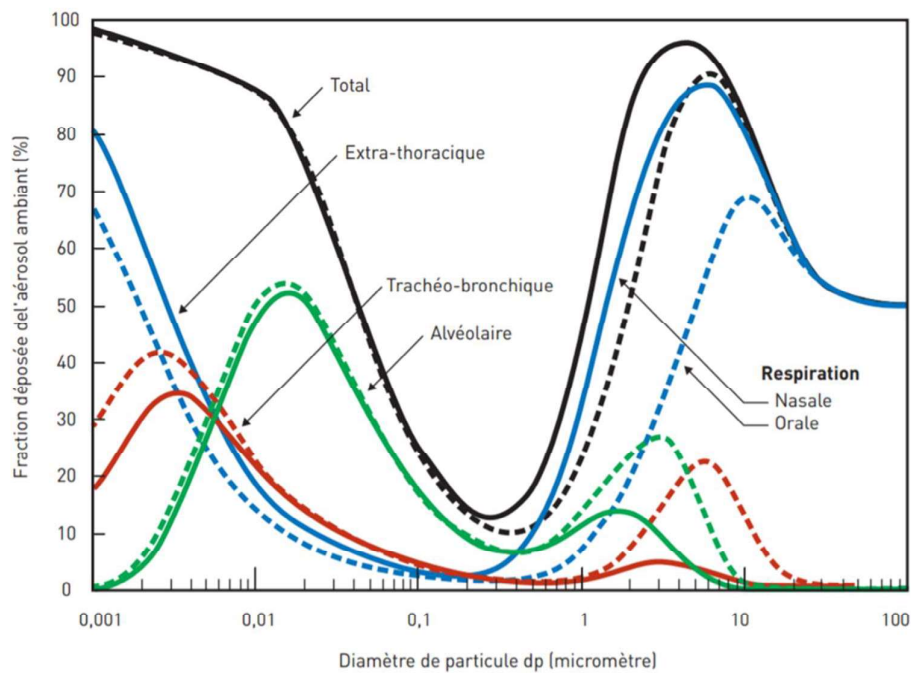


Figure 1.21 Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires chez l'Homme en fonction de la taille des particules. Dans deux conditions différentes : respiration par la bouche (pointillés) ou par le nez (ligne continue) sur un témoin effectuant un travail standard. [124]

On observe que les particules de plus de 10 μm de diamètre vont uniquement se déposer en région extra thoracique, dans la bouche et l'œsophage. Dès que la limite des 10 μm est franchie, on commence déjà à accumuler un pourcentage non négligeable en masse (jusqu'à 25%) au niveau alvéolaire et trachéo-bronchique, avec un maximum de plus de 50 % de la masse des particules de 20 nm au niveau alvéolaire et de plus de 40 % en masse des particules de 2 nm au niveau de la trachée et des bronches. Cette simulation est confortée par plusieurs études [123]– [127] qui mettent en évidence la corrélation entre taille de particule et pénétration dans l'organisme humain.

2) la physicochimie des aérosols : plus les particules sont de petite taille et plus leur surface spécifique est proportionnellement grande.

Or plus leur surface spécifique augmente plus les aérosols ingérés vont être réactifs et potentiellement toxiques [124], [125], [129]– [131]. Ils peuvent également plus facilement

servir de cheval de Troie à d'autres substances toxiques, et vont plus facilement être remis en suspension.

Nous avons donc décidé de réaliser des mesures de génération des aérosols au cours de nos essais. L'objectif est de quantifier la génération d'aérosols lors de la décoration par laser afin de disposer d'éléments concrets :

- 1) Pour dimensionner des moyens de protection éventuels à mettre en œuvre pour protéger les utilisateurs de machines laser
- 2) Pour préconiser des moyens de filtration suffisants pour éviter tout relargage de particules dans l'environnement.

1.7. Questions scientifiques associées à la thèse

Au vu des enjeux mis en évidence, les objectifs de RENAULT de procédé de gravure laser fiable et répondant au cahier des charges impliquent de répondre aux questions suivantes :

- 1. Quels sont les outils à développer permettant l'optimisation et la transférabilité des paramètres de gravure laser d'une machine à une autre ?**
- 2. Quelle est l'influence des paramètres lasers et des matières sur la gravure laser en termes d'aspect, de modification chimique et de profils obtenus ?**
- 3. Pour quelles raisons les matériaux gravés respectent ou ne respectent pas les exigences de tenues du cahier des charges RENAULT ?**
- 4. Quelles sont les quantités et la nature des particules créées lors de la gravure laser ?**

1.8. Cadre de l'étude

1.8.1. Machines lasers étudiées

Notre objectif est d'obtenir un panel représentatif des systèmes industriels utilisés de manière courante en entreprise, que ce soit chez RENAULT ou chez ses prestataires et fournisseurs.

Nous souhaitons développer des outils de travail et d'optimisation du procédé de gravure laser dans un premier temps. Dans un second temps, nous souhaitons développer des outils de transférabilité des paramètres lasers d'une machine laser à une autre. Ces outils permettent de connaître les points sensibles du passage d'un système à un autre. En effet, le panel de fournisseurs de machine laser implique qu'il est improbable que deux entreprises différentes

travaillent avec les mêmes machines laser. Plus encore, qu'elles utilisent le même laser que le laser d'essai de RENAULT. Le premier système sélectionné pour la thèse est la machine laser à disposition au sein de l'atelier de l'ingénierie RENAULT. Cette machine est une station de gravure et marquage laser fabriqué par la société LASER CHEVAL. Ses caractéristiques sont décrites au chapitre 2. Cette machine est représentative d'une machine type qu'un fournisseur de gravure laser peut avoir à sa disposition. En effet, elle présente les fonctions nécessaires à la réalisation de gravures dans une optique industrielle. La machine est en capacité de réaliser des gravures sur matière polymère dans des dimensions allant jusqu'à 500 x 500 mm². Nous avons décidé de centrer notre étude sur cette machine laser comme machine de référence. Dans la suite du document elle sera désignée par « la machine laser RENAULT »

Les utilisateurs de machines industrielles de gravure laser n'instrumentent pas couramment leurs machines pour faire des vérifications de leurs propriétés intrinsèques. En partant de ce constat, il nous a semblé logique dans notre démarche de mettre en place des essais comparatifs avec un banc d'essais de laboratoire. C'est pourquoi nous avons réalisé des essais à la Direction des Energies (DEN) du CEA à Saclay dans le but de pouvoir établir des premières recommandations de transférabilité de process entre deux lasers sensiblement similaires (cf chapitre 2). Ce banc laser sera désigné dans la suite du document par « la machine laser CEA ».

Lors de l'étude avec ces deux machines lasers, nous avons une différence de durée d'impulsion entre nos deux lasers sans pour autant connaître l'impact de la durée d'impulsion sur la qualité ni sur les paramètres laser pour la gravure. C'est ainsi qu'il a été décidé d'utiliser une machine laser Georg Fisher (GF) en collaboration avec l'IREPA LASER pour mener des études de durée d'impulsion. Nous avons travaillé avec une machine laser dont le mode de travail est semblable à celui des machines laser RENAULT et CEA, mais avec l'avantage d'avoir une durée d'impulsion variable. Ce laser sera dénommé pour la suite de l'étude « machine laser IREPA ».

Les lasers que nous avons sélectionnés pour réaliser cette étude sont représentatifs de l'utilisation qui peut en être faite à la fois en industrie et en laboratoire. Cette sélection permet en plus de souligner les liens entre les différents lasers étudiés et l'impact des variations de paramètres entre les lasers sur la gravure laser effectuée. Cependant, les lasers ne sont qu'une partie de l'équation de la gravure laser. Chaque matière va avoir sa propre réaction à la gravure laser et nous devons donc étudier plusieurs matières représentatives des matières utilisées dans l'industrie automobile pour la décoration.

1.8.2. Choix des matières

Dans un véhicule, l'ensemble des pièces décoratives comporte une multitude de matières différentes. Il n'est pas possible de tester l'ensemble des matières dans le cadre de la thèse. Une sélection pertinente de matières peut, cependant, permettre de décrire avec peu de matières un large panel de la gamme, dont les variations sont minimales en termes de composition. L'objectif, est d'avoir une vision globale de la gravure laser de différentes familles de matières à partir des résultats obtenus sur quelques matières représentatives.

Dans un premier temps, nous nous sommes astreints à définir le périmètre de travail et à le cloisonner. En effet, dans une voiture les pièces qui sont en contact avec l'extérieur de l'habitacle et celles en contact avec l'intérieur ne font pas face aux mêmes agressions. C'est pourquoi, le cahier des charges RENAULT tient compte de ce différentiel d'environnement pour définir les exigences nécessaires et suffisantes des pièces selon leur position dans le véhicule. Nous avons choisi de répartir de façon équitable l'étude entre l'intérieur et l'extérieur avec deux matières utilisées principalement en intérieur et de même pour l'extérieur.

Par définition, les pièces intérieures sont protégées par l'habitacle de la voiture. C'est pourquoi par certains aspects le cahier des charges des pièces intérieures peut être considéré comme étant moins sévère que celui des pièces extérieures. Les matières utilisées en intérieur ne possèdent pas les mêmes caractéristiques que les matières extérieures.

Les deux matières sélectionnées **pour l'intérieur** sont les suivantes :

- Le XR410, est un copolymère thermoplastique d'**ABS** dont les caractéristiques seront présentées au chapitre 2. Ce copolymère est généralement utilisé pour des applications de mise en peinture ou nécessitant un aspect plus qualitatif. Il sera étudié uniquement dans le cas où ce dernier est peint car il n'est pas prévu pour résister à une exposition rayonnements UV.
- Le HR5007AC est un mélange d'ABS et de PC dénommé **ABS-PC**. Il est notamment utilisé pour réaliser les décorations de panneaux de porte pour sa compatibilité avec les applications de peinture et nécessitant une bonne résistance au choc grâce à l'apport de PC.

Afin d'avoir des matières très différentes de celles déjà choisies pour l'intérieur, nous avons choisi deux matières **pour l'extérieur** du véhicule présentant deux comportements extrêmes en termes de tenue mécanique :

- La matière IH830 est un **PMMA** connu plus couramment sous le nom commercial Plexiglas. Cette matière est utilisée essentiellement pour sa capacité à avoir une grande brillance d'aspect, impossible à obtenir avec du polypropylène. Le but est d'avoir une matière avec un niveau de brillance équivalent à celui d'une vitre. Sa fragilité le rend inapte à son utilisation dans l'habitacle intérieur pour des questions de sécurité, afin d'éviter que lors d'un impact que des éclats de matières puissent blesser les occupants du véhicule.
- Le TRC2080P est un **PP** utilisé essentiellement pour son faible coût. Le polypropylène sera toujours préféré aux autres matières tant que des propriétés spécifiques ou un aspect particulier ne sont pas nécessaires. Cependant, il nécessite un traitement de surface (passage à la flamme, traitement corona) pour activer sa surface si on souhaite le peindre.

Les différentes utilisations possibles de ces matières sont présentées dans le tableau 1.3

Désignation commerciale	Polymère(s)	Mode d'utilisation
XR410	ABS	Utilisation pour de la mise en peinture bien plus simple que le PP ou pour un aspect plus qualitatif que ce dernier. Ici le XR410 n'a pas d'additifs anti-UV, il est utilisé avec une couche de peinture uniquement.
HR5007AC	ABS-PC	Utilisation pour les mêmes applications que l'ABS mais où une résistance au choc plus importante est nécessaire, (par exemple : les panneaux de porte) pour des raisons de sécurité.
IH830	PMMA	Utilisation pour des applications nécessitant une grande brillance ou une très bonne transparence, uniquement en extérieur car sensible au choc. Compatibilité avec la peinture mauvaise.
TRC2080P	PP	Utilisation dès que possible pour son faible coût de production tant qu'il n'y a pas de tenue mécanique nécessaire. Nécessite un traitement spécifique pour l'application de peinture qui le rend moins intéressant que l'ABS.

Tableau 1.3 Comparatif des matières en termes d'utilisation

En décoration il est intéressant de travailler les matières sans rajout d'étapes supplémentaires avant la gravure. Le laser permet aussi le travail sur des pièces préalablement peintes, afin de

générer des effets tels que par exemple des motifs bicolores maîtrisés, qui sont demandées par les designers. C'est pourquoi nous avons également décidé d'étudier les effets du laser sur matière polymère peinte.

1.8.3. Choix des peintures

Il existe plusieurs centaines de formulations de peinture dont l'utilisation dépend des conditions environnementales appliquées à la pièce peinte, mais aussi de l'effet que l'on souhaite obtenir grâce à la peinture (effet irisé, rétroéclairage, etc.) et de la matière de support. Seules deux des quatre matières étudiées ont été choisies pour les applications de peintures le XR410 (**ABS**) dont l'utilisation est réservée aux applications sans exposition directe avec l'environnement (UV), comme c'est le cas une fois peint et le HR5007AC (**ABS-PC**) est compatible avec les applications de peintures.

Nous n'avons pas retenu le TRC2080P (**PP**) qui nécessite une opération de traitement de surface appelée flammage pour être peint, modifiant ses propriétés de surface, ni le IH830 (**PMMA**) non compatible avec les applications de peintures en automobile.

Les peintures peuvent être appliquées différemment selon l'effet de décor souhaité. De manière général trois grandes applications se distinguent dans l'utilisation en combinaison avec la technologie laser pour la décoration :

- Les peintures déposées en monocouche : une unique couche de peinture est déposée sur la matière support puis décapée de manière ciblée par laser pour générer un motif en faisant apparaître la matière sous-jacente. Des applications de rétroéclairage sur des pièces peintes en monocouche, en utilisant des matières transparentes sont possibles. Dans cette étude nous avons utilisé une peinture grise métallique
- Les peintures déposées en bicouches : deux couches de peintures de teintes différentes sont déposées sur la matière. La gravure laser vient faire apparaître la couche inférieure de peinture pour obtenir un fort contraste entre les deux couches de peintures et donc avoir des motifs bicolores en surface des pièces. Ici pour avoir le contraste le plus élevé nous avons décidé de travailler avec un sandwich d'une couche de peinture blanche recouverte par une couche de peinture noire.
- Les peintures déposées en tricouches : l'objectif est de rajouter une composante tactile à la peinture. Une première couche de peinture est déposée puis gravée par laser, une seconde couche de peinture et un vernis sont déposés par-dessus afin d'obtenir une surface peinte avec

du relief. Nous avons sélectionné une peinture tricouches couleur cuivre déjà mise en œuvre pour d'autres projets automobiles.

1.8.4. Récapitulatif des choix pour la thèse

Le tableau 1.4 présente l'ensemble des combinaisons réalisées pour l'étude sur la machine laser RENAULT. Les autres machines lasers ont été utilisées à des fins de comparaison et n'ont donc pas effectuées l'ensemble de ces essais.

Matière	Gravure sur matière		Gravure sur matière peinte		Monocouche décapée		Bicouche décapée		Tricouche texturée		Application
	seule	matière	matière	peinte	décapée	décapée	décapée	décapée	texturée		
ABS	-		+		-		+		+		Utilisation pour mise en peinture bien plus simple que le PP ou pour un aspect plus qualitatif que ce dernier.
ABS-PC	+		+		+		+		+		Utilisation pour les mêmes applications que l'ABS mais où une résistance au choc plus importante est nécessaire (par exemple des panneaux de porte) pour des raisons de sécurité.
PMMA	+		-		-		-		-		Utilisation pour des applications nécessitant une grande brillance ou une très bonne transparence, uniquement en extérieur car sensible aux chocs.
PP	+		-		-		-		-		Utilisation dès que possible pour son faible coût de production tant qu'il n'y a pas de tenue mécanique nécessaire.

Tableau 1.4 Choix complets pour la thèse laser – matière – peinture, en vert (+) les combinaisons étudiées, en rouge (-) les combinaisons non étudiées.

1.9. Conclusion

Ce chapitre introduit l'utilisation du laser comme moyen novateur et innovant pour la décoration en le comparant avec différentes techniques couramment utilisées dans l'automobile et plus généralement dans tous les secteurs utilisant les procédés de décoration.

Il fait aussi état des différents processus mis en jeu lors de l'ablation laser des polymères en fonction de leur longueur d'onde ainsi que de leur durée d'impulsion, pour se concentrer sur le laser infrarouge à impulsion longue pour lequel plusieurs modèles ont été développés dans la littérature pour expliquer et prédire les phénomènes observés lors de l'ablation laser.

Il est mis en évidence le manque cruel d'études concernant les matières utilisées couramment dans l'industrie telles que le mélange d'ABS et de PC. Cette situation est aussi vraie concernant les produits générés lors de l'ablation laser des polymères. Ce chapitre aborde aussi le sujet de leur potentielle dangerosité et démontre la nécessité de les étudier pour la protection des opérateurs comme des clients qui seront amenés à manipuler les pièces gravées laser.

Enfin, il fait état des choix nécessaires de matière pour l'étude.

Bibliographie

- [1] P. Manscour, « Elements de présentation de communication Renault Interne », présenté à Decoration show, Technocentre RENAULT Guyancourt, 2018.
- [2] C. Passaro, « Du couple matériau-procédé à la qualité perçue : élaboration d'un outil prédictif de la perception visuelle des pièces en injection de polypropylène d'intérieur du véhicule. », These de doctorat, Saint-Etienne, EMSE, 2014.
- [3] M. Reyne, « Décoration et impression des surfaces en plastiques ». Techniques de l'ingénieur, AM3750 V1, oct. 1998.
- [4] M. Yonehara, T. Matsui, K. Kihara, H. Isono, A. Kijima, et T. Sugibayashi, « Experimental Relationships between Surface Roughness, Glossiness and Color of Chromatic Colored Metals », *Mater. Trans.*, vol. 45, n° 4, p. 1027-1032, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.1027.
- [5] Z. Khawaja, « Analyse des états de surface en science des matériaux : caractérisation multi-échelles par ondelette et détermination de l'anisotropie des surfaces », These de doctorat, Compiègne, 2014.
- [6] X. Pessoles et C. Tournier, « Polissage automatique de moules d'injection plastique sur centre d'usinage 5 axes », Nantes, juin 2008, p. 11.
- [7] A. Chevalier, *Guide du dessinateur industriel : pour maîtriser la communication technique*, Edition 2003. Hachette Education.
- [8] INRS, « Guide pratique de ventilation n°14 - Décapage, dessablage, dépolissage au jet libre en cabine », INRS, ED 768, 2004.
- [9] M. Bayramoglu, B. Onat, et N. Geren, « Statistical optimization of process parameters to obtain maximum thickness and brightness in chromium plating », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 203, n° 1-3, p. 277-286, juill. 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.09.063.
- [10] C. Bavoux, N. Carabin, D. Jargot, D. Lafon, F. Marc, S. Miraval, F. Pillière, S. Robert, « Trioxyde de chrome - Fiche toxicologique n°1 », INRS, Paris, ED768, mai 2019.
- [11] P. Zarogiannis, « Environmental risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks for hexavalent chromium. préparé pour DEFRA », Departement for Environnement, Food and Rural Affairs, J501b/Cr(VI) RRS, oct. 2005.
- [12] D. M. Mattox, « 5 - Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition », in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, D. M. Mattox, Éd. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, p. 288-342.
- [13] A. Koçak, « MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING #Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Analysis Experimental Report », févr. 2018.
- [14] « Règlement n°21 de la Commission économique pour l'Europe des Nations unies (CEE/ONU) — Prescriptions uniformes relatives à l'homologation des véhicules en ce qui concerne leur aménagement intérieur », juill. 16, 2008.
- [15] Yasunori Taga, « Modification of optical properties of transparent substrates by physical vapor deposition », août 1990, vol. 1275, doi: 10.1117/12.20523.
- [16] W. Guo, B. He, H. Mao, M. Zhang, L. Hua, et Z. Meng, « Mechanism of Bubble Formation in a Combined In-Mold Decoration and Microcellular Foaming Injection Molding Process », *Fibers Polym.*, vol. 20, n° 7, p. 1526-1537, juill. 2019, doi: 10.1007/s12221-019-8777-3.
- [17] C. O. Phillips, T. Claypole, et D. T. Gethin, « Mechanical properties of polymer films used in in-mould decoration », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 200, p. 221-231, mai 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.09.014.

- [18] H.-L. Chen, S.-C. Chen, W.-H. Liao, R.-D. Chien, et Y.-T. Lin, « Effects of insert film on asymmetric mold temperature and associated part warpage during in-mold decoration injection molding of PP parts », *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 41, p. 34-40, 2013, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.11.002.
- [19] A. C.-Y. Wong et K. Z. Liang, « Thermal effects on the behaviour of PET films used in the in-mould-decoration process involved in plastics injection moulding », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 63, n° 1, p. 510-513, janv. 1997, doi: 10.1016/S0924-0136(96)02674-X.
- [20] R. J. Schwinghamer, « Laser welding - », NASA, Alabama, Technical memorandum 53285, 1965.
- [21] F. J. Grove, D. C. Wright, et F. M. Hamer, « Cutting of glass with a laser beam », US3543979A, déc. 01, 1970.
- [22] C. Schiavolini, « Horology crystal with three-dimensional decoration », US20070076531A1, avr. 05, 2007.
- [23] G. A. Giles, *Design and Technology of Packaging Decoration for the Consumer Market*. CRC Press, 2000.
- [24] C.-H. Paik, M. R. Kozlowski, P. S. Tyler, et W. H. Smyrl, « Metal Decoration of Surface Defect Structure on Thin Anodic TiO₂ Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, n° 9, p. 2395, sept. 1988, doi: 10.1149/1.2096283.
- [25] H. Yu Zheng et G. Cher Lim, « Process for laser marking metal surfaces », US6613161B2, juill. 2000.
- [26] C.-H. Paik, M. R. Kozlowski, P. S. Tyler, et W. H. Smyrl, « Metal Decoration of Surface Defect Structure on Thin Anodic TiO₂ Films », p. 2, sept. 1988.
- [27] J. Steffen, « Device for the production of a laser beam for drilling watch jewels », US3622739A, nov. 23, 1971.
- [28] J. W. Carr et G. Horlick, « Laser vaporization of solid metal samples into an inductively coupled plasma », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 37, n° 1, p. 1-15, janv. 1982, doi: 10.1016/0584-8547(82)80003-7.
- [29] T. Ishizuka et Y. Uwamino, « Inductively coupled plasma emission spectrometry of solid samples by laser ablation », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 38, n° 3, p. 519-527, janv. 1983, doi: 10.1016/0584-8547(83)80025-1.
- [30] W. E. Lorensen et H. E. Cline, « Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm », *ACM SIGGRAPH Comput. Graph.*, vol. 21, n° 4, p. 163-169, août 1987, doi: 10.1145/37402.37422.
- [31] M. Belperin, « Génération de texture par anamorphose pour la décoration d'objets plastiques injectés », These de doctorat, Lyon 1, 2013.
- [32] E. Le Boulbar, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons », These de doctorat, Orléans, 2010.
- [33] H. Y. Zheng, G. C. Lim, X. C. Wang, J. L. Tan, et J. Hilfiker, « Process study for laser-induced surface coloration », *J. Laser Appl.*, vol. 14, n° 4, p. 215-220, oct. 2002, doi: 10.2351/1.1514222.
- [34] V. Veiko *et al.*, « Controlled oxide films formation by nanosecond laser pulses for color marking », *Opt. Express*, vol. 22, n° 20, p. 24342-24347, oct. 2014, doi: 10.1364/OE.22.024342.
- [35] M. I. Bicejega *et al.*, « On CW CO₂ laser oxidation and crystallization of thin amorphous sputtered Cr films », *Phys. Status Solidi A*, vol. 95, n° 2, p. 423-432, juin 1986, doi: 10.1002/pssa.2210950208.

- [36] V. Veiko *et al.*, « Metal surface coloration by oxide periodic structures formed with nanosecond laser pulses », *Opt. Lasers Eng.*, vol. 96, p. 63-67, sept. 2017, doi: 10.1016/j.optlaseng.2017.04.014.
- [37] M. Groenendijk et J. Meijer, « Microstructuring using femtosecond pulsed laser ablation », *J. Laser Appl.*, vol. 18, n° 3, p. 227-235, août 2006, doi: 10.2351/1.2227020.
- [38] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, et S. V. Pandelov, « Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 197-198, p. 891-895, sept. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00450-6.
- [39] J. Zelgowski, « Etude et optimisation du procédé de gravure par laser à fibre femtoseconde dédié aux applications industrielles et médicales », These de doctorat, Strasbourg, 2014.
- [40] V. Zorba *et al.*, « Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf », *Adv. Mater.*, vol. 20, n° 21, p. 4049-4054, 2008, doi: 10.1002/adma.200800651.
- [41] É. Audouard, « Lasers à impulsions ultrabrèves : applications », Techniques de l'ingénieur, E6455 V1, 2011.
- [42] J. Bonse, J. Solis, L. Urech, T. Lippert, et A. Wokaun, « Femtosecond and nanosecond laser damage thresholds of doped and undoped triazene-polymer thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 19, p. 7787-7791, juill. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.02.128.
- [43] J. Krüger *et al.*, « Femto- and nanosecond laser treatment of doped polymethylmethacrylate », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 247, p. 406-411, juill. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.01.078.
- [44] Ch. Hahn, T. Lippert, et A. Wokaun, « Comparison of the Ablation Behavior of Polymer Films in the IR and UV with Nanosecond and Picosecond Pulses », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 8, p. 1287-1294, févr. 1999, doi: 10.1021/jp983609j.
- [45] B. Wolff-Rottke, J. Ihlemann, H. Schmidt, et A. Scholl, « Influence of the laser-spot diameter on photo-ablation rates », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 60, n° 1, p. 13-17, 1995, doi: 10.1007/BF01577606.
- [46] Y. Kawamura, K. Toyoda, et S. Namba, « Effective deep ultraviolet photoetching of polymethyl methacrylate by an excimer laser », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, n° 5, p. 374-375, mars 1982, doi: 10.1063/1.93108.
- [47] A. H. Hamad, « Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution », *High Energy Short Pulse Lasers*, sept. 2016, doi: 10.5772/63892.
- [48] N. Bityurin, B. S. Luk'yanchuk, M. H. Hong, et T. C. Chong, « Models for Laser Ablation of Polymers », *Chem. Rev.*, vol. 103, n° 2, p. 519-552, févr. 2003, doi: 10.1021/cr010426b.
- [49] R. Srinivasan, « Mechanism of Ultraviolet Laser Ablation of Organic Solids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, n° 4, p. 381-381, janv. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.60.381.
- [50] T. Lippert *et al.*, « Photopolymers designed for laser ablation – photochemical ablation mechanism », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127-129, p. 117-121, mai 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00620-X.
- [51] G. D. Mahan, H. S. Cole, Y. S. Liu, et H. R. Philipp, « Theory of polymer ablation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, n° 24, p. 2377-2379, déc. 1988, doi: 10.1063/1.100235.
- [52] P. E. Dyer, « Excimer laser polymer ablation: twenty years on », *Appl. Phys. A*, vol. 77, n° 2, p. 167-173, juill. 2003, doi: 10.1007/s00339-003-2137-1.
- [53] S. R. Cain, « A photothermal model for polymer ablation: chemical modification », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n° 29, p. 7572-7577, juill. 1993, doi: 10.1021/j100131a029.

- [54] N. Arnold, N. Bityurin, et D. Bäuerle, « Laser-induced thermal degradation and ablation of polymers: bulk model », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138-139, p. 212-217, janv. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00423-1.
- [55] F. Brygo, A. Semerok, R. Oltra, J.-M. Weulersse, et S. Fomichev, « Laser heating and ablation at high repetition rate in thermal confinement regime », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 23, p. 8314-8318, sept. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.11.036.
- [56] R. S. Kappes *et al.*, « A study of photothermal laser ablation of various polymers on microsecond time scales », *SpringerPlus*, vol. 3, n° 1, p. 489, déc. 2014, doi: 10.1186/2193-1801-3-489.
- [57] G. Paltauf et P. E. Dyer, « Photomechanical Processes and Effects in Ablation », *Chem. Rev.*, vol. 103, n° 2, p. 487-518, févr. 2003, doi: 10.1021/cr010436c.
- [58] S. Arif, O. Armbruster, et W. Kautek, « Pulse laser particulate separation from polycarbonate: surface acoustic wave and thermomechanical mechanisms », *Appl. Phys. A*, vol. 111, n° 2, p. 539-548, mai 2013, doi: 10.1007/s00339-012-7508-z.
- [59] M. Prasad, P. F. Conforti, et B. J. Garrison, « Interplay between Chemical, Thermal, and Mechanical Processes Occurring upon Laser Excitation of Poly(methyl methacrylate) and Its Role in Ablation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 27, p. 11491-11506, juill. 2009, doi: 10.1021/jp807305r.
- [60] T. Lippert, *Laser Application of Polymers*, vol. 168. Berlin, Heidelberg, 2004.
- [61] I. Alkorta et J. Elguero, « The carbon-carbon bond dissociation energy as a function of the chain length », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 425, n° 4-6, p. 221-224, juill. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.05.050.
- [62] T. Lippert, T. Nakamura, H. Niino, et A. Yabe, « Laser induced chemical and physical modifications of polymer films: dependence on the irradiation wavelength », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 109-110, p. 227-231, févr. 1997, doi: 10.1016/S0169-4332(96)00663-0.
- [63] M. Oujja, A. García, C. Romero, J. R. V. de Aldana, P. Moreno, et M. Castillejo, « UV laser removal of varnish on tempera paints with nanosecond and femtosecond pulses », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 10, p. 4625-4631, févr. 2011, doi: 10.1039/C0CP02147D.
- [64] N. Arnold et N. Bityurin, « Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 68, n° 6, p. 615-625, juin 1999, doi: 10.1007/s003390050950.
- [65] Y. Assaf et A.-M. Kietzig, « Optical and chemical effects governing femtosecond laser-induced structure formation on polymer surfaces », *Mater. Today Commun.*, vol. 14, p. 169-179, mars 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.01.008.
- [66] C. De Marco *et al.*, « Femtosecond laser fabrication and characterization of microchannels and waveguides in methacrylate-based polymers », *Microsyst. Technol.*, vol. 18, n° 2, p. 183-190, févr. 2012, doi: 10.1007/s00542-011-1347-2.
- [67] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, et A. Tünnermann, « Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids », *Appl. Phys. A*, vol. 63, n° 2, p. 109-115, août 1996, doi: 10.1007/BF01567637.
- [68] T. L. See, Z. Liu, L. Li, et X. L. Zhong, « A comparison of the characteristics of excimer and femtosecond laser ablation of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, p. 467-476, févr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.173.
- [69] L. V. Zhigilei et B. J. Garrison, « Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 3, p. 1281-1298, juill. 2000, doi: 10.1063/1.373816.
- [70] T. Lippert, « Interaction of photons with polymers: From surface modification to ablation », *Plasma Process. Polym.*, vol. 2, n° 7, p. 525-546, 2005, doi: 10.1002/ppap.200500036.

- [71] J. H. Yoo, S. H. Jeong, R. Greif, et R. E. Russo, « Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 3, p. 1638-1649, août 2000, doi: 10.1063/1.373865.
- [72] A. V. Rode *et al.*, « Ultrafast laser ablation for restoration of heritage objects », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 10, p. 3137-3146, mars 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.10.106.
- [73] S. Küper, J. Brannon, et K. Brannon, « Threshold behavior in polyimide photoablation: Single-shot rate measurements and surface-temperature modeling », *Appl. Phys. A*, vol. 56, n° 1, p. 43-50, janv. 1993, doi: 10.1007/BF00351902.
- [74] R. Setia et G. S. May, « Modeling the Laser Ablation Process Using Neural Networks », janv. 2009, p. 161-167, doi: 10.1115/IPACK2003-35188.
- [75] M. H. Rahimi, M. Shayganmanesh, R. Noorossana, et F. Pazhuheian, « Modelling and optimization of laser engraving qualitative characteristics of Al-SiC composite using response surface methodology and artificial neural networks », *Opt. Laser Technol.*, vol. 112, p. 65-76, avr. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.10.058.
- [76] K. F. Tamrin, S. S. Zakariyah, K. M. A. Hossain, et N. A. Sheikh, « Experiment and Prediction of Ablation Depth in Excimer Laser Micromachining of Optical Polymer Waveguides », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, p. 1-9, 2018, doi: 10.1155/2018/5616432.
- [77] N. Talpur, M. N. M. Salleh, et K. Hussain, « An investigation of membership functions on performance of ANFIS for solving classification problems », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 226, p. 012103, août 2017, doi: 10.1088/1757-899X/226/1/012103.
- [78] D. Teixidor, F. Orozco, T. Thepsonthi, J. Ciurana, C. A. Rodríguez, et T. Özel, « Effect of process parameters in nanosecond pulsed laser micromachining of PMMA-based microchannels at near-infrared and ultraviolet wavelengths », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 67, n° 5, p. 1651-1664, juill. 2013, doi: 10.1007/s00170-012-4598-x.
- [79] S. Ravi-Kumar, B. Lies, H. Lyu, et H. Qin, « Laser Ablation of Polymers: A Review », *Procedia Manuf.*, vol. 34, p. 316-327, 2019, doi: 10.1016/j.promfg.2019.06.155.
- [80] O. Yalukova et I. Sárady, « Investigation of interaction mechanisms in laser drilling of thermoplastic and thermoset polymers using different wavelengths », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, n° 10, p. 1289-1296, août 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.11.002.
- [81] S. S. Singh, P. K. Baruah, A. Khare, et S. N. Joshi, « Incubation studies and the threshold for surface damage and cavity formation in the processing of polycarbonate by Nd:YAG laser », *Opt. Laser Technol.*, vol. 108, p. 592-601, déc. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.030.
- [82] B. S. Yilbas *et al.*, « Wetting and other physical characteristics of polycarbonate surface textured using laser ablation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, p. 21-29, nov. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.09.052.
- [83] E. Sancaktar et H. Lu, « The effects of excimer laser irradiation at 248 nm on the surface mass loss and thermal properties of PS, ABS, PA6, and PC polymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, n° 3, p. 1024-1037, 2006, doi: 10.1002/app.22598.
- [84] M.-K. Wei et H. Yang, « Cumulative Heat Effect in Excimer Laser Ablation of Polymer PC and ABS », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 21, n° 12, p. 1029-1034, sept. 2003, doi: 10.1007/s00170-002-1431-y.
- [85] M. Gedvilas et G. Račiukaitis, « Investigation of UV picosecond laser ablation of polymers », in *Workshop on Laser Applications in Europe*, déc. 2005, vol. 6157, p. 61570T, doi: 10.1117/12.661141.
- [86] C. Lavieja, M. J. Clemente, L. Oriol, et J. I. Peña, « Influence of the Wavelength on Laser Marking on ABS Filled with Carbon Black », *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, n° 15, p. 1599-1607, oct. 2017, doi: 10.1080/03602559.2017.1280735.

- [87] B. Acherjee, A. S. Kuar, S. Mitra, et D. Misra, « Empirical Modeling and Multi-Response Optimization of Laser Transmission Welding of Polycarbonate to ABS », *Lasers Manuf. Mater. Process.*, vol. 2, n° 3, p. 103-123, sept. 2015, doi: 10.1007/s40516-015-0009-0.
- [88] F. O. Leme, Q. Godoi, P. H. M. Kiyataka, D. Santos, J. A. M. Agnelli, et F. J. Krug, « Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 8, p. 3598-3603, févr. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.122.
- [89] M. Banaee et S. H. Tavassoli, « Discrimination of polymers by laser induced breakdown spectroscopy together with the DFA method », *Polym. Test.*, vol. 31, n° 6, p. 759-764, sept. 2012, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.04.010.
- [90] A. H. A. Lutey, M. Sozzi, S. Carmignato, S. Selleri, A. Cucinotta, et P. G. Molari, « Nanosecond and sub-nanosecond pulsed laser ablation of thin single and multi-layer packaging films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, p. 300-308, nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.054.
- [91] C. Frayssinous, V. Fortin, J.-P. Bérubé, A. Fraser, et R. Vallée, « Resonant polymer ablation using a compact 3.44 μ m fiber laser », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 252, p. 813-820, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.10.051.
- [92] Y. Feng, Z. Q. Liu, et X.-S. Yi, « Marking carbon black/polypropylene compounds using a Nd:YAG laser », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, n° 6, p. 517-519, mars 2001, doi: 10.1023/A:1010968214597.
- [93] S. Duwe et H. Neff, « Glaze and slip pigment analyses of Pueblo IV period ceramics from east-central Arizona using time of flight-laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (TOF-LA-ICP-MS) », *J. Archaeol. Sci.*, vol. 34, n° 3, p. 403-414, mars 2007, doi: 10.1016/j.jas.2006.06.001.
- [94] J. A. Habicht-Mauche, S. T. Glenn, M. P. Schmidt, R. Franks, H. Milford, et A. R. Flegal, « Stable Lead Isotope Analysis of Rio Grande Glaze Paints and Ores Using ICP-MS: A Comparison of Acid Dissolution and Laser Ablation Techniques », *J. Archaeol. Sci.*, vol. 29, n° 9, p. 1043-1053, sept. 2002, doi: 10.1006/jasc.2001.0804.
- [95] F. A. Orellana *et al.*, « Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 42, p. 1-34, janv. 2013, doi: 10.1016/j.trac.2012.09.015.
- [96] A. L. Hobbs et J. R. Almirall, « Trace elemental analysis of automotive paints by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 376, n° 8, p. 1265-1271, août 2003, doi: 10.1007/s00216-003-1918-x.
- [97] F. Brygo, Ch. Dutouquet, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, et J. M. Weulersse, « Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 6, p. 2131-2138, janv. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.02.143.
- [98] L. Urech, T. Lippert, A. Wokaun, S. Martin, H. Mädebach, et J. Krüger, « Removal of doped poly(methylmetacrylate) from tungsten and titanium substrates by femto- and nanosecond laser cleaning », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 13, p. 4754-4758, avr. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.07.109.
- [99] A. Tsunemi *et al.*, « Complete removal of paint from metal surface by ablation with a TEA CO₂ laser », *Appl. Phys. A*, vol. 63, n° 5, p. 435-439, nov. 1996, doi: 10.1007/BF01571670.
- [100] A. Schnell, L. Goretzki, et Ch. Kaps, « IR-Laser Effects on Pigments and Paint Layers », in *Lasers in the Conservation of Artworks*, Berlin, Heidelberg, 2005, p. 291-296, doi: 10.1007/3-540-27176-7_35.

- [101] S. Gaspard *et al.*, « Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 5, Part 2, p. 2675-2681, déc. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.07.205.
- [102] J.-F. Coutouly, P. Deprez, F. Breaban, et J.-P. Longuemard, « Optimisation of a paint coating ablation process by CO₂ TEA laser: Thermal field modelling and real-time monitoring of the process », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, n° 17, p. 5730-5735, août 2009, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2009.06.001.
- [103] M. K. A. Abdul Razab, A. Razab, M. Jaafar, A. Rahman, S. Mamat, et I. Ahmad, « Study of Health Implications Effects in Laser Paint Removal Process Based on PM 1.0 and PM 10.0 Measurements », *J. Trop. Resour. Sustain. Sci.*, vol. 2, p. 30-39, janv. 2014.
- [104] « Polluants “émergents” dans l’air ambiant Identification, catégorisation et hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés pour la surveillance de la qualité de l’air », ANSES, Maisons-Alfort, Saisine n° « 2015_SA_0216 », juin 2018.
- [105] « <https://www.airparif.asso.fr/> ». .
- [106] R. Delmas et G. Mégie, *Physique et chimie de l’atmosphère: 2e édition*. Humensis, 2015.
- [107] C.-Y. Shih, M. V. Shugaev, C. Wu, et L. V. Zhigilei, « The effect of pulse duration on nanoparticle generation in pulsed laser ablation in liquids: insights from large-scale atomistic simulations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 13, p. 7077-7099, avr. 2020, doi: 10.1039/D0CP00608D.
- [108] P. Dewalle, J. Vendel, J.-M. Weulersse, P. Hervé, et G. Decobert, « Influence of Carrier Gas Flow Rate, Laser Repetition Rate, and Fluence on the Size Distribution and Number of Nanoparticles Generated Per Laser Shot During Paint Laser Ablation », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 45, n° 12, p. 1429-1440, déc. 2011, doi: 10.1080/02786826.2011.597458.
- [109] P. Dewalle, J. Vendel, J.-M. Weulersse, P. Hervé, et G. Decobert, « Characterization of Aerosols Generated by Nanosecond Laser Ablation of an Acrylic Paint », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 44, n° 10, p. 902-915, août 2010, doi: 10.1080/02786826.2010.501832.
- [110] C. Liu, « A study of particle generation during laser ablation with applications », Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), Berkeley, CA (United States), LBNL-58716, janv. 2005. doi: 10.2172/860383.
- [111] S. I. Kudryashov *et al.*, « Nanosecond-Laser Generation of Nanoparticles in Liquids: From Ablation through Bubble Dynamics to Nanoparticle Yield », *Materials*, vol. 12, n° 4, Art. n° 4, janv. 2019, doi: 10.3390/ma12040562.
- [112] S. Palanco, S. Marino, M. Gabás, S. Bijani, L. Ayala, et J. R. Ramos-Barrado, « Micro- and nanoparticle generation during nanosecond laser ablation: correlation between mass and optical emissions », *Opt. Express*, vol. 22, n° 4, p. 3991-3999, févr. 2014, doi: 10.1364/OE.22.003991.
- [113] F. H. Abd El-kader, N. A. Hakeem, I. S. Elashmawi, et A. A. Menazea, « Synthesis and characterization of PVK/AgNPs nanocomposites prepared by laser ablation », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 138, p. 331-339, mars 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.11.083.
- [114] D. E. Martínez-Tong *et al.*, « Formation of polymer nanoparticles by UV pulsed laser ablation of poly (bisphenol A carbonate) in liquid environment », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 418, p. 522-529, oct. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.186.
- [115] J.-L. Todolí et J.-M. Mermet, « Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation — inductively coupled plasma atomic emission spectrometry », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, n° 12, p. 1645-1656, oct. 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(98)00219-5.
- [116] J. Pisonero et D. Günther, « Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Fundamentals and capabilities for depth profiling analysis », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 27, n° 6, p. 609-623, 2008, doi: 10.1002/mas.20180.

- [117] M. P. Mateo, C. C. Garcia, et R. Hergenröder, « Depth Analysis of Polymer-Coated Steel Samples Using Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 79, n° 13, p. 4908-4914, juill. 2007, doi: 10.1021/ac070241q.
- [118] J. Koch, I. Feldmann, N. Jakubowski, et K. Niemax, « Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, n° 5, p. 975-985, mai 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(02)00021-6.
- [119] H.-R. Kuhn, J. Koch, R. Hergenröder, K. Niemax, M. Kalberer, et D. Günther, « Evaluation of different techniques for particle size distribution measurements on laser-generated aerosols », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 20, n° 9, p. 894, 2005, doi: 10.1039/b504563k.
- [120] M. Ullmann, S. K. Friedlander, et A. Schmidt-Ott, « Nanoparticle Formation by Laser Ablation », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 4, n° 6, p. 499-509, déc. 2002, doi: 10.1023/A:1022840924336.
- [121] E. F. Katz *et al.*, « Chemical and Physical Characterization of 3D Printer Aerosol Emissions with and without a Filter Attachment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, n° 2, p. 947-954, janv. 2020, doi: 10.1021/acs.est.9b04012.
- [122] B. Herve-Bazin, « Valeurs limites "Poussières totales et Alvéolaires" : Nécessité d'une ré-évaluation », INRS, Point de repère PR16-198-05, 2005.
- [123] W. G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, et W. Möller, « Ultrafine Particle-Lung Interactions: Does Size Matter? », *J. Aerosol Med.*, vol. 19, n° 1, p. 74-83, mars 2006, doi: 10.1089/jam.2006.19.74.
- [124] O. Witschger et J.-F. Fabriès, « Particules ultra-fines et santé au travail », *INRS*, vol. ND 227-199-05, p. 15, avr. 2005.
- [125] Z. Zhang, C. Kleinstreuer, J. F. Donohue, et C. S. Kim, « Comparison of micro- and nano-size particle depositions in a human upper airway model », *J. Aerosol Sci.*, vol. 36, n° 2, p. 211-233, févr. 2005, doi: 10.1016/j.jaerosci.2004.08.006.
- [126] V. Matkovic, « Air quality and its implications on our health », présenté à Towards Clean Air with Open Data, Brussels, mars 2018.
- [127] V. Danel, « Particules en suspension dans l'air : leurs effets sur la santé », *Encycl. L'Environnement*, 2020, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.encyclopedie-environnement.org/sante/particules-air-effets-sante/>.
- [128] M. Ricaud et O. Witschger, « Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention », INRS, ED 6050, sept. 2012.
- [129] F. Farina, G. Sancini, P. Mantecca, D. Gallinotti, M. Camatini, et P. Palestini, « The acute toxic effects of particulate matter in mouse lung are related to size and season of collection », *Toxicol. Lett.*, vol. 202, n° 3, p. 209-217, mai 2011, doi: 10.1016/j.toxlet.2011.01.031.
- [130] U. S. Akhtar *et al.*, « The combined effects of physicochemical properties of size-fractionated ambient particulate matter on in vitro toxicity in human A549 lung epithelial cells », *Toxicol. Rep.*, vol. 1, p. 145-156, janv. 2014, doi: 10.1016/j.toxrep.2014.05.002.
- [131] L. Ntziachristos, J. R. Froines, A. K. Cho, et C. Sioutas, « Relationship between redox activity and chemical speciation of size-fractionated particulate matter », *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 4, n° 1, p. 5, juin 2007, doi: 10.1186/1743-8977-4-5.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous décrivons l'ensemble des systèmes industriels utilisés lors de la thèse ainsi que les moyens de caractérisation mis en œuvre pour les définir. Les éprouvettes et leurs moyens de caractérisation sont introduits. Enfin, nous faisons état de l'ensemble des méthodes et outils d'analyses sollicités pour analyser les gravures laser.

2.1. Les différentes machines laser utilisées et leurs outils de caractérisation

L'objectif de la thèse est de concevoir, développer et réaliser des outils permettant de reproduire de manière fiable la gravure laser sur différentes matières polymères. RENAULT ne produira pas les différentes gravures lasers sur les pièces présentes dans les véhicules, mais s'appuiera sur un réseau de fournisseurs qui assurera les prestations de gravure. Nous présentons ici les trois machines laser que nous avons utilisées pour notre étude.

2.1.1. Machine Laser RENAULT

La machine laser RENAULT est une machine de production de gravure laser pour de la petite et moyenne série. Entièrement carénée, elle est classifiée équipement laser de classe 1 en fonctionnement nominal et de classe 4[1] en cas d'intervention de maintenance (Figure 2.1). Elle ne dispose d'aucun système de caractérisation intégré et offre un exemple représentatif du matériel dont dispose un fournisseur de gravure laser pour réaliser des gravures lasers en série.



Figure 2.1 Machine laser RENAULT. On distingue la machine (à droite) et son ordinateur de pilotage (à gauche).

La partie optique de la machine laser est représentée en figure 2.2. Elle comprend un laser pulsé Nufern (NUQA-1064-NA-0020-YZ), il s'agit d'un laser Ytterbium fibré de type Q-Switch dans l'infrarouge (IR) à la longueur d'onde λ de 1064 nm. La durée d'impulsion (largeur à mi-hauteur) est de 100 ± 20 ns. La fréquence, la puissance et la vitesse de déplacement du faisceau sont programmables via un logiciel. Le tableau 2.1 récapitule l'ensemble des plages de travail possibles de la machine laser.

Machine laser RENAULT	Fréquence (kHz)	Puissance moyenne (W)	Vitesse de déplacement du faisceau actif (mm/s)	Vitesse de déplacement du faisceau inactif (mm/s)
	10 à 100	0 à 20	10 à 3000	10 à 10000

Tableau 2.1 Paramètres de la machine laser RENAULT, pour une durée d'impulsion fixe de 100 ns et une taille de faisceau fixe de $30 \mu\text{m}$.

Le faisceau est transporté via une fibre optique jusqu'à une tête à miroirs galvanométriques (M1, M2). Les miroirs galvanométriques permettent le déplacement sur les axes X et Y de la zone de marquage. Une lentille f-thêta (L1) a été placée en sortie de tête galvanométrique afin de focaliser le faisceau. Elle permet aussi de maîtriser la distorsion du faisceau et d'assurer une homogénéité de l'ablation laser selon le plan focal.

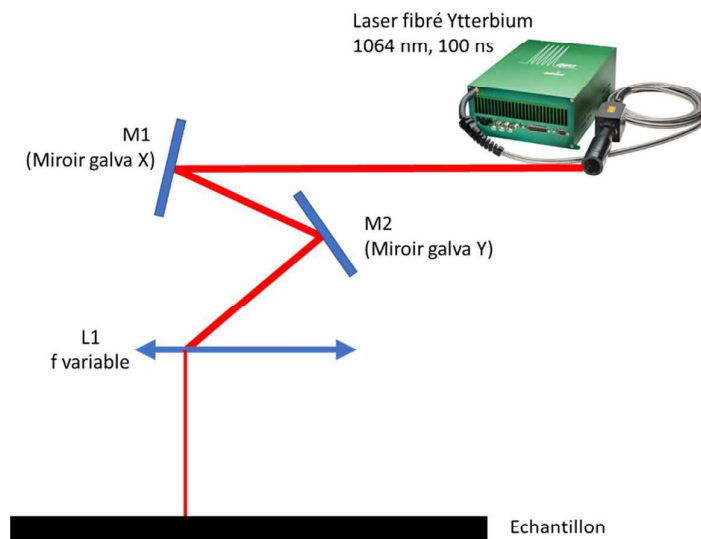


Figure 2.2 Système optique d'une tête galvanométrique avec lentille f-thêta.

La lentille f-Thêta est interchangeable pour obtenir différents triplets (distance focale, surface d'usinage, taille de faisceau laser), le tableau 2.2 présente les différents triplets possibles selon la lentille f-Thêta sélectionnée.

	Distance focale (mm)	Surface d'usinage (mm²)	Taille de faisceau (µm)	Taux de distorsion
Lentille n°1	100	70 x 70	11.0	<1%
Lentille n°2	163	112 x 112	30.0	<1%
Lentille n°3	254	175 x 175	43.6	<1%
Lentille n°4	835	500 x 500	50.0	<1%

Tableau 2.2 Lentilles f-thêta compatibles avec la machine laser RENAULT, en gras la lentille utilisée.

Nous avons réalisé l'ensemble des essais avec la lentille de focale 163 mm (n°2) qui offre un bon compromis taille de faisceau (relativement faible) et surface d'usinage adaptée aux pièces à décorer dans cette étude. Pour les applications visées dans l'industrie automobile, il sera préférable de travailler avec la lentille de focale 835 mm (n°4), pour bénéficier d'une surface d'usinage maximale et pouvoir usiner des pièces de dimensions conséquentes sur la chaîne de production.

La machine laser RENAULT comporte un unique axe de travail en Z permettant d'ajuster l'altitude de la tête galvanométrique par rapport aux échantillons testés. Cet axe permet aussi de pouvoir travailler avec les différentes lentilles f-thêta compatibles et de s'ajuster au plan focal pour chaque pièce. Pour des réalisations de gravures simples sur une pièce plane, un seul axe est suffisant. En revanche, sur des pièces galbées utilisées pour la décoration des véhicules RENAULT, un usinage par anamorphose[2] avec ajustement de la distance focale est nécessaire pour assurer la répétabilité de l'usinage. Pour des formes de pièces avec des variations géométriques plus importantes qu'un simple galbe, il y a la possibilité d'avoir sur la machine laser jusqu'à 4 axes (X,Y,Z et rotation suivant un axe).

Le système initial de la machine laser RENAULT ne comportait qu'une table rainurée en aluminium ne permettant pas un placement reproductible des échantillons pour la réalisation de gravures reproductibles. Nous avons donc adjoint au système un ensemble de bridage modulaire composé d'une plaque en aluminium anodisée dur de 400 x 500 mm² taraudé M6,

avec une répartition des points de fixation tous les 12,5 mm espacés de 25 mm et des éléments amovibles de positionnement et de bridage élastique en aluminium anodisé (figure 2.3).

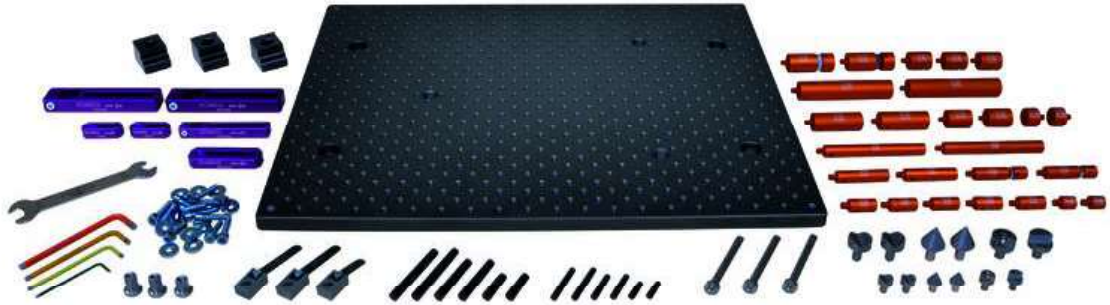


Figure 2.3 Ensemble de bridage modulaire Mitutoyo.

2.1.2. Machine Laser IREPA

Un partenariat avec l'IREPA LASER basé à Illkirch près de Strasbourg nous a permis de réaliser une étude sur la machine laser P400 U du constructeur Georg Fisher. Cette station de travail est équipée de deux têtes laser : un laser Master Oscillator Power Amplifier (MOPA) nanoseconde et une source à impulsions ultracourtes femtosecondes. Dans tout ce qui suit, nous travaillerons uniquement avec la source nanoseconde.



Figure 2.4 Machine Laser IREPA

Cette machine nous permet de réaliser des essais en faisant varier la durée d'impulsion [3]-[4]-[5] et présente une durée d'impulsion commune avec la machine laser RENAULT à 100 ns, qui nous servira de point de comparaison lors de l'analyse de nos essais. Elle est équipée d'un système d'aspiration avec des filtres HEPA pour filtrer les aérosols et gaz générés.

Le laser maître (Master Oscillator) est modulé, puis amplifié via un système de fibre active et de diodes pompes (cf. Figure 2.7). Ce système permet de compenser la faible puissance du premier laser pour permettre son utilisation en usinage. Cette solution technique permet l'utilisation de la machine laser à différentes durées d'impulsion.

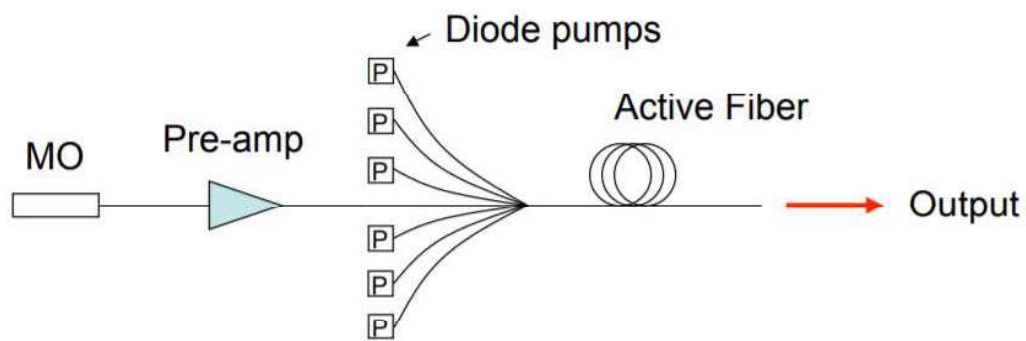


Figure 2.5 Chaîne d'amplification à fibre active[6].

Le tableau 2.3 récapitule les différents paramètres et leur plage de variation pour la laser IREPA :

	Durée d'impulsion (ns)	Fréquence (kHz)	Puissance moyenne (W)	Vitesse déplacement faisceau actif (mm/s)	Vitesse déplacement faisceau inactif (mm/s)
Machine laser IREPA	4, 8, 14, 20, 30, 50, 100, 200	10 à 750	0 à 30	10 à 3000	10 à 10000

Tableau 2.3 Paramètres de la machine laser IREPA pour une taille de faisceau fixe de 15 μm

2.1.3. Machine laser CEA

Nous avons également mis en place une collaboration avec le Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS) à la Direction des ENergies (DEN) du CEA, un service spécialisé dans l'ablation laser et ses applications, et travaillé sur un banc d'essais laser dont la durée d'impulsion est maîtrisée à 130 ns. Le banc (figure 2.6) utilise une source laser YLP Series laser Ytterbium pulsée à 1070 nm, à mode déclenché dit Q-switch[7].

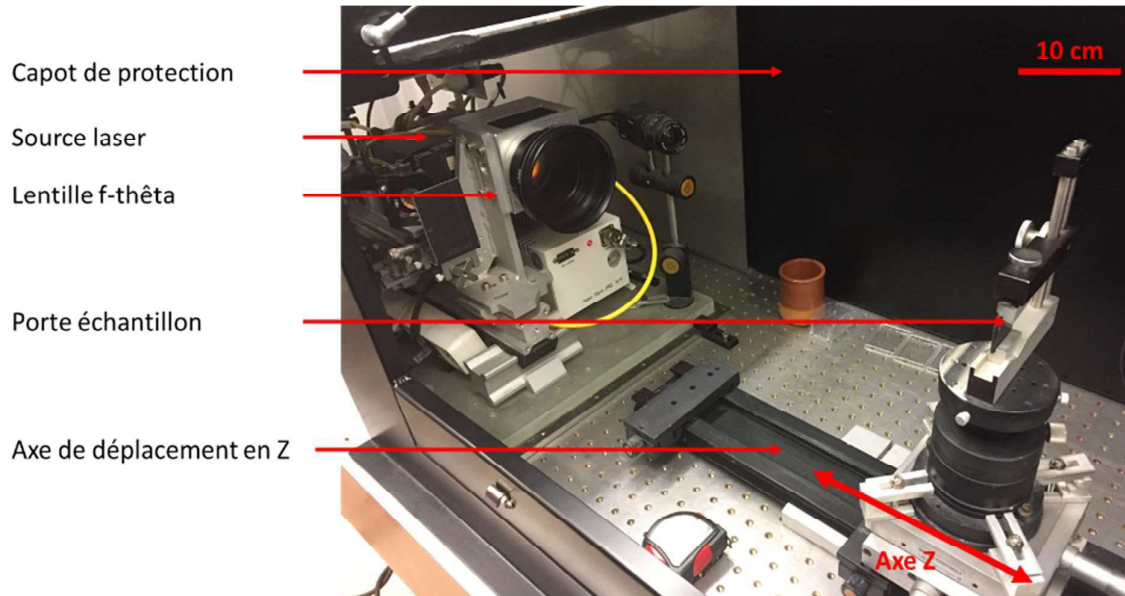


Figure 2.6 Banc laser CEA

Sur ce banc de laboratoire, la sécurité est assurée par un équipement de protection collective (un capot) recouvrant l'ensemble de l'expérience lors des essais. L'utilisation de lunettes de protection dans le spectre infrarouge en phase de réglage est obligatoire, ainsi que la présence de rideaux opaques sur tout le spectre infrarouge entourant le banc laser. Une aspiration est située au-dessus de l'échantillon, lorsque le capot est fermé, équipée avec des filtres HEPA (High Efficiency Particulate Air), qui assure l'évacuation et la filtration des aérosols et gaz générés. La taille du faisceau a été déterminée à 100 μm par analyse microscopique des impacts lasers sur éprouvette en aluminium.

La puissance laser est gérée par un variateur de puissance (figure 2.7) relié directement à la source laser. Un calorimètre en dehors du plan focal de la lentille f-thêta permet la vérification de la puissance réelle en sortie du laser. La position de l'échantillon est réglée grâce à la glissière suivant l'axe Z.

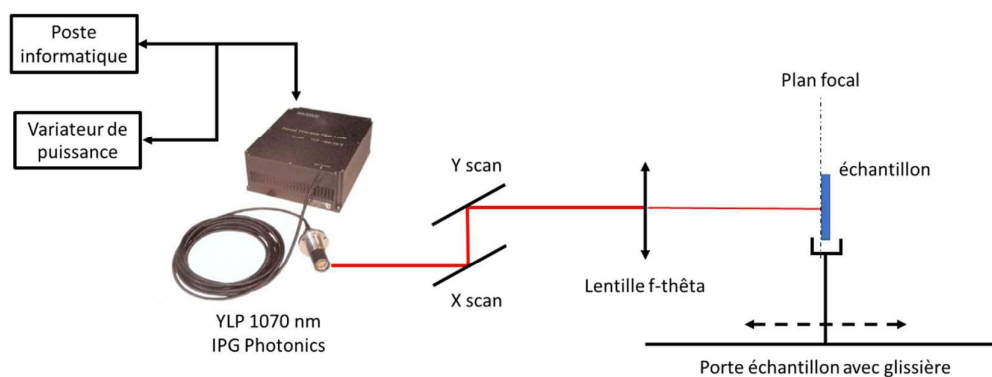


Figure 2.7 Schéma de principe du banc laser CEA[8].

Les particularités du banc laser comparé aux deux autres machines étudiées sont les suivantes :

- Grande stabilité de la durée d'impulsion du laser 130 ± 5 ns contre 100 ± 20 ns pour la machine laser RENAULT et 4 ± 1 ns pour la machine laser IREPA dans le cas le plus défavorable.
- Contrôle avant chaque usinage de la puissance réelle appliquée grâce à un calorimètre étalonné, à demeure sur le banc.
- Positionnement des échantillons à la verticale au lieu de l'horizontale sur les autres machines testées.

Le poste informatique associé au banc laser permet de gérer la zone de gravure et le déplacement du faisceau au cours de la gravure afin de réaliser la zone test souhaitée. Ce logiciel fonctionne de manière analogue au logiciel de la machine laser RENAULT.

	Durée d'impulsion (ns)	Taille faisceau (100ns)	Fréquence (kHz)	Puissance moyenne (W)	Vitesse déplacement faisceau actif (mm/s)	Vitesse déplacement faisceau inactif (mm/s)
Machine laser CEA	130 ± 2	100	20	0 - 20	100-3000	10000

Tableau 2.4 Paramètres de la machine laser CEA

2.1.4. Moyen de caractérisation de la puissance

Sur chacune des machines laser il est nécessaire de s'assurer de la puissance laser. En effet, pour la machine laser RENAULT nous n'avons que les caractéristiques machines fournies par l'intégrateur de la machine laser et ceux de Nufem, le constructeur de la source implémentée, très succinctes. C'est pourquoi nous avons mis en place un système de calorimètre pour caractériser la puissance de la machine laser RENAULT. Nous allons décrire le principe et la méthode de lecture des données utilisées pour la machine laser RENAULT, sachant que le principe de mesure est le même pour les deux autres systèmes laser.

La mesure par calorimètre est une mesure couramment utilisée pour vérifier la puissance laser[9][10]. Nous avons choisi et approvisionné un calorimètre adapté à notre échelle de puissance laser, 20 W, supportant des fluences élevées mais avec un temps de réponse court (ces critères sont difficilement compatibles). La figure 2.8 présente les courbes de seuil de dégradation de plusieurs calorimètres et leur zone de travail.

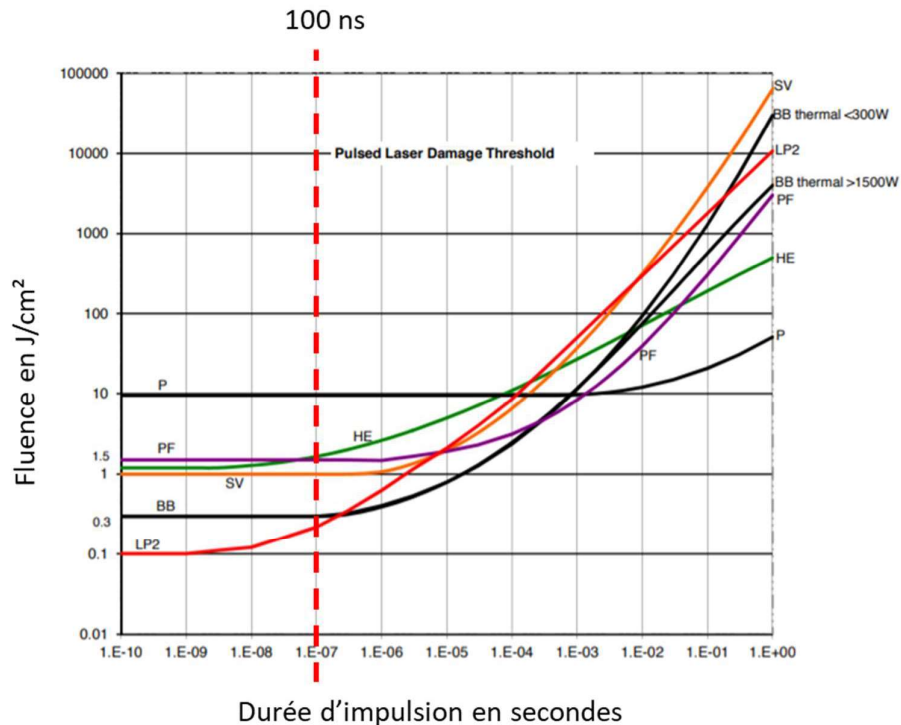


Figure 2.8 Seuil de dégradation par modèle de calorimètre en fonction de la durée d'impulsion et de la fluence, la courbe en pointillés représente la durée d'impulsion de la machine laser RENAULT[11]. La zone de travail de chaque calorimètre est la zone plane de la courbe.

Nous avons choisi de travailler avec le calorimètre de référence BB thermal < 300 W avec une durée d'impulsion de 100 ns, qui présente un seuil de dégradation de $3 \text{ mJ} \cdot \text{mm}^{-2}$, afin d'être dans la plage de mesure du calorimètre la plus étroite possible. En effet, plus la plage de mesure est étendue et moins la mesure du calorimètre est précise. Il faut donc faire attention à ne pas dégrader le capteur car le laser peut, en fonction de la puissance et surtout de la densité de gravure choisies, nous amener au seuil de $3 \text{ mJ} \cdot \text{mm}^{-2}$ si on reste à la distance focale du laser (cf. calcul de la fluence en fonction de la densité d'impact laser par mm^2 § 3.2.1).

Les mesures d'énergie associées aux calibrations, puis aux essais ont été réalisées perpendiculairement au faisceau laser (figure 2.9). L'objectif est de se trouver dans une situation d'usinage laser en fonctionnement nominal de la machine. Le déplacement de la tête de gravure reproduit un carré d'un mm^2 , toujours en moins de 1s. L'énergie est intégrée durant cette gravure. On peut alors remonter à l'énergie par impulsion en comptant le nombre d'impulsions nécessaires pour réaliser ce carré. Nous avons dû défocaliser le faisceau laser pour réaliser des mesures sans dégrader le capteur [12]. Cela n'a pas d'impact sur l'énergie laser mesurée par le calorimètre.

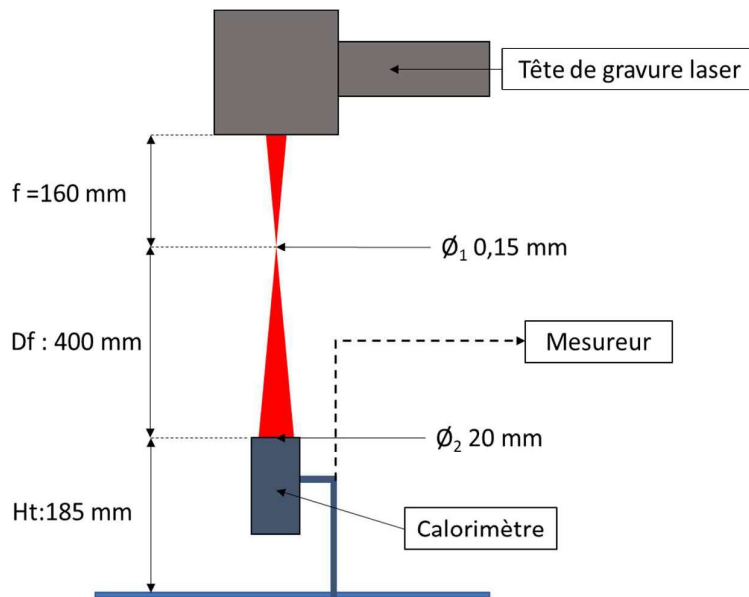


Figure 2.9 Montage pour la mesure de la puissance laser : f distance focale de la lentille du laser, Df distance de défocalisation et Ht hauteur du calorimètre par rapport au bâti, \varnothing_1 diamètre du faisceau laser à la distance focale f et \varnothing_2 diamètre de faisceau sur le calorimètre.

Le calorimètre possède deux modes de mesure :

- Un mode d'affichage instantané de la puissance (en W)
- Un mode intégrateur mesurant l'énergie déposée sur un temps donné (en mJ)

La mesure de l'énergie déposée par le laser est réalisée par mesure indirecte[13]. Lors du transfert d'énergie du faisceau laser au calorimètre, la surface éclairée est échauffée par le laser. La surface est entourée de jonctions bimétalliques qui vont générer un courant proportionnel à la différence de température entre la zone éclairée et la partie refroidie du capteur (Figure 2.10). Le courant produit par chaque jonction est ensuite additionné et permet, grâce au coefficient d'absorption du capteur, la conversion tension de sortie/puissance équivalente, afin d'afficher la puissance du laser ou d'intégrer la puissance sur un temps donné pour afficher une énergie déposée sur le calorimètre.

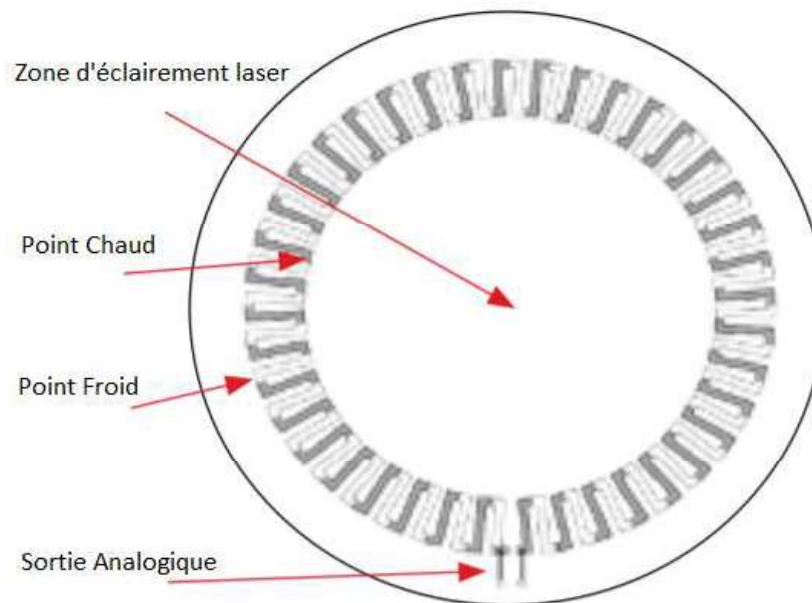


Figure 2.10 Calorimètre BB thermal : principe et description technique[13].

Nous utiliserons toujours le calorimètre en mode intégrateur afin de pouvoir convertir a posteriori l'énergie mesurée en fluence équivalente en fonction de la surface paramétrée sur la machine laser.

2.1.5. Moyen de caractérisation temporelle

L'analyse de l'interaction laser-matière nécessite une connaissance complète des paramètres utilisés pour la gravure laser. En effet, le profil temporel de l'impulsion laser générée peut notamment impacter la gravure de la matière[14]. C'est pourquoi nous avons mis en place sur la machine laser RENAULT un système permettant de caractériser la forme temporelle d'une impulsion laser. Étant donné que le laser est démarré par le logiciel en début d'usinage à T_0 et nécessite une montée en puissance, il n'est pas pertinent de mesurer les premières impulsions lasers qui se situent dans le régime transitoire du laser sur $T_0 + 250 \mu\text{s}$ (figure 2.11).

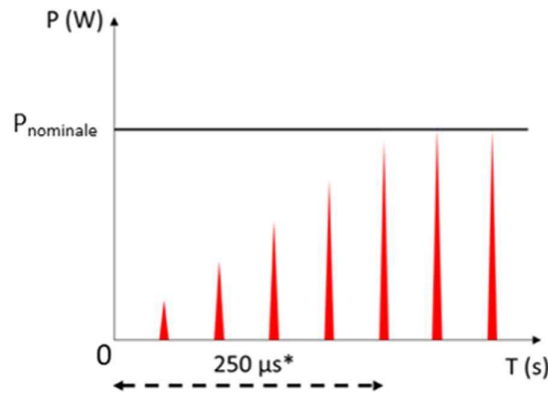


Figure 2.11 Schéma de principe de l'évolution de la puissance laser à partir du basculement en mode usinage, les pics rouges correspondent à des impacts lasers successifs. Temps de montée en puissance indiqué de $250 \mu\text{s}^*$.

Pour obtenir une mesure fiable d'un impact laser nous répétons un train d'impulsions et nous mesurons l'évolution de l'intensité de l'impulsion à partir du moment où la puissance nominale est atteinte. Tout d'abord nous souhaitons réaliser une mesure directe du plasma généré par l'impact laser via une photodiode à capteur en silicium. Cependant, la photodiode, seule, sature par la quantité de photons incidents et ce même avec l'adjonction de filtres neutres de densité optique allant jusqu'à 3. Nous avons donc mis en place un système de mesure à deux capteurs pour réaliser la mesure de la forme temporelle des impulsions laser (figure2.12).

* Durée typique indiquée par Nufern pour une évolution de 0 à 90% de la puissance laser maximum à 80kHz.

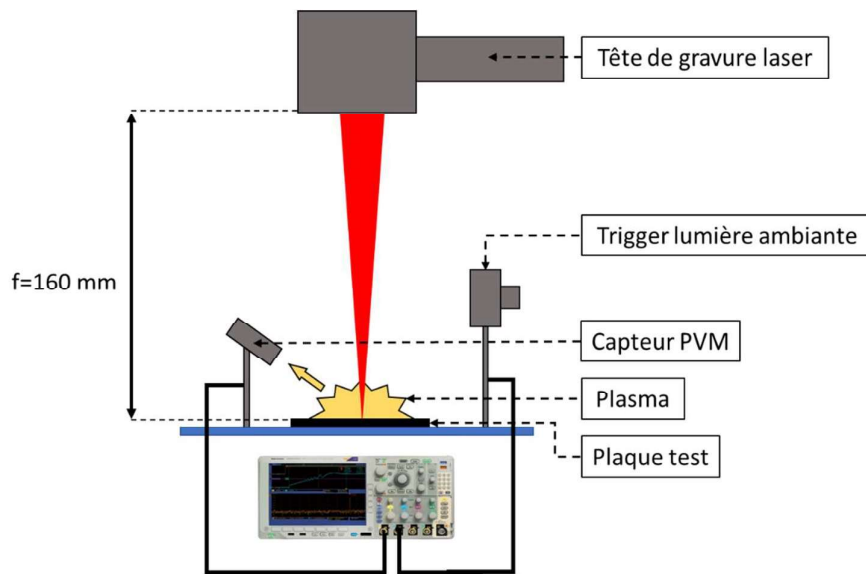


Figure 2.12 Système de capteurs à déclenchement pour la caractérisation temporelle du laser, avec le capteur n°1 (Trigger lumière ambiante) et le capteur n°2 (PVM).

Le premier capteur, qui assure le déclenchement de la mesure, est une photodiode DET10A (Thorlabs) à capteur en silicium. La photodiode en monde photoconducteur fonctionne sur le principe de la génération d'un courant en fonction de l'éclairement du photodétecteur. Le courant généré est proportionnel à la puissance d'éclairement.

Le deuxième capteur est déclenché lorsqu'un signal est détecté par le premier. C'est un photodétecteur à jonctions multiples PVM-10.6 qui est utilisé pour réaliser la mesure des impulsions lasers et de l'évolution de leur puissance dans le temps. Afin de prévenir la saturation du capteur, nous avons utilisé un capteur dans l'IR dont le domaine de détection est en dehors de la plage du domaine visible ainsi que du faisceau laser à 1064 nm. Le champ de sensibilité du photodétecteur (figure 2.13)[15] représente la détectivité spécifique D^* en fonction de la longueur d'onde λ de l'émission captée par le photodétecteur. La détectivité spécifique correspond à l'inversion de la puissance équivalente de bruit normalisé par rapport à la surface du capteur et à sa bande passante. Plus la détectivité est importante, plus le détecteur est en capacité de faire la distinction entre le bruit de fond et un signal.

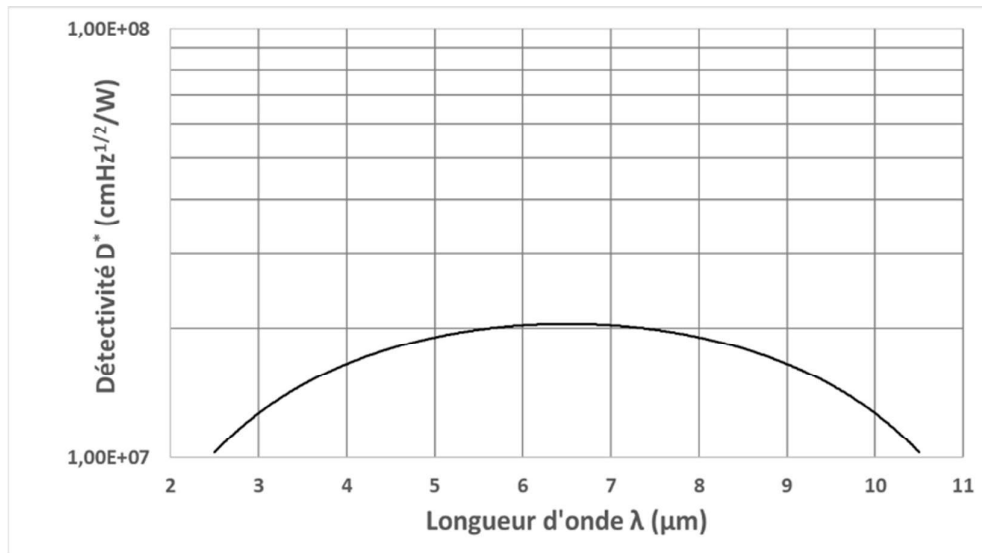


Figure 2.13 Courbe de sensibilité du capteur PVM 10.6[15]

Ce capteur est utilisé à la fois pour sa capacité à ne pas saturer lors de l'usage laser mais aussi pour son temps de réponse inférieur à 2 ns, temps court par rapport à la durée d'une impulsion laser à détecter (100 ± 20 ns).

2.2. Les matières

Dans cette partie, nous allons décrire les moyens mis en œuvre pour mettre en forme les matières employées, leurs caractéristiques physiques et chimiques ainsi que leurs structures chimiques. Les fournisseurs ne communiquent pas les formulations des matières pour des raisons de secret industriel. Nous avons donc utilisé une analyse par réflectance totale atténuée infrarouge (ATR-IR) pour caractériser les propriétés vibrationnelles de nos matières, technique décrite au § 2.2.2.

À partir de ces données, nous pourrions établir des comparaisons avec celles disponibles dans la littérature sur les matières sans additifs pour caractériser au mieux la composition de nos matières industrielles ainsi que leurs caractéristiques propres. Nous avons aussi résumé les propriétés disponibles dans la base de données RENAULT sur les matières que nous avons complété avec des données de la littérature sur des matières approchantes.

Pour réaliser l'ensemble des éprouvettes, nous avons utilisé le procédé d'injection plastique. Concernant les éprouvettes peintes le procédé sera décrit dans la partie peinture (cf § 2.2.7).

2.2.1. Procédé de mise en œuvre des éprouvettes : injection

Les polymères étudiés sont fournis sous forme de granulés de quelques millimètres (figure 2.14).



Figure 2.14 Granulés de plastique pour injection.

Pour réaliser la mise en forme des éléments en polymères qui sont assemblés sur la voiture, la technique privilégiée est l'injection plastique (figure 2.15). Cette technique utilise des moules d'injection qui vont chacun permettre la production d'une forme unique de pièce.

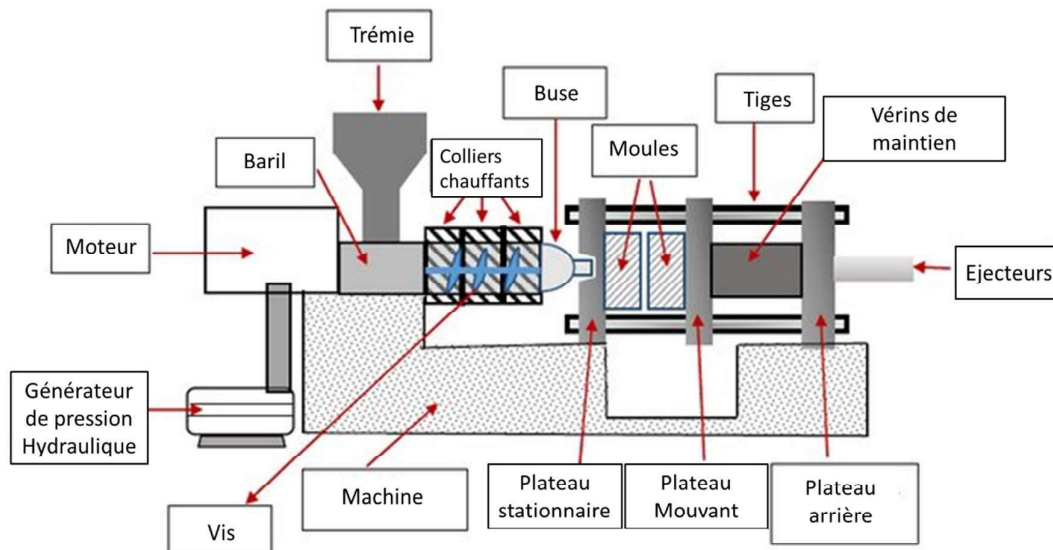


Figure 2.15 *Processus d'injection pour la réalisation de pièces plastiques. Les granulés sont disposés dans une trémie et alimentent en matière une vis d'injection. La rotation de la vis permet l'acheminement, le compactage et la fonte de la matière au cours de son avancée dans le fourreau de la vis. Des colliers chauffants assurent la régulation en température de la matière. Puis, elle est injectée via une buse dans un moule sous pression. La matière est injectée jusqu'à remplissage complet du moule, puis maintenue sous pression pendant son refroidissement partiel. Cette étape permet de rigidifier la pièce injectée pour permettre son démoulage via des éjecteurs.*²²

La géométrie de la pièce sélectionnée pour l'ensemble de nos essais est une plaque lisse de dimension 180 x 240 x 3 mm³ (figure 2.16). Le choix d'une plaque lisse permet de faciliter les interprétations.

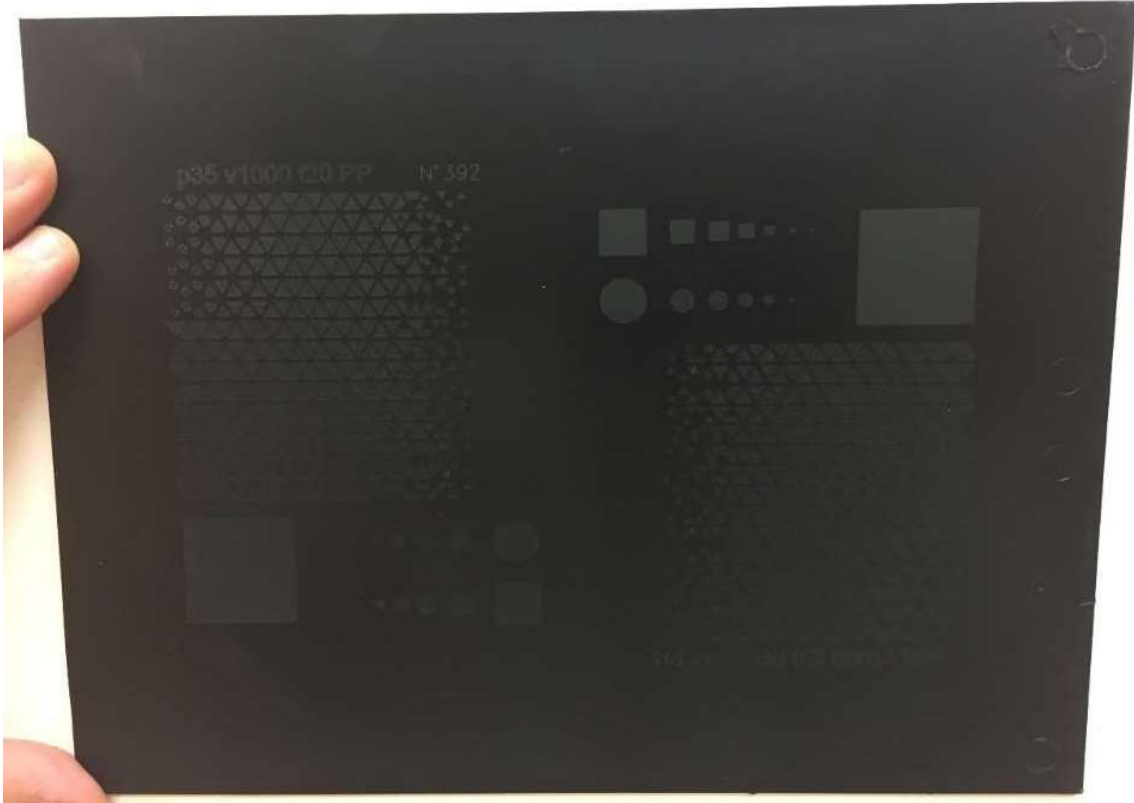


Figure 2.16 Éprouvette de travail gravée par laser (zones mates).

2.2.2. Caractérisation par réflectance totale atténuée (ATR-IR)

L'ATR (Attenuated Total Reflectance) est une technique de spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR). Elle est couramment utilisée pour déterminer la composition de matières polymères[16], [17] ainsi que des peintures[18], [19]. Le dispositif utilisé est un BRUKER TENSOR 27 complété d'un dispositif d'analyse ATR Golden Gate™ (figure 2.17). L'échantillon est analysé par l'onde évanescente produite par la réflexion totale de la lumière d'analyse à la surface interne d'un cristal à fort indice de réfraction (ici le diamant). La profondeur de pénétration de la lumière dans l'échantillon pressé sur le cristal est typiquement de l'ordre de la longueur d'onde, de quelques microns à une dizaine de microns.

Cette technique utilise l'analyse qualitative des vibrations des liaisons chimiques de l'échantillon testé. Un faisceau IR focalisé par une lentille en séléniure de zinc (ZnSe) est réfléchi sur l'échantillon grâce au cristal par réflexion totale atténuée (ATR), puis renvoyé vers

un détecteur standard à température ambiante de Sulfate de Triglycine Deutérée (DTGS). Le signal est plus ou moins atténué en fonction de la composition de l'échantillon.

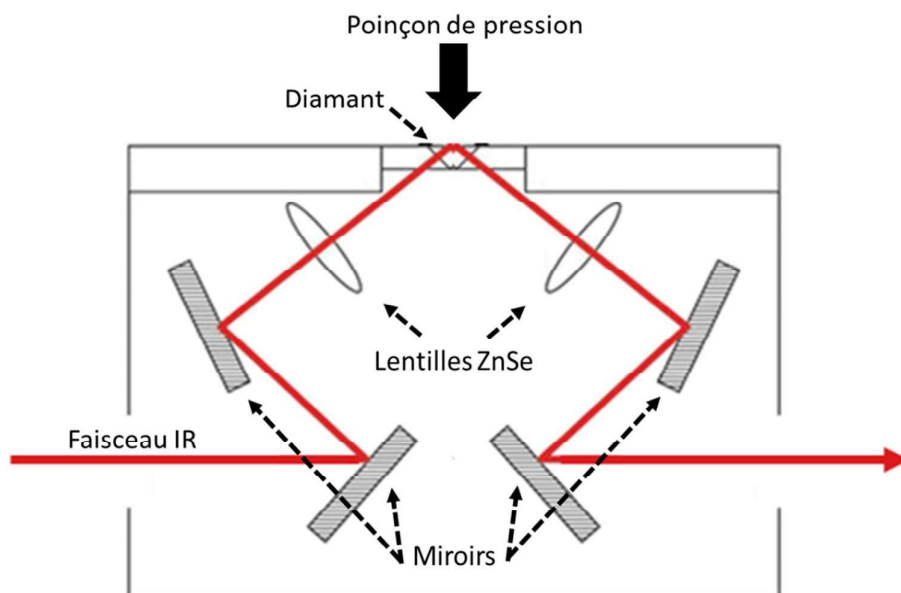


Figure 2.17 Schéma de principe d'analyse ATR-FTIR du Golden Gate™ ATR adapté[20]

Grâce à un interféromètre, on module la gamme de longueur d'onde utilisée en intensité. Les variations d'atténuations du faisceau selon la longueur d'onde sont caractéristiques des liaisons chimiques analysées. L'ATR-FTIR permet une mesure la plage IR de 2.5 μm à 16 μm , pour cela plusieurs longueurs d'ondes sont envoyées simultanément pour interagir avec la matière et l'intensité totale est mesurée. L'analyse des données brutes par transformée de Fourier permet de calculer l'intensité lumineuse spécifique pour chaque longueur d'onde testée. Cette technique est très sensible à l'apparition de fonctions chimiques dans les matériaux organiques. L'intensité des bandes observées est plus difficile à interpréter, car elle est liée à la façon dont se fait le contact entre l'échantillon et le cristal.

Paramètres	Données
Plage spectrale	7500 cm^{-1} à 370 cm^{-1} – 2,5 à 20 μm
Résolution	>1 cm^{-1}
Précision longueur d'onde	>0.01 cm^{-1}
Vitesse de scan	2.2 kHz

Tableau 2.5 Caractéristiques du spectromètre IR

2.2.3. Caractérisation par spectrophotométrie

La caractérisation par spectrophotométrie correspond à l'évaluation de la capacité d'une matière à absorber/réfléchir les rayonnements lumineux en fonction de leur longueur d'onde. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-IR UV2600 de Shimadzu complété d'un système de sphère d'intégration ISR-2600Plus valide sur l'ensemble du domaine de balayage de l'UV2600 soit de 220 à 1400 nm. Le système nous permet de mesurer la réflexion totale (spéculaire et diffuse) des échantillons afin d'en déduire leur absorption dans le spectre infrarouge.

La sphère d'intégration permet une réorientation des rayonnements diffus vers un photomultiplicateur à large bande de façon à mesurer l'intensité lumineuse totale réfléchie dans la sphère d'intégration. Différents modes de fonctionnement sont possibles (figure 2.18).

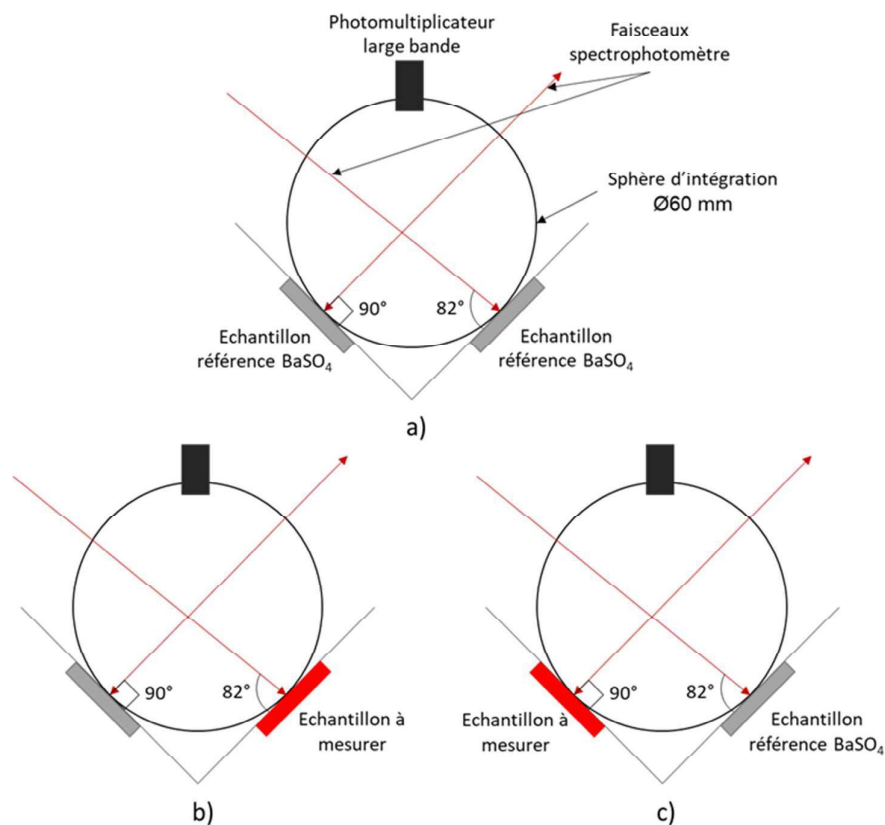


Figure 2.18 Schéma de fonctionnement de la sphère d'intégration ISR2600Plus de Shimadzu, en rouge la position de l'échantillon mesuré. a) Mesure du spectre de référence avec un échantillon de Sulfate de Baryum ($BaSO_4$) sur les deux positions de mesure (82 et 90°). b) Positions des échantillons pour une mesure de réflexion totale, c) Positions des échantillons pour une mesure de réflexion diffuse.

En fonction de la position des échantillons à étudier par rapport au faisceau lumineux incident généré par le spectrophotomètre et enregistré par le photomultiplicateur à large bande, nous allons détecter les fractions diffuse ou réfléchie par l'échantillon de la lumière incidente. Dans le cas b), si la lumière arrive légèrement désaxée (82°) par rapport à la normale, la lumière incidente totale sera détectée car la lumière spéculaire sera piégée. Dans le cas c), si la lumière incidente arrive normale à la surface (90°) seule la lumière diffuse sera mesurée car la réflexion spéculaire fera le chemin inverse de la lumière incidente.

2.2.4. Le polyméthacrylate de méthyle : PMMA

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (figure 2.19). Nous utilisons une référence commerciale validée pour des applications dans le domaine automobile : la IH830 de LG chem[21]

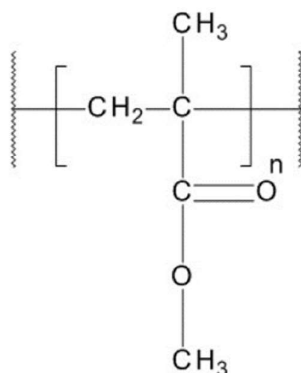


Figure 2.19 Formule du polyméthacrylate de méthyle

Étant donné que nous travaillons sur une matière dont la formulation complète nous est inconnue car non communiquée par le chimiste la fabricant, nous avons réalisé une analyse ATR-IR de la matière pour voir si nous pouvions observer des pics interprétables comme étant des additifs au PMMA (figure 2.20).

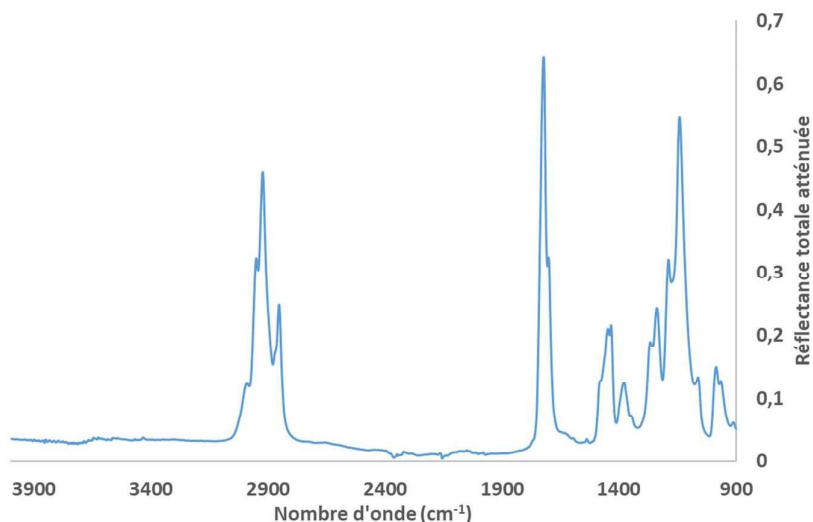


Figure 2.20 Spectre ATR du PMMA étudié

En l'état, aucun pic n'est attribuable de manière certaine à des additifs. Les pics correspondent à ceux des bases de données, (groupe methyl -CH₃ (ν_{sym} 2925 cm⁻¹), groupe méthylène -CH₂ - (ν_{sym} 2850 cm⁻¹), et CO (ν_{sym} 1725 cm⁻¹)) mais leurs intensités relatives peuvent varier en particulier dans la zone 900-1400 cm⁻¹. Ceux observés ici correspondraient plus à un PMMA isotactique[22], [23].

Le PMMA présente une très bonne résistance aux rayonnements UV et permet l'obtention d'un état de surface brillant. Il est couramment utilisé pour la réalisation de pièces transparentes du fait de sa transmission optique de 380 à 1000 nm supérieur à 90%[24]. Dans les véhicules, il est aussi utilisé pour réaliser des pièces avec un aspect noir brillant grâce au rajout de noir de carbone dans sa composition. C'est un matériau fragile avec seulement 6,5% d'élongation à la rupture, (à titre de comparaison un polypropylène non chargé se situe entre 80 et 130 % d'élongation à la rupture[25]).

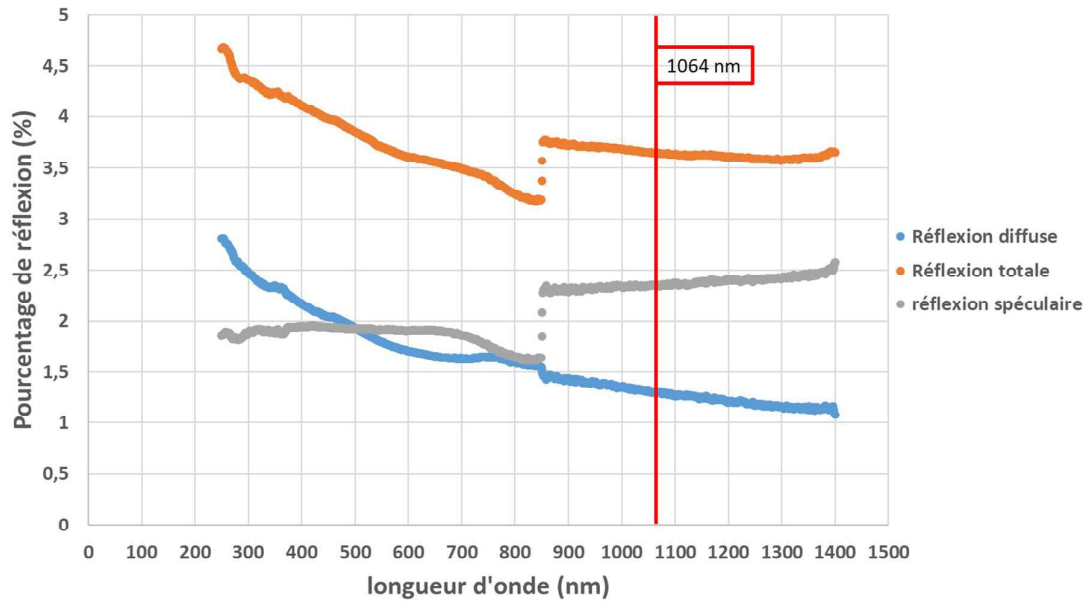


Figure 2.21 Réflexion totale du PMMA obtenue sur spectrophotomètre UV-2600 avec indication de la longueur d'onde 1064 nm pour laquelle on observe une réflexion totale de 4 %, pour 2,5% de réflexion spéculaire et 1,5% de réflexion diffuse. Le saut observable à 850 nm est dû au changement de source d'émission du spectrophotomètre, qui est mal compensée par l'appareil.

	Température de transition vitreuse (C°)	Densité (g.cm ⁻³)	Conductivité thermique (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Température de dégradation (°C)
PMMA	115	1,19	0,17-0,19 (23°C)	1400-1500 (à 32°C)	350 [26]

Tableau 2.6 Différentes propriétés physiques du PMMA, tirées des bases de données RENAULT, pour la température de dégradation, la référence est donnée pour un matériau au plus proche du PMMA utilisé.

2.2.5. Le polypropylène : PP

Le polypropylène (PP) est obtenu par polymérisation de propylène (figure2.22). Il est couramment utilisé dans le domaine automobile pour son faible coût d'achat. Il présente une fluidité élevée ainsi qu'une résistance aux chocs importante et une bonne tenue aux UV.[27] La référence utilisée pour les essais est l'Hifax 298P chargé en talc à hauteur de 20 % de la masse totale.

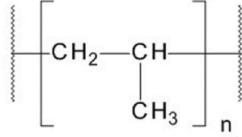


Figure 2.22 Formule du polypropylène

Le spectre obtenu par ATR-IR nous permet d'identifier le PP ainsi que le talc dans sa composition (figure 2.23).

On reconnaît en particulier les vibrations du groupe methyl -CH₃ (ν_{antisym} 2950 cm⁻¹; ν_{sym} 2915 cm⁻¹, δ_{sym} 1375 cm⁻¹) et du groupe méthylène -CH₂- (ν_{antisym} 2870 cm⁻¹; ν_{sym} 2850 cm⁻¹; δ_{antisym} 1454 cm⁻¹).

Concernant le talc, nous avons identifié en particulier les vibrations du groupe Si-O (ν_{antisym} 690 cm⁻¹; ν_{sym} 670 cm⁻¹) [28] et du groupe Si-OH (3673 cm⁻¹) [29].

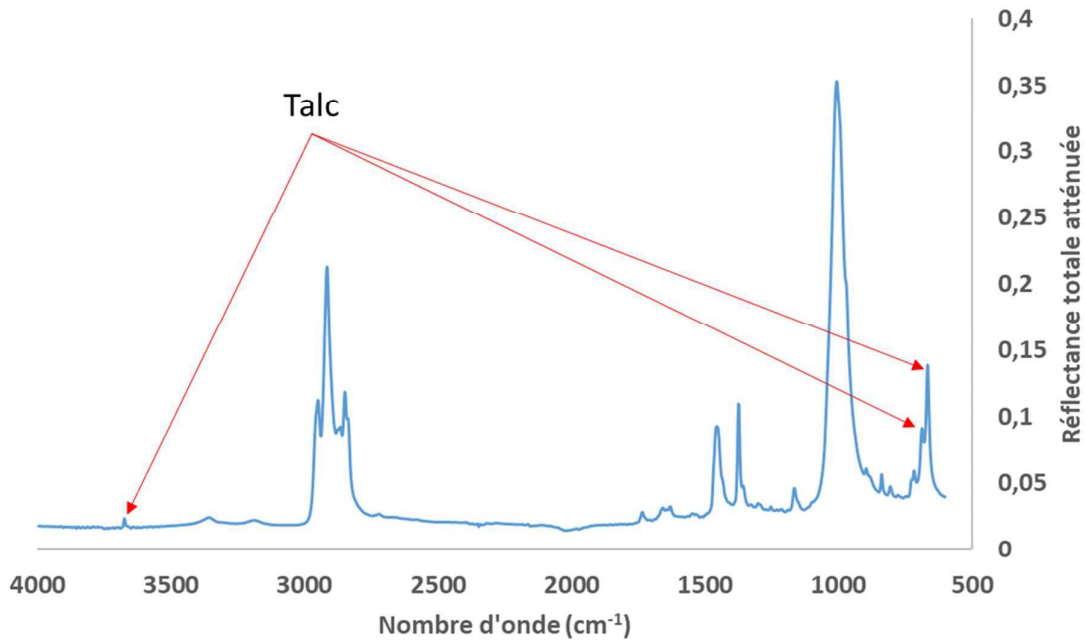


Figure 2.23 Spectre ATR du PP étudié

Le talc est un silicate de magnésium hydraté sous forme de feuillets de formule Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂. Il permet, par sa bonne compatibilité avec les composés organiques, d'augmenter la stabilité dimensionnelle et la rigidité du PP grâce à sa structure lamellaire[30].

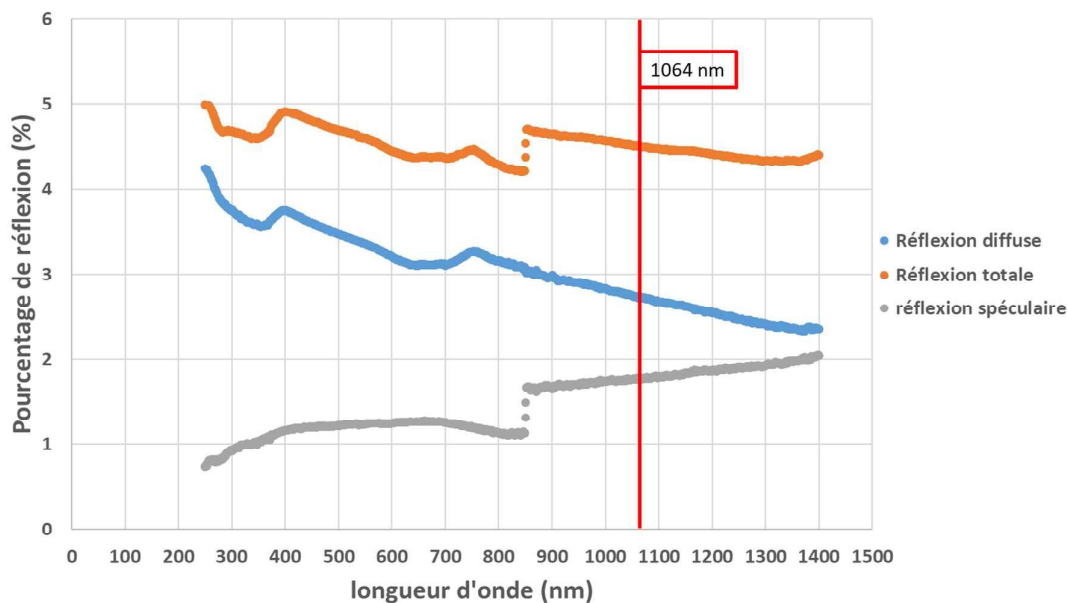


Figure 2.24 Réflexion totale du PP obtenue sur spectrophotomètre UV-2600 avec indication de la longueur d'onde 1064 nm pour laquelle on observe une réflexion totale de 5 %, pour 2% de réflexion spéculaire et 3% de réflexion diffuse.

	Température de transition vitreuse (C°)	Densité (g.cm ⁻³)	Conductivité thermique (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Température de dégradation (°C)
PP	-10	1,05	0,143 (à 25,7°C)	1296 (à 32°C)	450 [31]

Tableau 2.7 Différentes propriétés physiques du PP, tirés des bases de données RENAULT, pour la température de dégradation, la référence est donnée pour un matériau au plus proche du PP utilisé.

2.2.6. L'acrylonitrile-butadiène-styrène : ABS

L'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) est un copolymère d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène. Nous avons utilisé la référence XR410 produite par LG Chem Ltd. Cette référence est synthétisée à partir d'un mélange de caoutchouc de polybutadiène auquel on vient rajouter du N-Phenylmaleimide, de l'acrylonitrile et du styrène que l'on fait polymériser ensemble.

La figure 2.25 présente les différentes formules d'obtention de l'ABS.

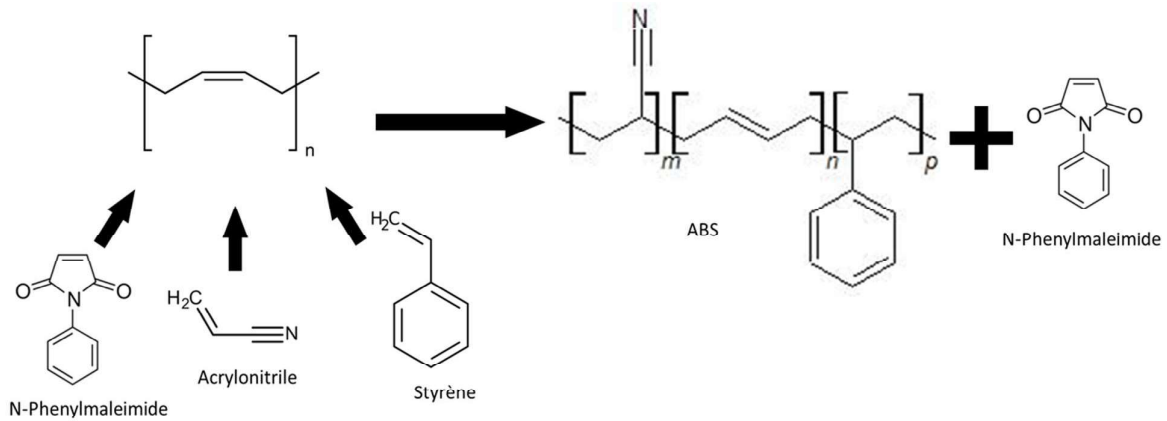


Figure 2.25 Formule de l'acrylonitrile-butadiène-styrène

Elle présente une résistance aux chocs et une résistance thermique élevées. Cependant, cette matière ne peut être utilisée seule : elle n'est pas adaptée à une exposition prolongée aux UV et nécessite une étape de mise en peinture ou de métallisation protégeant le polymère des rayonnements UV. [32].

ABS	Température de transition vitreuse (C°)	Densité (g.cm ⁻³)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Température de dégradation (°C)
ABS	110	1,05	0,17	1800 (à 32°C)	400-450 [33]

Tableau 2.8 Différentes propriétés physiques de l'ABS, tirées des bases de données RENAULT, pour la température de dégradation, la référence est donnée pour un matériau au plus proche de l'ABS utilisé.

2.2.7. Le mélange de polycarbonate et d'acrylonitrile-butadiène-styrène : ABS-PC

Le polycarbonate est obtenu par polycondensation de Bisphénol A en présence de carbonate.

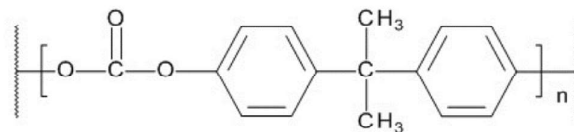


Figure 2.26 Formule du polycarbonate

Le mélange d'ABS-PC utilisé pour les essais est composé à la fois de polycarbonate (PC) et d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). L'adjonction d'ABS dans une matrice de PC permet de cumuler la bonne résistance aux chocs du PC ainsi que la bonne fluidité de l'ABS[34] pour

obtenir un matériau composite alliant ces deux propriétés mécaniques. Le spectre ATR de l'ABS-PC a été réalisé afin d'identifier d'éventuel adjuvant à la matière (Figure 2.27). L'analyse par un logiciel de comparaison aux bases de données (Bio-rad et Brüker) n'en a pas révélé, et a montré que le signal très largement dominant était celui du PC. La partie ABS se devine par son signal -CN dans la zone 2250 cm^{-1} .

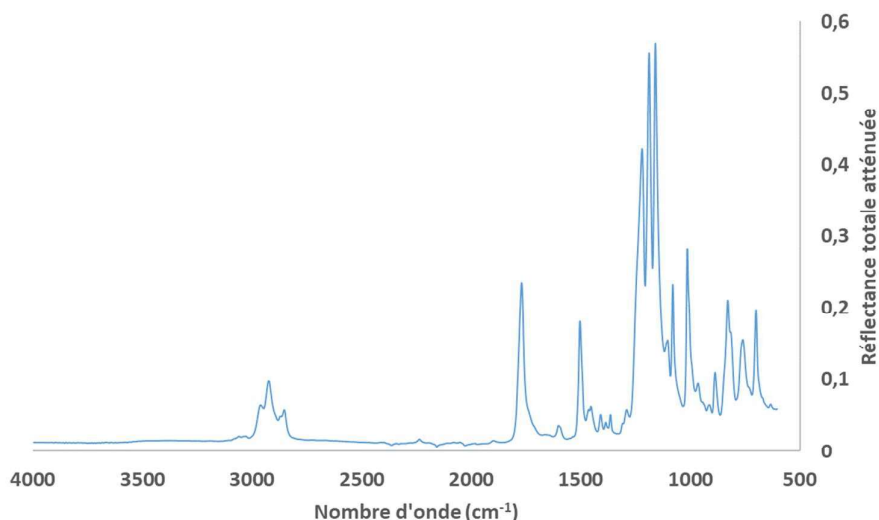


Figure 2.27 Spectre ATR de l'ABS-PC étudié

Le spectre de réflexion totale et diffuse a été obtenu pour l'ABS-PC (figure 2.28).

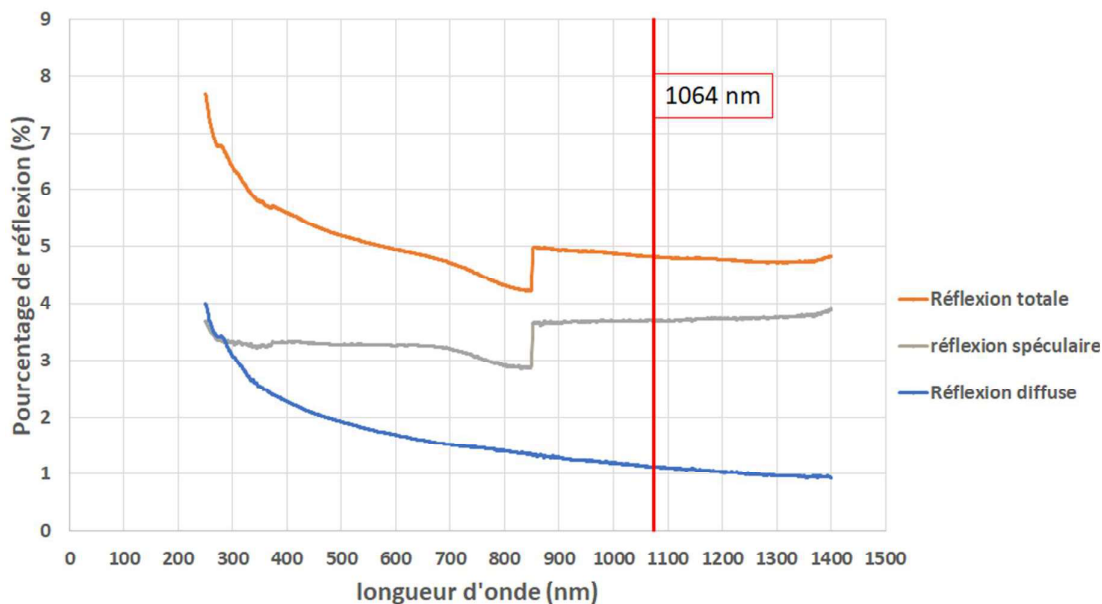


Figure 2.28 Réflexion totale de l'ABS-PC obtenue sur spectrophotomètre UV-2600 avec indication de la longueur d'onde 1064 nm pour laquelle on observe une réflexion totale de 5 %, pour 4% de réflexion spéculaire et 1% de réflexion diffuse.

	Température de transition vitreuse (C°)	Densité (g.cm ⁻³)	Conductivité thermique (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Température de dégradation (°C)
ABS/PC	115/145 [35]	1,14	0,206 (à 39,7°C)	1330 (à 32°C)	300-450 (ABS), 450-500 (PC) [36]

Tableau 2.9 Différentes propriétés physiques de l'ABS-PC, tirées des bases de données Renault, pour la température de dégradation, la référence est donnée pour un matériau chargé au plus proche de l'ABS-PC utilisé.

2.2.8. Les peintures

Les peintures sont constituées principalement de 5 composés qui vont chacun remplir des fonctions précises dans la constitution d'une couche de peinture[37], [38].

1. **Les pigments** sont des particules généralement utilisées pour apporter un pouvoir opacifiant ainsi que des propriétés optiques spécifiques à la couche de peinture. Nous pouvons citer, par exemple, le noir de carbone (noir) ou le dioxyde de titane (blanc).
2. **Les liants** sont des polymères ou résines assurant la cohésion des autres composés entre eux.
3. **Les adjuvants** ou **additifs** sont additionnés dans le mélange pour apporter des propriétés absentes du mélange. Ils répondent notamment à des problématiques conservations ou de mise en application des peintures. Nous pouvons citer des additifs mouillants permettant la bonne cohésion pigments-liants, ainsi que des additifs antimoissants évitant la formation de mousse lors de l'application de la peinture.
4. **Les charges** sont des particules dont les propriétés, en présence des autres composés de la peinture, vont améliorer les propriétés chimiques ou physiques de cette dernière, par exemple, le talc comme élément facilitant la rhéologie de la peinture ainsi que son aspect mat[37].
5. **Les solvants** sont la partie liquide de la peinture qui ont la propriété de dissoudre totalement les liants en présence dans la peinture afin de maintenir le mélange liquide durant son application. Ils sont amenés à s'évaporer suite à l'application de la couche de peinture.

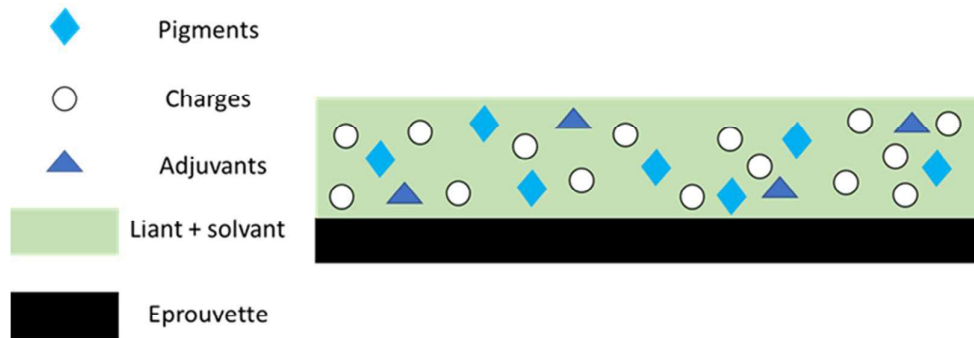


Figure 2.29 Vue schématique de la composition d'une peinture.

2.2.9. Procédé de mise en œuvre des éprouvettes : peinture

Les peintures sont classées selon leur mode de mise en œuvre. La transformation de la peinture en couche solide appelée « feuil » est obtenue selon la composition de la peinture[39] :

- **Les peintures en phase solvant** organique, la disparition du solvant permet son auto-oxydation à l'air ou encore la réaction de groupements chimiques à température ambiante. Elles peuvent nécessiter un séchage au four. Dans l'automobile, ce sont des peintures polyuréthanes utilisées pour leur rapport qualité/prix (les peintures polyuréthanes sont environ 5 fois moins chères que les peintures de type époxy) qui seront étudiées dans nos essais.
- **Les peintures en phase aqueuse**, dont le solvant est l'eau, sèchent par évaporation ou par séchage au four en formant le feuil de peinture désiré.
- **Les peintures photosensibles** dont la polymérisation est effectuée par exposition aux rayonnements UV.
- **Les peintures en poudre**, dans la majorité des cas constituées de résines thermodurcissables dispersées sur une couche fine qui vient durcir par cuisson au four. Sinon ce sont des peintures à base de liants thermoplastiques tels que le polyamide qui vont sécher à l'air.

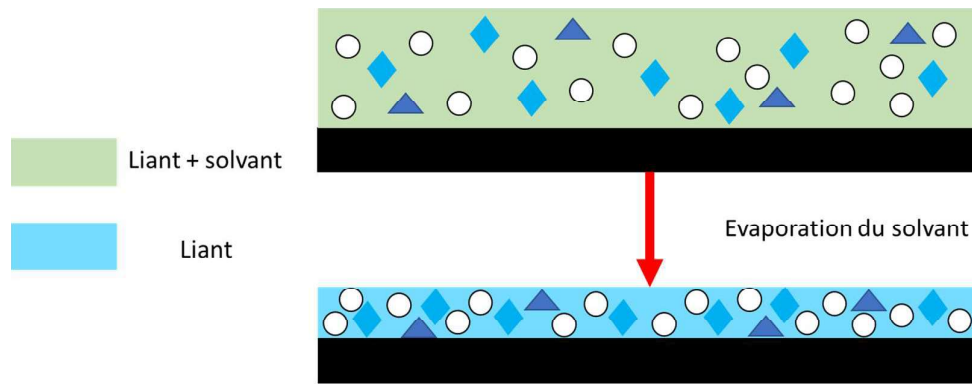


Figure 2.30 Procédé de mise en peinture – Cas de l'évaporation.

Pour des questions de répétabilité, les éprouvettes peintes utilisées dans le cadre de la thèse ont été réalisées par une société de prestation. La mise en peinture des éprouvettes est effectuée sur une chaîne de peinture industrielle permettant d'assurer une épaisseur contrôlée du feuillet de peinture reproduisant des conditions de mise en peinture réelle sur véhicule. Les trois types d'éprouvette gravée laser avec peinture ont été réalisées comme suit :

- La peinture monocouche grise :

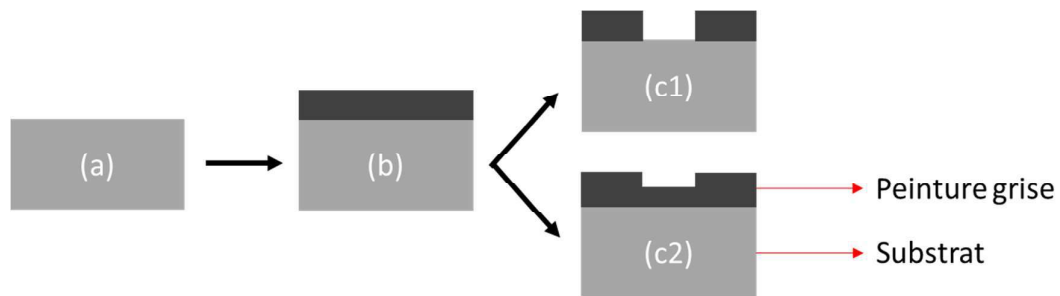


Figure 2.31 Étapes de réalisation des éprouvettes monocouche, dépôt de la couche de peinture (b) puis gravure totale (c1) ou partielle (c2) de la couche de peinture.

- La peinture bicouches noire et blanche :

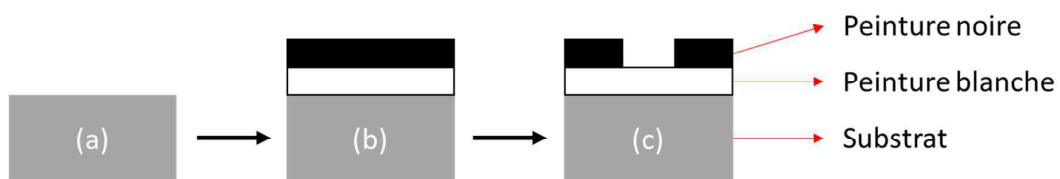


Figure 2.32 Étapes de réalisation des éprouvettes bicouches, Dépôt de la couche de peinture blanche (b), puis de la peinture noire (b), puis décapage de la couche de peinture noire (c).

- La peinture tricouche cuivrée :

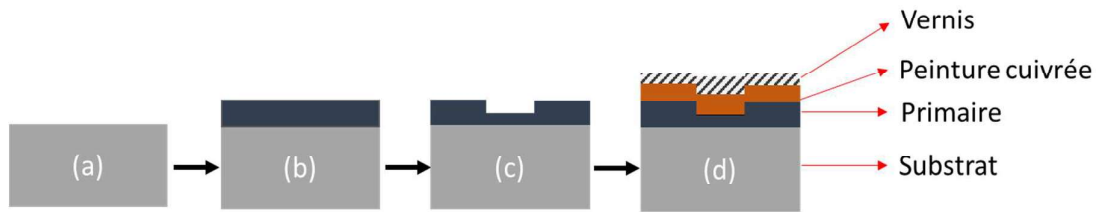


Figure 2.33 Étapes de réalisation des éprouvettes tricouche, dépôt du primaire (b) sur les éprouvettes, gravure du primaire (c) puis dépôt de la teinte cuivrée et du vernis (d)

Dans le cas des peintures, nous avons procédé à une recherche vis-à-vis de base de données (logiciel Biorad) pour en identifier les composants principaux.

Les résultats (figure 2.34) indiquent une base polyuréthane, en particulier acrylate de polyuréthane.

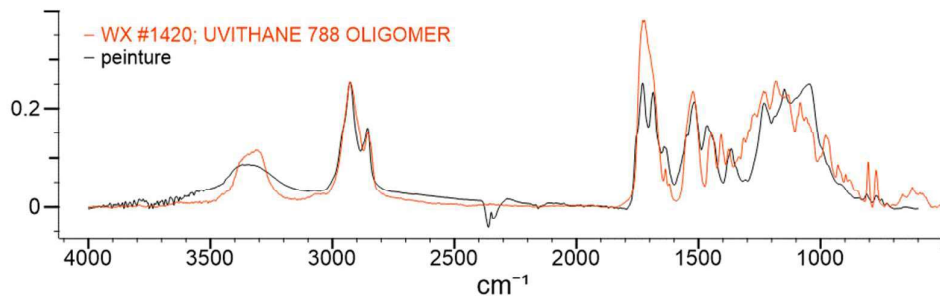


Figure 2.34 Spectre IR de la peinture bicouche comparé à la base de données Biorad indiquant la présence d'acrylate de polyuréthane.

Cependant, la complexité de la formulation ne permet pas d'identifier les additifs éventuels.

2.3. Caractérisation de la température de surface par pyrométrie

2.3.1. Calcul de température d'un corps noir

La température de surface d'un corps peut être déterminé physiquement par l'émission d'un rayonnement électromagnétique fonction de sa température. Pour expliquer cela, on utilise un objet théorique : le corps noir. Le corps noir est un objet qui a pour caractéristique de n'avoir aucune déperdition d'énergie (conduction, convection) lorsqu'il est chauffé. Il va donc émettre la totalité du rayonnement électromagnétique correspondant à sa température.

La loi de Planck décrit l'émittance monochromatique M_ν d'un corps noir en fonction de la fréquence d'émission ν et de sa température T :[40] avec un changement de variable pour passer de ν à λ nous pouvons écrire l'émittance monochromatique en fonction de la longueur d'onde M_λ :

$$M_\lambda = \frac{d\Phi}{d\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (2.1)$$

où

- c vitesse de la lumière
- h constante de Planck
- k constante de Boltzmann

A partir de l'équation (2.1), il est possible d'obtenir M_λ en fonction de la longueur d'onde λ et de la température T du corps noir. À l'inverse, la mesure d'un maximum d'émittance à une longueur d'onde donnée λ permet donc de mesurer la température d'un corps noir.

2.3.2. Le pyromètre CT LT 02

Les capteurs IR utilisent cette observation pour mesurer la température d'un corps en concentrant les rayonnements électromagnétiques sur un détecteur IR. Ce détecteur, dont les propriétés électriques sont fonction de sa température, est relié à un système de traitement électronique permettant d'interpréter précisément ($\pm 1\%$ ou $\pm 1^\circ\text{C}$) la température mesurée.

Nous souhaitons caractériser l'élévation de température moyenne de la surface de nos polymères sous flux laser, afin d'estimer notamment si la matière aux alentours de la zone ablatée risque de subir des transformations thermiques préjudiciables vis-à-vis de ses propriétés mécaniques. Étant donné qu'à 600°C l'ensemble des polymères étudiés sont dégradés à plus de 95% [41], en masse nous pouvons supposer qu'une mesure de température comprise entre $273,15\text{ K}$ et $873,15\text{ K}$ soit entre 0°C et 600°C permet de mesurer l'ensemble des températures moyennes observables en surface de nos polymères ablatés par laser.

Nous avons sélectionné le pyromètre CT LT02 de chez Optris (tableau 2.10) pour les raisons suivantes :

- Mesure dans le domaine de température souhaité de -50 à 600 °C,
- mesure sans contact sans déplacement du capteur entre deux mesures,
- données de la température en fonction du temps sous forme de fichier .csv (Comma-Separated Values),
- possibilité de monter des optiques supplémentaires pour augmenter la distance de mesure.

Spécifications de mesure

Plage de mesure	-50°C à 600 °C
Domaine spectral	8-14 μm
Précision de mesure (en ambiance de 23 \pm5°C) [†]	\pm 1% ou \pm 1°C
Reproductibilité (en ambiance de 23 \pm5°C)[†]	\pm 0.5% ou \pm 0.5°C
Résolution thermique	0.1 °C
NETD	0.1 K
Temps de réponse	150 ms (95%)

Tableau 2.10 Caractéristiques de mesure du pyromètre CT LT02.

Le pyromètre utilise la technologie des photopiles, selon le rayonnement absorbé par le capteur, il va générer plus ou moins de courant. Le signal émis est calibré grâce à la mesure du courant électrique émis par la photopile lors de sa mesure d'une plaque dont la température est totalement connue. À partir de cette courbe d'étalonnage, le système de photopile peut être utilisé comme moyen de mesure de température.

2.3.3. Modélisation et mise en place du système de pyromètre

Dans le but de garantir des essais robustes, répétables et reproductibles dans le temps, nous avons décidé de modéliser, sous SolidWorks, l'ensemble des composants nécessaires aux essais avec le pyromètre. Cette modélisation a pour but de limiter les erreurs de mesures de température dues au positionnement du pyromètre. En effet, elle permet de limiter l'usinage à la zone minimale de travail possible pour limiter les déperditions d'énergie et donc de température lors de la mesure de la température d'usinage.

[†] Le plus grand des deux pour des cibles > 0°C, $\epsilon = 1$

La figure 2.35 indique le champ de vision du capteur en sortie d'optique. Ces données permettent de modéliser ce champ pour déterminer l'intersection du champ de mesure avec l'échantillon qui sera gravé.

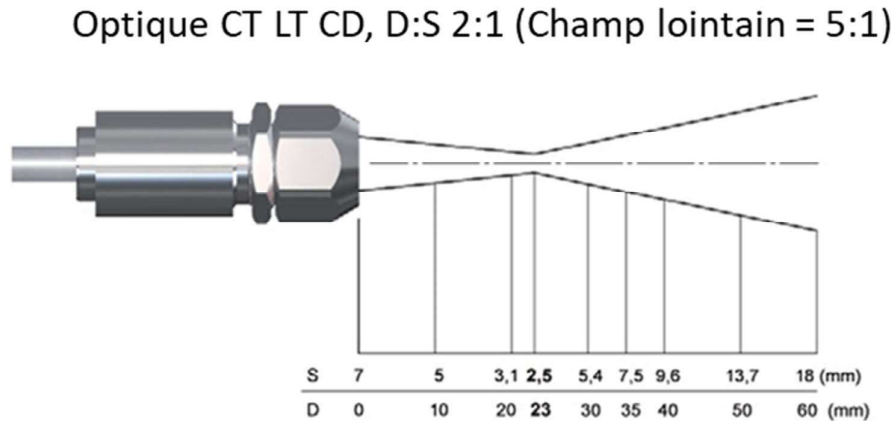


Figure 2.35 Champ de vision du pyromètre, données techniques Optris.

Pour avoir une représentation la plus exacte possible du champ de vision, la modélisation comporte 10 cercles coaxiaux aux distances indiquées figure 2.35. Un unique cercle a été rajouté à une distance de 500 mm pour modéliser le champ éloigné de rapport 5:1. La continuité du faisceau entre les différents cercles nous impose de travailler avec des splines passant au mieux des différents cercles. L'ensemble des plans contenant l'axe des cercles permet la modélisation en 3D du faisceau. En effet, à chaque plan peut être associé deux splines passant pour l'une sur les points « hauts » de l'intersection cercles/plan et pour l'autre par les points « bas ». Ces splines sont utilisées comme frontières de la peau englobant le volume du champ de vision du pyromètre. Dans notre cas, 16 plans et 32 splines ont été utilisés pour avoir des sections approchantes au mieux des sections circulaires réelles du faisceau. La figure 2.36 présente une vue de profil du capteur seul avec son champ de vision modélisé en rouge.

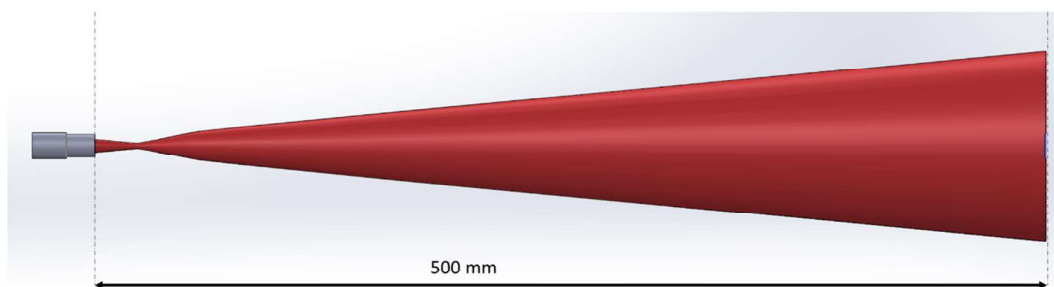


Figure 2.36 Modélisation sous Solidworks du champ de vision du pyromètre.

Seul l'environnement proche impactant directement sur le positionnement du capteur a été modélisé. Les plots de positionnements ainsi que le système de fixation du capteur en sont exclus. La figure 2.37 présente le système modélisé comparé au système réel.

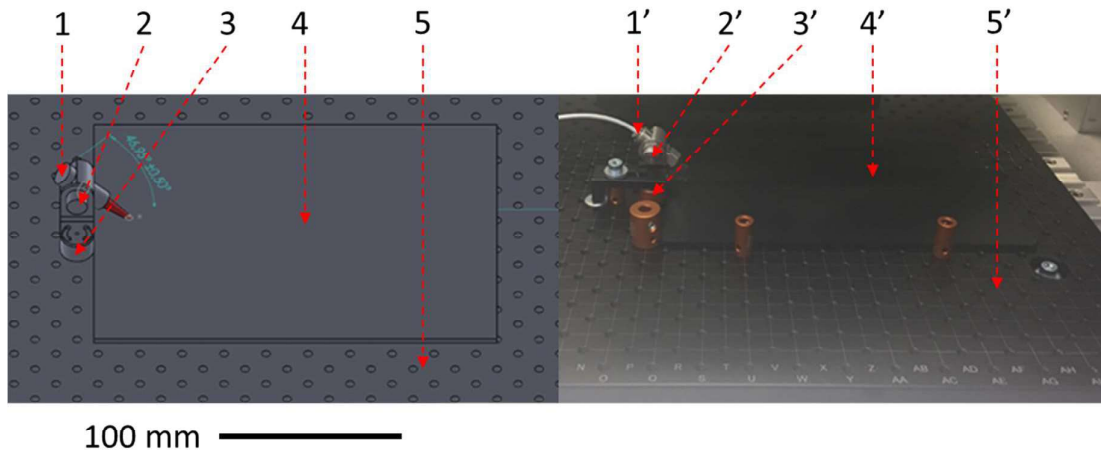


Figure 2.37 Mise en œuvre du pyromètre : modélisation (à gauche) et photo du montage (à droite) comprenant le pyromètre (1-1'), une équerre de réglage angulaire (2-2'), un plot cylindrique (3-3') permettant de gérer l'altitude du capteur, une plaque échantillon (4-4') et un plateau en aluminium (5-5') pourvu de taraudages M6 selon une grille de 12,5 mm/25 mm pour permettre le positionnement d'éléments de fixation.

Dans la configuration de la machine laser RENAULT, la tête galvanométrique travaille perpendiculairement à la surface à usiner. Il est nécessaire que le pyromètre soit décalé par rapport à la zone d'usinage laser, afin de ne pas gêner le passage du faisceau laser.

Le champ de détection étant circulaire, l'intersection entre la plaque test et ce champ forme une ellipse de dimensions variables selon le positionnement angulaire (figure 2.38). L'objectif est de minimiser l'aire de l'ellipse afin d'usiner la surface la plus petite possible. En effet, étant donné que l'usinage de la surface n'est pas instantané mais réalisé par hachurage (§ 3.2.1), il est nécessaire de limiter le temps d'usinage, dans le but de minorer la perte d'énergie par transfert thermique lors de la mesure de la température de surface avant la fin de l'usinage.

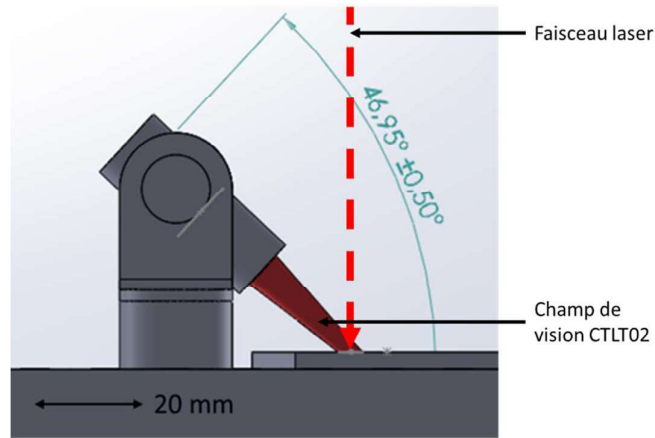


Figure 2.38 Modélisation de la position du pyromètre, de son champ de vision par rapport au faisceau laser et l'éprouvette.

La valeur angulaire de 46.95° réglée sur l'équerre du pyromètre a été déterminée par simulation sous SolidWorks (figure 2.39). Elle correspond à une surface d'ellipse de $10,23 \text{ mm}^2$.

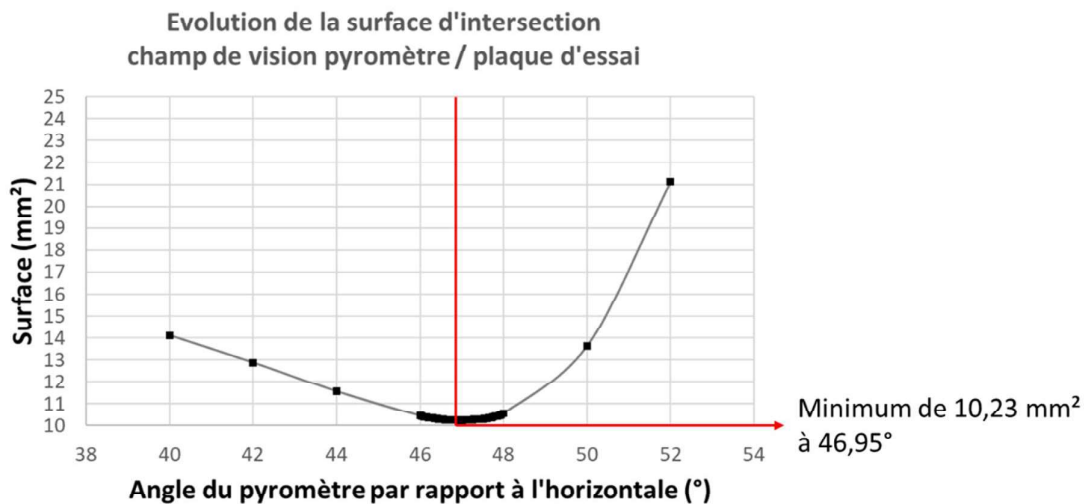


Figure 2.39 Courbe de l'aire d'intersection entre le cône de champ de vision et une plaque de 3 mm d'épaisseur, pour la plage de 40 à 52° avec un incrément de 2° , sauf entre 46 et 48° où l'incrément est de 0.05° .

L'équerre de fixation fournie avec le pyromètre ne possède pas de vernier et ses faibles dimensions (20 mm de diamètre au niveau de la partie circulaire) font qu'il n'était pas envisageable de la graduer avec une précision de 0.5° . En effet, la précision de positionnement n'aurait pas été satisfaisante. Nous avons donc décidé la réalisation de gravures au laser sous la forme de 6 lignes correspondant aux positions $+46.95^\circ$, -46.95° , 0° de chaque côté de l'axe de rotation du pyromètre. Ces lignes permettent un alignement dans trois positions sans ambiguïté et donc un placement identique à la simulation du système. Ces lignes ont été

réalisées par gravure laser sur la machine laser RENAULT. La figure 2.37 montre la simulation de positionnement des lignes sur l'équerre.

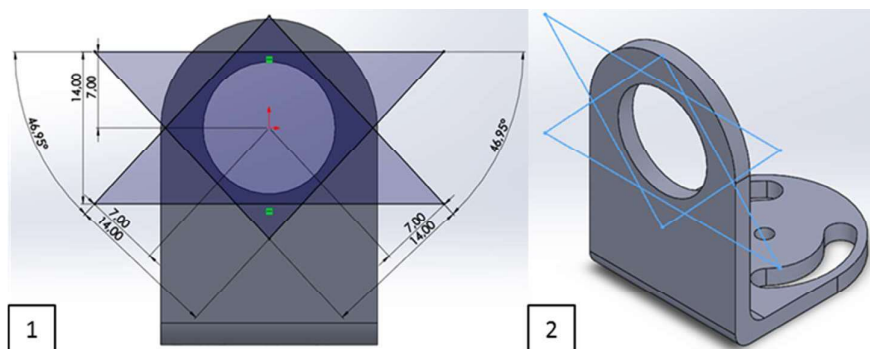


Figure 2.40 Positionnement des lignes gravées permettant un positionnement reproductible angulairement du pyromètre. Vue de face (1) et vue isométrique (2).

Les lignes sont écartées de 14 mm afin d'être espacées de la taille du cylindre tronqué qui sert d'axe de rotation sur l'équerre. Un simple alignement vis-à-vis des lignes gravées avec le cylindre permet d'assurer le positionnement à 46.95° du pyromètre par rapport à l'horizontale. Un document Excel de retraitement des données de pyrométrie obtenues est disponible en annexe C.

2.4. Caractérisation des gravures

2.4.1. Microscopie optique

Les gravures réalisées nécessitent une analyse visuelle afin de s'assurer notamment de l'aspect obtenu par gravure laser, ainsi que des possibles réactions de surface et sous-jacentes possibles. C'est pourquoi nous avons décidé d'observer des échantillons gravés lasers selon deux points de vue différents. Le premier point de vue, en vue du dessus, est obtenu par microscopie grand champ sur un microscope Zeiss Axio zoom V16 présenté en figure 2.41.



Figure 2.41 Le Microscope Axio zoom V16 (Zeiss).

L'Axio zoom V16 permet un grossissement de 7x à 112x[42]. L'intérêt principal de ce microscope grand champ par rapport à un microscope classique est la possibilité de pouvoir améliorer la profondeur de champ du microscope (figure 2.42).

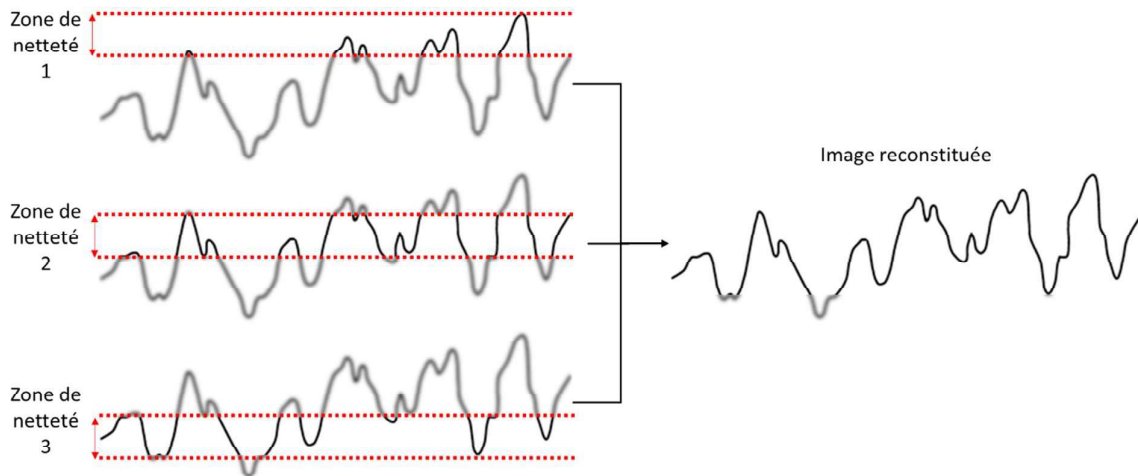


Figure 2.42 Reconstitution d'une image avec microscope grand champ par compilation des zones de netteté.

Si on prend une surface présentant une rugosité supérieure à la profondeur de champ du microscope, dans le cas d'un microscope standard, on ne pourra voir qu'une zone de netteté réduite et le reste de la surface floue. Dans le cas du microscope utilisé, on peut réaliser une opération de réassemblage de plusieurs images de la même surface. Chaque image est prise en déplaçant légèrement la position du champ et le logiciel vient sélectionner et reconstituer les pixels nets entre eux. Cela permet d'obtenir une image dont la surface n'aurait pas été entièrement visible sans traitement. Cette propriété est intéressante pour nos analyses de zones gravées pour observer notamment les frontières zones gravées/non gravées à fort grossissement dans leur totalité.

Les prises de vues par le dessus de l'échantillon ne permettent pas d'évaluer les effets de la gravure laser en coupe. Les échantillons ont donc été découpés au massicot, fixés dans une résine époxy et polie afin d'accéder à leur vue en coupe. Les éprouvettes ainsi réalisées (figure 2.43) ont été observées via un microscope inversé LEICA MEF4M qui est un microscope inversé permettant la visualisation d'échantillon de grande épaisseur (plusieurs dizaines de millimètres).

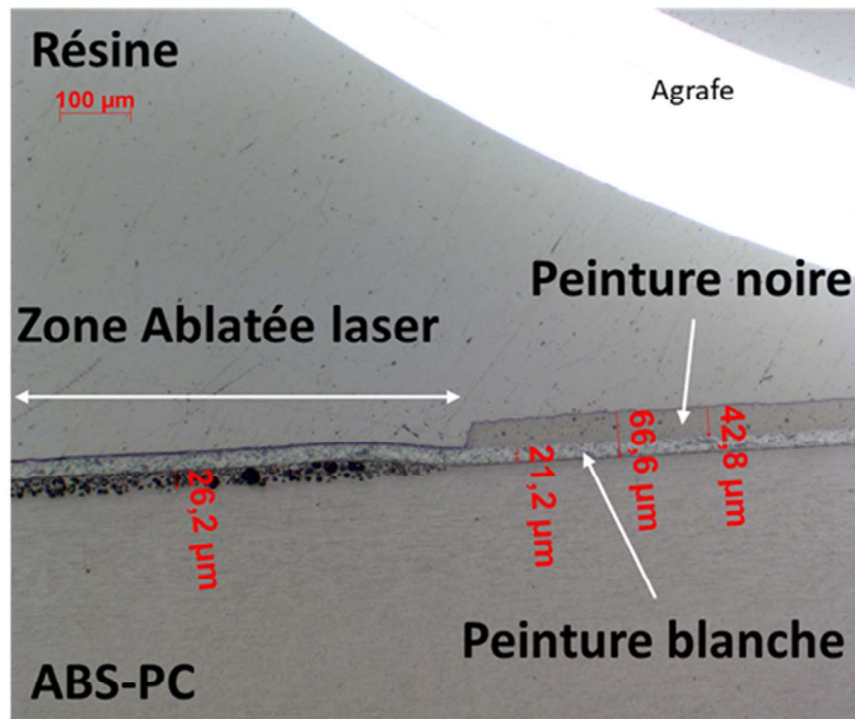


Figure 2.43 Photo d'un échantillon d'ABS-PC vue en coupe recouvert d'une couche de peinture noire puis d'une couche de peinture blanche en coupe, fixée dans la résine et maintenu vertical par une agrafe. À gauche, la surface a été gravée par laser et présente une ablation complète de la couche de peinture noire. À droite, le sandwich peinture noire/peinture blanche/ABS-PC est observable sans gravure laser. Le laser grave le dessus de l'éprouvette, la peinture noire, puis la peinture blanche. Dans le cas présent on observe la génération de bulles sous-jacentes à la couche de peinture blanche.

2.4.2. Caractérisation géométrique des gravures par profilométrie

Les gravures lasers sont caractérisées qualitativement grâce aux différents microscopes décrits ci-avant. Cependant, bien qu'on puisse effectuer des mesures de profondeur d'usinage et de profilométrie via la microscopie en coupe, la quantité d'échantillons à analyser et l'évaluation de la profondeur sur un seul plan à la fois nous ont orienté sur un profilomètre optique (figure 2.44). En effet, il nous permet de réaliser une cartographie complète du profil de gravure en quelques minutes. Ce système a été préféré à un profilomètre à contact qui est plus adapté à une mesure de rugosité ponctuelle ou le long d'une ligne.

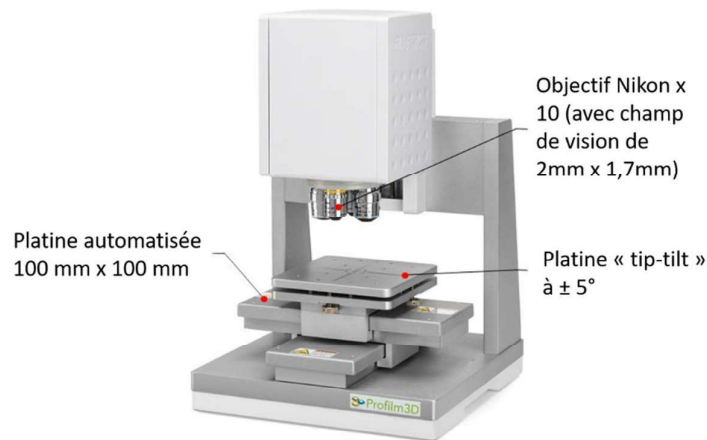


Figure 2.44 Le profilomètre optique Profilm3D utilisé pour les mesures.

Le profilomètre permet la mesure de plusieurs échantillons grâce à sa platine motorisée 3 axes ainsi qu'un ajustement de la planéité des échantillons par une platine tip-tilt à $\pm 5^\circ$ (permettant de compenser un défaut de planéité de 5° selon les axes X et Y). Le profilomètre optique fonctionne de manière similaire au microscope grand champ, avec cependant une reconstitution géométrique complète de l'échantillon mesuré. En effet, le profilomètre scanne la surface, conserve uniquement les pixels dans le plan focal et enregistre leurs coordonnées. Puis, dans un second temps, ces coordonnées sont compilées pour recréer la surface complète par calcul.

La mesure de hauteur entre deux points est réalisée au moyen d'un interféromètre à lumière blanche. La différence de chemin optique entre le miroir de référence et la surface de l'échantillon génère des franges d'interférences (figure 2.45). Le logiciel du profilomètre compte le nombre de franges destructives et constructives séparant deux points d'altitudes différentes. On en déduit la différence de hauteur entre deux points de la surface mesurée. Ici, la précision en hauteur du système est de l'ordre de la centaine de nanomètres, essentiellement due à l'absence de pieds anti-vibrations sur notre marbre de mesure. Cette précision est suffisante car nous nous attendons à observer des variations de hauteur de plusieurs microns[‡].

[‡] Estimations faite grâce à des mesures préliminaires par rugosimètre pour vérifier la pertinence de nos choix d'analyses.

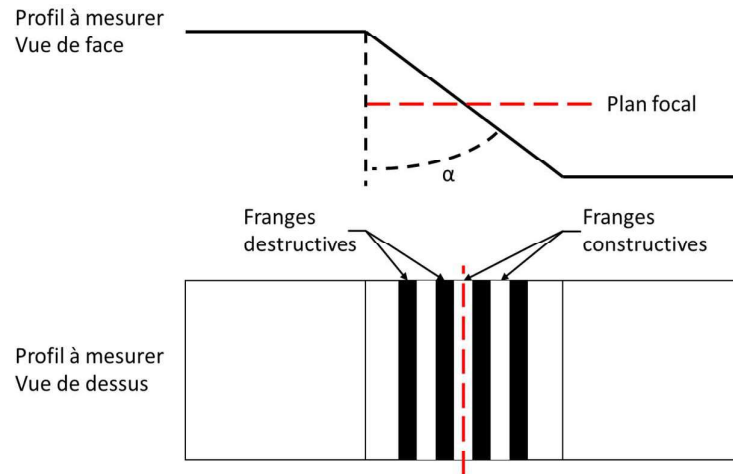


Figure 2.45 Principe de mesure de l'altitude d'un échantillon au profilomètre optique grâce à l'interféromètre à lumière blanche.

Il faut cependant tenir compte du fait que l'ensemble des points ne peut pas être observé via une méthode optique. Nous avons un objectif de microscope x10, l'angle de pente maximum du profil est de 14° (angle α sur la figure 2.45). En deçà de cet angle, la mesure n'est plus possible à cause de motifs d'interférences trop étroits.

À partir de la cartographie des pixels obtenue par le profilomètre optique, un traitement (remplissage des zones vides) est effectué par logiciel. Les pixels invalides sont remplacés par extrapolations des pixels valides environnants, ce qui permet d'obtenir une surface exploitable. Nous utilisons essentiellement le profilomètre optique pour des mesures de profondeur ou de hauteur. Pour réaliser ces mesures nous faisons appel à la fonction mesure de marche du logiciel. Deux méthodes de mesure de marche ont été utilisées en fonction de l'échantillon mesuré.

Mesure de marche par rectangle : Cette méthode est utilisée essentiellement pour les hauteurs de marches faible ($<10 \mu\text{m}$) où les oscillations d'état de surface peuvent avoir un impact sur la mesure (figure 2.46). Dans ce cas la procédure est la suivante :

1. Définition d'une droite frontière entre la zone non gravée et la zone gravée
2. Positionnement de deux rectangles (1 & 2) symétriques par rapport à la droite frontière : un sur la surface de référence non gravée (2) et un sur la surface gravée (1). Les mesures sont réalisées uniquement sur ces zones, ce qui rend la mesure moins précise que sur la surface complète.
3. La surface est redressée par rapport à un plan passant par les points du rectangle de référence (2). Cette opération complète l'ajustement par vis de la platine tip-tilt.
4. Mesure de la différence de hauteur entre les deux plans (1 & 2) passant au mieux des points des deux rectangles définis précédemment.

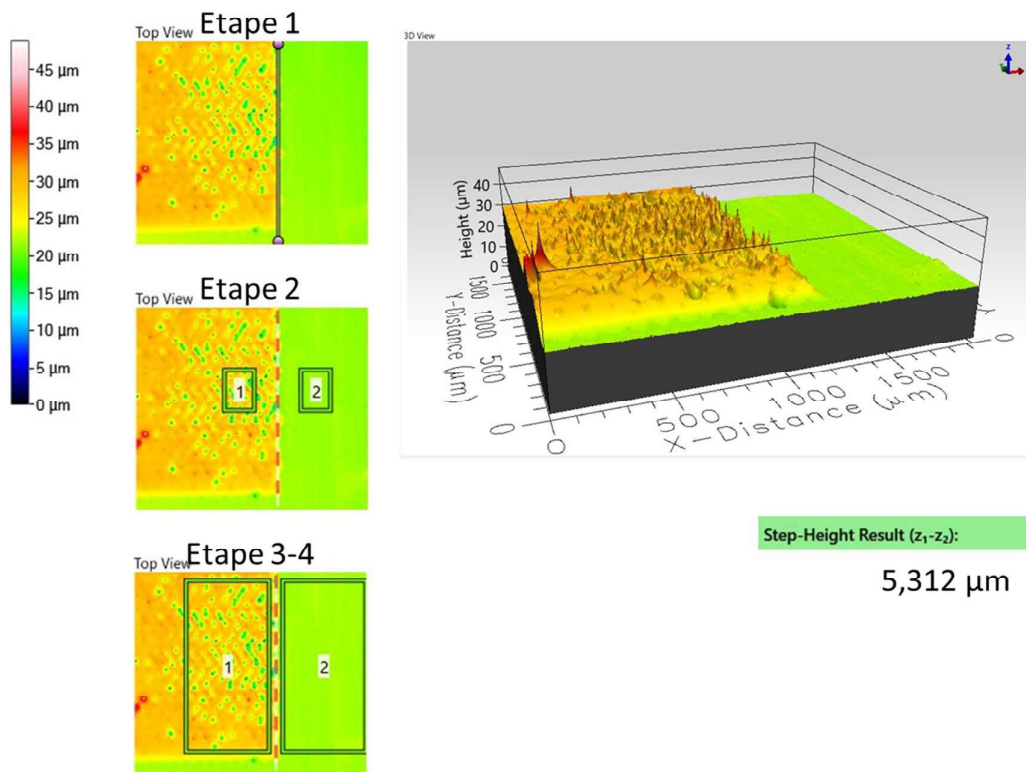


Figure 2.46 Étapes de mesure de marche par rectangle sur le logiciel Profilm3D d'une éprouvette de PMMA gravée par laser, on peut observer des pics en surface. Ces pics sont des artefacts ponctuels n'impactant pas la mesure générale de profondeur de gravure (dans cet exemple de hauteur de gravure)

Mesure de marche par histogramme : cette méthode est utilisée pour les hauteurs ($>10\mu\text{m}$) qui permettent une distinction de la marche sur la distribution fréquentielle des hauteurs mesurées. Elle est effectuée sur l'ensemble de la surface échantillonnée par le profilomètre optique. La figure 2.47 illustre la procédure décrite ci-dessous :

5. Redressement de la surface échantillonnée par le positionnement de trois points considérés comme étant dans le même plan. De manière générale, on définit ces trois points pour être les points les plus distants possibles sur la surface non dégradée qui est censée présenter la meilleure planéité.
6. Génération d'un histogramme représentant les distributions fréquentielles de la hauteur des pixels des plus bas aux plus hauts.
7. Sélection du minimum de fréquences relatives (dans l'exemple 2.7 %) permettant la distinction de groupes de hauteur. Un groupe de hauteur est défini comme étant un pic sur l'histogramme plus ou moins évasé. Deux groupes de hauteur se distinguent par un creux passant sous la barre minimum de fréquences relatives.

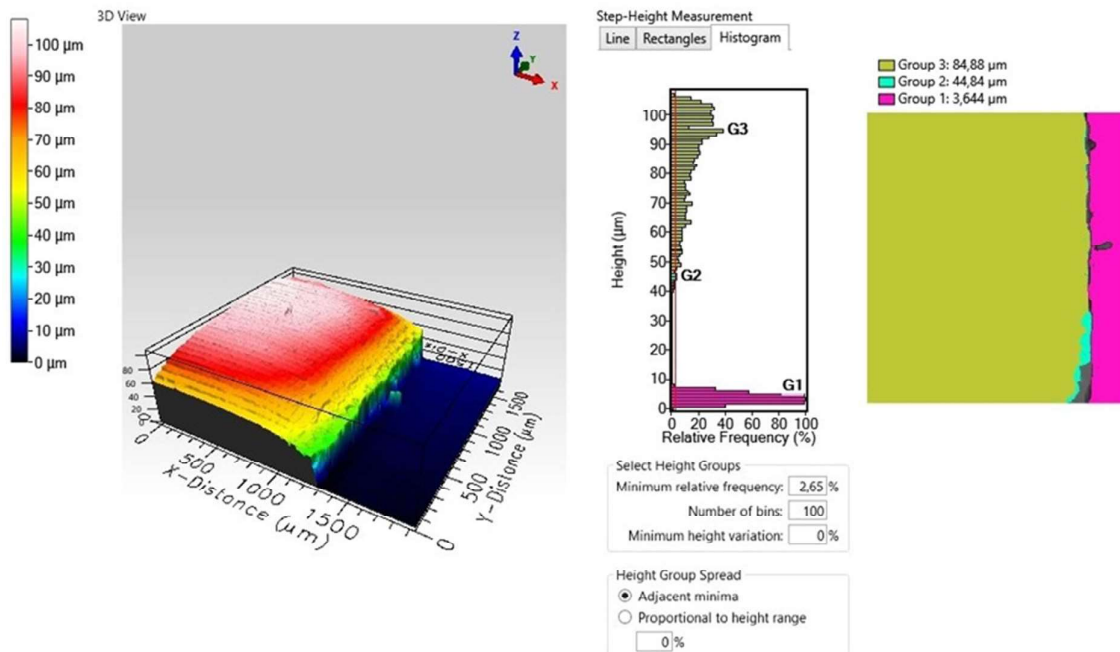


Figure 2.47 Mesure de hauteur par histogramme sur le logiciel Profilm3D d'une éprouvette de PMMA gravée par laser

Nous distinguons sur l'exemple (figure 2.47) trois groupes, le premier de hauteur G1 relative $3.65\mu\text{m}$ correspond à la surface de référence. Le deuxième G2 est détecté par le logiciel mais qui devrait être intégré au G3. En effet, les groupes sont déduits des pics en fréquences

relatives. Une sélection plus grande de la fréquence relative seuil permettrait de ne pas tenir compte de ce pic sur l’histogramme. Le troisième, G3, de hauteur relative 84,9 μm correspond à l’élévation de la surface lors de la gravure laser. On peut donc ici obtenir la différence de marche comme étant la différence entre le groupe 3 et le groupe 1. Ce qui donne une différence de +81,2 μm pour cette gravure.

2.4.3. Caractérisations par microscope électronique à balayage (MEB)

Après l’étude en coupe sur microscope inversé, afin d’observer de manière plus précise la dégradation de la matière par gravure laser, nous avons décidé d’effectuer des mesures sur un microscope électronique à balayage (MEB) JSM-7900F produit par la société JEOL (figure 2.48). La résolution optique du MEB utilisé permet un grossissement jusqu’à un facteur $\times 300\,000$ et nous permet d’observer des objets d’une taille d’une dizaine de nanomètre.



Figure 2.48 Microscope Electronique à Balayage (MEB) au sein du laboratoire RENAULT service DEA – TC.

Les coupes d’échantillons sont préparées selon le protocole décrit en § 2.4.2. Pour éviter des phénomènes d’accumulation d’électrons en surface d’un échantillon faiblement conducteur,

comme c'est le cas pour les polymères qui nous intéressent, une opération de métallisation de surface est réalisée. Cette opération consiste ici en un dépôt par pulvérisation cathodique de platine. Une couche de l'ordre de quelques dizaines de nm est suffisante pour permettre l'analyse de nos échantillons sans charge de la surface (figure 2.49).

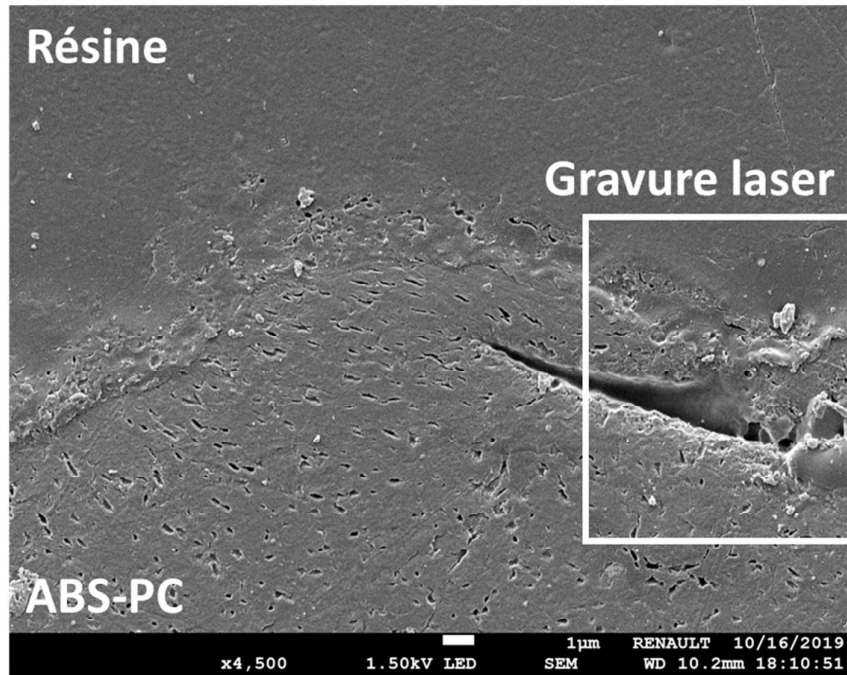


Figure 2.49 Prise de vue au MEB, échantillon ABS-PC grossissement x4500 pris dans la résine avec la zone dégradée par laser (droite) et la frontière avec la zone non dégradée (gauche) où un bourrelet de matière (milieu) a été repoussé par l'attaque laser.

2.5. Moyen de caractérisation des produits volatils émis lors de l'ablation

2.5.1. Moyen de caractérisation des aérosols

Les mesures de concentrations d'aérosols émis lors de la gravure laser ont été effectuées avec le système ELPI+ fourni et calibré par la société ADDAIR. L'ELPI+ est un impacteur basse pression à détection électrique. Ce système portable permet des mesures sur site (figure. 2.50).

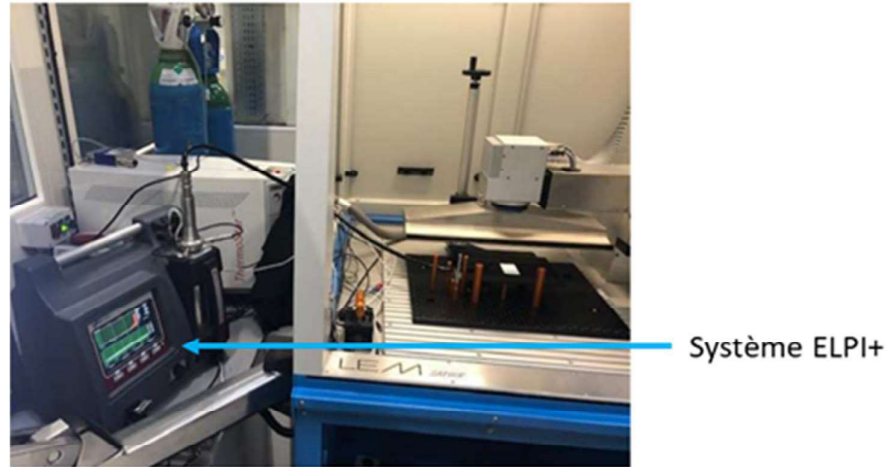


Figure 2.50 Couplage du système ELPI+ à la machine laser RENAULT lors des campagnes de mesures des aérosols.

Les mesures ont été effectuées sur la machine laser RENAULT. Du fait des contraintes techniques et de sécurité, liées au procédé laser (enceinte de la machine fermée lors des essais), le matériel de mesure et sa pompe de prélèvement ont été installés à l'extérieur de la machine laser.

Une pompe de débit 10L/min vient aspirer l'air à un point de prélèvement placé en bordure de la zone gravée (figure 2.48) pour récupérer un échantillon des aérosols lors de la gravure laser. Le système d'enceinte sous air contrôlé présenté au § 5.1 n'a pas été utilisé pour cette mesure car le débit nécessaire à l'alimentation de l'ELPI+ était trop important (débit dans l'enceinte 2L/min comparé aux 10L/min nécessaire pour l'ELPI+). Le flux d'air prélevé est envoyé vers l'impacteur basse pression. Le système d'aspiration de la machine RENAULT est en flux transversal pour permettre de limiter au mieux les dépôts de particules sur la lentille de la tête laser au plus près de la zone de gravure laser sans empiéter sur la zone de gravure.

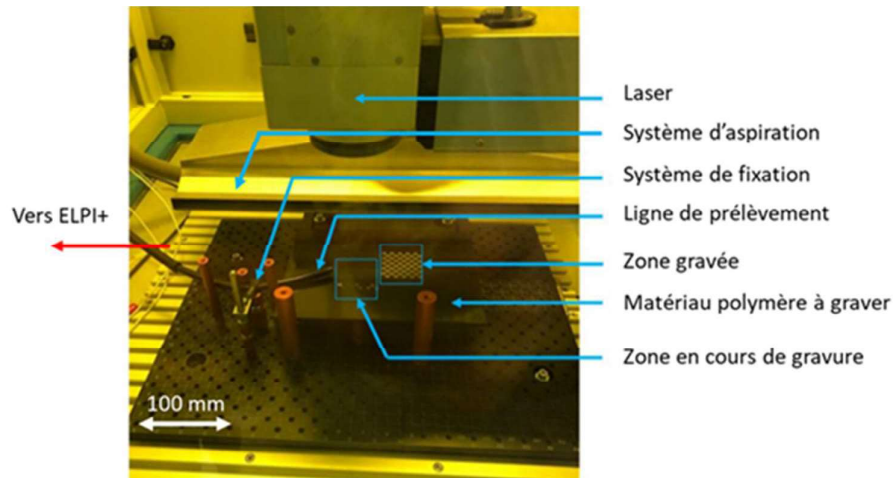


Figure 2.51 Vue de l'intérieur de la machine laser RENAULT : système de gravure laser avec ligne de prélèvement des aérosols.

Le principe de détection des particules est basé sur le chargement électrique, la classification inertielle et la détection électrique de l'aérosol. Les particules aspirées passent au travers d'un chargeur à effet couronne qui permet aux particules d'être chargées unipolairement. Les particules chargées sont collectées sur un étage d'impaction d'autant plus éloigné qu'elles sont petites. Elles produisent alors un courant électrique qui est enregistré par le canal de l'électromètre associé. Chaque étage est isolé des autres afin de pouvoir mesurer la charge totale de l'étage.

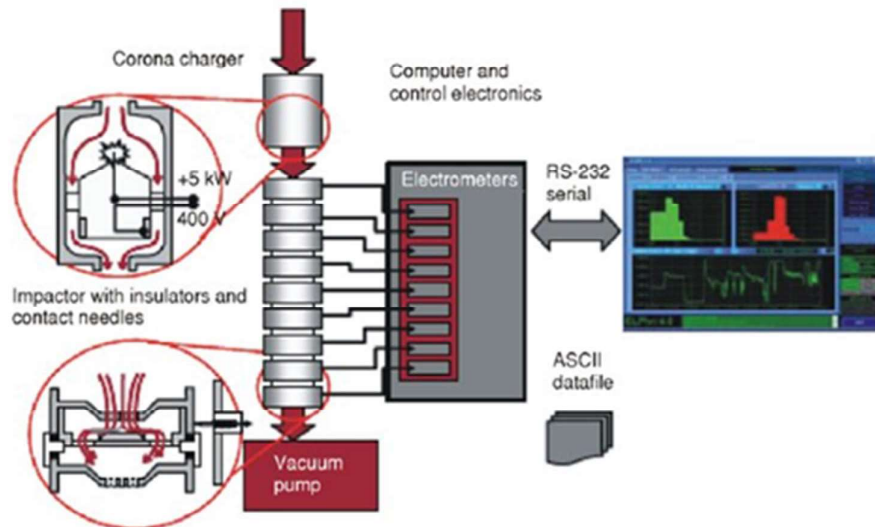


Figure 2.52 Schéma de fonctionnement d'un ELPI+ [43]–[45]

La mesure de charge permet donc d'évaluer directement la concentration de particules pour un étage donné. Les aérosols sont répartis selon 14 tailles aérodynamiques équivalentes, le tableau 2.11 donne pour exemple les paramètres de mesures de 5 des étages de l'ELPI+.

Le diamètre aérodynamique équivalent correspond au diamètre d'une particule ayant la même vitesse limite de chute que la particule avec une masse volumique de 1000 kg.m^{-3} . Ce paramètre permet l'étude de l'aérodynamique de l'aérosols, i.e. de son comportement dans son environnement, concernant son dépôt, sa filtration... [46]

Étages	D50% (μm)	Nombre minimum ($1/\text{cm}^3$)	Nombre maximum ($1/\text{cm}^3$)
N°14	5,35	0,1	$1,7 \cdot 10^4$
N°12	2,47	0,16	$5,2 \cdot 10^4$
N°8	0,381	2	$6,8 \cdot 10^5$
N°5	0,0939	12	$3,7 \cdot 10^6$
N°1	0,006	240	$7,9 \cdot 10^7$

Tableau 2.11 Exemples de diamètres aérodynamiques équivalents mesurés par l'ELPI+, le D50% correspond au diamètre de coupure pour lequel une fraction minimum de 50 % d'aérosols de ce diamètre est collectée par l'étage.

Afin d'obtenir les distributions en taille, les données brutes sont corrigées pour tenir compte du dépôt des fines particules lorsqu'elles passent à travers les étages de collection des grosses particules. La réponse de courant doit également être corrigée des effets dus aux pertes de particules dans le chargeur ainsi que des écarts à l'hypothèse d'une charge unipolaire. La distribution en masse est calculée à partir de la distribution en nombre multipliée par la masse d'une sphère de diamètre d_i et de densité donnée.

Ce moyen de mesure est adapté à la détection des particules quelle que soit leur concentration avec un seuil de détection très bas à $240 \text{ particules/cm}^3$ à 6 nm et $0.1 \text{ particules/cm}^3$ à $5.35 \mu\text{m}$. Il est nécessaire de veiller à ce que le système ne sature pas en nombre étant donné sa sensibilité.

2.5.2. Moyen de caractérisation des Composés Organiques Volatils (COVs)

Nous avons utilisé pour caractériser les COVs un spectromètre de masse PTR-Q-MS 300 de marque IONICON. Ce dispositif utilise une technique de séparation électrostatique des composés selon leur ratio masse sur charge (m/z) et une ionisation par transfert de proton.

Une ligne d'échantillonnage chauffée et un contrôleur de pression garantissent une injection constante et précise de l'échantillon gazeux dans un tube de dérive, où les COVs rencontrent alors les ions hydronium selon l'équation suivante :



où X est la structure du COV mesuré.

Une fois les ions créés, ceux-ci pénètrent dans la région du quadripôle qui va agir comme un filtre de masse où un seul ratio de m/z est transmis à la fois. Dans notre cas nous avons étudié une gamme de m/z s'étendant de 1 à 200. Chaque masse est balayée en 100 ms, menant à un temps d'acquisition de 20 s par spectre. Les aérosols sont filtrés en amont de la ligne de prélèvement afin de limiter l'encrassement de l'instrument. Aucun système de dilution n'a en revanche été utilisé pour s'assurer de collecter un maximum de COVs lors du prélèvement.

2.6. Conclusion

Ce chapitre décrit l'ensemble des systèmes utilisés ainsi que leur principe de fonctionnement et la manière dont ils seront utilisés dans le cadre de l'étude présentée. Il fait aussi état des caractéristiques connues des lasers ainsi que des matières qui sont le socle de départ à partir duquel les essais seront menés.

Bibliographie

- [1] « Sécurité des appareils à laser. Partie 1 : Classification des matériels et exigences », AFNOR, La plaine Saint-Denis, Norme française NF EN60825-1:2014-10, oct. 2014.
- [2] M. Belperin, « Génération de texture par anamorphose pour la décoration d'objets plastiques injectés », These de doctorat, Lyon 1, 2013.
- [3] Y. Jeong *et al.*, « Power Scaling of Single-Frequency Ytterbium-Doped Fiber Master-Oscillator Power-Amplifier Sources up to 500 W », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 13, n° 3, p. 546-551, juin 2007, doi: 10.1109/JSTQE.2007.896639.
- [4] K. K. Chen *et al.*, « Polarisation maintaining 100W Yb-fiber MOPA producing μ J pulses tunable in duration from 1 to 21 ps », *Opt. Express*, vol. 18, n° 14, p. 14385, juill. 2010, doi: 10.1364/OE.18.014385.
- [5] K. T. Vu, A. Malinowski, D. J. Richardson, F. Ghiringhelli, L. M. B. Hickey, et M. N. Zervas, « Adaptive pulse shape control in a diode-seeded nanosecond fiber MOPA system », *Opt. Express*, vol. 14, n° 23, p. 10996, 2006, doi: 10.1364/OE.14.010996.
- [6] Donnée tirée de la documentation fournie par Illinois University, dans le document, « deps_063591.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: https://sites.nationalacademies.org/cs/groups/depssite/documents/webpage/deps_063591.pdf.
- [7] S. Forget, « Les LASERS et leurs applications - IV », INSA Lyon, 2006 2005.
- [8] D. Farcage, « Communication privée ».
- [9] E. Bender, S. Elstein, et M. Ivker, « Multifunction laser power meter », US8985846B2, mars 24, 2015.
- [10] D. A. Jennings et E. D. West, « A Laser Power Meter for Large Beams », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 41, n° 4, p. 565-567, avr. 1970, doi: 10.1063/1.1684579.
- [11] Données tirées de la documentation fournie par Ophir, dans le document, « laser_measurement_instruments_catalog ». 2020, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ophiropt.com/laser--measurement/laser-measurement>.
- [12] V. I. Yurevich, V. A. Grimm, A. A. Afonyushkin, K. V. Yudin, et S. G. Gorny, « Optical design and performance of F-Theta lenses for high-power and high-precision applications », in *Optical Systems Design 2015: Optical Design and Engineering VI*, sept. 2015, vol. 9626, p. 96261S, doi: 10.1117/12.2190777.
- [13] A. Graf, M. Arndt, M. Sauer, et G. Gerlach, « Review of micromachined thermopiles for infrared detection », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, n° 7, p. R59–R75, mai 2007, doi: 10.1088/0957-0233/18/7/R01.
- [14] H. Schmidt, J. Ihlemann, B. Wolff-Rottke, K. Luther, et J. Troe, « Ultraviolet laser ablation of polymers: spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n° 10, p. 5458-5468, mai 1998, doi: 10.1063/1.367377.
- [15] Données tirées de la documentation fournie par Photonics Solutions dans le document, « PVMSeriesIRPhotovoltaicMultipleJunctionDetectorsLG06Feb18.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.photonicsolutions.co.uk/upfiles/PVMSeriesIRPhotovoltaicMultipleJunctionDetectorsLG06Feb18.pdf>.
- [16] L. Barbes, C. Radulescu, et C. Stihl, « ATR - FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials », *Romanian Rep. Phys.*, vol. 66, juin 2014.
- [17] S. R. Kane, P. D. Ashby, et L. A. Pruitt, « ATR-FTIR as a thickness measurement technique for hydrated polymer-on-polymer coatings », *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, vol. 91B, n° 2, p. 613-620, 2009, doi: 10.1002/jbm.b.31436.
- [18] M. Spring, C. Ricci, D. A. Peggie, et S. G. Kazarian, « ATR-FTIR imaging for the analysis of organic materials in paint cross sections: case studies on paint samples from

- the National Gallery, London », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 392, n° 1, p. 37-45, sept. 2008, doi: 10.1007/s00216-008-2092-y.
- [19] P. A. Hayes, S. Vahur, et I. Leito, « ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 133, p. 207-213, déc. 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.05.058.
- [20] S. Kazarian et K. L. A. Chan, « Micro and Macro-Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopic Imaging », *Appl. Spectrosc. - APPL SPECTROSC*, vol. 64, p. 135-152, mai 2010, doi: 10.1366/000370210791211673.
- [21] Données tirées de la documentation fournie par UL prospector, dans le document, « LG PMMA IH830 ». déc. 2013, [En ligne]. Disponible sur: <https://materials.ulprospector.com/fr/profile/default?e=19564>.
- [22] S. N. Abdullin et V. L. Furer, « Calculation of absorption curves in IR spectra and study of conformational features of stereoregular polymethyl methacrylate », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 48, n° 4, p. 433-438, avr. 1988, doi: 10.1007/BF00661884.
- [23] H. Nagai, « Infrared spectra of stereoregular polymethyl methacrylate », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, n° 5, p. 1697-1714, nov. 1963, doi: 10.1002/app.1963.070070512.
- [24] N. Chiromawa, « Infrared Transmission through PMMA/SiO₂ for the Applications in Solar cells Technology: Fourier Transform Infra-red (FTIR) Spectroscopy », George town, Pulau Pinang, Malaysia, déc. 15, 2014, vol. 978-967-0167-14-5.
- [25] Données tirées de la documentation fournie par UL prospector, dans le document, « Generic PP Alloy ». juill. 2008, [En ligne]. Disponible sur: <https://materials.ulprospector.com/fr/profile/default?e=118773>.
- [26] H. Purnawali *et al.*, « Poly(methyl methacrylate) for active disassembly », *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, n° 7, p. 075006, juin 2012, doi: 10.1088/0964-1726/21/7/075006.
- [27] Données tirées de la documentation fournie par UL prospector, dans le document, « Hifax TRC 298P ». mars 2010, [En ligne]. Disponible sur: <https://materials.ulprospector.com/fr/profile/default?e=138295>.
- [28] V. C. Farmer, « The infra-red spectra of talc, saponite, and hectorite », *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 31, n° 241, p. 829-845, 1958, doi: 10.1180/minmag.1958.031.241.03.
- [29] J. Zhou et B. Li, « Measurement of Si—OH content in fused silica with extended dynamic range by Fourier transform infrared spectroscopy », *Opto-Electron. Eng.*, vol. 44, n° 10, p. 997-1003, 2017, doi: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.10.008.
- [30] MARTIN François, « Nanotales synthétiques : des nanoparticules argileuses à l'assaut de l'industrie », *Tech. Ing. Lubrif.*, vol. TIB465DUO, n° IN74, juill. 2008.
- [31] S. Natarajan, D. Shanthana Lakshmi, H. C. Bajaj, et D. N. Srivastava, « Recovery and utilization of graphite and polymer materials from spent lithium-ion batteries for synthesizing polymer-graphite nanocomposite thin films », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 4, Part A, p. 2538-2545, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.09.011.
- [32] Données tirées de la documentation fournie par UL prospector, dans le document, « LG ABS XR410 ». août 2016, [En ligne]. Disponible sur: <https://materials.ulprospector.com/fr/profile/default?e=380881>.
- [33] S. Wojtyła, P. Klama, et T. Baran, « Is 3D printing safe? Analysis of the thermal treatment of thermoplastics: ABS, PLA, PET, and nylon », *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 14, n° 6, p. D80-D85, juin 2017, doi: 10.1080/15459624.2017.1285489.
- [34] Données tirées de la documentation fournie par UL prospector, dans le document, « Lupoy® HR5007A ». août 2018, [En ligne]. Disponible sur: <https://materials.ulprospector.com/fr/profile/default?e=19665>.
- [35] A. Alkhuder, « Structuration des mélanges ABS/PC en vue du recyclage des DEEE. », Thèse de doctorat, Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, Paris, 2014.

- [36] H.-T. Chiu, J.-K. Huang, M.-T. Kuo, et J.-H. Huang, « Characterisation of PC/ABS blend during 20 reprocessing cycles and subsequent functionality recovery by virgin additives », *J. Polym. Res.*, vol. 25, n° 5, p. 124, avr. 2018, doi: 10.1007/s10965-018-1522-6.
- [37] LAOUT Jean-Claude, « Formulation des peintures Physico-chimie et matières pulvérulentes », *Tech. Ing. Élabor. Formul.*, vol. TIB335DUO, n° J2270, sept. 2005.
- [38] LAOUT Jean-Claude, « Formulation des peintures Pigments et colorants », *Tech. Ing. Élabor. Formul.*, vol. TIB335DUO, n° J2271, sept. 2005.
- [39] LAOUT Jean-Claude, « Formulation des peintures Mise en œuvre des polymères utilisés », *Tech. Ing. Élabor. Formul.*, vol. TIB335DUO, n° j2272, sept. 2005.
- [40] J. Baglio, « Le rayonnement du corps noir », Ecole normale supérieure Cachan, Cours de M1 de physique statistique quantique, oct. 2006. [En ligne]. Disponible sur: http://www.normalesup.org/~baglio/physique/Corps_noir.pdf.
- [41] R. Farhi, C. Morel, J. Chéron, et Centre d'Etude des Matières Plastiques (Paris), *Matières plastiques et adjuvants: hygiène et sécurité*. Paris: INRS, 2006.
- [42] Données tirées de la documentation fourni par Zeiss, dans le document, « en_operating-manual_axio-zoom-v16.pdf », [En ligne]. Disponible sur: https://p.widencdn.net/ellija/EN_operating-manual_Axio-Zoom.V16.
- [43] Petrović Velimir S., Janković Slobodan S., Tomić Miroljub V., Jovanović Zoran S., et Knežević Dragan, « The possibilities for measurement and characterization of diesel engine fine particles: A review », *Therm. Sci.*, vol. 15, n° 4, p. 915-938, janv. 2011, doi: 10.2298/TSCI110509092P.
- [44] A. KLEITZ et D. BOULAUD, « Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols », *Tech. Ing. Caractér. Fluides*, vol. TIB540DUO., n° r2360, 1995.
- [45] M. Marjamäki, J. Keskinen, D.-R. Chen, et D. Y. H. Pui, « PERFORMANCE EVALUATION OF THE ELECTRICAL LOW-PRESSURE IMPACTOR (ELPI) », *J. Aerosol Sci.*, vol. 31, n° 2, p. 249-261, févr. 2000, doi: 10.1016/S0021-8502(99)00052-X.
- [46] J. Laborde, « Le comportement des aérosols : de l'installation à l'environnement, » IRSN, DSU n°132-02, déc. 2005.
- [47] S. Cianferani, « Cours de Spectrométrie de Masse », Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, Université de Strasbourg, oct. 2010, [En ligne]. Disponible sur: <https://slideplayer.fr/slide/1557235/>.

Chapitre 3 : Fiabilisation du laser & Optimisation

Nous avons décidé de qualifier la machine laser RENAULT, notre machine de référence à disposition à l'atelier, contrairement aux deux autres machines laser qui ont été utilisées de manière plus ponctuelle.

Ce chapitre s'articule sur les trois grands axes de qualification que sont l'énergie laser reçue par l'échantillon, les caractéristiques temporelles (durée d'impulsion, fréquence) ainsi que la géométrie de l'usinage laser.

Ce chapitre établit une liste de recommandations concernant l'utilisation d'une machine laser vis-à-vis des différents paramètres lasers disponibles sur la machine laser RENAULT (figure 3.1).

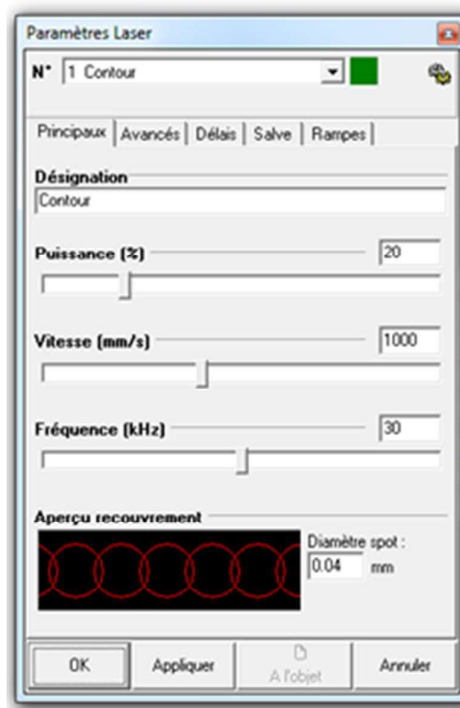


Figure 3.1 Interface de modification des principaux paramètres lasers pour la machine laser RENAULT. A noter que le diamètre de spot n'est pas modifiable (pour une lentille f -thêta donnée), il est uniquement présent dans l'interface pour permettre de calculer l'aperçu de recouvrement présenté à côté.

Nous décrivons la mise en place d'outils de suivi à des fins de maintenance préventive et d'ajustement des paramètres lasers au cours de la vie de la machine. De plus, des pistes

d'optimisation du procédé de gravure laser sont présentées avec notamment l'établissement d'abaques pour utiliser le plein potentiel de la machine laser.

3.1 Caractérisation en énergie du laser

Le premier objectif visé est d'évaluer l'asservissement en énergie de la source laser par rapport au paramètre "pourcentage de puissance laser" et sa répétabilité. Puis nous avons étudié l'impact de l'environnement sur la répétabilité, afin d'établir des recommandations concernant les conditions des futures installations de machine laser de toute société souhaitant faire l'acquisition d'un parc de machines.

3.1.1 Énergie du laser en fonction des paramètres de travail

Le paramètre de machine laser RENAULT fonctionne en pourcentage de puissance laser délivrée. Intuitivement on peut donc dire que nous délivrons une énergie double en doublant ce paramètre. La partie logicielle de la machine permet un réglage au pourcentage près de la puissance laser. Si l'on se réfère à la documentation technique de la machine laser RENAULT, l'encodage de la puissance est réalisé sur 8 bits soit 256 incréments de puissance. On peut donc supposer que chaque incrément d'un pourcent de puissance sur la machine laser va modifier la puissance sortante. En effet, un incrément de $1/256^{\text{ème}}$ ne permet pas d'avoir des valeurs entières en pourcentage de puissance mais des paliers de 0.39% de puissance.

Nous avons donc réalisé une première mesure de l'énergie laser en fonction du pourcentage de puissance, pour l'incrément minimum de la machine laser soit 1% par 1% (figure 3.2). Pour rappel l'énergie mesurée a été obtenue au moyen du calorimètre décrit au chapitre 2.1.4 en dessinant au point focal un carré d'un mm de côté.

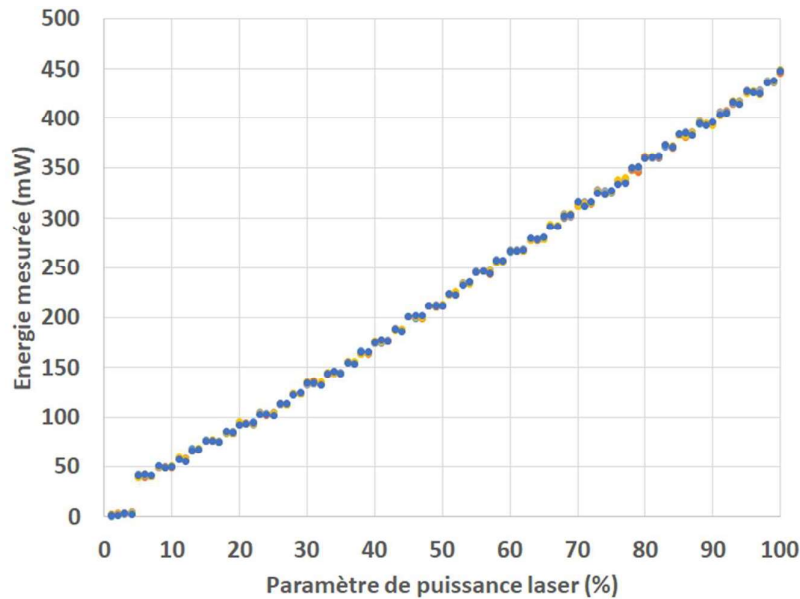


Figure 3.2 Evolution de l'énergie mesurée en fonction du paramétrage de la puissance en pourcentage à une fréquence de 20 kHz et une vitesse de balayage de 800 mm/s pour 5 essais dont les données sont cumulées sur la courbe. La mesure en énergie correspond à 500 impulsions.

On peut d'abord remarquer que l'énergie mesurée par impulsion correspond à l'énergie attendue à 10% près (1 mJ). Nous pouvons observer trois éléments sur la courbe d'évolution de l'énergie en fonction de la puissance :

- La courbe évolue sous forme de paliers de puissance successifs de 3-4% pendant lesquels l'énergie mesurée reste stable. Ce phénomène de palier ne peut être dû qu'à la technologie utilisée pour gérer la puissance de manière interne à la source laser puisque comme souligné l'encodage sur 8 bits permet théoriquement un pilotage plus fin de la puissance. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène, car la société de production de la source laser n'a pas souhaité dévoiler leur technologie de gestion de la puissance.
- Pour les premiers pourcentages (< 5%) la source laser ne génère aucune énergie. Ce palier de pourcentage de puissance est donc inutilisable. Si on souhaite diminuer la fluence alors qu'on est déjà à 5% de la puissance laser, il faut nécessairement jouer sur un autre paramètre pour diminuer plus encore l'énergie déposée (typiquement la vitesse de balayage).
- La répétabilité de l'énergie mesurée semble tout à fait correcte avec très peu de variation entre les 5 différentes mesures réalisées pour un même paramétrage de pourcentage de puissance laser.

À la suite de la dernière observation, nous avons évalué l'écart-type de l'énergie déposée pour l'ensemble des incréments de pourcentage de puissance au-dessus de 5% (figure 3.3).

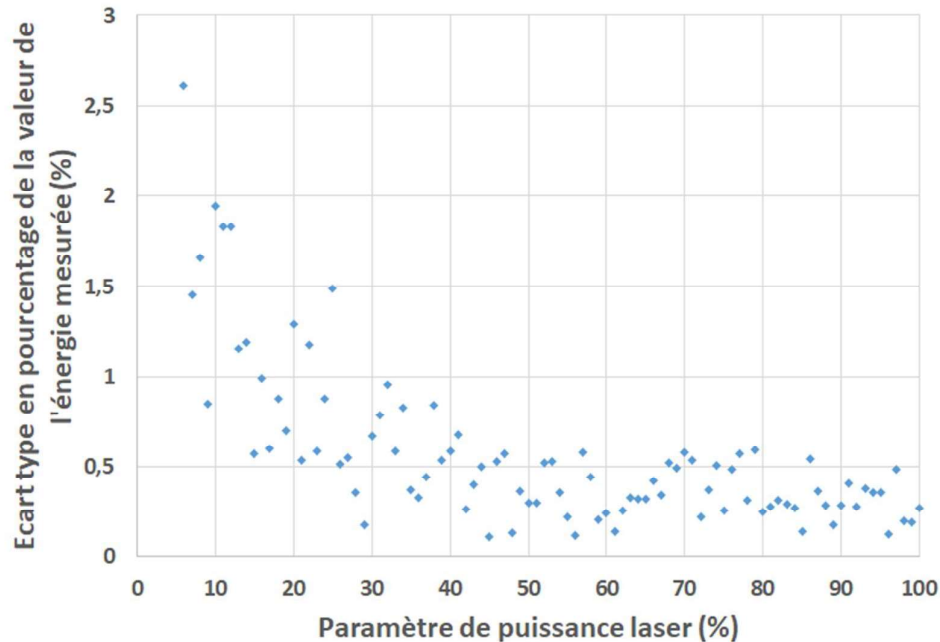


Figure 3.3 *Ecart-type sur 5 mesures de l'énergie mesurée en fonction du paramètre de puissance laser utilisé sur la machine laser RENAULT à 20 kHz.*

L'écart-type mesuré montre une meilleure stabilité du laser lorsque le paramètre de puissance sélectionné est plus important.

Cet aspect est plutôt favorable dans notre cas. Pour des questions de productivité, nous aurons tendance à vouloir augmenter la vitesse d'usinage et par conséquent à augmenter la puissance laser pour compenser le fait que les impacts soient plus espacés les uns des autres. Les premières mesures présentées ont été réalisées à 20 kHz qui est la fréquence de travail préférentielle du laser RENAULT. L'influence de la fréquence est abordée au § 3.2 mais nous avons tout de même fait une mesure de répétabilité à 100 kHz selon la même procédure (figures 3.4 & 3.5). La vitesse de balayage a été augmentée proportionnellement à la fréquence, soit de 800 à 4000 mm/s pour assurer des conditions similaires en termes de nombre d'impulsions reçues au niveau du calorimètre.

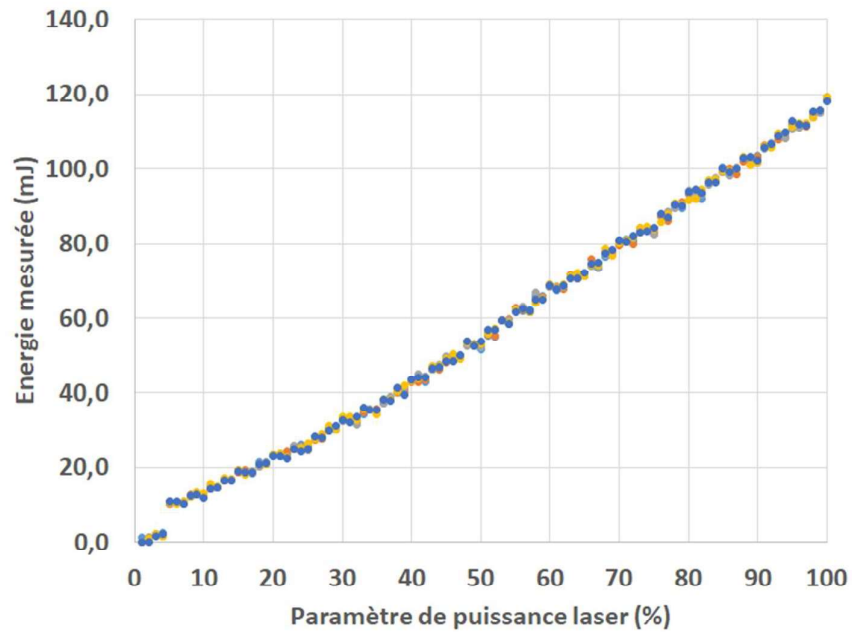


Figure 3.4 Evolution de l'énergie mesurée en fonction du paramétrage de la puissance à une fréquence de 100 kHz et une vitesse de balayage de 4000 mm/s pour 5 essais dont les données sont cumulées sur la courbe. La mesure en énergie correspond à 500 impulsions.

À 100 kHz on observe que la répétabilité du laser ($\pm 4\%$) est légèrement inférieure à la répétabilité à 20 kHz. Comme à 20 kHz, la stabilité augmente avec le pourcentage de puissance laser (figure 3.5). Aux deux extrêmes de fréquence, pour une gamme de puissance de 5 à 100 %, la répétabilité de la machine laser est assurée.

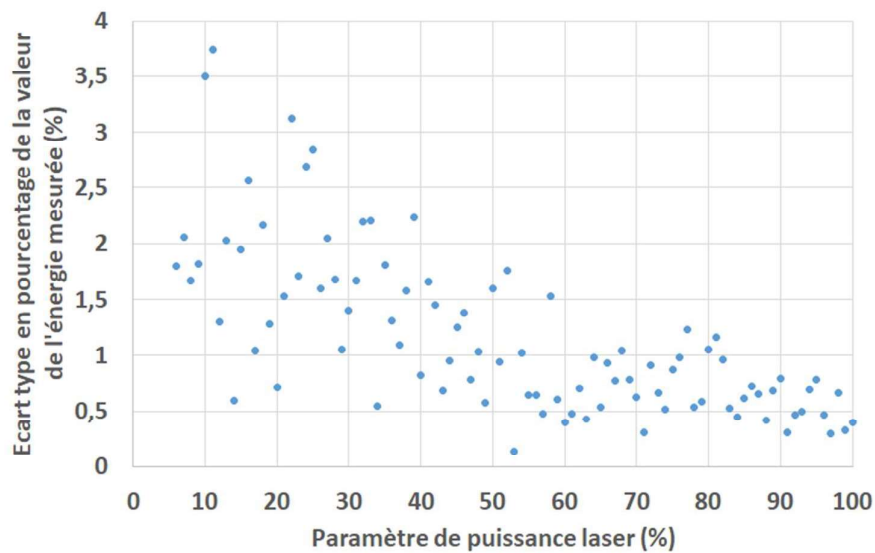


Figure 3.5 Écart-type sur 5 mesures de l'énergie mesurée en fonction du paramétrage de puissance laser utilisé sur la machine laser à 100 kHz.

L'ensemble de ces mesures ont été réalisées dans des conditions de travail similaires avec une température d'atelier stable lors de la campagne d'essais. Cependant, bien que les fournisseurs de machine laser indiquent une utilisation possible sans adaptation des paramètres machines sur une plage de 0 à 36 °C, nous nous sommes posé la question de l'influence de l'environnement de la machine laser sur son fonctionnement.

3.1.2 Stabilité selon l'environnement du laser

La seule recommandation faite par le fournisseur de la source laser est que sur la plage de fonctionnement de 36°C à 42 °C (température maximum recommandée d'environnement de travail) il faut se limiter à un ratio maximum de 50% de temps de faisceau actif vis-à-vis du temps de faisceau inactif [1]. La machine laser RENAULT est installée dans un atelier standard dont l'environnement n'est pas régulé en température, avec des variations pouvant aller de 20 °C voire moins en hiver à plus de 35 °C en été. La source laser associée est donc exposée à de fortes variations de température qui sont représentatives d'une implémentation en usine d'un parc de machines laser sans recommandations spéciales de la part des producteurs de machine laser. Nous avons donc réalisé une mesure de l'énergie obtenue pour trois températures différentes de l'atelier (figure 3.6).

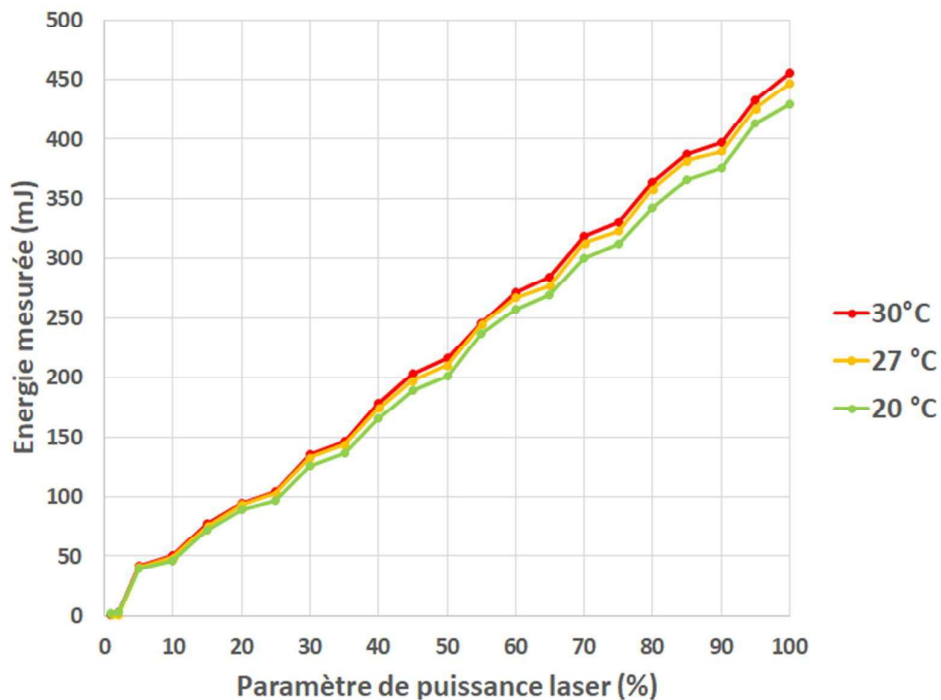


Figure 3.6 Impact de l'environnement de la machine : Energie laser mesurée en fonction du paramètre de puissance pour trois températures de l'atelier, 20, 27, 30 °C, à 20 kHz.

On observe qu'à une plus haute température d'environnement le laser a tendance à délivrer une énergie plus importante qu'à plus basse température. L'étude a été répétée sur l'ensemble des fréquences de travail possible soit 20-100 kHz par incrément de 10 kHz, afin de quantifier le pourcentage de variations entre les couples 20/30°C et 27/30°C (figure 3.7).

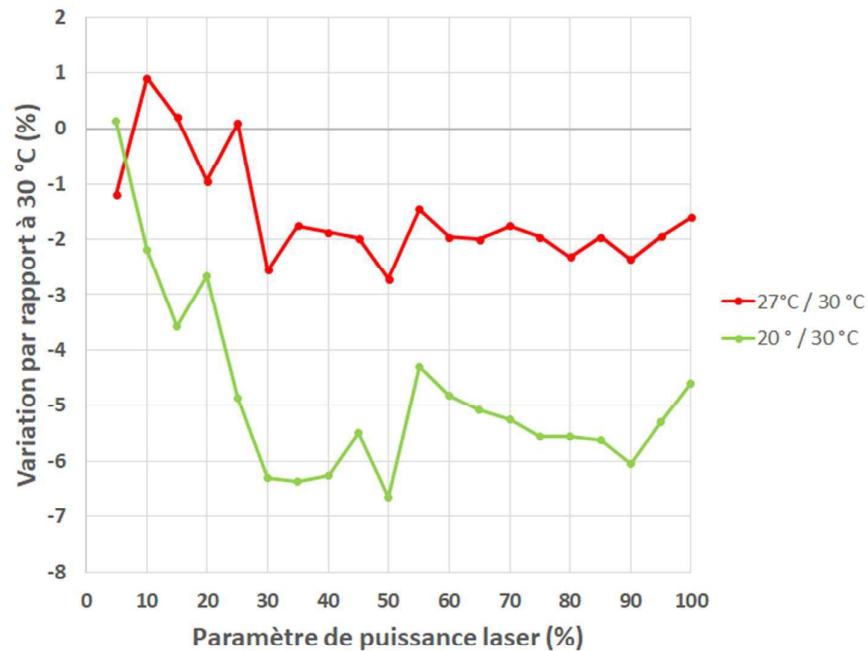


Figure 3.7 Comparatif de variation en % de l'énergie mesurée en fonction du paramètre de puissance de la machine laser entre 30 °C et 27 °C (courbe rouge) et entre 30 °C et 20°C (courbe verte) moyennée sur les valeurs obtenues pour des fréquences de travail de 20 kHz à 100 kHz par incrément de 10 kHz soit 9 mesures par point.

Pour un incrément de 10 °C de la température de l'environnement, la variation d'énergie est de l'ordre de 5% en moyenne avec une meilleure stabilité à plus faible paramètre de puissance laser machine (i.e. en dessous de 30%). A partir de ces différentes observations nous pouvons établir une liste de recommandations pour s'assurer de la fiabilité de la machine laser en fonction de la puissance.

Recommandation n°1 : Lors de l'installation d'une machine laser, réaliser une mesure de l'énergie laser sur l'ensemble de la gamme de puissance de la machine afin de connaître l'évolution réelle de l'énergie déposée en fonction du paramètre de pourcentage de puissance laser. Cette courbe étalon permet de définir un incrément minimum de puissance pour lequel on a un effet sur le résultat de la gravure laser.

Recommandation n°2 : Disposer à demeure d'un système de mesure de puissance de la source laser afin de planifier à intervalle défini (hebdomadaire, mensuel, trimestriel...) la réalisation de plusieurs points de mesures à comparer à un courbe étalon de la puissance réalisée à l'installation de la machine. La mesure de déviation permet un suivi du vieillissement de la source laser ainsi que de ses variations, selon la variation de température de l'environnement dans lequel elle est placée. Si une variation trop importante ($> 5\%$) est observée une maintenance préventive peut être alors déclenchée ou le cas échéant compensée par un ajustement du paramètre de pourcentage de puissance en fonction de la déviation mesurée.

Recommandation n°3 : Concernant l'environnement de la machine laser, il ne semble pas nécessaire d'installer les machines en salle à température régulée si la variation de température annuelle ne dépasse pas les 10 °C. Au-dessus, il faudra tenir compte du fait qu'à plus haute température le laser aura tendance à générer plus d'énergie par rapport à la courbe étalon et a contrario qu'à plus basse température une perte d'énergie risque d'être observée et devra être compensée.

3.2 Caractérisation en fréquence du laser

On peut remarquer que lors des essais de mesures de stabilité de la puissance à 20 et 100 kHz (figure 3.2 et 3.4), nous avons une différence d'énergie mesurée par impulsion très importante (de 1 mJ environ à 0.3 mJ). Le but de cette partie est de mesurer l'évolution de l'énergie fournie par le laser en fonction de la fréquence.

3.2.1 Evolution de l'énergie laser en fonction de la fréquence

La seule information officielle communiquée par les fournisseurs de la machine laser RENAULT est une courbe de l'effet de la fréquence sur la gravure laser obtenue sur le matériau usiné avec une description plus que sommaire (figure 3.8).

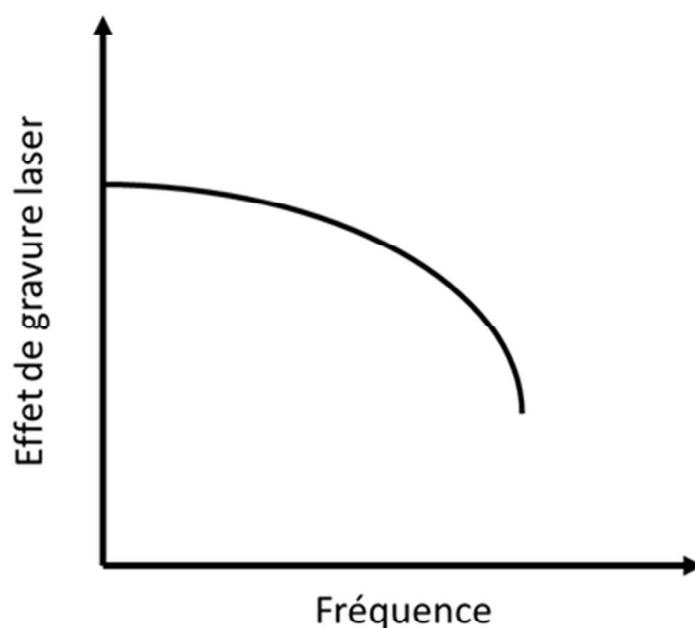


Figure 3.8 Courbe donnée pour l'interprétation de l'influence de la fréquence sur l'effet de gravure laser[2].

Il est précisé que cette courbe ne représente pas la chute d'énergie en fonction de la fréquence mais celle de l'effet de gravure obtenu. Cependant, cette courbe est inexploitable en l'état sans aucune données supplémentaires que ce soit sur la qualification du terme "effet de gravure" ainsi que la fréquence maximum utilisable. Nous avons donc décidé de qualifier l'évolution de l'énergie mesurée en fonction de la fréquence en utilisant la même technique que pour la qualification en énergie du laser à 20 kHz et 100 kHz (figure 3.9).

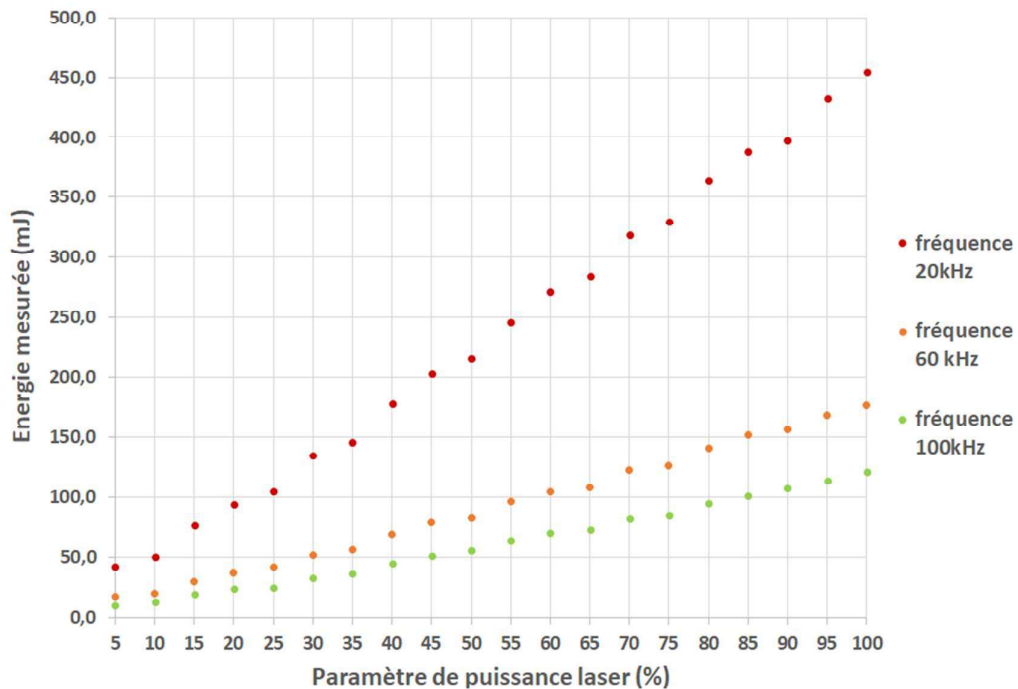


Figure 3.9 Abaque de l'énergie mesurée en fonction du paramètre de puissance laser machine pour 20 kHz, 60 kHz, 100 kHz pour des vitesses de balayage compensant l'augmentation de fréquence soit respectivement 800 mm/s, 2400 mm/s, 4000 mm/s (mesures de 500 impulsions).

Cette première courbe pour des questions de lisibilité n'est présentée que pour les fréquences extrêmes de 20 kHz et 100 kHz et une fréquence intermédiaire de 60 kHz. En annexe A, l'abaque obtenu pour des incréments de 5 kHz sont disponibles.

Afin de généraliser l'application de l'abaque nous avons besoin de définir la **fluence équivalente** (mJ/mm²) au rapport de l'énergie mesurée déposée sur la totalité de la surface balayé par le laser. Pour cela nous devons expliquer comment fonctionne le dépôt d'énergie du laser.

La réalisation d'une gravure laser par la machine laser RENAULT est gérée informatiquement via un logiciel de traitement dénommé LENS. Ce logiciel permet de gérer le positionnement du faisceau laser en fonction du dessin qu'on souhaite réaliser. Pour cela, il reconstitue le contour des dessins sous forme de points (les impacts lasers) entre lesquels il se déplace sous forme de vecteurs. La figure 3.10 montre l'exemple d'un cercle, défini à partir d'un nombre de segments de droites. Lors de l'implémentation d'un dessin sur le logiciel de la machine laser on a besoin d'avoir une image décomposée en simples vecteurs.



Figure 3.10 Exemple d'implémentation d'un cercle à n segments de droite.

Pour les zones pleines le logiciel va travailler par hachurage des formes. Un hachurage de forme se définit par deux paramètres intrinsèques dans les cas simples (figure 3.11) :

1. Un écartement e (mm) entre les hachures
2. Un angle α ($^\circ$) par rapport à l'horizontale

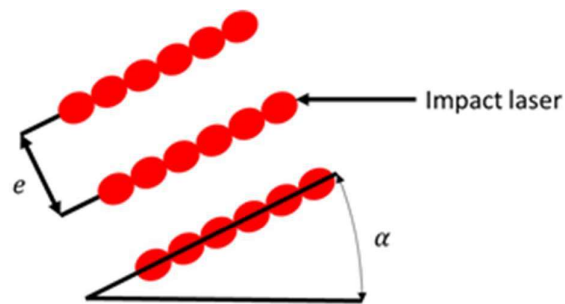


Figure 3.11 Paramètres de hachurage laser.

La gestion du hachurage a un impact sur l'usinage laser. En effet, contrairement à la réalisation des contours de la forme qui sont réalisés en une seule fois, le remplissage implique un confinement thermique de l'énergie laser, les lignes d'impacts laser sont réalisées les unes à côté des autres conformément au cadre des modèles de dégradation décrits en chapitre 1.4.

Le style de hachurage est un levier non négligeable d'optimisation de la durée d'usinage selon le parcours qui est réalisé pour effectuer le remplissage. Plusieurs styles de hachurage sont possibles sur la machine laser RENAULT (figure 3.12).

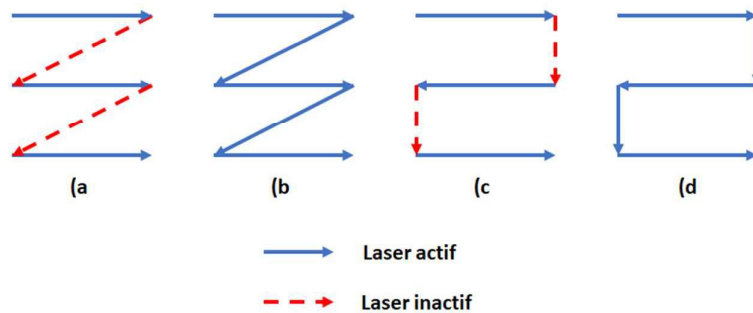


Figure 3.12 Les principaux styles de hachurage laser disponibles sur la machine laser RENAULT : (a) hachurage toujours dans le même sens avec retour laser inactif en début de ligne suivante, (b) identique à (a) avec un retour actif, (c) alternance de sens de laser avec laser inactif lors des changements de ligne et (d) similaire à (c) avec un laser actif lors des changements de ligne.

Pour la suite de notre discussion, nous définissons les termes suivants :

La durée de gravure : Durée où le laser est actif.

La durée de déplacement entre gravure : Durée où le laser est inactif.

La durée de temporisation : Durée totale des temporisations entre les moments où le laser est actif et où le laser est inactif (cf. § ci-dessous).

La durée d'usinage : Durée totale pour réaliser une gravure laser.

Nous pouvons à partir d'un espacement interligne connu, et des vitesses de faisceaux actif et inactif calculer la durée d'usinage d'une forme simple pour illustrer les différences de durée d'usinage de ces différents styles. A noter qu'une temporisation est mise en place pour compenser la durée de montée en puissance du laser lors de son activation (cf. § 2.1.5). Le réglage standard à 20 kHz de cette temporisation est de 100 μ s qui est un bon compromis entre la durée réelle de montée en puissance de 250 μ s et la durée d'accumulation d'impacts laser au point de départ à 20 kHz. Nous verrons dans les recommandations sur la fréquence laser (cf. § 3.2.3) que ce paramètre sera amené à être modifié dans ce cas précis.

Exemple des calculs de durée pour un carré de 100 mm de côté avec :

- Hachurage horizontale (0°)
- Espacement interligne 0.05 mm
- Vitesse de faisceau actif 2000 mm/s
- Vitesse de faisceau inactif 10000 mm/s
- Temporisation entre activation et désactivation faisceau de 100 μ s

On peut dès lors calculer les durées d'usinage et de gravure de chaque style (tableau 3.1).

Style	(a)	(b)	(c)	(d)
Durée de gravure (s)	100	200	100	100,05
Durée de déplacement entre gravure (s)	20	0	0,01	0
Durée de temporisation total (s)	4	0	4	0
Durée d'usinage (s)	124	200	104	100

Tableau 3.1 Durées d'usinage et de gravure de chaque style présenté en figure 3.12.

Pour l'ensemble des essais nous avons sélectionné le style c), qui permet un usinage rapide (2^{ème} dans le classement d'optimisation des styles) et contrairement au style d), la réalisation des contours de forme sans cumuler les interlignes et les contours. Nous reviendrons au chapitre 4 sur le choix de réaliser les contours des zones gravées.

Il est aussi possible de cumuler les hachurages selon plusieurs orientations pour obtenir un taux de recouvrement plus important de la surface et diminuer l'échauffement de la surface si nécessaire (en espaçant les hachurages cumulés).

Afin de limiter la complexité de notre système, nous travaillerons pour l'ensemble des essais de gravure laser présentés dans le manuscrit avec :

- Un hachurage simple horizontal avec un angle $\alpha = 0^\circ$;
- Un écartement standard de $e = 0,05 \text{ mm}$;
- Sans superposition de hachurage ;
- Avec le style (c de la figure 3.12.

A partir de ces informations géométriques on peut définir une **fluence équivalente ϕ_{eq} reçue** comme l'énergie d'une impulsion multipliée par le nombre d'impulsions par unité de surface. Ceci se traduit en paramètres expérimentaux comme :

$$\phi_{eq} = \frac{P_m}{e \times V_l} \quad (3.1)$$

Où V_l est la vitesse de balayage du laser en mm/s, P_m la puissance moyenne du laser en W.

Ce qui peut être traduit en paramètres machine par :

$$\phi_{eq} = \frac{E_{imp} \times P_{\%} \times f}{e \times V_l} \quad (3.2)$$

Où E_{imp} est l'énergie maximum par impulsion laser en mJ, $P_{\%}$ le paramètre de puissance laser en pourcentage rentré dans la machine laser RENAULT et f la fréquence en Hz réglé pour l'essai.

C'est ce dernier calcul qui sera utilisé pour obtenir la fluence indiquée sur l'abaque Fluence en fonction de la fréquence (figure 3.13). De même, on peut définir le domaine de vitesse de balayage où on aura un recouvrement entre deux spots successifs.

$$V_l < D_f \times f \quad (3.3)$$

Où D_f est le diamètre du faisceau en mm.

En-dessous de cette vitesse limite, on peut définir un taux de recouvrement [3] par rapport à l'aire de recouvrement des deux spots successifs, soit :

$$A_l = 2R^2 \cos^{-1}\left(\frac{d}{2R}\right) - d \sqrt{R^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (3.4)$$

Où R est le rayon d'un spot laser, d la distance entre les deux spots et A_l l'aire de recouvrement.

A partir de ces calculs nous pouvons tracer les courbes non plus en fonction de l'énergie mesurée mais de la fluence équivalente (figure 3.13). Comme les essais ont été réalisés pour une surface balayée de 1 mm² au plan focal (pour rappel lors des mesures d'énergie le faisceau laser est défocalisé pour ne pas dépasser le seuil de dégradation du calorimètre cf. § 2.1.4), les mesures d'énergie déposée sont directement des fluences en mJ/mm².

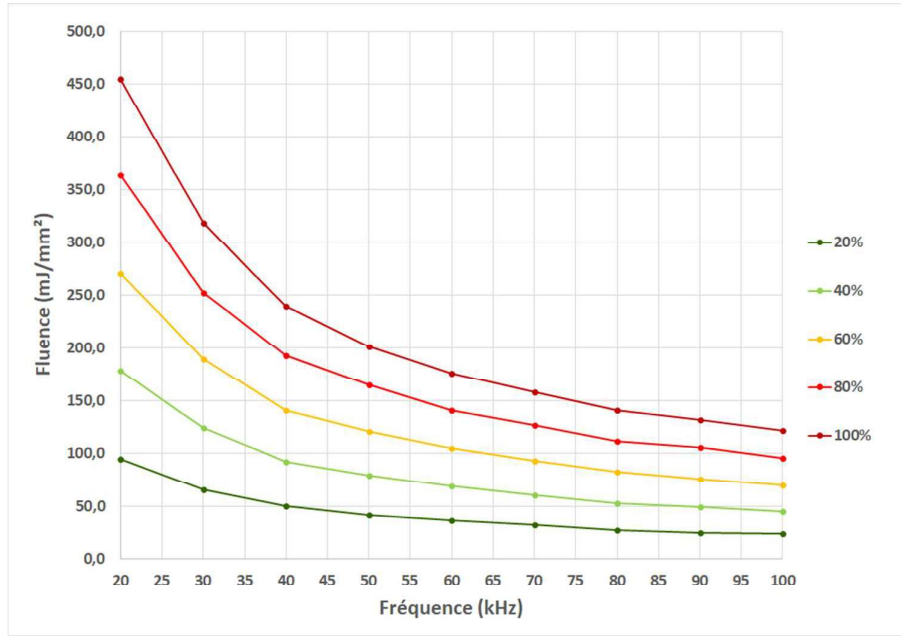


Figure 3.13 Abaque de l'évolution de la fluence en fonction de la fréquence pour des incréments de puissance de 20% au point focal.

On observe que la courbe (figure 3.13) de décroissance de fluence suit une loi en $1/x$ qui correspond à la chute de puissance nécessaire pour conserver une énergie moyenne laser constante.

La puissance moyenne P_m étant définie comme l'énergie déposée en une seconde par le laser :

$$P_m = E_{imp} \times f \quad (3.5)$$

Où E_{imp} est l'énergie par impulsion (J) et f la fréquence (Hz).

On peut aussi définir la puissance crête P_{cr} qui correspondant la puissance maximum atteinte par le laser lors d'une impulsion :

$$P_{cr} = \frac{E_{imp}}{\tau} \quad (3.6)$$

Où τ est la durée d'impulsion du laser.

A partir des équations (3.5) et (3.6), on obtient donc une relation entre P_m et P_{cr} :

$$P_m = P_{cr} \times \tau \times f \quad (3.7)$$

On remarque que si on n'est pas à 100% de la puissance laser à 20 kHz, nous avons la possibilité d'augmenter la puissance laser pour venir compenser la perte de puissance due à l'augmentation de fréquence. Cette observation permet d'utiliser la fréquence comme moyen d'optimisation du procédé. Ce principe sera décrit dans la conclusion générale.

3.3 Caractérisation temporelle du laser

Il est important de connaître la durée d'impulsion en la comparant à la valeur donnée par le fournisseur du laser, c'est un paramètre qui sera utile pour la transférabilité du procédé au chapitre 4. De plus, la fréquence étant un paramètre qui gouverne la fluence déposée, il a été nécessaire de valider sa valeur initiale de 20 kHz.

3.3.1 Caractérisation de la fréquence

En premier lieu nous avons utilisé le système du capteur infrarouge et de la photodiode visible décrit en § 2.1.5. Grâce à celui-ci nous avons pu faire une première mesure sur une durée d'échantillonnage longue (plusieurs ms) de la période des impacts lasers sur la surface gravée (figure 3.14).

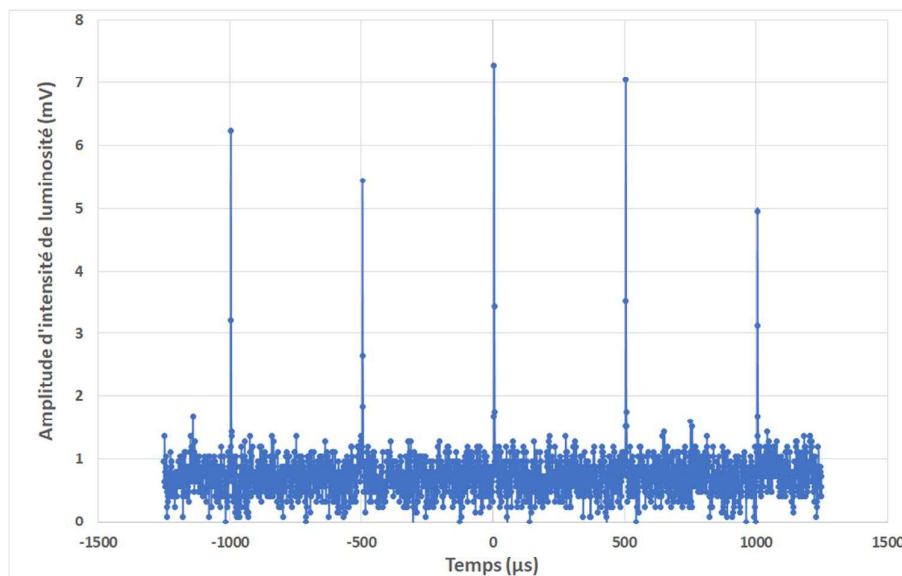


Figure 3.14 Mesure de la fréquence de la machine laser RENAULT.

Chaque impulsion mesurée est bien distante de 500 µs correspondant à une fréquence de travail de 20 kHz \pm 20 Hz.

3.3.2 Caractérisation temporelle d'une impulsion laser

Pour caractériser la durée d'impulsion laser, nous avons dû utiliser le capteur PVM, plutôt que la diode visible, qui était perturbée dans toutes les conditions testées. Le fournisseur indique une impulsion de largeur à mi-hauteur (full width at half maximum, FWHM) de $100 \text{ ns} \pm 20 \text{ ns}$ (figure 3.15).

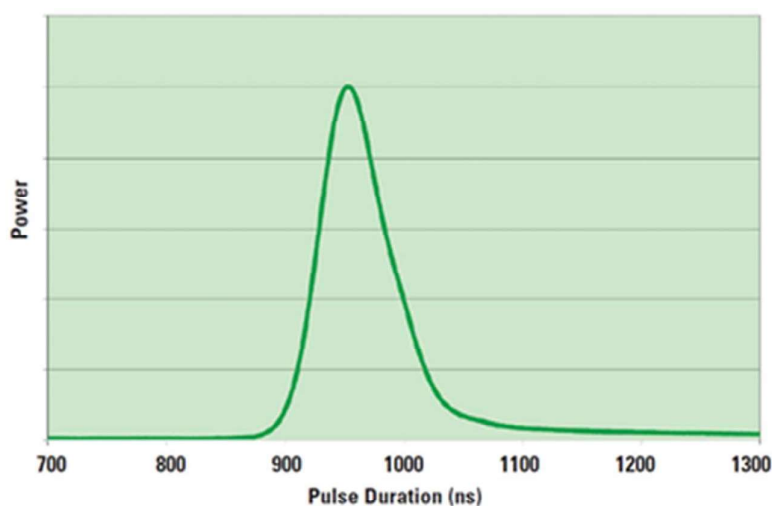


Figure 3.15 Forme temporelle de l'impulsion d'après la documentation technique Nufern[1] de la source laser du laser RENAULT.

Nous avons donc utilisé le même système de déclenchement décrit en chapitre 2 que pour la qualification en fréquence du système de gravure laser pour réaliser la mesure d'une impulsion laser unique (figure 3.16).

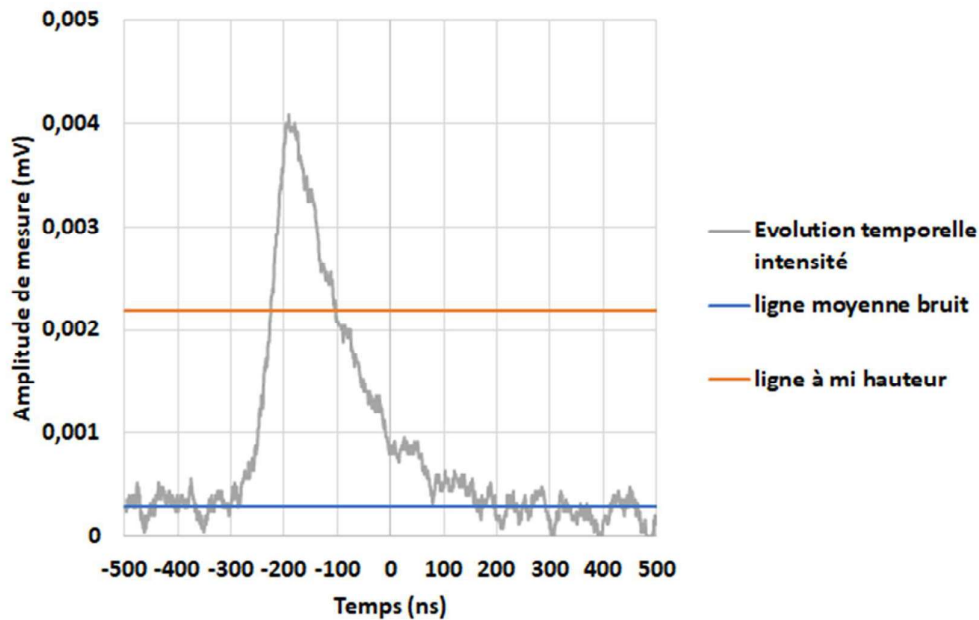


Figure 3.16 Mesure de la durée d'impulsion grâce au capteur PVM.

La FWHM est mesurée dans le cas de cette impulsion à 122 ns à ± 5 ns ce qui est conforme aux données communiquées par le fournisseur. De plus, la forme temporelle de l'impulsion respecte aussi la forme temporelle fournie.

3.4 Etalonnage géométrique du faisceau laser

L'étalonnage géométrique de nos machines lasers correspond au besoin de s'assurer de la bonne reproduction des motifs réalisés, par rapport au modèle dessiné sur le logiciel de la machine et de la conservation de l'échelle. Il permet également de s'assurer que les vitesses de balayages indiquées sont les bonnes. Les paramètres d'ajustements de l'étalonnage géométrique sont des gains de proportionnalité que nous noterons G_x et G_y correspondant respectivement au gain selon l'axe X et au gain selon l'axe Y.

La méthode est la suivante :

1. Réalisation d'un carré théorique de dimension connue simple, typiquement 10×10 mm²
2. Mesure de la dimension du carré au microscope optique
3. Comparaison de la dimension du carré réel et du carré théorique
4. Ajustement des gains G_x et G_y pour compenser les variations possibles de dimensions.

L'exemple ci-dessous (figure 3.17) permet d'illustrer la méthode décrite :

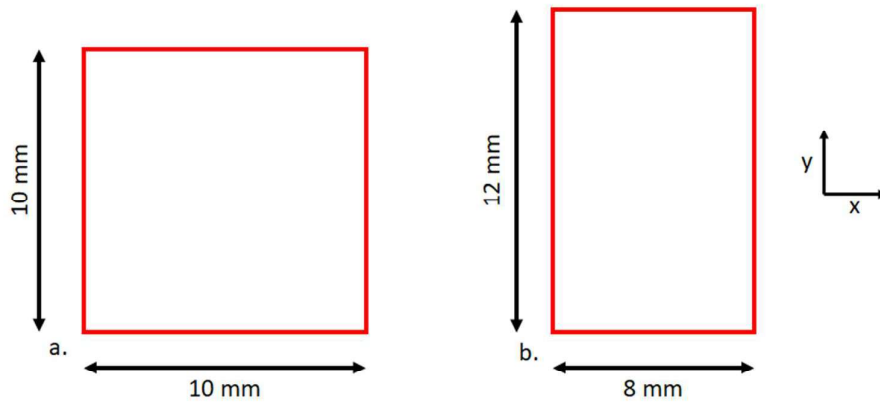


Figure 3.17 (a.) Carré décrit sur logiciel, (b.) Carré obtenu après usinage mesuré au microscope.

Au départ les gains G_x et G_y sont configurés à 1 (cas de départ sans configuration spécifique du logiciel). Nous avons un décalage selon les deux axes de travail avec une dimension trop petite selon x et une dimension trop grande selon y. Un ajustement des deux gains est donc nécessaire.

$$\begin{cases} \text{Pour } G_x = 1, X_{\text{logiciel}} = 0,8 \times X_{\text{réel}} \times G_x \\ \text{Pour } G_y = 1, Y_{\text{logiciel}} = 1,2 \times Y_{\text{réel}} \times G_y \end{cases} \quad (3.8)$$

Nous devons donc corriger les déformations géométriques induites par un décalage d'étalonnage géométrique en injectant dans le logiciel les paramètres $G_{xcorr} = 1,25$ et $G_{ycorr} = 0,83$ pour l'exemple de la figure 3.17.

Les gains injectés, on réalise une deuxième gravure avec les mêmes dimensions pour vérifier que les compensations sont bien prises en compte. Cette vérification standard[4] permet de s'assurer que la gravure réalisée présente rigoureusement les dimensions choisies. La vitesse de balayage se vérifie en comptant le nombre d'impacts le long d'une ligne une fois l'étalonnage géométrique effectué.

3.5 Conclusions

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats permettant de qualifier la machine laser RENAULT en termes de puissance, fréquence et de durée d'impulsion. Les résultats obtenus ont permis d'établir des recommandations d'utilisation de la machine laser RENAULT qui peuvent être étendues de manière plus générale à l'ensemble des machines lasers de gravure à impulsions nanosecondes, et ce qu'elles utilisent ou non un système de tête galvanométrique.

La caractérisation du laser en fonction des paramètres machine et la définition d'une fluence équivalente permettent d'aborder la partie portant sur l'étude de la réaction des matières à la gravure laser qui est présentée dans le chapitre 4.

3.6 Perspectives

Plusieurs éléments qui n'ont pas été développés dans cette étude seraient intéressants à appréhender dans de futures études.

Concernant les mesures de stabilité en puissance du laser, il serait intéressant de réaliser une étude de l'impact du taux d'hygrométrie[5] en plus de la température du local sur la puissance laser mesurée. En effet, les ateliers peuvent avoir un taux d'hygrométrie variable pouvant diminuer la puissance de la machine laser et l'eau présente une bande d'absorption à 1130 nm. Afin de le modéliser on pourrait effectuer des mesures de puissance du faisceau laser ayant traversé une fine couche d'eau équivalente à la quantité d'eau rencontrée pour un taux d'hygrométrie fixe.

A propos de l'optimisation de la durée d'usinage et du chemin à parcourir pour réaliser les motifs d'usinage, il serait pertinent de développer un algorithme d'optimisation. Pour l'instant, l'ordre de gravure des formes est réalisé par l'opérateur et n'est pas forcément optimisé. Cette piste permettrait de compléter le raisonnement effectué sur le style de hachurage et ainsi de minimiser le temps mort qui intervient lors de la réalisation des motifs par laser.

Bibliographie

- [1] Données tirées de la documentation fourni par Nufern, dans le document, « NUQA_1064_NA_0020_F1_spec », Nufern, NU0208-3/16, oct. 2017. [En ligne]. Disponible sur: https://www.nufern.com/pam/fiber_lasers/440/NUQ-1064-NA-0020-F1/.
- [2] Donnée tirée de la documentation fournie par Laser Cheval, dans le document, « Notice d'utilisation Machine LEM SAPHIR », Laser Cheval, mai 2017.
- [3] G. Villemin, « Aire de la lentille d'intersection de deux cercles », avr. 07, 2018. <http://villemin.gerard.free.fr/GeomLAV/Cercle/aaaAIRE/Lentille.htm>.
- [4] H. Schwenke, W. Knapp, H. Haitjema, A. Weckenmann, R. Schmitt, et F. Delbressine, « Geometric error measurement and compensation of machines—An update », *CIRP Annals*, vol. 57, n° 2, p. 660-675, janv. 2008, doi: 10.1016/j.cirp.2008.09.008.
- [5] S. Verma, T. Kehrer, J. Hesser, et S. Arba Mosquera, « Analysis of Impact of Humidity and Temperature on Excimer Laser Ablation of Polyethylene Terephthalate, Polymethylmethacrylate, and Porcine Corneal Tissue », *Lasers in Surgery and Medicine*, vol. n/a, n° n/a, nov. 2019, doi: 10.1002/lsm.23190.

Chapitre 4 : Etude du comportement de polymères industriels à la gravure laser, reproductibilité et transférabilité

L'objectif de cette partie est de définir les bonnes pratiques d'utilisation des machines laser en usinage. Il s'agit d'abord d'éviter la dégradation sous forme de carbonisation de la matière, c'est l'objectif de la première sous partie. Il s'agit également de définir les conditions d'usinage permettant d'avoir une ablation reproductible et contrôlée, respectant le cahier des charges RENAULT, ces autres aspects seront traités dans les sous parties suivantes.

4.1. Evolution de la température de surface en fonction de la fluence laser

On peut décrire la gravure laser en régime nanoseconde comme un phénomène de structuration de surface à une température critique (locale) à partir de laquelle la matière est dans un régime d'ablation laser. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'évolution de la température globale de surface des matières avant, pendant, et après la gravure laser. Il s'agit d'obtenir, par une première mesure simple et industrialisable, une information sur le comportement de la matière lors de l'usinage. Pour cela le système pyrométrique décrit en § 2.3.1 a été développé et utilisé pour caractériser l'évolution temporelle de la température de surface des matières (figure 4.1).

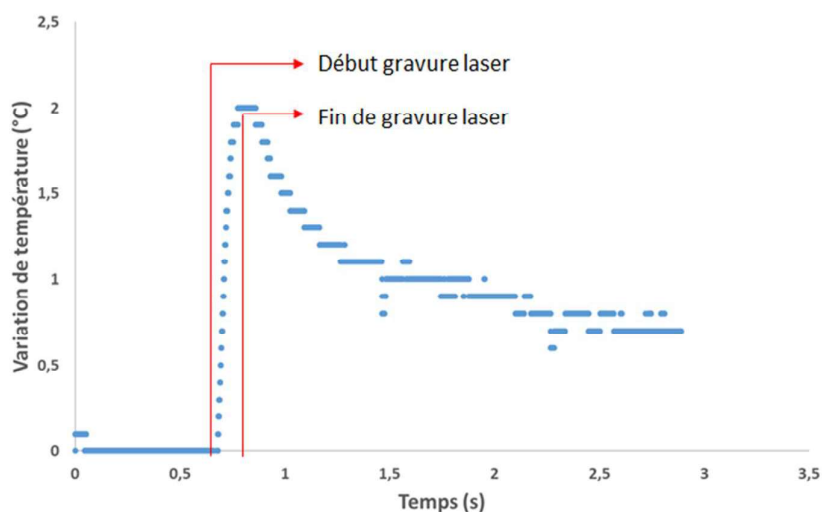


Figure 4.1 Exemple d'une courbe de température type : Courbe de température mesurée en surface d'un échantillon de PP en fonction du temps durant un procédé de gravure à une fluence de 100 mJ/mm^2 (vitesse de balayage 800 mm/s et d'une durée de 100 ms)

Typiquement la montée en température prend moins de 500 ms pour un essai elliptique (cf. § 2.3.3) d'une durée totale de 100 ms à une vitesse de balayage de 800 mm/s, puis l'apport d'énergie cessant la température de surface refroidie sur plusieurs secondes. La température obtenue est donc la moyenne temporelle et spatiale pour des intervalles de 100 ms et sur la surface ellipsoïdale observée par le pyromètre (cf 2.3).

4.1.1. Stabilité de la température acceptable lors de la gravure laser

Dans un premier temps nous avons étudié la répétabilité et la reproductibilité de la mesure de température d'une surface polymère gravée. Cette étude a été réalisée sur plusieurs essais sur une même éprouvette mais aussi sur différentes éprouvettes. Un même test selon le schéma de la figure 4.2 a été reproduit sur l'ensemble des éprouvettes testées concernant l'analyse de la répétabilité de mesure de la température. Chaque zone est espacée de 25 mm de la suivante afin d'assurer la réalisation des essais sur une zone non affectée thermiquement par la gravure laser précédente. Les gravures sont réalisées uniquement sur les bordures d'éprouvettes car le positionnement du pyromètre ne permet pas une distance de mesure plus grande. Ce type d'approche doit permettre également d'apprécier l'impact du procédé d'injection sur la réponse de la matière à l'ablation.

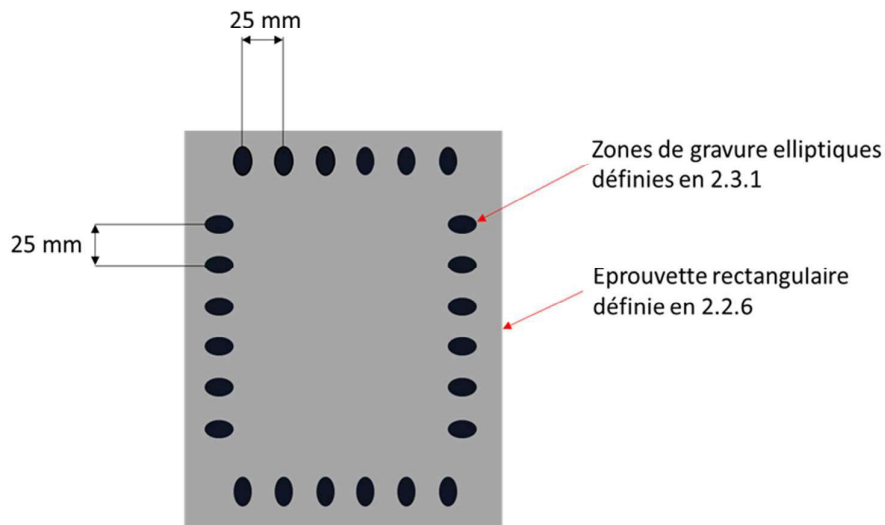


Figure 4.2 Positionnement des zones de gravures dont la température de surface est mesurée sur les éprouvettes de polymère.

Afin de définir des plages de variations de température acceptables pour chaque matière non peinte étudiée, nous avons réalisé des séries de dix essais dans les mêmes conditions (même matière, même plaque, même fluence). Les figures 4.3 à 4.5 présentent une série pour chaque matière.

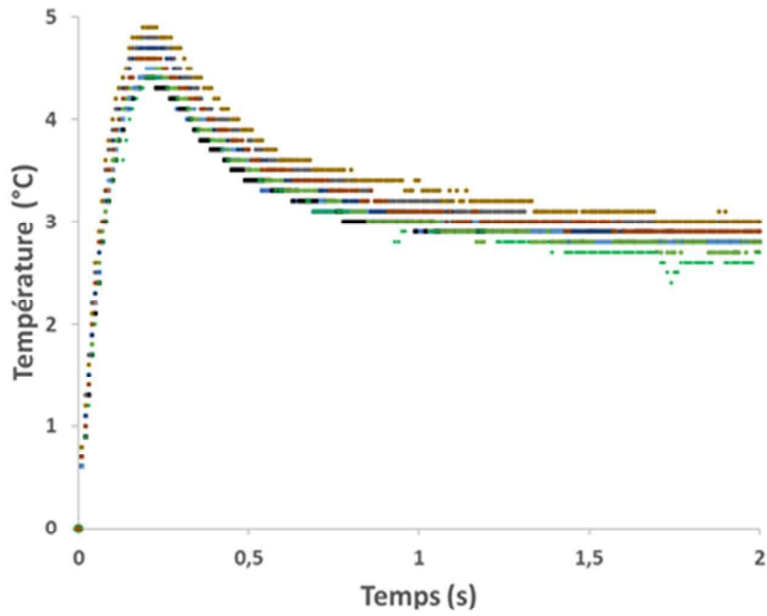


Figure 4.3 Compilation de dix mesures de température de surface sur PMMA pour une fluence de 400 mJ/mm^2 sur la machine laser RENAULT. (vitesse de balayage 800 mm/s et d'une durée de 100 ms)

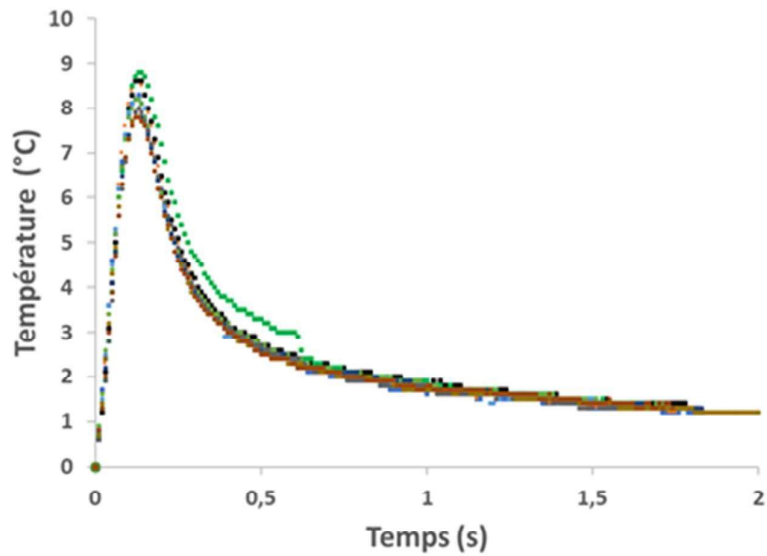


Figure 4.4 Compilation de dix mesures de température de surface sur ABS-PC pour une fluence de 50 mJ/mm^2 sur la machine laser RENAULT. (vitesse de balayage 800 mm/s et d'une durée de 100 ms)

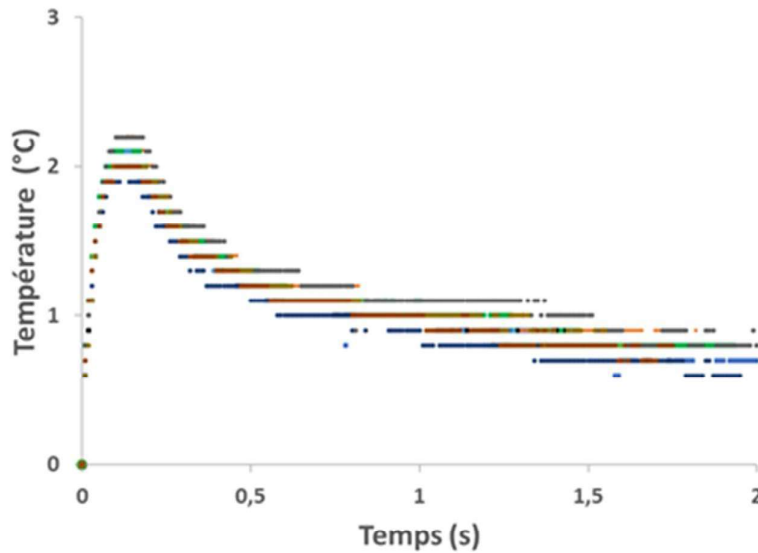


Figure 4.5 Compilation de dix mesures de température de surface sur PP pour une fluence de 100 mJ/mm^2 sur la machine laser RENAULT (vitesse de balayage 800 mm/s et d'une durée de 100 ms).

Les essais ont été uniquement réalisés sur les matières non peintes car la notion de température critique à partir de laquelle la dégradation de matière s'effectue est plus complexe dans le cas de la peinture et dépend de sa composition exacte que nous n'avons pas pu obtenir. A partir des courbes présentées nous avons pu définir l'échauffement de la matière à une fluence donnée et sa variation associée (Tableau 4.1) qu'on peut comparer à la précision du pyromètre dont la reproductibilité de mesure de température est donnée à $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Les variations observées sont toutes dans l'intervalle de reproductibilité de mesure du pyromètre mis à part pour l'ABS-PC qui est en limite d'intervalle.

	PMMA	ABS-PC	PP
Echauffement ($^\circ\text{C}$)	$4,5 \pm 0,35$	$8,5 \pm 0,5$	$2 \pm 0,15$

Tableau 4.1 Variation de température observée pour les différentes matières non peintes.

Ces observations indiquent que le pyromètre permet de contrôler précisément les conditions de la gravure laser et que si l'on reste dans un intervalle de variation de température donné la gravure réalisée correspondra à l'étalon défini en début de production.

Cependant, ces essais ont été réalisés en comparant les mesures de température sur une unique plaque et non au sein d'un lot de plaques. Pour cela nous avons choisi aléatoirement deux plaques d'ABS-PC dans notre stock d'éprouvettes. Puis nous avons réalisé 5 essais sur chaque plaque et comparé les variations de température obtenues (figure 4.6).

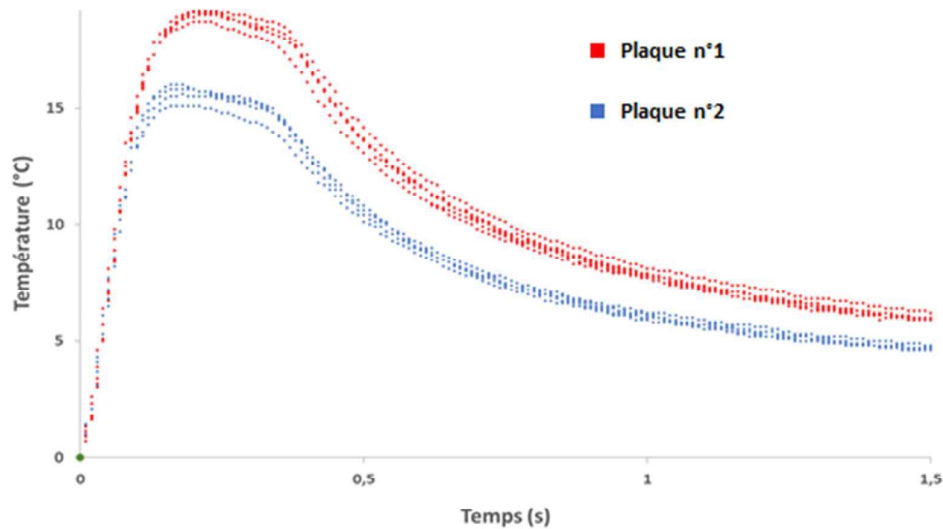


Figure 4.6 Mesures des variations de températures pour deux plaques différentes d'ABS-PC pour une fluence de 400 mJ/mm^2 .

Bien que les deux courbes aient une évolution semblable, on observe un écart significatif de température maximale atteinte entre les deux courbes alors que les essais ont été faits dans les mêmes conditions d'usinage et environnementales. Le pyromètre ne permet pas de définir une augmentation de température spécifique à chaque fluence ou matière mais il est par contre possible de s'assurer que le profil de la température reste le même d'un essai à un autre pour une même matière.

En effet, il a été observé une série d'expériences que si un panache d'ablation est généré, la courbe de température mesurée par le pyromètre en est affectée (figure 4.7), et ce, même en présence d'une aspiration.

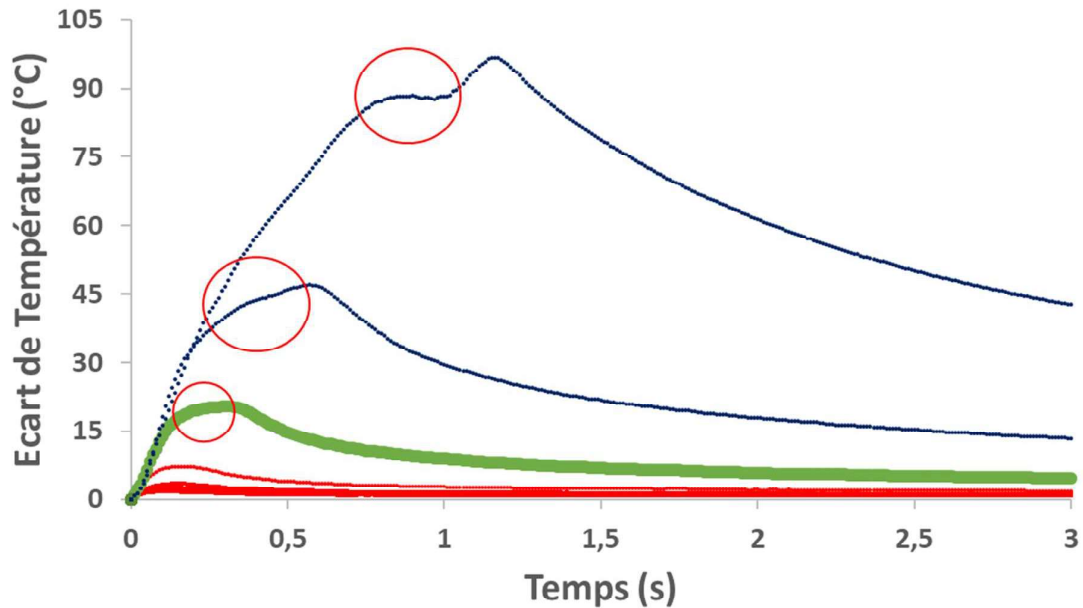


Figure 4.7 Phénomène de plateaux de température observés (cercle rouge) lors de l'usinage de l'ABS lorsque la fluence dépasse 800 mJ/mm^2 . Cet effet est obtenu pour une vitesse de balayage bien plus faible (50 mm/s) que celles utilisées couramment.

Ce plateau peut être qualifié de phénomène relié à la bibliographie concernant les différents modes d'ablation laser (cf. § 1.4.2). Dans le cas d'un dépassement critique du seuil d'ablation (2.5 à 5 fois le seuil d'ablation), le panache d'ablation absorbe une partie de l'énergie incidente, dont seule une fraction va interagir avec la surface mais également du rayonnement thermique émis. En effet, le panache d'ablation génère un brouillard diffusant dans l'infrarouge détectable avec le pyromètre. Cependant les fluences limites auxquelles on observe une apparition du phénomène sont dépendantes de la vitesse de balayage. Par exemple pour une vitesse de balayage de 50 mm/s la fluence limite observée est de 800 mJ/mm^2 . Pour 500 mm/s et une puissance multipliée par 10, on obtient la même fluence de 800 mJ/mm^2 mais on n'observe pas le phénomène de plateau de température.

Le pyromètre peut donc être utilisé pour détecter des anomalies de paramétrage. Sa mise en œuvre sur une chaîne de production peut réduire voire éviter les risques de sur-usinage pouvant induire une carbonisation ou un départ de feu sur une pièce, par exemple.

Le pyromètre peut aussi être utilisé comme moyen de contrôle qualité du lot de matières et de la machine laser. En effet, bien que des variations entre plaques puissent être observées concernant l'amplitude de variation de température, on peut comparer en temps réel la courbe de température de chaque échantillon et la courbe de température étalon pour des paramètres

définis en début de production. Si une modification du profil de température est observée, une vérification de la matière utilisée ainsi que de la puissance laser peuvent être déclenchées afin de prévenir une erreur de sélection de matière ou une dégradation de la source laser nécessitant une maintenance. Cette utilisation du pyromètre pour le contrôle en ligne a fait l'objet d'une demande de brevet.

4.2. Stabilité chimique de la matière lors de la gravure laser

La littérature nous indique que lors de l'ablation laser avec une source dans l'IR proche de type Nd:YAG, le mode de dégradation thermique est prédominant (cf. § 1.4). Nous nous intéressons à l'influence de la gravure laser sur la composition de surface des matières et pour cela, nous utilisons le système d'ATR-IR décrit en § 2.2.9.

4.2.1. Vérification de la répétabilité des mesures ATR-IR

Dans un premier temps, nous avons étudié la répétabilité des mesures afin de nous assurer qu'il n'y avait pas de variation du spectre selon le point mesuré sur la zone gravée laser. Pour cela nous avons réalisé un échantillonnage spatial des mesures selon différents points de la zone de gravure (figure 4.8).

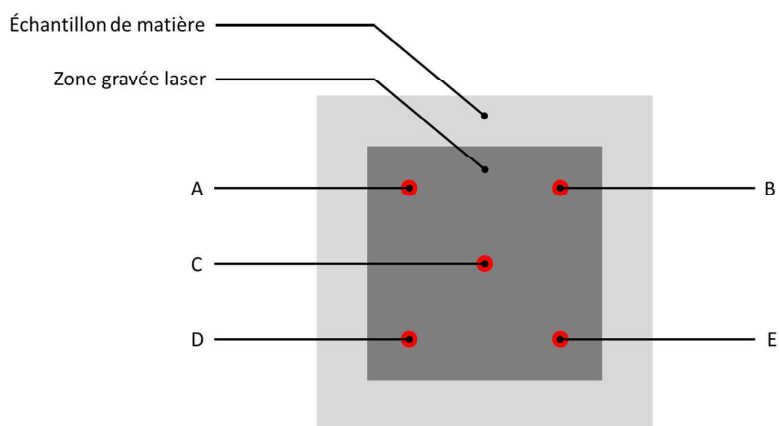


Figure 4.8 Répartition des points de mesures ATR-IR sur la zone gravée laser.

L'analyse des spectres du PP (figure 4.9) et des résultats similaires obtenus pour les autres matières montre que la position de prélèvement du spectre ATR n'influence pas les mesures. Les seules variations visibles sont sur la plage aux alentours de 2350 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être associées aux bandes de vibrations du CO_2 [1] et leurs apparitions sont dues à la présence plus ou moins épaisse d'une couche d'air entre l'échantillon et le détecteur..

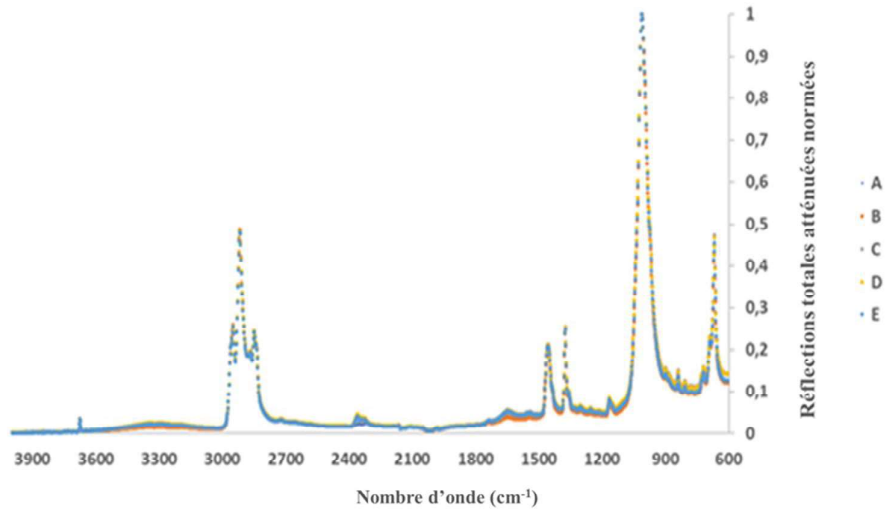


Figure 4.9 Spectres ATR-IR du PP obtenus selon le mode d'échantillonnage défini en figure 4.8. Les noms A, B, C D et E font référence à la figure précédente.

4.2.2. Comparaison des spectres ATR-IR des matières avant et après gravure

Pour le PMMA, les spectres (figure 4.10) sont très similaires avant et après gravure, quelle que soit la fluence, avec une légère réduction de l'intensité des bandes dans le domaine 3100-2800 cm^{-1} .

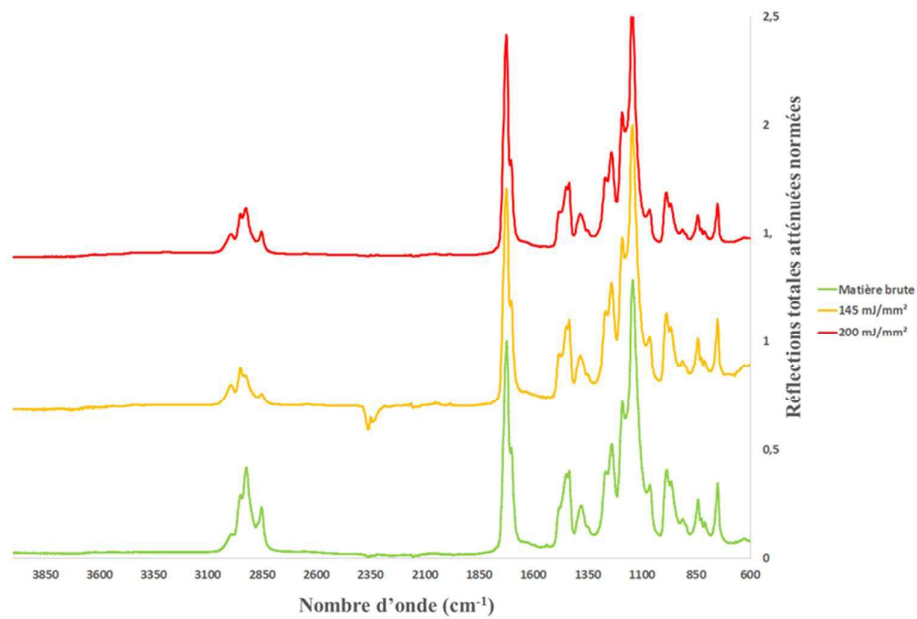


Figure 4.10 Spectres ATR-IR du PMMA normalisés par rapport au pic à 1724 cm^{-1} avant et après gravure à deux fluences lasers : 145 et 200 mJ/mm^2 . Spectre décalé pour lisibilité

La matière après ablation ne présente pas de signaux d'oxydation thermique (bandes liées à l'apparition de fonctions acides carboxyliques vers 1820, 1775 et 1015 cm^{-1} [2]. Nous n'avons pas non plus identifié l'apparition de la bande à 1550 cm^{-1} , qui signe aurait l'apparition d'insaturations et d'un début de carbonisation lors de dégradations en absence d'oxygène. Cependant, le massif des bandes CH autour de 2800-3000 cm^{-1} change d'intensité relative, ce qui pourrait suggérer une modification de la conformation du polymère dans le matériau [3].

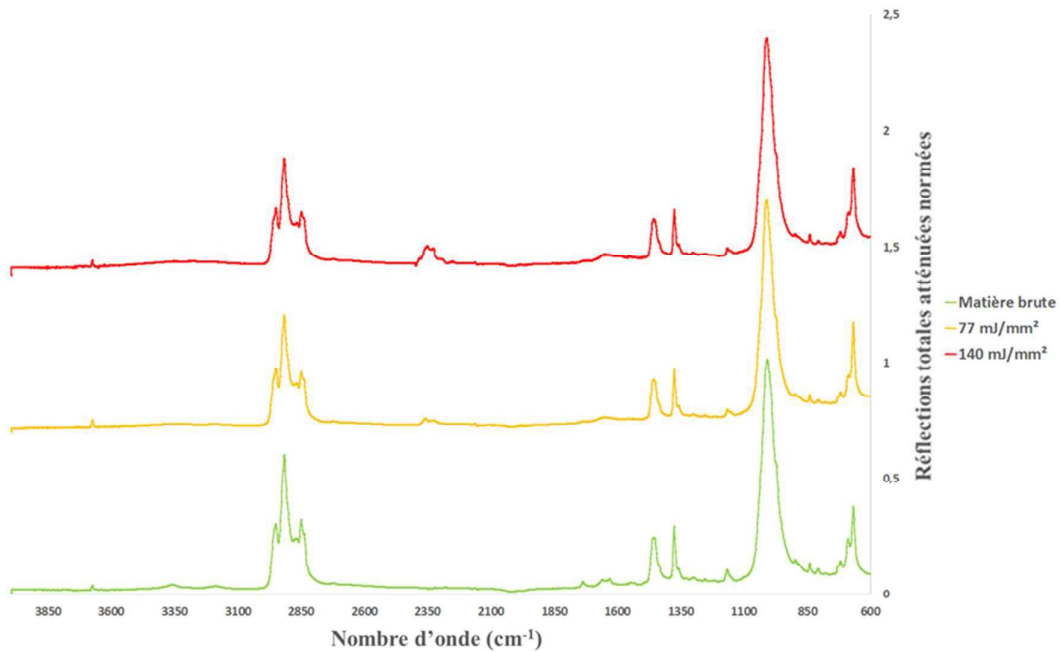


Figure 4.11 Spectres ATR-IR du PP, normalisées par rapport au pic à 1010 cm^{-1} , avant et après gravure à deux fluences : 77 et 140 mJ/mm^2 .

A faible fluence, la disparition des petites bandes vers 3350 et 1650 cm^{-1} correspond à un nettoyage de la surface de ses produits partiellement oxydés, probablement formés durant le processus d'injection [4]. Ces phénomènes sont communs au procédé d'extrusion [5].

On aperçoit à plus forte fluence l'apparition d'une bande large vers 3300 cm^{-1} (fonction OH) et d'une bande vers 1700 cm^{-1} (carbonylation) pouvant signaler un début d'oxydation thermique, mais avec des produits différents de ceux créés par l'injection.

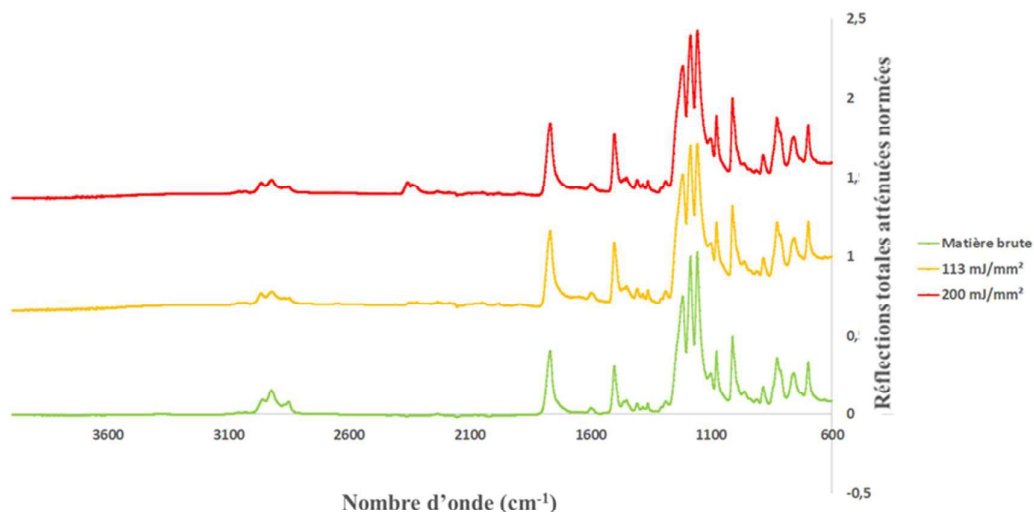


Figure 4.12 Spectres ATR-IR d'ABS-PC normalisés par rapport au pic à 1150 cm^{-1} avant et après gravure à deux fluences : 113 et 200 mJ/mm^2 .

Pour l'ABS-PC, là encore, nous n'avons pas pu identifier l'apparition de produits de dégradations oxydatives en surface de la matière gravée [6]. La gravure laser semble globalement plus respectueuse du matériau sous-jacent que l'étape d'injection et n'induit pas de vieillissement prématuré de la matière, ce qui est rassurant quant à l'utilisation de la technologie laser comme technique de décoration.

Ces résultats confirment en particulier que le laser IR n'induit pas de dégradation chimique en surface de la matière tant que le seuil de carbonisation de la matière n'est pas atteint, en bon accord avec l'estimation faite par les modèles thermiques notamment surfaciques selon lesquels la matière est échauffée et évacuée couche après couche sans induire de dégradation dans la profondeur de la matière.

4.2.3. Comparaison des spectres ATR-IR lors de la dégradation de la peinture

Concernant les analyses ATR-IR des peintures, nous nous sommes concentrés sur la peinture monocouche grise (figure 4.13). En effet, elle correspond au seul type d'éprouvette peinte pour laquelle l'ablation partielle de la couche est réalisable. Dans le cas de la peinture bicouche, la peinture blanche sous-jacente n'est pas analysable sans venir décaper la peinture noire et on ne peut donc pas s'assurer d'avoir un spectre de la matière non dégradée fiable. Pour la peinture tricouche, le primaire est entièrement décaper sur les zones gravées laser avant le dépôt des deux couches supérieures.

On n'observe dans ce cas particulier pas d'apparition de bandes significatives à la suite de la gravure laser.

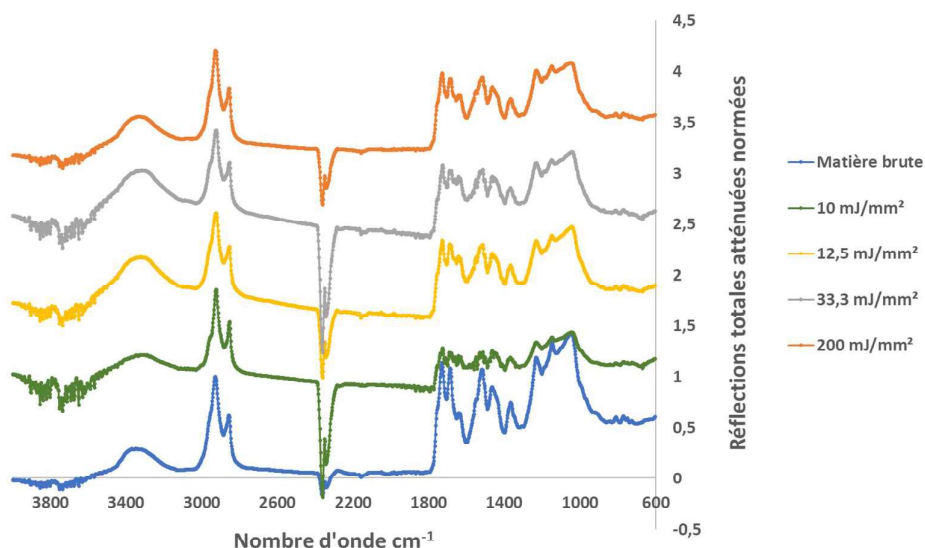


Figure 4.13 Spectres ATR-IR sur peinture monocouche gravée avant et après gravure, à quatre fluences différentes. Les fluences utilisées sont moins élevées pour mettre en évidence si il y a une évolution de la composition de la matière au cours du décapage partielle de la peinture monocouche.

4.3. Profilométrie

Nous avons décidé d'étudier directement l'influence des paramètres de vitesse et de puissance laser sur la profondeur ablatée afin de définir des courbes de seuil d'ablation. Les mesures sont effectuées par profilométrie optique, procédé décrit en § 2.3.3.

4.3.1. Variations des mesures de profondeur d'usinage

Nous avons mesuré la répétabilité des mesures au profilomètre optique pour différentes fluences (100, 150, 200, 400 mJ/mm², cf. § 3.1) sur les différentes matières étudiées : ABS-PC, PP et PMMA. Ces fluences ont été sélectionnées en fonction des observations faites en § 4.1. La mesure de l'écart-type des profondeurs nous permet de connaître la sensibilité du profilomètre optique à la détection de gravure des matières. La figure 4.14 présente les profondeurs d'usinage avec leur barre d'erreur respective à $\pm 3\sigma$, mesurées pour différentes fluences (en suivant la définition du chapitre 2).

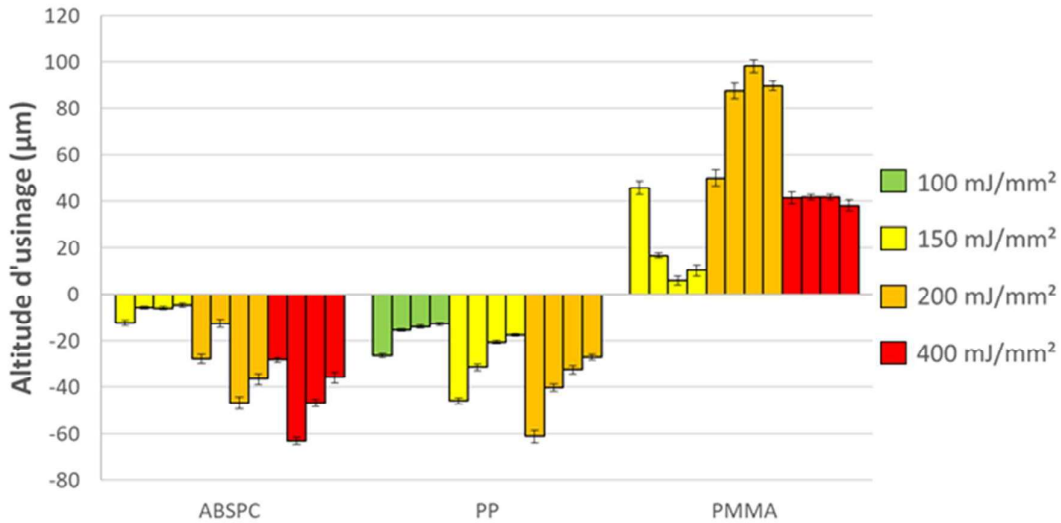


Figure 4.14 Variation de l'altitude de gravure laser pour l'ABS-PC, le PP et le PMMA pour 4 couples de paramètres (vitesse d'usinage, puissance laser) à isofluence et ceci pour trois fluences différentes. Le PP qui présente un seuil d'ablation plus faible que l'ABS-PC et le PMMA a été usiné avec une fluence max de 200 mJ/mm² contre 400 mJ/mm² pour les autres matières. Les barres d'erreurs correspondent à trois fois l'écart type des 8 mesures répétées.

Pour la suite des travaux nous définirons les termes suivants :

- La profondeur d'usinage : altitude d'usinage dont la valeur est négative vis-à-vis de la surface de référence de l'échantillon.
- La hauteur de gonflement : altitude d'usinage dont la valeur est positive vis-à-vis de la surface de référence de l'échantillon.

4.3.2. Définition de seuil de sensibilité du profilomètre optique

Grâce à ces mesures nous pouvons avec une certitude de 99.73% (i.e. 3σ) établir des seuils à partir desquels une gravure de la matière a été réalisée et donc à partir desquelles on peut dire avec certitude que ce seuil d'ablation garantit une gravure.

	PP	ABS-PC	PMMA
Valeur 3σ (µm)	8,5	7,6	6,7

Tableau 4.2 Intervalles de 3σ obtenus à partir des mesures de profilométrie optique présentées en figure 4.14.

Nous présentons ici l'ensemble des mesures de profondeur/gonflement pour chaque matière et nous définissons les différentes zones de gravure laser observables.

Les figures 4.15 à 4.17 représentent la compilation des mesures de profondeur/gonflement sur les trois machines lasers a) CEA, b) RENAULT et c) IREPA selon la vitesse d'usinage et la puissance laser moyenne, respectivement sur les trois matières ABS-PC, PMMA et PP.

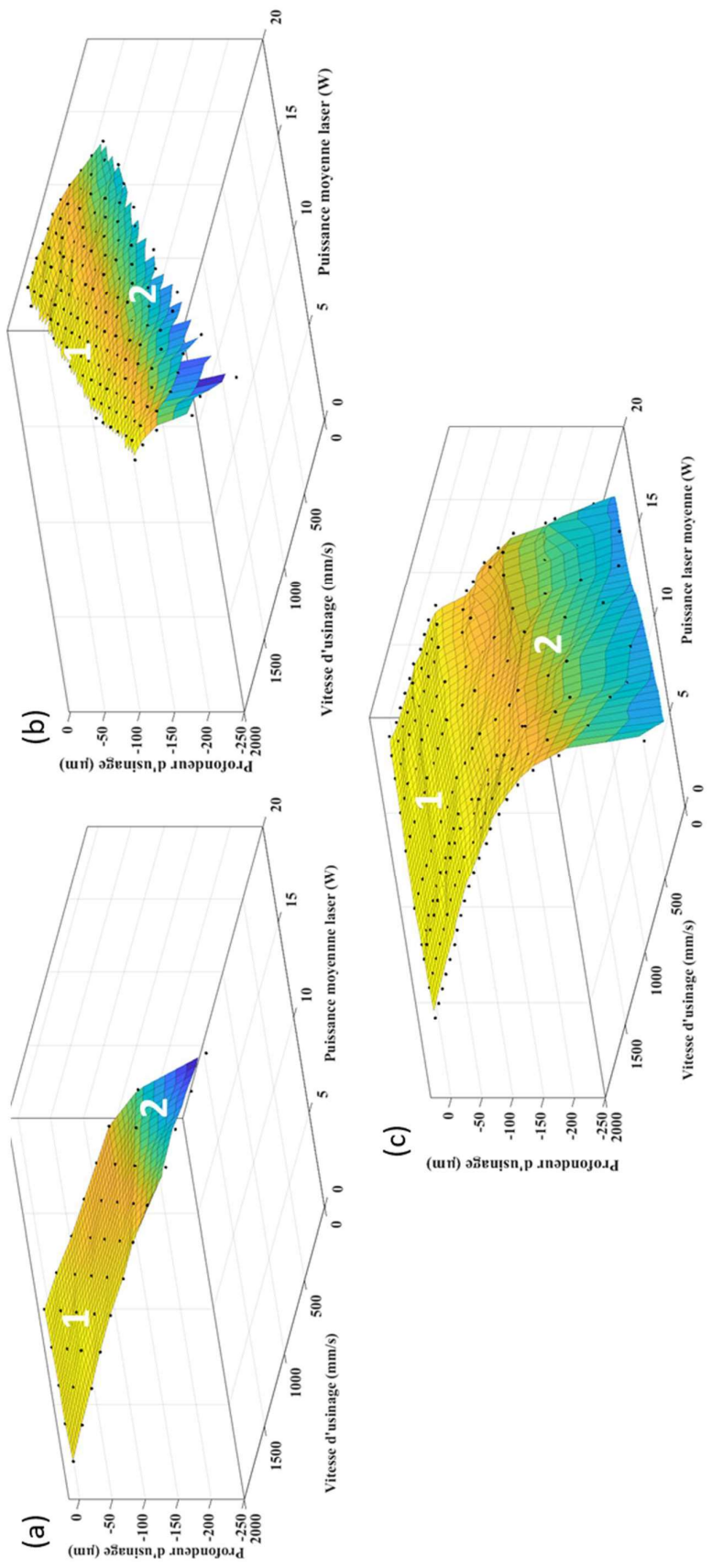


Figure 4.15 Courbes de profondeur d'usinage de l'ABS-PC mesurées par profilométrie optique en fonction de la puissance laser moyenne (W) et de la vitesse d'usinage (mm/s) pour une fréquence de répétition de 20kHz et une durée d'impulsion de 100 ns, les chiffres 1 – 2 correspondent à des observations de différentes phases en fonction des paramètres laser.

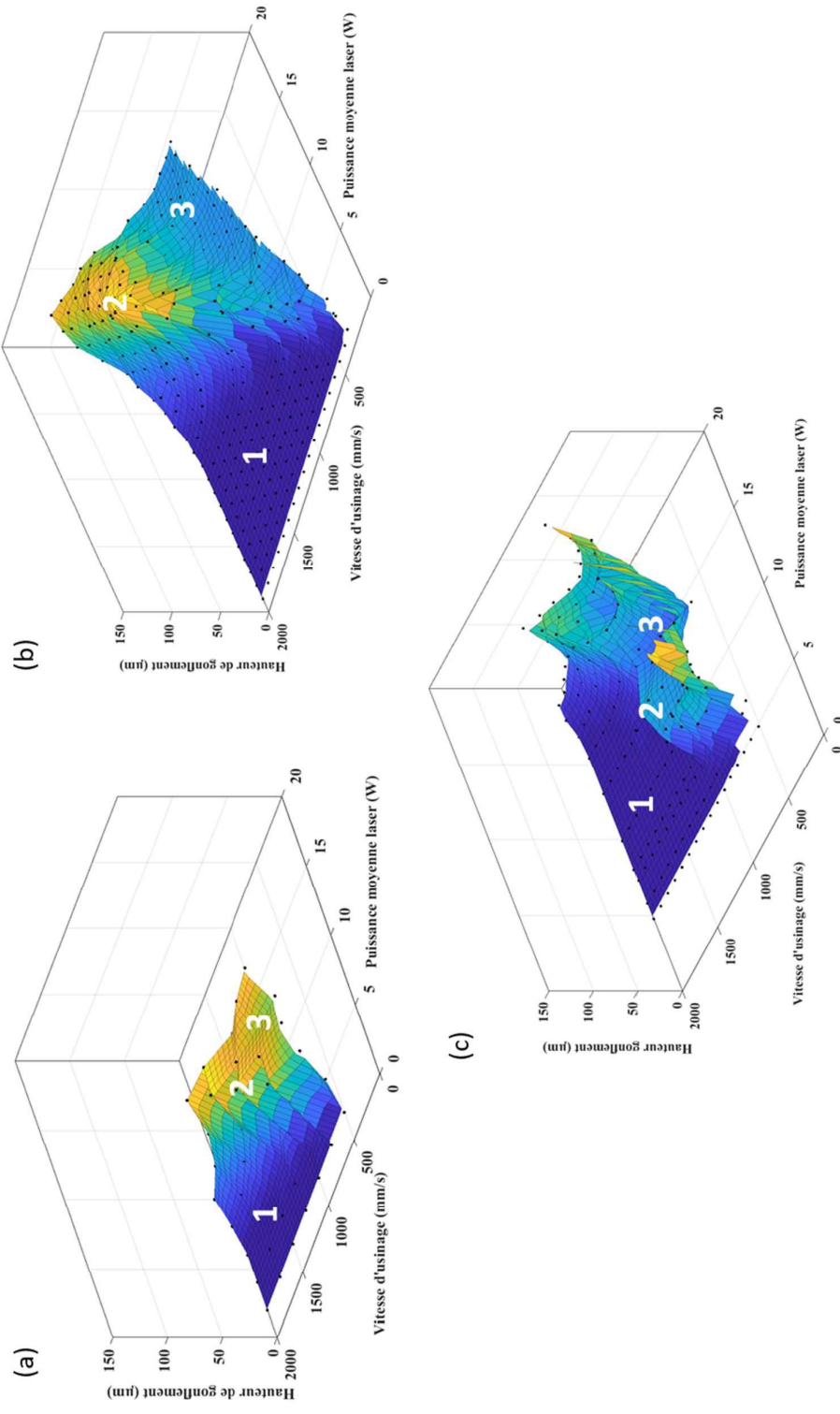


Figure 4.16 Courbes de gonflement du PMMA mesurées par profilométrie optique en fonction de la puissance laser moyenne (W) et de la vitesse d'usinage (mm/s) pour une fréquence de répétition de 20kHz et une durée d'impulsion de 100 ns. Les chiffres 1- 2 - 3 correspondent à des observations de différentes phases en fonction des paramètres laser.

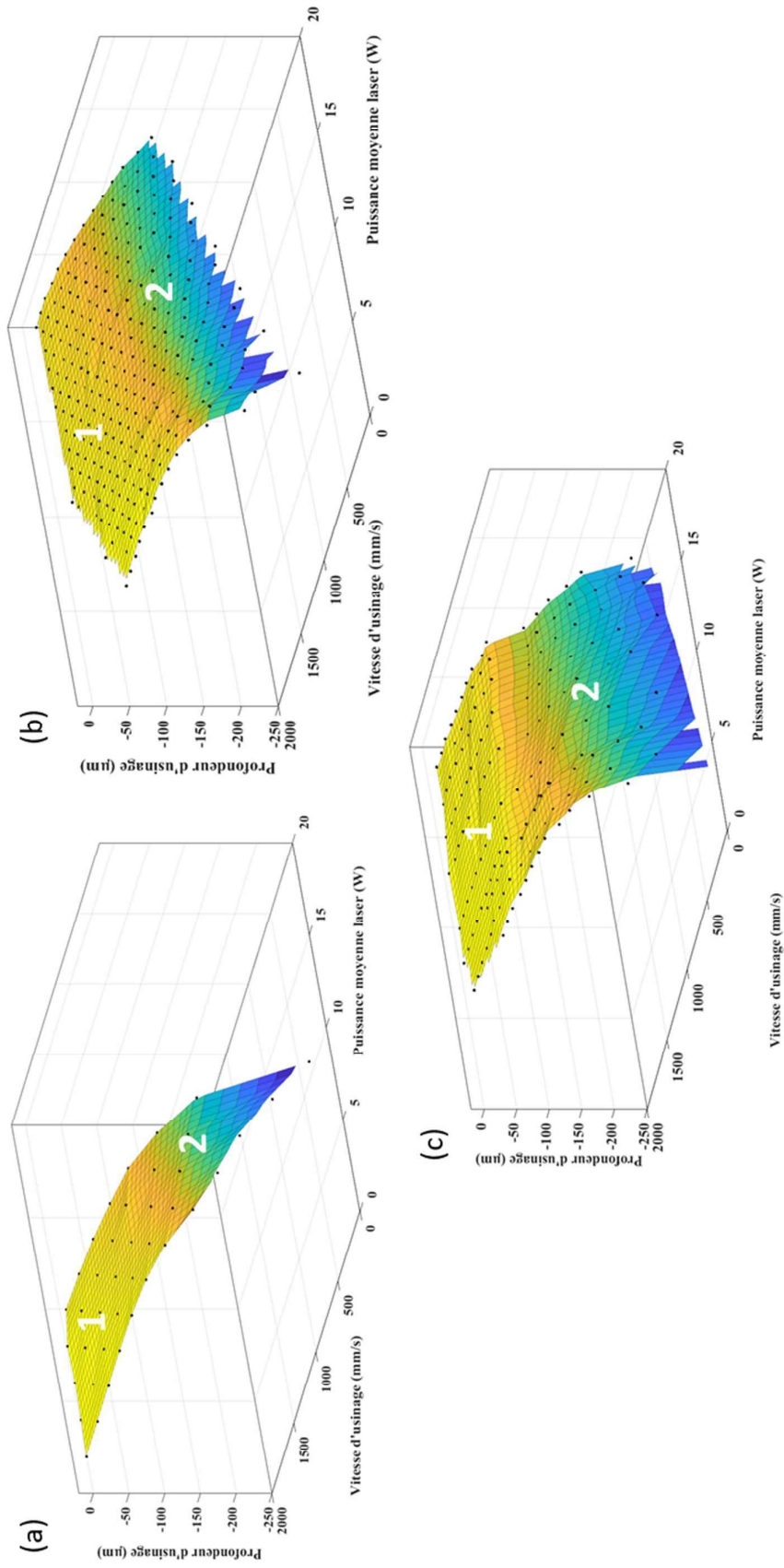


Figure 4.17 Courbes de profondeur d'usinage du PP mesurées par profilométrie optique en fonction de la puissance laser moyenne (W) et de la vitesse d'usinage (mm/s) pour une fréquence de répétition de 20kHz et une durée d'impulsion de 100 ns. Les chiffres 1 – 2 correspondent à des observations de différentes phases en fonction des paramètres laser.

Qualitativement les comportements de chaque matière sont proches lors de la gravure sur les trois machines mis à part le PMMA. On peut en particulier identifier des ensembles de couples (vitesse, puissance) qui vont définir une courbe seuil d'usinage. Au-delà de ce seuil, le comportement est régulier pour le PP et l'ABS-PC. Dans le cas du PMMA, après un gonflement initial de la surface, la décomposition thermique de la matière prend le pas sur le gonflement et une baisse de la hauteur de gonflement moyenne est observée.

4.3.3. Traitement des données de profilométrie optique autour des valeurs seuil de gravure

Pour chaque courbe de gravure en fonction de la puissance et de la vitesse d'usinage qui sont présentées au § 4.3.2 nous avons effectué le traitement suivant :

- Positionnement d'une courbe seuil sur la courbe 3D présentée en § 4.3.1
- Sélection du point le plus proche de la limite de seuil pour chaque incrément de puissance. Dans le cas où deux points sont sensiblement aussi proches (différence de distance par rapport à la valeur seuil $< 1\mu\text{m}$) les deux points sont utilisés pour la compilation.
- Compilation des points de mesures « seuil » pour les différents lasers sur un même graphique, une courbe de tendance des points de mesures (courbe seuil sur la figure 4.18). Cette courbe définit une frontière entre les couples de paramètres (vitesse, puissance) pour lesquels il y a gravure ou non sur l'ensemble des matières, une fonction linéaire semble la plus appropriée pour l'interpréter.

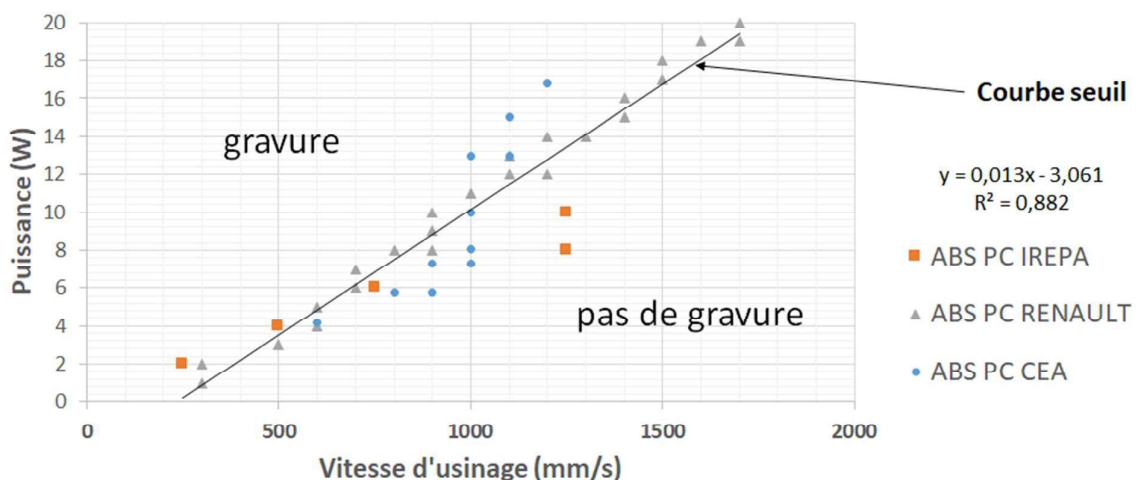


Figure 4.18 Cumul des couples puissance laser moyenne (W) et vitesse d'usinage (mm/s), au seuil d'ablation de l'ABS-PC pour les trois machines lasers CEA, RENAULT et IREPA.

Voici les courbes de seuil de gravure pour le PMMA et le PP obtenues à partir de la définition décrite ci-dessus.

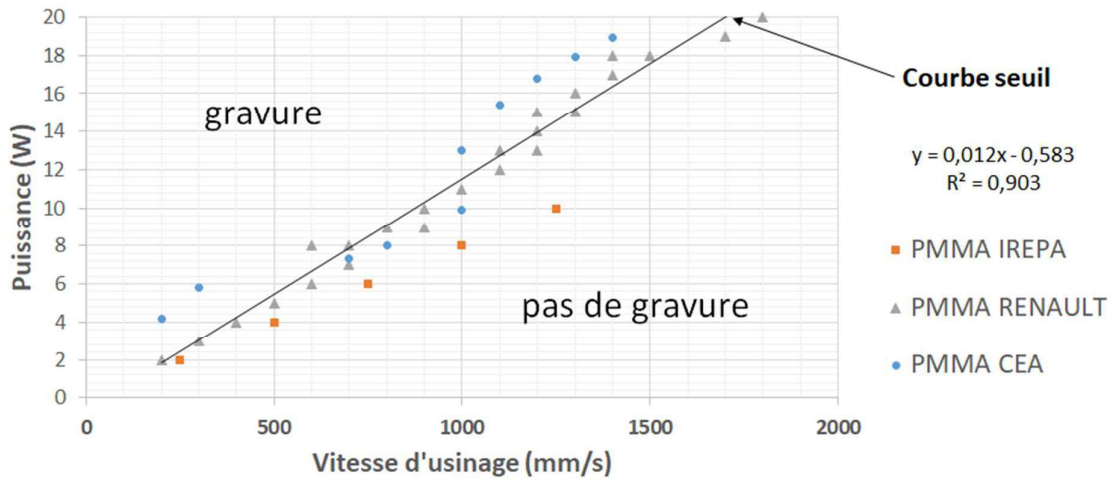


Figure 4.19 Cumul des couples puissance laser moyenne (W) et vitesse d'usinage (mm/s), au seuil d'ablation du PMMA pour les trois machines lasers CEA, RENAULT et IREPA.

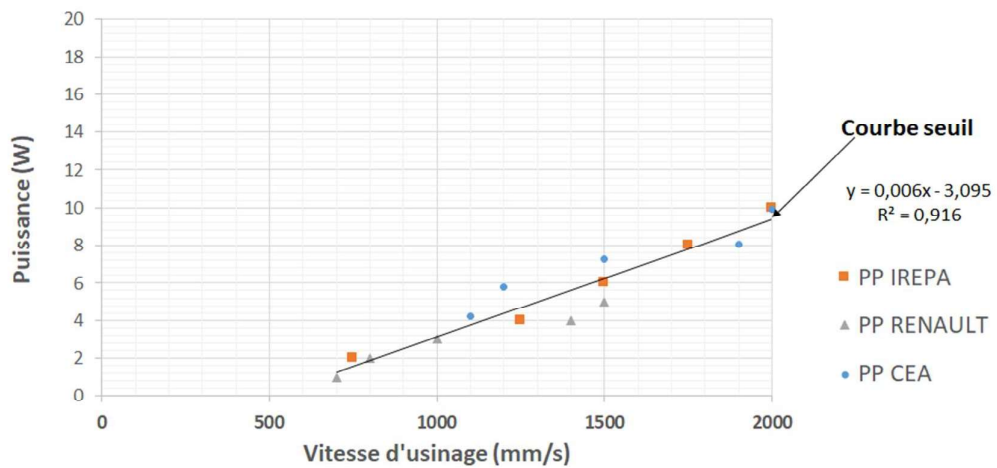


Figure 4.20 Cumul des couples puissance laser moyenne (W) et vitesse d'usinage (mm/s), au seuil d'ablation du PP pour les trois machines lasers CEA, RENAULT et IREPA.

Il faut noter que ces courbes ne prennent pas en compte les différences de taille de faisceau au point d'usinage. Nous nous sommes en effet placés dans une approche industrielle, où le placement de la pièce ne peut se faire avec une précision parfaite par rapport à la tache focale optimale. Malgré cette approximation forte, on constate cependant que la dispersion des points est limitée, et plus importante pour une même machine qu'entre deux machines différentes. Ce qui indique que la taille du faisceau est un paramètre secondaire du moment que la fluence reste la même.

Dans le cas du laser RENAULT, pour lequel nous avons le plus de données, il est possible de définir l'équivalent d'une fluence seuil en utilisant les paramètres géométriques du balayage (cf. chapitre 2).

	PMMA	ABS-PC	PP
Fluence seuil (J/cm²)	24	26	12
Données de la littérature	>5 [7]	29 (pour le PC) [8]	10 – 15 [9]

Tableau 4.3 Fluences seuils équivalentes à partir des courbes 4.18 à 4.20 et du calcul du chapitre 3.2.1

Ces fluences semblent élevées en valeur absolue dans le cas du PMMA par rapport à celles mesurées dans la littérature (tableau 4.3). C'est probablement lié à la prise en compte de la variabilité statistique dans notre cas sur la définition de ce seuil. Par ailleurs, les courbes du PP et de l'ABS-PC nous montrent aussi une ordonnée à l'origine négative, nous interprétons cette valeur comme la signature d'une facilitation de l'usinage quand la vitesse de balayage baisse, qui pourrait correspondre au phénomène d'abaissement du seuil d'ablation soit par échauffement massif du matériau, qui est mesuré de façon moyennée par le pyromètre, soit par un phénomène d'incubation du matériau (cf. chapitre 1).

En suivant les modèles simplifiés décrits dans le chapitre 1 (équation 1.1) nous pouvons essayer de définir une température critique à partir de ces valeurs d'ablation. Les valeurs de C_p sont données dans le chapitre 2, ainsi que les données de réflectance mesurées sur les matériaux qui suggèrent que 95% de l'énergie reçue est absorbée. Suivant [10], nous pouvons émettre l'hypothèse que les matériaux sont chauffés sur une vingtaine de microns de profondeur.

Les montées de température attendues dans les matériaux au seuil d'ablation sont alors de 5000 à 6000 K dans les trois cas. Ces valeurs extrêmement hautes par rapport aux températures de dégradation totale des matériaux (i.e. l'ordre de 500°C, cf § 2.2) suggèrent que le modèle de chauffage surfacique n'est pas valable dans notre cas [11].

Si on applique un modèle de chauffe dans la masse (cf § 1.4.2), on peut essayer de déterminer le nombre de liaisons rompues par unité de volume. En prenant une énergie moyenne pour les

liaisons covalentes de 400 kJ/mol, on peut évaluer qu'environ 5% (cas du PP) à 20% (cas du PMMA) de toutes les liaisons des matériaux seraient thermolysées (la structure de l'ABS-PC est trop complexe pour permettre une telle évaluation).

Dans le cas du PMMA, cela correspondrait à complètement dépolymériser le matériau, et peut expliquer la faible production de nanoparticules pour ce matériau (cf. § 5.4.2). Dans le cas du PP, qui présente une formation de particules fines significative dans lequel le matériau n'est pas dégradé (cf § 5.3.2), il faut envisager qu'une partie importante de l'énergie soit perdue, soit par diffusion optique à l'intérieur du matériau sur les charges, soit par diffusion thermique, soit par formation d'un panache écran.

Nous avons également essayé de rationaliser le comportement des matériaux au-delà du seuil d'usinage.

Comme indiqué au chapitre 3, la fluence équivalente reçue par l'échantillon est liée au rapport puissance sur vitesse (P/V), les deux paramètres testés ici. Nous avons donc essayé de représenter la profondeur d'usinage en fonction de ce rapport.

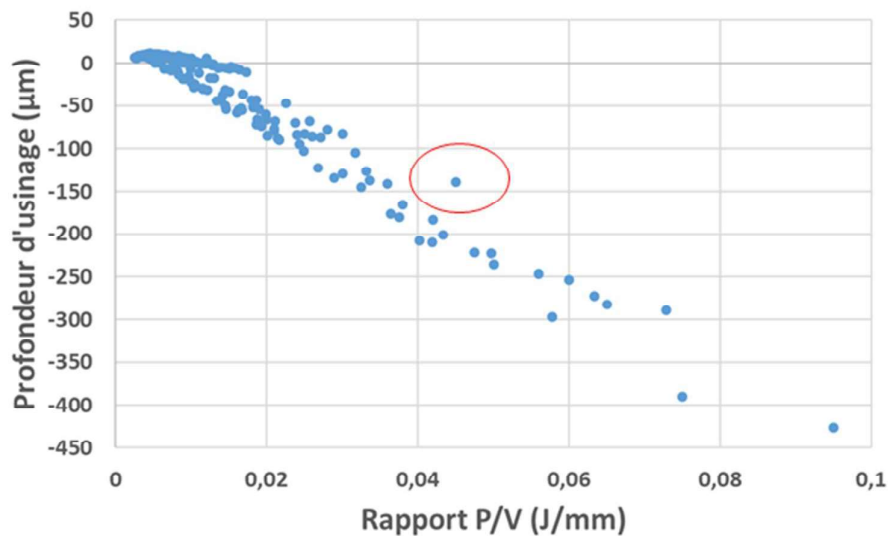


Figure 4.21 Profondeur de gravure laser sur l'ABS-PC en fonction du rapport puissance sur vitesse pour la machine laser CEA. Mise en évidence de dispersion de mesure de la profondeur vis-à-vis du rapport P/V (cercle rouge).

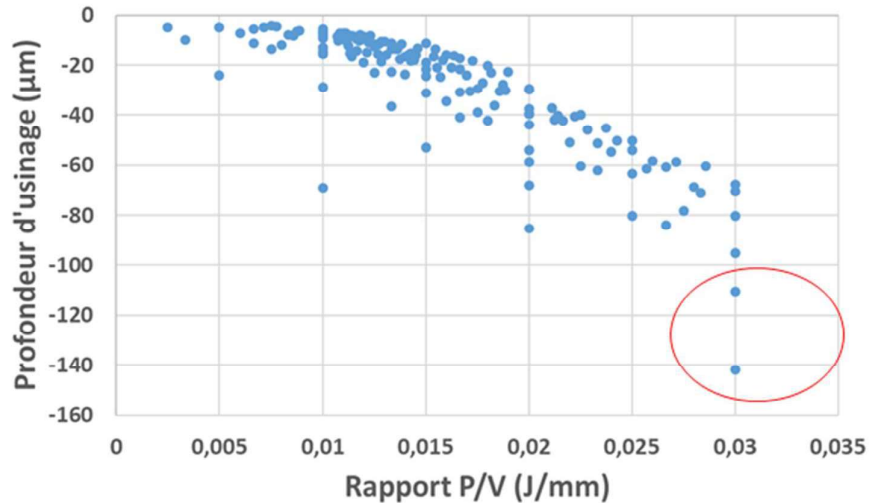


Figure 4.22 Profondeur de gravure laser sur l'ABS-PC en fonction du rapport puissance sur vitesse pour la machine laser RENAULT. Mise en évidence de dispersion de mesure de la profondeur vis-à-vis du rapport P/V (cercle rouge).

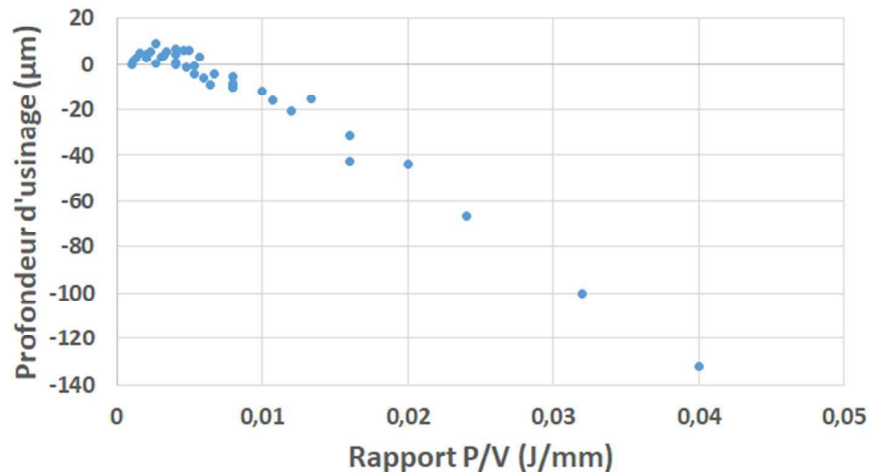


Figure 4.23 Profondeur de gravure laser sur l'ABS-PC en fonction du rapport puissance sur vitesse pour la machine laser IREPA.

On constate pour les trois machines des tendances linéaires au-dessus d'un rapport P/V de 0.01 qui montrent un rôle déterminant de la fluence. C'est en accord avec les modèles décrits dans le chapitre 1 (équation 1.3).

Cependant, malgré cette tendance, les profondeurs obtenues sur une même machine peuvent être très dispersées pour des mêmes rapports (puissance/vitesse). Cet effet est particulièrement marqué dans le cas de la machine laser RENAULT.

Dans le cas de cette machine, nous avons observé que, pour un même rapport puissance/vitesse, plus vitesse et puissance sont faibles, plus la profondeur d'usinage est importante. Comme cet effet ne peut venir d'une baisse de la puissance, on s'intéresse donc à la dépendance résiduelle en vitesse de l'usinage pour des rapports puissance/vitesse constants (figure 4.24).

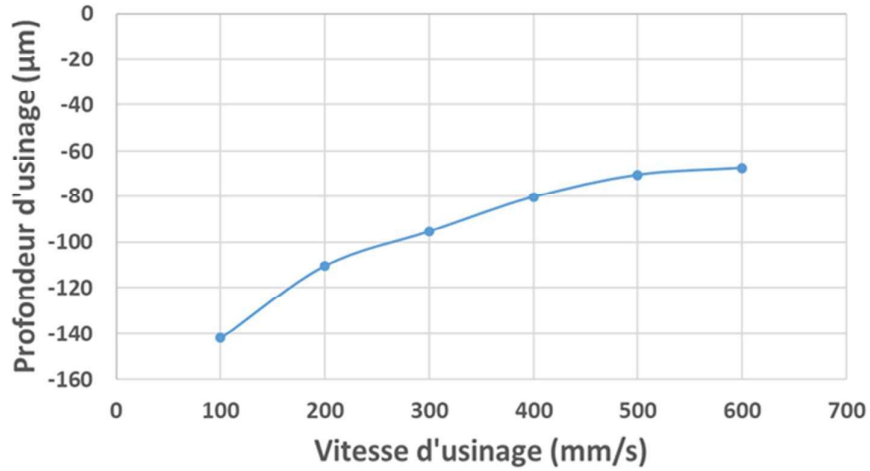


Figure 4.24 Courbe de profondeur d'usinage pour un rapport puissance/vitesse constant de 0,03 (J/mm) en fonction de la vitesse d'usinage pour le laser RENAULT.

Comme la vitesse contrôle le recouvrement entre spots successifs, on essaie de corréler le pourcentage de recouvrement géométrique (cf. chapitre 2) aux variations de profondeur observées.

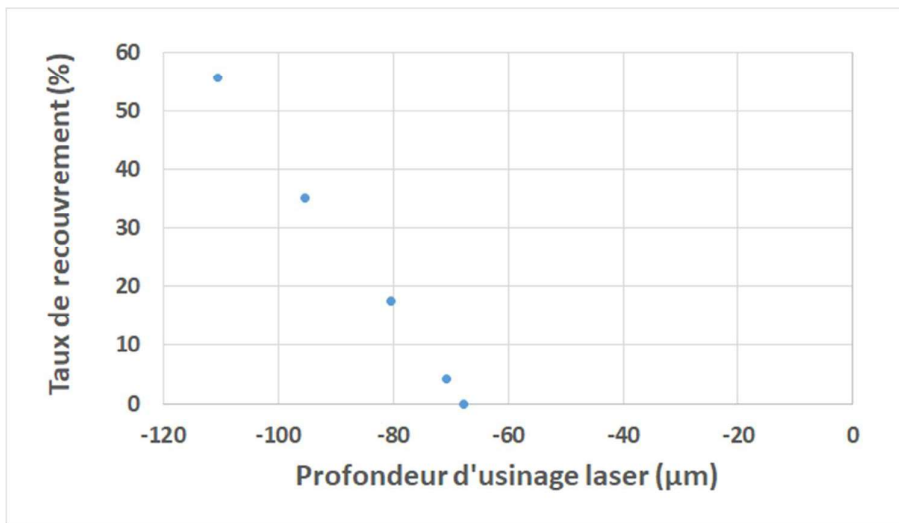


Figure 4.25 Courbe de la profondeur d'usinage en fonction du pourcentage de recouvrement de deux spots laser pour le laser RENAULT à rapport P/V constant (0,03 J/mm)

Globalement, quand deux spots se superposent complètement, la profondeur est double. En accord, avec la littérature, nous supposons qu'il s'agit soit d'un préchauffage ou d'une pré-dégradation du matériau par le premier impact laser qui favorise l'ablation lors de la superposition d'une seconde impulsion laser [12]–[14]. L'exemple de l'ABS-PC est particulièrement éclairant sur ces phénomènes de pré-dégradation, dans la mesure où l'on observe un gonflement du matériau avant même le seuil d'ablation (figures 4.21 et 4.23)

4.4. Variation de la durée d'impulsion

Pour aller plus loin, nous avons utilisé la machine laser IREPA, qui était la moins sensible à ces effets de recouvrement, car ayant le diamètre de faisceau laser le plus petit. Nous avons étudié l'impact de la durée d'impulsion sur le procédé de gravure laser.

4.4.1. Détermination d'un coefficient d'ablation k dépendant des paramètres d'usinage

Nous avons tracé l'évolution de la profondeur d'usinage en fonction de la durée d'impulsion pour différentes vitesses d'usinage à puissance crête constante (figure 4.26). La courbe montre que lorsqu'on double la durée d'impulsion, on obtient sensiblement la même profondeur de gravure que pour une vitesse d'usinage deux fois plus rapide à la durée d'impulsion initiale. Cela revient à dire que tous les réglages étant identiques par ailleurs, on peut obtenir une profondeur d'usinage double en divisant par deux la vitesse d'usinage.

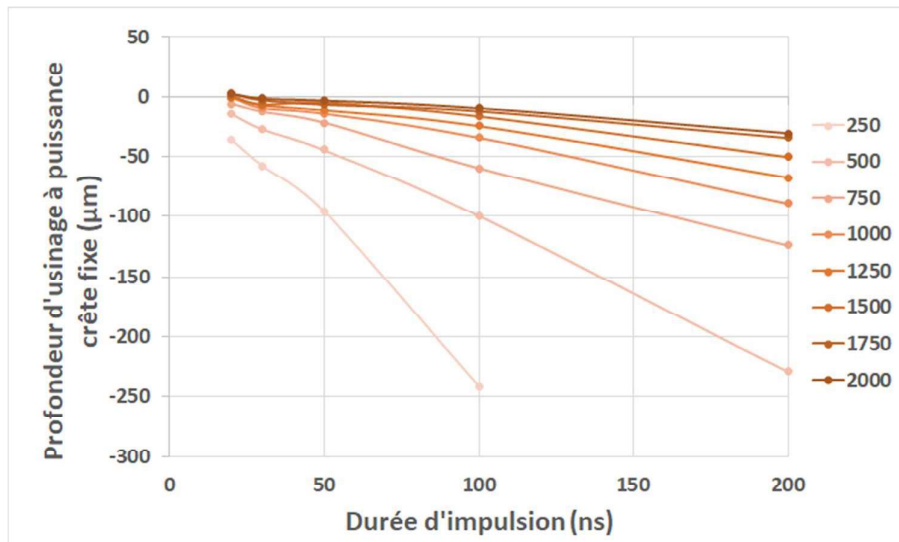


Figure 4.26 Evolution de la profondeur d'usinage du PP en fonction de la durée d'impulsion et de la vitesse d'usinage (en mm/s) sur la machine laser IREPA pour une puissance crête de 5 kW.

De manière analogue on peut tracer la courbe à vitesse d'usinage constante pour différentes puissances crête (figure 4.27). Cette courbe montre une linéarité vis-à-vis de la puissance crête.

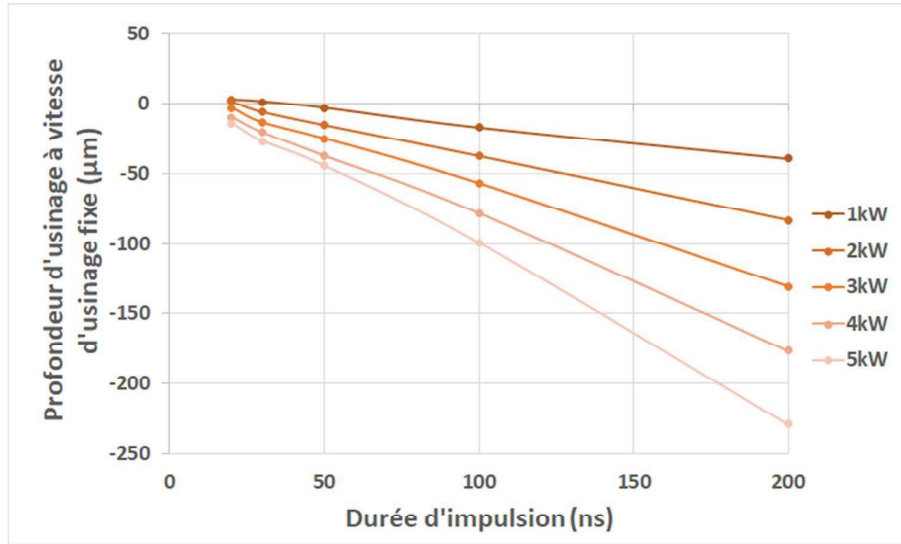


Figure 4.27 Evolution de la profondeur d'usinage du PP en fonction de la durée d'impulsion et de la puissance crête (en mm/s) sur la machine laser IREPA pour une vitesse d'usinage de 500 mm/s et une cadence de 20 kHz.

Compte-tenu des dépendances linéaires observées (figure 4.26, 4.27) nous avons défini un coefficient k tel que :

$$k = \frac{P_c \times \tau_{imp}}{V_{laser}} \quad (4.1)$$

où P_c est la puissance crête, τ_{imp} la durée d'impulsion et V_{laser} la vitesse de balayage du laser. Pour lequel nous faisons l'hypothèse que la variation de durée d'impulsion de 1 à 200 ns n'impacte pas sur le mode d'ablation de la matière et que nous restons dans un régime de confinement thermique.

Cette équation est valable dans le cas où nous nous limitons à des situations où il n'y a pas recouvrement des impacts lasers. C'est-à-dire avec une distance entre spots supérieure à la taille d'un spot laser. En effet, une superposition des spots laser peut effectivement induire des effets non linéaires dans la dégradation de la matière en fonction de la fluence qui ne sont pas représentés dans l'équation de k .

k est un coefficient opérationnel, i.e. basé sur les paramètres qu'un régleur sera amené à rentrer sur la machine, relié à la fluence équivalente telle que définie dans le chapitre 3. Nous avons représenté les profondeurs d'usinage en fonction de ce coefficient k .

Dans le cas de l'ABS-PC, on constate une dépendance linéaire par rapport au coefficient k , une fois le seuil d'ablation dépassé, conformément aux comportements décrits dans la littérature (cf. § 1.4). Le choix d'un coefficient k supérieur à 2×10^{-7} (W.s²/mm) assure qu'on a ablation. La pente mesurée dans la figure 4.28, permet de définir la profondeur atteinte pour chaque k .

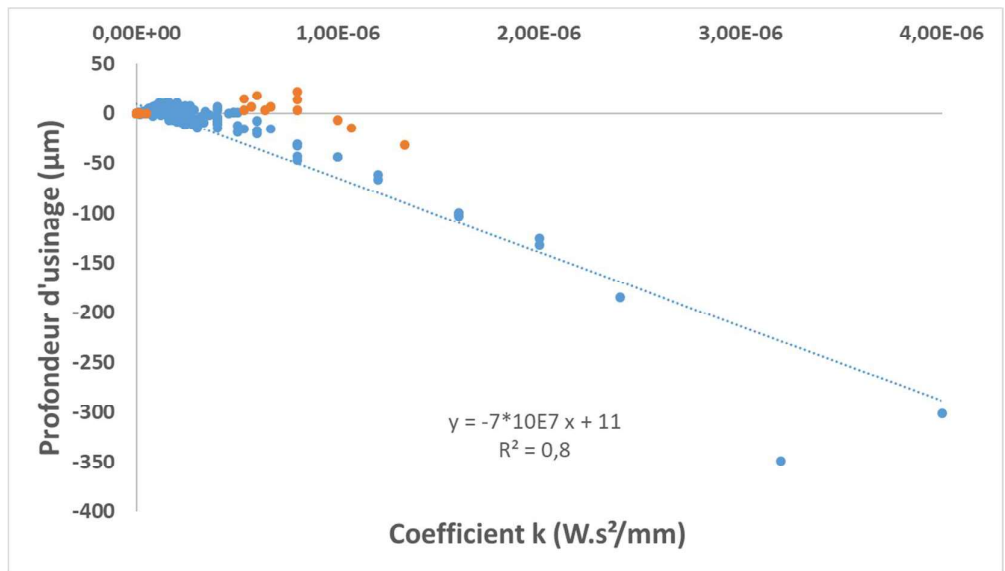


Figure 4.28 Abaque de l'évolution de la profondeur d'usinage de l'ABS-PC en fonction du coefficient k . Les points orange correspondent aux profondeurs dont les rapport P/V utilisent des valeurs de puissance et de vitesse faibles induisant une superposition des spots et donc une non-linéarité du phénomène de gravure laser.

Le même type de courbe est obtenu pour le PP mais il présente une pente plus forte indiquant qu'il est plus facile à usiner que l'ABS-PC. Une fluence équivalente de 60 J/cm² permet d'usiner 100 µm de PP contre 80 J/cm² pour 100 µm d'ABS-PC. Si on reprend les calculs d'élévation de température effectués précédemment pour la machine laser RENAULT, on a les mêmes ordres de grandeurs pour les deux matériaux (4500 K). La plus faible capacité calorifique du PP expliquerait sa plus grande sensibilité à l'ablation.

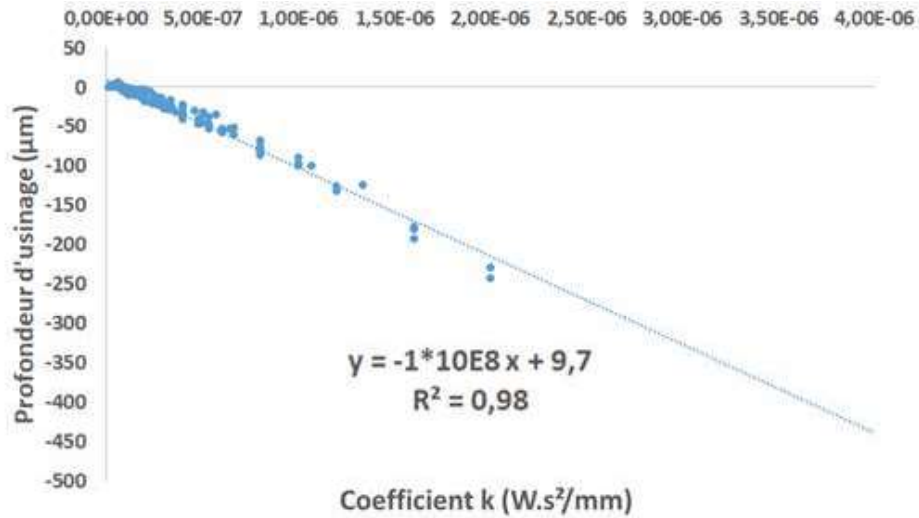


Figure 4.29 Abaque de l'évolution de la profondeur d'usinage du PP en fonction du coefficient k.

Dans le PMMA, on observe une forte variabilité de la profondeur d'usinage pour des valeurs de k proches. Une telle variabilité rend peu probable un bon contrôle de la profondeur d'usinage en conditions industrielles.

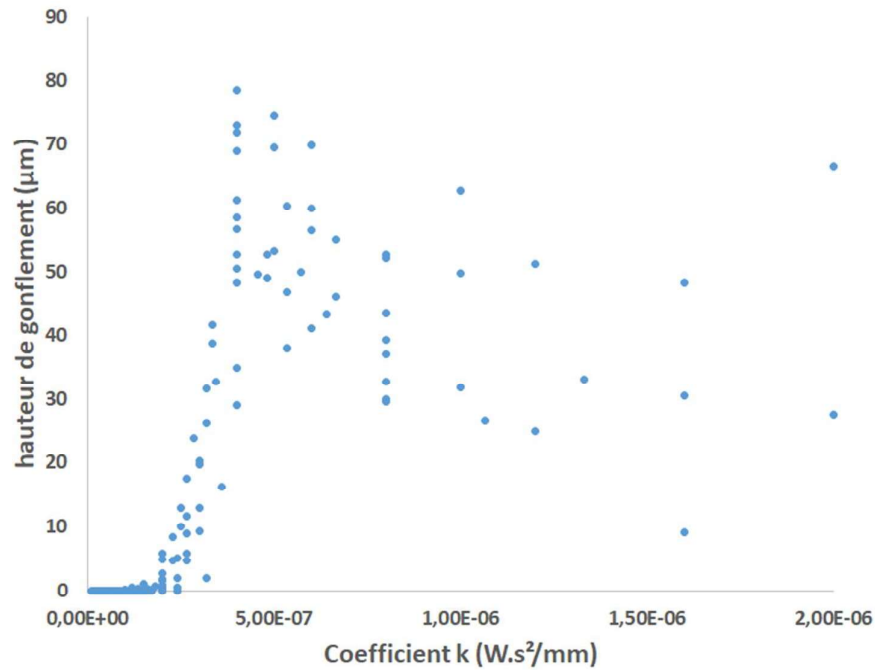


Figure 4.30 Abaque de l'évolution du gonflement du PMMA en fonction du coefficient k.

Lors des gravures laser sur le PMMA, les pigments noirs présents dans la matière sont les récepteurs principaux du flux laser. Sous le flux laser ces derniers sont dégradés puisque le PMMA perd sa coloration noire à partir du moment où l'on commence à observer un gonflement du PMMA. De plus, une multitude de cavités sont visibles sur les clichés MEB, d'une taille de quelques microns de diamètre (figure 4.31). Ces cavités ne sont pas présentes dans les zones non gravées, ce qui explique le gonflement et le blanchissement en surface du PMMA dans les zones gravées. Elles sont probablement liées à la formation de produits gazeux par thermolyse du matériau. Leur libération lorsque le flux laser augmente (soit par coalescence, soit par diminution de la viscosité du milieu fondu) pourrait expliquer la baisse du gonflement aux fortes valeurs de k.

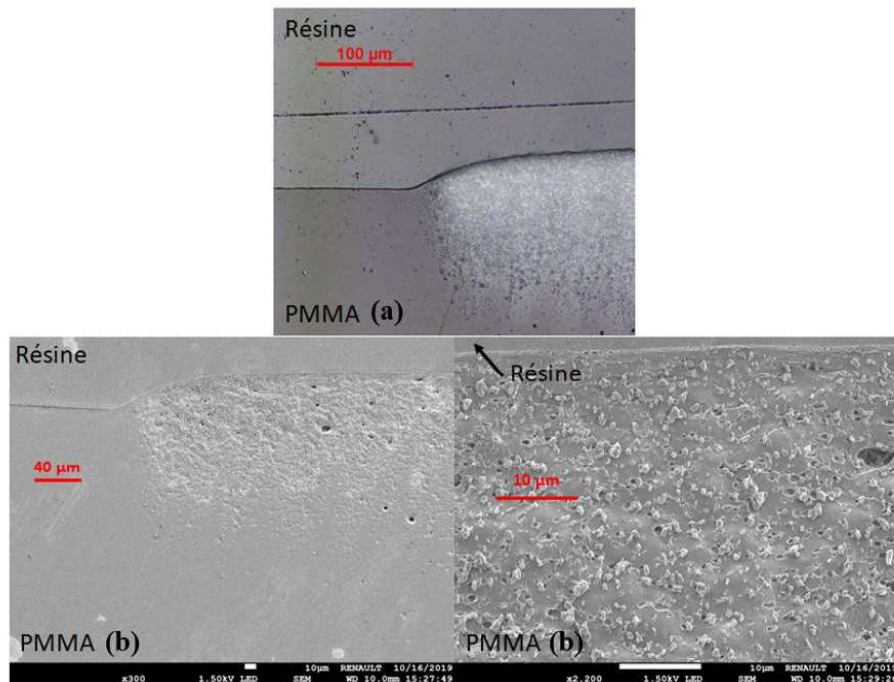


Figure 4.31 Epreuve de PMMA gravée laser observée en coupe au microscope optique (a) et au MEB (b), les aspérités observables sur le cliché MEB sont induites par la dégradation de la matière sous le flux d'électrons lors de la mesure, elles sont inexistantes sur les clichés de microscopie optique.

Avec la machine laser IREPA, un phénomène supplémentaire, non observé sur le PP ni sur l'ABS-PC, se produit sur le PMMA. En effet, on voit à l'œil nu apparaître des zones réparties aléatoirement reflétant la lumière du jour à la surface des éprouvettes. Une analyse au microscope optique met en évidence des fissurations de la matière et des écaillages en surface

(figure 4.32). Ces effets pourraient être utilisés comme moyen de décoration en surface de la matière en générant des “paillettes” positionnées aléatoirement. Nous n’avons pas pu développer l’analyse de ce phénomène mais il semble qu’il soit associable d’après l’état de l’art à la réaction du PMMA qui est un matériau fragile (Allongement en traction 13%) à des ondes de chocs générées par les impacts lasers [15]–[17]. Il serait intéressant d’étudier la densité surfacique de “paillettes” en fonction des paramètres laser (puissance, vitesse de balayage et durée d’impulsion) ainsi que leur reproductibilité et leur tenue au cahier des charges si on souhaite pouvoir utiliser cet effet industriellement.

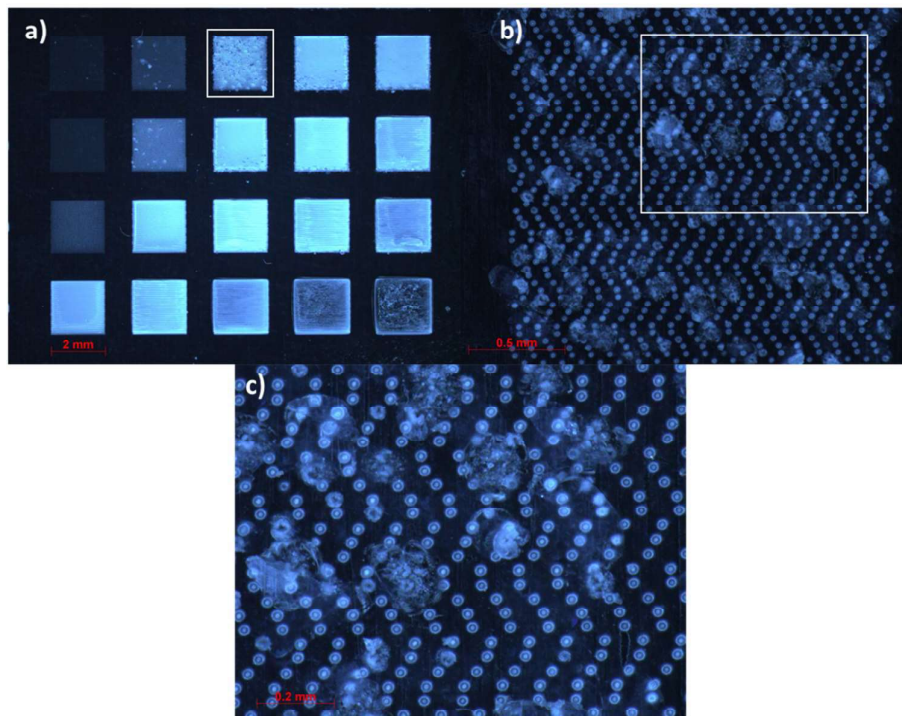


Figure 4.32 Fracture superficielle du PMMA en surface sous forme d’écaillage lors de la gravure laser par la machine laser IREPA, (a) zoom x20, (b) zoom x50, (c) zoom x100

4.4.2. Recommandations de travail

Nous pouvons grâce aux résultats présentés au § 4.4 établir plusieurs informations et recommandations.

Premièrement nous pouvons définir un rapport puissance sur vitesse de balayage à partir duquel les matières sont gravées. Ce rapport P/V correspond à une fluence équivalente à partir de laquelle la matière peut être gravée. Cependant, nous avons mis en évidence que dans le cas où il y a recouvrement des impulsions lasers i.e. pour des rapports P/V où les deux grandeurs P et

V sont faibles, la profondeur de gravure ne suit plus un comportement proportionnel à ce rapport.

Nous préconisons donc de travailler dans des conditions limitant le recouvrement des impacts lasers entre eux en augmentant à la fois la vitesse de balayage et la puissance laser pour obtenir une fluence équivalente. Cette préconisation va dans le sens de l'optimisation du procédé en termes de temps d'usinage. A noter cependant, que si les impacts lasers sont trop espacés (typiquement de plus d'un impact laser) on peut commencer à voir apparaître les espaces entre impacts laser à l'œil nu pour des fluences au seuil d'ablation. L'augmentation de la puissance ne permettra donc pas de compenser complètement une vitesse très élevée qui écarte trop les points d'impact les uns des autres. Il est donc nécessaire de jouer sur la fréquence si on souhaite augmenter davantage la vitesse d'usinage en gardant un même rapport P/V.

Concernant spécifiquement le PMMA, l'effet de gonflement est difficilement maîtrisable en termes de hauteur de gonflement. L'effet de gravure peut être utilisé sachant que le gonflement pourra varier de quelques dizaines de microns d'une pièce à une autre pour les mêmes valeurs des paramètres laser.

4.5. Stabilité de la gravure laser aux agressions

Lors de son intégration dans un véhicule, une pièce décorée doit respecter un cahier des charges strict tout au long de sa durée de vie. Ce cahier des charges édité par RENAULT vise à assurer la qualité des pièces pour éviter toute dégradation prématurée et assurer le rapport qualité/prix recherché pour le véhicule. En effet, la philosophie du cahier des charges n'est pas d'éviter à tout prix les défauts, ce qui est inenvisageable, mais d'assurer la circonscription de la zone d'impact des défauts. Par exemple, on ne pourra pas éviter une rayure sur une pièce peinte dans certaines conditions, en revanche on ne tolèrera pas que la peinture se déchire sous l'action de la rayure, i.e. on ne tolèrera pas une aggravation possible du défaut. Dans cette optique, deux tâches ont été réalisées :

- Définition d'un motif à graver par laser pour que les éprouvettes puissent être évaluées esthétiquement par le service design RENAULT tout en étant utilisables pour réaliser les essais de validation.
- Etablissement d'une liste des essais, de leurs conditions de réalisation et de leurs conditions de validation, appelée plan de validation qui valide, la tenue des éprouvettes testées vis-à-vis du cahier des charges RENAULT.

4.5.1. Définition du dessin de référence

Dans le cadre de la thèse, la gravure laser est étudiée afin de pouvoir être utilisée comme une technologie supplémentaire à disposition des designers RENAULT. Pour cela et en concertation avec le service Design, nous avons réalisé une étude préliminaire de sélection du motif qui sera utilisé pour l'ensemble des essais amenés à passer les tests de validation RENAULT.

Dans un premier temps le service Design nous a proposé un triplet de motifs différents à étudier pour une application de gravure laser sur polymères (figure 4.33).

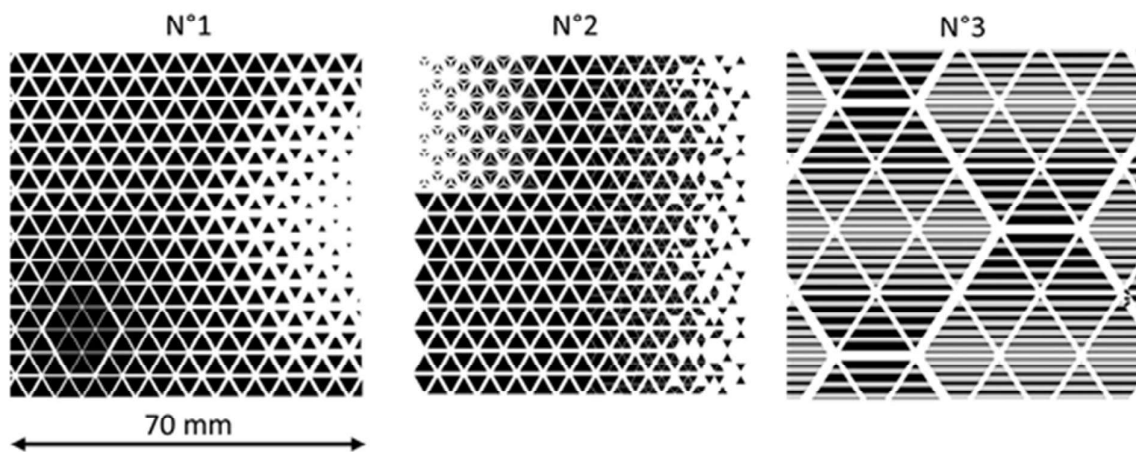


Figure 4.33 Triplet de motifs design initialement prévus pour les essais de validation.

Le motif n°3, contrairement aux n°1 et n°2, comprend deux types de zones (noires et grises) pour lesquels les designers souhaitaient voir réaliser deux profondeurs d'usinage différentes. Faire varier ou cumuler les usinages lasers sur une même zone pour ce motif a fait que nous ne l'avons pas sélectionné pour la suite des essais. En effet, la variation intrinsèque des paramètres lasers dans le motif aurait complexifié l'analyse des résultats des essais.

L'objectif de la sélection du motif est de pouvoir évaluer les capacités mais aussi les limites du procédé de gravure laser. La comparaison des dessins n°1 et n°2 (figure 4.34) a mis en évidence que le dessin n°2 comportait des structures internes plus fines (cf. cercle rouge) que le dessin n°1.

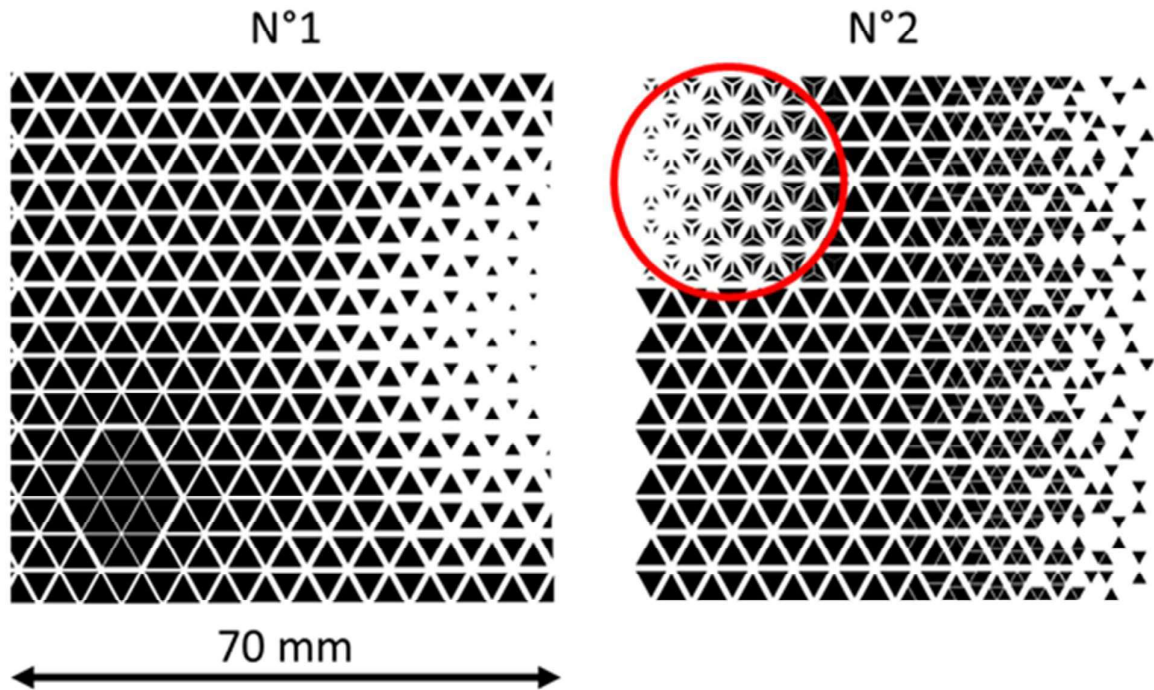


Figure 4.34 Comparaison des dessins n°1 et n°2 selon leur aptitude à révéler des défauts de gravure laser. La zone entourée en rouge présente les structures les plus fines.

Notre choix s'est donc porté sur le dessin n°2 qui permet de mieux évaluer les limites en termes de précision de la technique de gravure laser, que ce soit au niveau de l'espacement entre deux zones gravées ou de la dimension minimale de la zone gravée possible.

Cependant, étant donné que la forme design ne comporte que des formes triangulaires et aucune zone gravée de grandes dimensions (> 5 mm de côté), nous avons complété le motif avec :

- Un ensemble de carrés de 0.5 mm à 10 mm de côté
- Un ensemble de disques de 0.5 mm à 10 mm de diamètre
- Une grande zone carrée de 20 mm de côté

L'objectif de ces rajouts est de pouvoir évaluer si la forme de la gravure laser et sa dimension peuvent avoir un impact sur la tenue au cahier des charges RENAULT.

Le motif final (figure 4.35) a été utilisé pour la gravure de l'ensemble des éprouvettes testées dans le cadre des plans de validations définis ci-après.

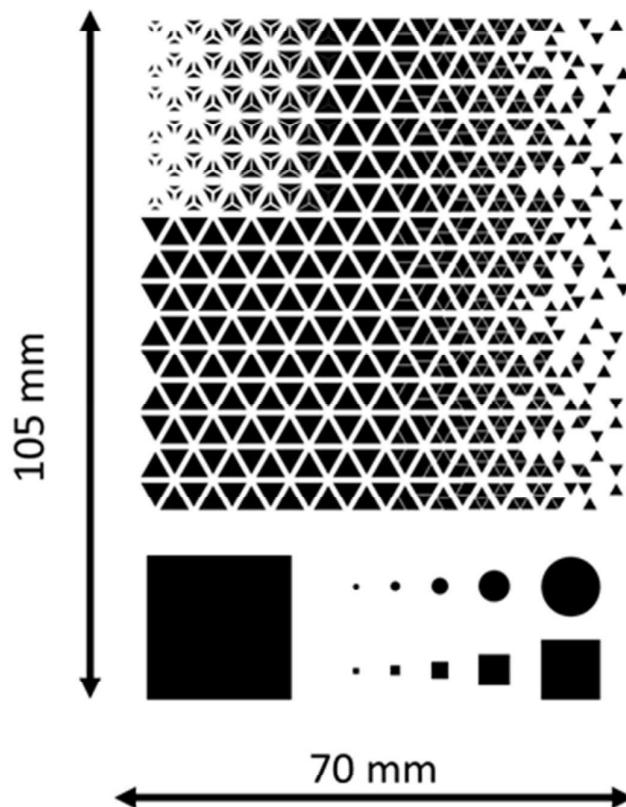


Figure 4.35 Motif de gravure laser utilisé pour la validation des gravures lasers lors de l'ensemble des essais de plan de validation.

4.5.2. Définition des plans de validation et discussion des résultats obtenus

Nous avons encadré deux stagiaires de DUT Mesures Physiques, Arthur Nowalski et Nolwen Perrault, qui ont réalisé les essais présentés.

Nous avons réalisé ces essais de validation sur les matériaux suivants : PP, PMMA et ABS-PC non peints, ainsi que sur ABS-PC peint et ABS peint avec trois types de peintures : monocouche, bicouches et tricouches (cf §1.8).

Nous avons établi et réalisé deux plans de validation différents :

- Plan de validation n°1 pour les matières utilisées en extérieur : PP et PMMA
- Plan de validation n°2 pour les matières utilisées en intérieur : ABS-PC, ABS peint,

afin de répondre aux conditions environnementales très différentes pour ces deux classes de matières (tableaux 4.4 et 4.5). Les conditions de réalisation des essais sont définies par

RENAULT et ne peuvent pas être communiquées. Ces essais font l'objet d'un référencement interne assurant le suivi à long terme.

Gravure laser	PP		PMMA	
	Non peint		Non peint	
	Non	Oui	Non	Oui
Adhérences Initiales – Quadrillage	+	+	+	+
Vieillessement /durabilité Chaleur – Quadrillage	+	+	+	
Résistance à la rayure au crockmeter	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - à Sec	-	-	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - Eau savonneuse	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - Alcool éthylique / Eau (50/50)	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage – à sec après vieillissement / durabilité chaleur	-	-	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage – Eau savonneuse après vieillissement / durabilité chaleur	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage – Alcool éthylique / Eau (50/50) après vieillissement / durabilité chaleur	+	+	+	+
Résistance à la salissure et aptitude à la nettoyabilité	+	+	+	
Résistance à la rayure par brillantage	+	+	+	+
Résistance à la rayure par brillantage après vieillissement/ durabilité chaleur	+	+	+	+

Tableau 4.4 Plan de validation n°1 : Résultats des essais pour les matières utilisées en extérieur, en vert (+) les essais validés, en rouge (-) les essais non validés par rapport au cahier des charges RENAULT, en blanc les essais non réalisés.

Gravure laser	ABS PC								ABS			
	Non peint		Monocouche		Bicouche		Tricouche		Bicouche		Tricouche	
	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui
Brillant	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Adhérences Initiales - Quadrillage	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vieillessement /durabilité Chaleur	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vieillessement /durabilité Chaleur - Quadrillage	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Vieillessement à l'humidité	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vieillessement à l'humidité - Quadrillage	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Résistance au déchirement	+	-	+	-	+	-	+	+	+	-	+	+
Résistance au déchirement après vieillissement / durabilité chaleur	+	-	+	-	+	-	+	+	+	-	+	+
Résistance à l'Hydrolyse	+	-	+	-	+	-	+	+	+	-	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - à Sec	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - Eau savonneuse	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - Alcool éthylique / Eau (50/50)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - Sueur acide	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tenue au frottement et aux agents de nettoyage - Sueur basique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Résistance à la rayure par brillantage	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Résistance à la salissure et aptitude à la nettoyabilité	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Résistance à l'usure par frottement	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Résistance à la rayure par abrasion	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-

Tableau 4.5 Plan de validation n°2 : Résultats des essais pour les matières utilisées en intérieur, en vert (+) les essais validés, en rouge (-) les essais non validés par rapport au cahier des charges RENAULT.

Afin d'établir des recommandations d'utilisation, nous allons nous concentrer sur les agressions qui ont induit un défaut de qualité vis-à-vis du cahier des charges. L'objectif est de comprendre les causes de génération de défauts afin d'apporter le cas échéant une solution pertinente.

4.5.3. Plan de validation n°1 sur les matières en extérieur

Les seuls défauts observés ont été une sensibilité du PP au frottement à sec induisant un contraste visible. Ce défaut est explicable par la ductilité de la matière qui marque assez facilement et qui est intrinsèque au matériau. Ce défaut n'induit donc par un rejet du procédé en lui-même. Il faut noter, que malgré la présence de cavités dans le PMMA gravé, il passe les différents essais déjà réalisés. D'autres essais restent à mener à bien pour finaliser l'étude, la tenue à la lumière, aux intempéries ainsi qu'à l'action des brosses de lavage. Si le PP et le PMMA passent ces essais, la gravure laser sera validée comme répondant au cahier des charges RENAULT pour les matières à installer en extérieur.

4.5.4. Plan de validation n°2 sur les matières en intérieur

Concernant les essais intérieurs, il y a davantage de défauts observés. Nous allons distinguer les matières brutes des matières peintes car, même si les défauts sont similaires, leur origine diffère.

Concernant les matières non peintes :

Pour l'ABS-PC sans peinture, nous observons des défauts majeurs sur la partie gravée laser lors des tests de résistance au déchirement dans lequel on passe une pointe avec une force calibrée sur l'échantillon (scléromètre). Ces défauts prennent la forme de décollements et d'arrachement de matière entre deux zones gravées (figure 4.27) lors du passage de la pointe pratiquant la rayure. Plus précisément, une couche de matière vient se délaminer lorsque la pointe passe d'une zone gravée laser vers une zone non gravée. On peut penser que c'est le différentiel d'altitude entre la zone gravée et la zone non gravée qui vient générer une composante tangentielle supplémentaire à la composante de frottement. Ce serait cette composante tangentielle qui déchire la matière.

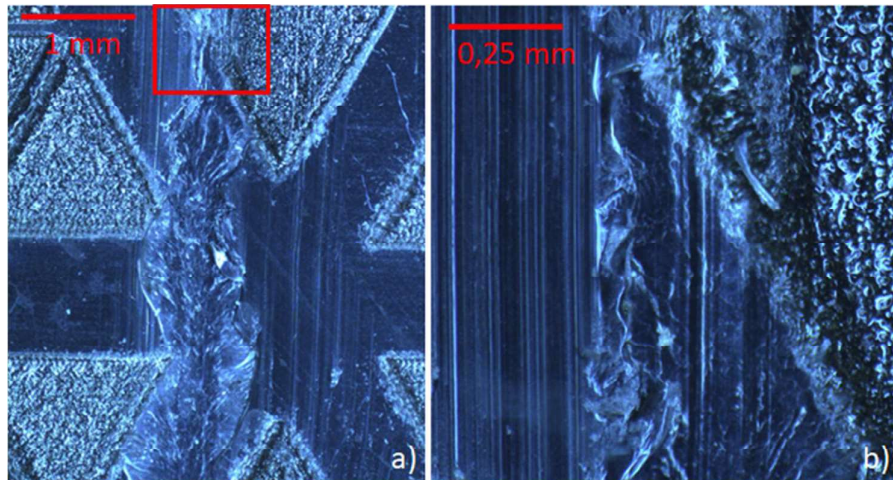


Figure 4.36 Défauts observés de déchirement et décollement lors d'un test de résistance au déchirement sur l'ABS-PC gravé sur machine laser RENAULT à une fluence de 250 mJ/mm² observés au microscope optique en grossissement x20 (a) et zoomé sur le rectangle rouge en x80 (b).

On peut noter qu'en microscopie la surface (figure 4.30) présente un bourrelet caractéristique de l'ablation laser IR qui doit renforcer cet effet "d'accroche" en sortie de gravure (figure 4.36). La profondeur est également plus importante juste avant le bourrelet car une deuxième passe de contour des dessins est réalisée après avoir rempli les formes par hachurage.

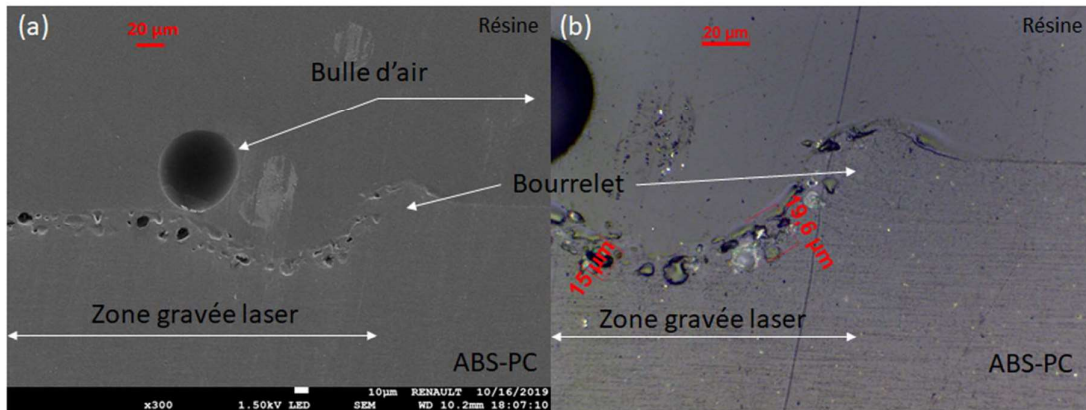


Figure 4.37 Prises de vue au MEB (a) et en microscopie optique (b) d'un échantillon en coupe d'ABS-PC gravé laser[8].

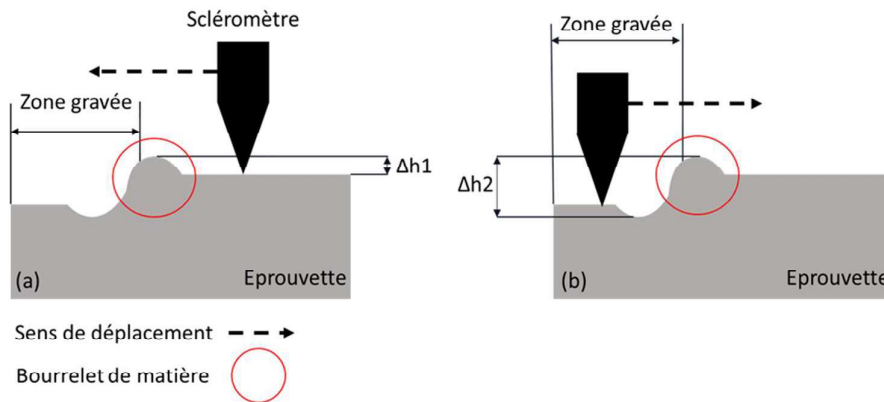


Figure 4.38 Comparaison schématique de la position du scléromètre dans le cas d'entrée dans une zone de gravure (a) avec une marche d'altitude $\Delta h1$ et dans le cas de sortie d'une zone de gravure (b) avec une marche d'altitude $\Delta h2$. Le différentiel de hauteur est égal à la profondeur d'usinage laser. Le scléromètre n'est pas à l'échelle mais modélise l'impact de la différence de hauteur.

Il est nécessaire de limiter en bordure d'usinage laser la hauteur de marche ainsi que le bourrelet pour y éviter des concentrations de contraintes à cet endroit.

Recommandations :

- Limiter l'utilisation de la fonction "contour" de la machine laser au cas où l'aspect nécessite impérativement cette dernière. C'est-à-dire dans le cas où les impacts sont visibles à l'œil et que le contour des formes n'apparaît pas nettement à l'observateur.

- Utiliser une fonction de contrôle de la puissance laser lors de la réalisation du hachurage. Une montée et une descente en puissance laser en début et en fin de ligne d'usinage permettrait d'avoir une marche moins brutale. Les vitesses de montée et de descente de puissance restent à évaluer vis-à-vis du contraste entre les zones gravées/non gravées en bordure d'usinage. Cette hypothèse reste à être validée.

Concernant les matières peintes :

Les peintures monocouche et bicouches gravées laser sont également sensibles au test de déchirement (figure 4.39) aussi bien sur l'ABS que sur l'ABS-PC. On peut d'abord remarquer que, sans gravure laser, la peinture ne se déchire pas (zone 3 dans la figure 4.39), ce qui implique que la gravure joue bien un rôle dans la génération de ces défauts.

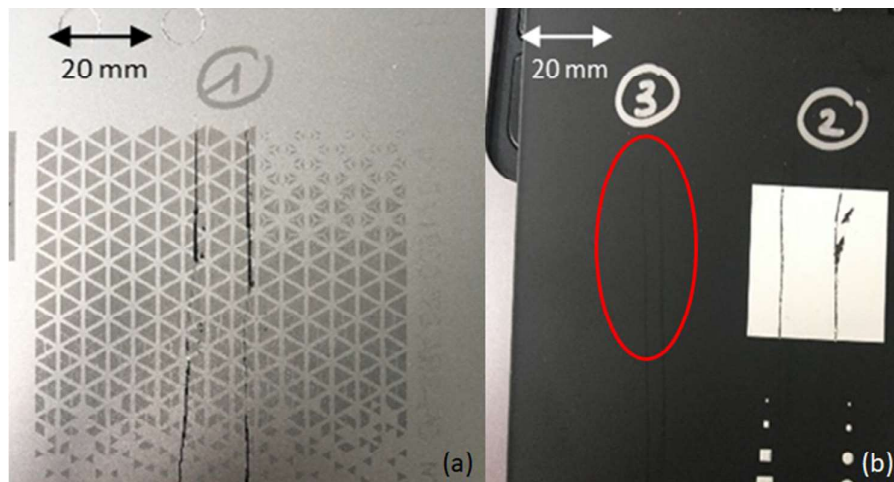


Figure 4.39 Défauts observés de déchirement et décollement lors de l'essai avec le scléromètre sur la peinture monocouche (a) et bicouches (b) sur matière support ABS-PC. Dans le cas (b) la comparaison sans gravure (cercle rouge) et avec gravure laser montre que le test ne déchire pas la peinture.

Dans le cas de la peinture monocouche (figure 4.39 a) les clichés pris au microscope optique (figure 4.40) montrent qu'on est dans la situation de décapage complet de la peinture monocouche. Même si la peinture vient minimiser la formation du bourrelet en bordure de zone de gravure, la jonction peinture-zone gravée crée une marche qui constitue un point privilégié de délamination de la couche de peinture.

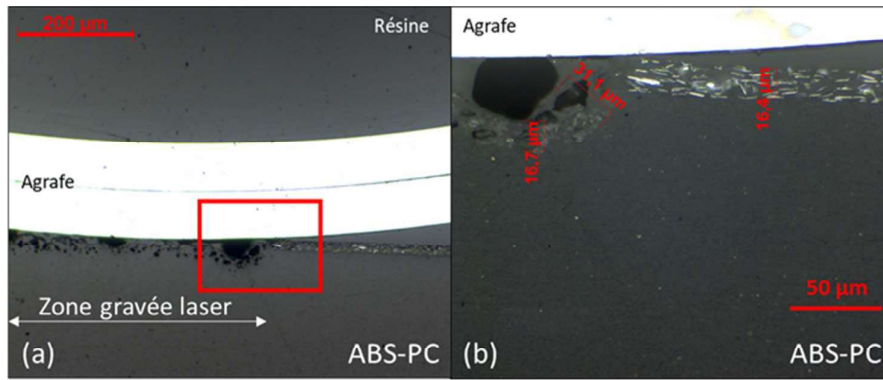


Figure 4.40 Vue en coupe d'une éprouvette d'ABS-PC recouverte d'une peinture monocouche gris métallique en partie gravée laser. Vue générale (a) et zoomée sur le rectangle rouge (b).

Dans le cas de la peinture bicouches, (Fig. 4.39 b) le déchirement ne s'effectue que sur la zone blanche qui correspond à une couche de peinture noire gravée laissant apparaître la peinture blanche sous-jacente. La marche liée à la gravure n'est donc pas impliquée dans la formation de ce défaut et il s'agit plutôt d'une fragilisation de la couche de peinture blanche à la suite du traitement laser de la couche surjacente.

L'étude en coupe des éprouvettes (figure 4.41 et 4.42) permet une explication de la génération de ces défauts.

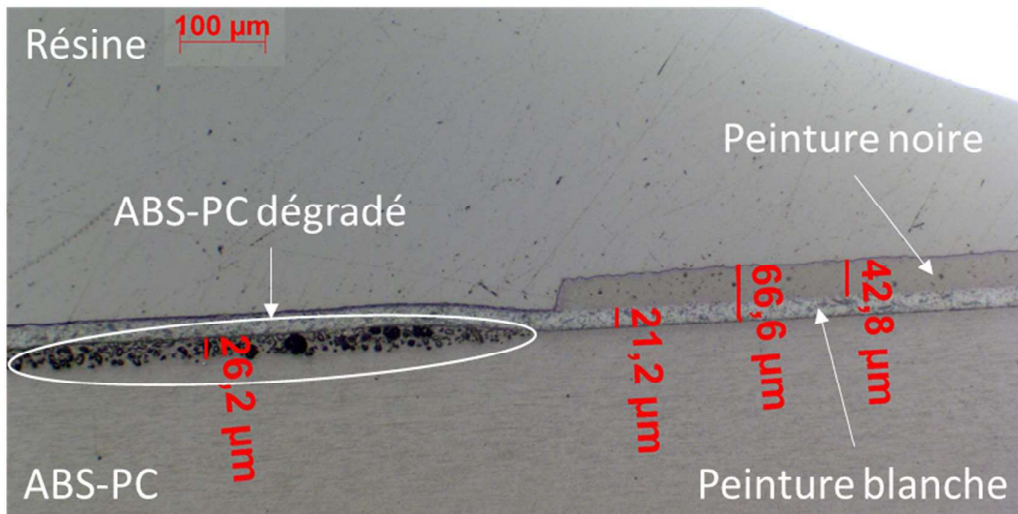


Figure 4.41 Vue en coupe d'une peinture bicouches gravée laser sur support ABS-PC.

Sur les éprouvettes d'ABS-PC peintes avec la peinture bicouches (figure 4.41), on peut d'abord observer que le décapage de la peinture noire se fait de manière très soignée sans aucune

formation de bourrelet qui fragiliserait les bords d'usinage. On observe aussi la présence d'une couche de gonflement sous la peinture blanche dans la zone où la peinture noire a été décapée. Ce gonflement se compose d'une multitude de bulles de l'ordre de quelques microns de diamètre générées par l'ABS-PC, qui viennent pousser la peinture blanche. Cette apparition de bulles est attribuable à un dégazage de l'ABS-PC qui est piégé par la couche de peinture polyuréthane qui reste étanche. La couche gonflée sous-jacente explique la fragilité de l'adhérence du film de peinture au support et donc son déchirement sous le scléromètre. Le décapage de la peinture noire semble échauffer suffisamment le matériau sous-jacent pour induire un début de dégradation de l'ABS-PC semblable à celui observé avant le seuil d'ablation (figure 4.41).

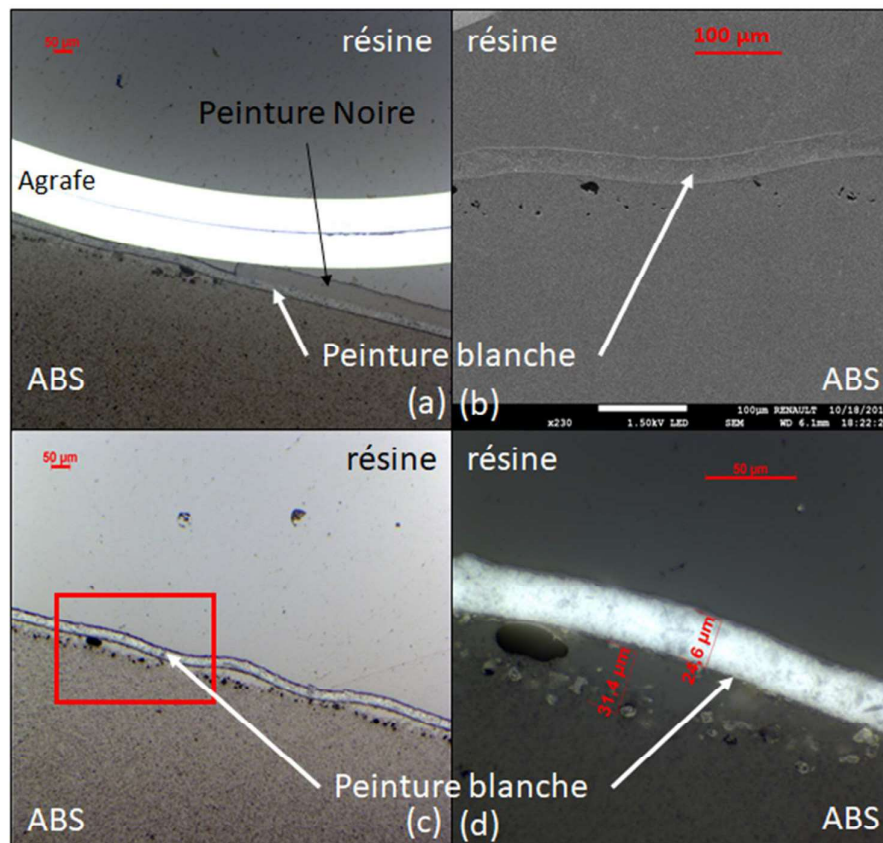


Figure 4.42 Prises de vues en coupe d'éprouvettes de peinture bicouche sur support ABS, (a) zone de transition gravée/non gravée au microscope optique, (b) vue en coupe d'ondulations de la couche de peinture blanche au MEB, (c) vue au microscope optique des zones d'ondulations de la peinture et (d) zoom (rectangle rouge) sur une ondulation.

Les résultats d'essais sur ABS ont révélé, en plus de la sensibilité au déchirement, l'absence de tenue au test du quadrillage qui sert à mettre en évidence des défauts d'adhésion de la couche de peinture sur son substrat.

Les prises de vue en coupe de l'ABS avec peinture bicouches gravée (figure 4.42) montrent des ondulations de la couche de peinture blanche, qui sont le signe d'une dissociation du film de peinture de la matière support. On peut observer une couche non négligeable de la matière support qui présente des bulles en surface. Cet effet vient se cumuler au décollement de la peinture et pourrait provenir de la dégradation de l'ABS.

Finalement, le film de peinture ne conserve pas ses propriétés de résistance au déchirement avec une couche sous-jacente dégradée.

La peinture bicouches est la configuration la plus compliquée à fiabiliser en termes de tenue au cahier des charges. En effet, les fines couches de peinture demandent une précision importante de l'usinage laser et les films de peinture successifs ne permettent pas une élimination correcte des solvants imprégnant la matière support. Il a été observé que les phénomènes de décollement de la peinture peuvent être réduits en limitant l'échauffement de la matière support, notamment en réalisant plusieurs passes successives d'usinage laser au lieu d'une seule passe. Toutefois, le gonflement de la couche de matière sous-jacente semble inévitable avec des films de peintures étanches.

Recommandation :

- L'utilisation de pièces avec peintures bicouches gravées laser dans le domaine nanoseconde infrarouge nécessite pour l'instant, quelle que soit leur utilisation, un vernis protecteur pour sceller les couches de peinture et les protéger des agressions (avec des limites que l'on verra par la suite).

Les systèmes tricouches sur supports ABS et ABS-PC passent avec succès les tests de déchirement mais pas ceux de résistance à la rayure par abrasion (passage d'un papier de verre). Ce test a pour but de simuler le frottement de chaussure sur la pièce dans le cas d'un positionnement d'une pièce dans les parties basses de l'habitacle. Nous observons un blanchissement du vernis protecteur lors de l'abrasion (figure 4.43), même avant gravure laser. Le contraste important entre les zones testées et non testées est trop visible et n'est pas acceptable.

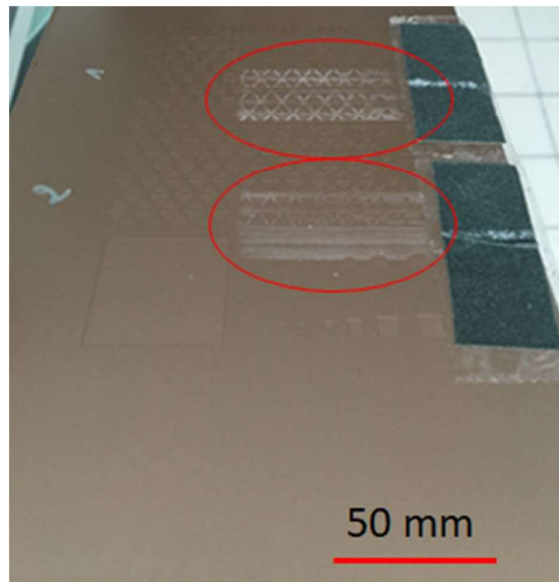


Figure 4.43 Défauts observés sur le système tricouches sur support ABS-PC après le test d'abrasion (cercles rouges).

Les éprouvettes avec une peinture tricouches sont réalisées par dépôt d'une couche de primaire partiellement décapé puis dans un deuxième temps par dépôt d'une couche de peinture métallisée et enfin d'une couche de vernis. La vue en coupe de l'éprouvette avec la peinture tricouches (figure 4.44) montre que la peinture et le vernis déposés après la gravure laser permettent une protection et un nivelage partiel de la surface. Ceci améliore la résistance au déchirement.

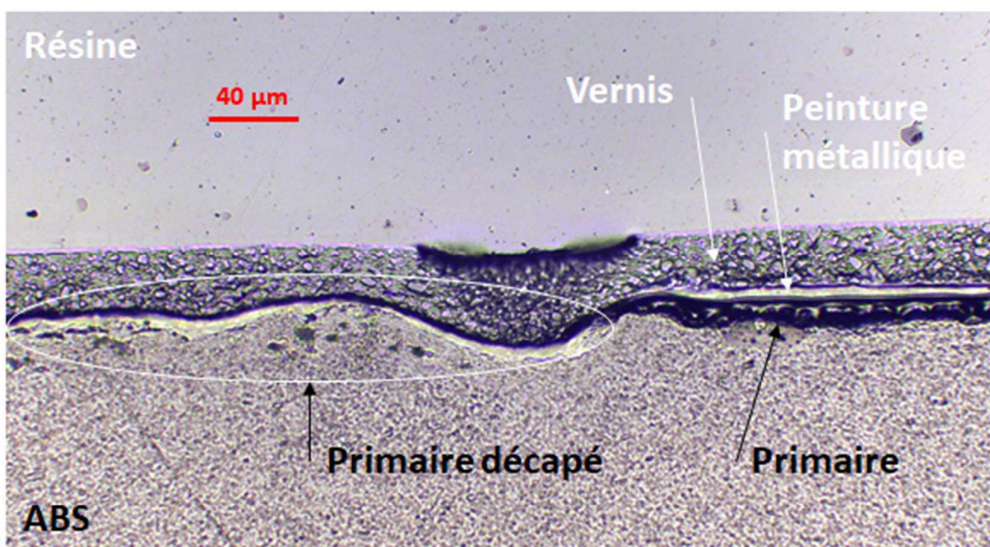


Figure 4.44 Peinture tricouches sur support ABS dont le primaire a été partiellement décapé par laser pour obtenir un bas-relief sur l'éprouvette peinte.

Cependant, le vernis présente des inconvénients. En termes de coût, il s'agit en effet d'une opération supplémentaire de production de la décoration par laser. En termes de tenue au vieillissement, il est plus sensible à la rayure par abrasion qu'une couche de peinture seule.

Recommandation :

- Limiter l'application du système tricouches (et des systèmes vernis en général) aux parties hautes de l'habitacle, non sujettes aux risques d'abrasion.

Les recommandations pour utiliser des pièces peintes gravées au laser comme moyen de décoration sont donc les suivantes :

- Limiter l'utilisation de la fonction contour de la machine laser aux cas où l'aspect nécessite impérativement cette dernière.
- Limiter l'usage de cette technique à des points de l'intérieur de l'habitacle où le risque de déchirement est faible : parties hautes de l'habitacle qui ne sont pas sollicitées en contact direct.
- A défaut, pour l'utilisation sur des pièces à portée de manipulation, il est préconisé l'adjonction d'un vernis protecteur afin de sceller les possibles amorces de rupture peinture/matière.

4.6. Conclusion, perspectives

Dans ce chapitre, les matières et leur réaction à la gravure laser ont été abordées selon quatre approches différentes et complémentaires, afin de pouvoir établir des recommandations applicables à la gravure laser de polymères.

Dans un premier temps, l'étude des variations de température nous a permis de définir un outil qui permet le suivi en temps réel de la température de surface de la matière. Cet outil permet de détecter la génération de fumées, signe d'un sur-usinage laser. Un profil de température étalon par matière peut être établi au lancement de la production. Dès lors une courbe de température par pièce peut être réalisée et comparée à l'étalon. Si une variation dans le profil de température est détectée par rapport à l'étalon, une vérification du lot de matière ainsi que des paramètres lasers de la machine peut être déclenchée. Si ces deux éléments sont corrects, une maintenance préventive de la machine laser doit être envisagée.

Puis, les analyses spectroscopiques infrarouges nous permettent de mettre en évidence que la gravure laser ne modifie pas les propriétés chimiques de surface de la matière gravée, avec pas ou peu de dégradation chimique observable en surface des éprouvettes à l'échelle de la dizaine de μm (profondeur sondée par l'ATR). A titre de comparaison, le procédé d'injection pour la fabrication des pièces est plus néfaste en ce qui concerne l'oxydation de la matière que le procédé de gravure laser. Il sera nécessaire de compléter ces mesures par des techniques d'analyse d'extrême surface, comme la spectroscopie de photoélectron X (profondeur sondée de l'ordre de la dizaine de nm).

Dans une troisième étape, nous avons pu établir des seuils de fluence à partir desquels la gravure laser de la matière débute. Cette étude vient compléter la première partie du chapitre pour donner une plage de fluences utilisable sur chacune des matières testées (tableau 4.6).

Nous avons pu définir un coefficient k contrôlant la profondeur d'usinage (ou la hauteur de gonflement) sur une même machine, pourvu que les points d'impacts ne se superposent pas. Pour passer d'une machine à une autre, il est probablement suffisant de recalculer une fluence équivalente. Cette valeur permet de convertir les paramètres d'une gravure laser sur une machine pour les transférer sur une deuxième machine dont les paramètres fixes ne sont pas les mêmes. Bien sûr, tout ce travail reste à faire sur les matières peintes. Cela nécessitera en particulier de développer l'analyse spectrophotométrique des surfaces, celles-ci pouvant être partiellement réfléchissantes /diffusantes.

Enfin, l'étude des matières gravées lasers vis-à-vis du cahier des charges RENAULT a permis de mettre en évidence les points forts et points faibles des matières gravées laser. Des recommandations ont été établies afin de prévenir les défauts observés lors des essais et de définir le champ d'application des gravures lasers en tant que technique de décoration. Cependant, certains essais du plan de validation pour l'extérieur n'ont pas pu être réalisés faute de temps, on peut citer la tenue au frottement par brosse de lavage ainsi que la tenue à la lumière et aux intempéries. Les résultats de ces essais seront indispensables pour confirmer l'utilisation de matières gravées laser en pièces extérieures de décoration.

A plus long terme, il serait intéressant d'étudier les ondes sonores et ultrasonores générées lors de la gravure laser [18]–[20], qui seraient peut-être directement utilisables en usine pour du contrôle qualité et du développement rapide de procédé.

Les effets de fracture partielle du PMMA seraient aussi à explorer pour voir si on ne peut pas les proposer comme alternative décorative. Pour cela il faudrait évaluer la quantité de fractures en fonction du rapport P/V et l'impact de la durée d'impulsion, ainsi que la répétabilité et la reproductibilité du phénomène sur différentes éprouvettes. En dernier lieu, il faudra vérifier que ces impacts n'affectent pas les propriétés mécaniques de la matière étant donné que l'on introduit des points d'amorce de rupture dans une matière fragile.

Bibliographie

- [1] H. Chabbi, P. Dahoo, H. Dubost, B. Gauthier-Roy, A.-M. Vasserot, et L. Abouaf-Marguin, « Experimental analysis of (CO₂)-C-13 infrared stimulated emissions in solid argon », *Low Temp. Phys. - LOW TEMP PHYS*, vol. 26, p. 719-726, sept. 2000, doi: 10.1063/1.1312399.
- [2] B. J. Holland et J. N. Hay, « The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy », *Polymer*, vol. 42, n° 11, p. 4825-4835, mai 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00923-X.
- [3] Z. Guo *et al.*, « Epitaxial Crystallization of Isotactic Poly(methyl methacrylate) from Different States on Highly Oriented Polyethylene Thin Film », *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, n° 40, p. 9425-9433, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08193.
- [4] I. Rex, B. A. Graham, et M. R. Thompson, « Studying single-pass degradation of a high-density polyethylene in an injection molding process », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, n° 1, p. 136-146, oct. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.002.
- [5] X. Guo, Z. Lin, Y. Wang, Z. He, M. Wang, et G. Jin, « In-Line Monitoring the Degradation of Polypropylene under Multiple Extrusions Based on Raman Spectroscopy », *Polymers*, vol. 11, n° 10, oct. 2019, doi: 10.3390/polym11101698.
- [6] R. Balart, J. López, D. García, et M. Dolores Salvador, « Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends », *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n° 9, p. 2150-2160, sept. 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.04.001.
- [7] N. Morshedian, « Specifications of nanosecond laser ablation with solid targets, aluminum, silicon rubber, and polymethylmethacrylate (PMMA) », *Plasma Sci. Technol.*, vol. 19, n° 9, p. 095501, sept. 2017, doi: 10.1088/2058-6272/aa74c5.
- [8] S. S. Singh, P. K. Baruah, A. Khare, et S. N. Joshi, « Incubation studies and the threshold for surface damage and cavity formation in the processing of polycarbonate by Nd:YAG laser », *Opt. Laser Technol.*, vol. 108, p. 592-601, déc. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.030.
- [9] A. H. A. Lutey, M. Sozzi, S. Carmignato, S. Selleri, A. Cucinotta, et P. G. Molari, « Nanosecond and sub-nanosecond pulsed laser ablation of thin single and multi-layer packaging films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, p. 300-308, nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.054.
- [10] « Material Properties of Plastics », in *Laser Welding of Plastics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, p. 3-69.
- [11] L. Urech et T. Lippert, « Photoablation of Polymer Materials », in *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 541-568.
- [12] G. Schnell, U. Duenow, et H. Seitz, « Effect of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Femtosecond Laser-Structured Ti6Al4V Surfaces », *Materials*, vol. 13, n° 4, p. 969, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13040969.
- [13] R. Geremia, D. Karnakis, et D. P. Hand, « The role of laser pulse overlap in ultrafast thin film structuring applications », *Appl. Phys. A*, vol. 124, n° 9, p. 641, août 2018, doi: 10.1007/s00339-018-2045-z.
- [14] M. K. Mohammed, U. Umer, O. Abdulhameed, et H. Alkhalefah, « Effects of Laser Fluence and Pulse Overlap on Machining of Microchannels in Alumina Ceramics Using an Nd:YAG Laser », *Appl. Sci.*, vol. 9, n° 19, p. 3962, janv. 2019, doi: 10.3390/app9193962.
- [15] B. Yang, X. Chen, R. Zhao, Z.-H. Shen, J. Lu, et X.-W. Ni, « THE THEORETICAL MODEL OF SHOCK WAVE ATTENUATION IN PMMA », *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 19, n° 28n29, p. 1535-1538, déc. 2005, doi: 10.1142/S0217984905009845.

- [16] M. Hauer, D. J. Funk, T. Lippert, et A. Wokaun, « Time resolved study of the laser ablation induced shockwave », *Proc. Symp. H Photonic Process. Surf. Thin Films Devices E-MRS 2003 Spring Conf.*, vol. 453-454, p. 584-588, avr. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.11.139.
- [17] G. Wang, Y. Yu, L. Jiang, X. Li, Q. Xie, et Y. Lu, « Cylindrical shockwave-induced compression mechanism in femtosecond laser Bessel pulse micro-drilling of PMMA », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 16, p. 161907, avr. 2017, doi: 10.1063/1.4981248.
- [18] T. W. Murray et J. W. Wagner, « Laser generation of acoustic waves in the ablative regime », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 4, p. 2031-2040, févr. 1999, doi: 10.1063/1.369498.
- [19] N. Yaseen *et al.*, « Nanosecond pulsed laser ablation of Ge investigated by employing photoacoustic deflection technique and SEM analysis », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 490, p. 31-41, juin 2016, doi: 10.1016/j.physb.2016.03.005.
- [20] P. E. Dyer et R. Srinivasan, « Nanosecond photoacoustic studies on ultraviolet laser ablation of organic polymers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n° 6, p. 445-447, 1986, doi: 10.1063/1.96526.

Chapitre 5 – Produits volatils générés par gravure laser sur polymères

5.1. Introduction

Lors de l'interaction laser-matière, la génération d'un plasma en surface de l'échantillon produit une éjection de matière qui, si elle est contrôlée, se traduit par la gravure.

La gravure génère la formation de produits de dégradation thermique des polymères étudiés : des composés organiques volatils (COVs) ainsi que des aérosols en suspension.

En cas de génération importante de particules lors du procédé, si le système d'aspiration de la machine laser ne permet pas leur évacuation totale, les particules présentes se redéposent sur la pièce ce qui nous amène à envisager une opération de nettoyage post gravure. Le nombre d'opérations lors d'un procédé industriel impacte directement le coût de revient du procédé. C'est pourquoi nous avons mené une étude quantitative des particules générées par gravure laser des pièces polymères.

De plus, la composition et la forme des aérosols permet d'estimer les dégradations subies par les matières et de les relier aux possibles réactions physico-chimiques induites par l'interaction laser-matière.

Enfin, un aspect encore peu pris en compte dans les procédés laser est le traitement des aérosols générés. Généralement, une simple aspiration présente sur la machine laser est directement branchée à l'aspiration générale de l'usine. Il est nécessaire de s'assurer que ces aérosols soient traités en fonction de leur composition et de leur dimension, pour gérer les impacts sociétaux et environnementaux de l'industrie des lasers.

5.2. Méthode de collecte des aérosols

Les machines lasers utilisées pour réaliser les essais ne possèdent pas d'enceinte confinée permettant la récupération de l'atmosphère à la suite de la gravure laser. Pour permettre la récupération des particules, nous avons réalisé un banc d'essais spécifique basé sur une cellule d'ablation. Ce banc d'essais répond au cahier des charges suivant :

- Pouvoir travailler en atmosphère contrôlée ;
- Permettre l'ablation par le laser ;
- Permettre le contrôle du débit de gaz porteur en termes de composition, débit et vitesse ;

- Avoir un flux laminaire en entrée et en sortie de banc pour assurer un entrainement constant des aérosols depuis la zone de gravure ;
- Permettre la récupération des aérosols en limitant l'encrassement de la cellule et du tuyau d'évacuation.

5.2.1. Le banc d'essais aérosols

Ce banc a été conçu (fig 5.1) et réalisé, puis installé dans la machine laser de l'atelier RENAULT, où il a été mis en œuvre. L'évacuation du banc est couplée à l'aspiration générale de l'atelier via le système d'aspiration de la machine laser :

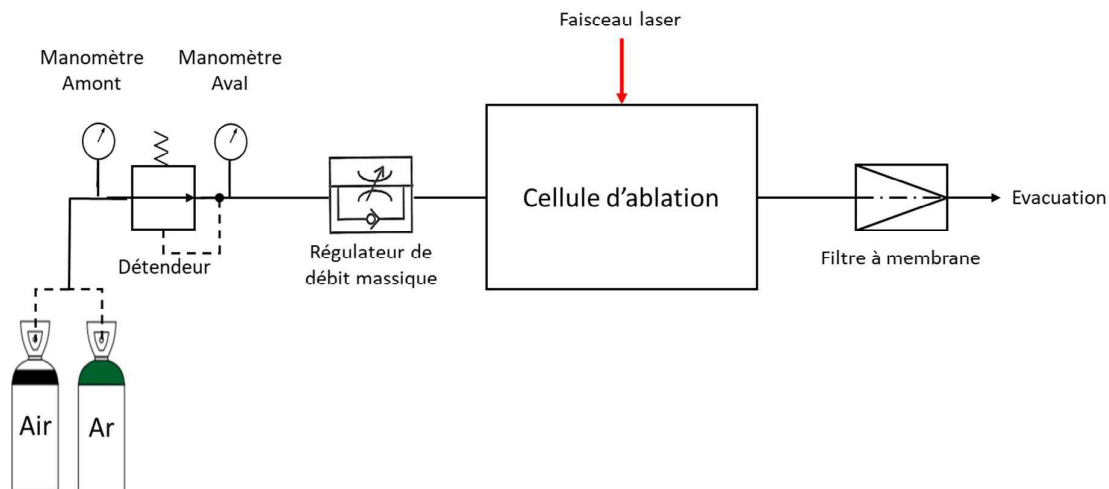


Figure 5.1 Schéma de principe du banc d'essais de récupération des gaz et aérosols générés lors de la gravure laser.

5.2.2. Dimensionnement du banc d'essais

Les composants du banc d'essais doivent être dimensionnés pour répondre au cahier des charges. On étudie en particulier la question des régimes d'écoulement des fluides dans les tuyaux afin de permettre une bonne évacuation des aérosols à la suite des essais de gravure. Le nombre de Reynolds (R_e) permet de déterminer les différents régimes d'écoulement possibles.

C'est un nombre sans dimension répondant à la formule suivante[1] :

$$R_e = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (5.1)$$

Où :

ρ est la masse volumique du fluide (kg/m^3)

v est la vitesse moyenne du fluide (m/s)

η est la viscosité dynamique du fluide (kg/m.s)

D est le diamètre du tube dans lequel s'écoule le fluide (m)

Si $R_e \ll 2100$ le régime est laminaire

Si $2100 < R_e < 4000$ le régime est intermédiaire

Si $R_e \gg 4000$ le régime est turbulent

Nous recherchons un écoulement laminaire afin de balayer sans turbulences la surface d'usinage et d'avoir le minimum de pertes par dépôt dans la cellule et dans le tuyau d'évacuation, i.e. un nombre de Reynolds strictement inférieur à 2100 en entrée et en sortie de cellule.

Nous avons donc calculé pour deux tuyaux standards de diamètres intérieurs 1,64 et 6,4 mm, les nombre de Reynolds pour un débit d'air dans la cellule de 1 L/min.

Nous calculons la vitesse moyenne V_{moy} de l'air pour traverser un tube d'1 mètre de long d'un diamètre de 1,64 mm ou de 6,4 mm en 1 seconde :

$$V_{moy} = \frac{Q}{V} \times L \quad (5.2)$$

Avec Q le débit volumique de 1 L/min, V le volume d'un tuyau de longueur 1 m et de diamètre $D = 1,64$ ou $6,4$ mm, et L une longueur de 1 m.

L'application numérique nous donne :

$$\begin{cases} V_{moy1} = 8 \text{ m/s pour } D = 1,64 \text{ mm} \\ V_{moy2} = 0.5 \text{ m/s pour } D = 6,4 \text{ mm} \end{cases} \quad (5.3)$$

A partir de ces vitesses de fluide, pour une masse volumique de l'air à $1,199 \text{ kg/m}^3$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et 50% d'humidité[2] et une viscosité dynamique de l'air de $2 \times 10^{-5} \text{ kg/(m.s)}$ [3] on obtient les nombre de Reynolds :

$$\begin{cases} R_{e1} = 875 \text{ pour } D = 1.64 \text{ mm} \\ R_{e2} = 213 \text{ pour } D = 6.4 \text{ mm} \end{cases} \quad (5.4)$$

Nous sommes donc bien dans les deux cas en régime laminaire. Nous avons choisi le tuyau de diamètre le plus petit en entrée afin d'avoir un flux d'air important en surface de l'éprouvette et celui de plus grand diamètre en sortie pour assurer au mieux la collecte des aérosols en minimisant les pertes.

5.2.3. La cellule d'ablation

La cellule d'ablation (figure 5.2) doit être étanche tout en étant transparente au faisceau laser afin de permettre la gravure de l'éprouvette.

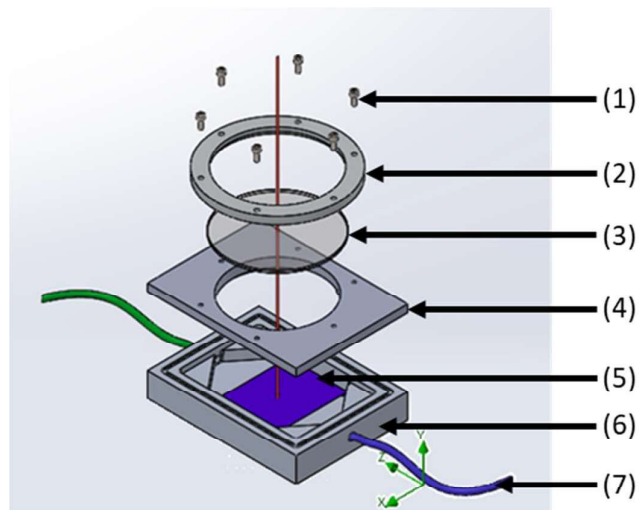


Figure 5.2 Vue éclatée de la cellule d'ablation réalisée sous Solidworks.

L'intérieur en aluminium est usiné sous la forme de prismes pour assurer un bon écoulement[4]. Elle est composée de trois parties principales : le corps partie basse (fig 5.2, partie 6), le corps partie haute (fig 5.2, partie 4) et le couvercle (fig 5.2, partie 2). L'arrivée de gaz porteur se fait par le tuyau vert et la sortie par le tuyau bleu. Le positionnement de l'échantillon (5) dans la cellule est assuré par un enfoncement usiné dans la partie basse qui permet l'alignement entre la surface de l'échantillon et le jet de gaz. L'étanchéité de la cellule est garantie par la présence de deux joints toriques, l'écrasement de ces derniers par quatre brides élastiques aux quatre coins de la partie haute du corps (4) remplit les conditions d'utilisation préconisées par le fournisseur de joint[5].

La fonction de transparence de la cellule au faisceau laser est remplie par une fenêtre en SiO_2 de diamètre \varnothing 134 mm qui permet d'avoir une zone d'usinage de plus de 90 mm de côté et un traitement de surface (Laser V-Coat 1064 nm) assurant une transmission de puissance incidente supérieure à 99.75 % à 1064 nm. Sachant que le faisceau laser est normal à la surface de la fenêtre on considère pour les essais que les pertes de puissance dues à la transmission de la fenêtre sont négligeables. Le positionnement et le maintien en positionnement de la fenêtre (fig 5.2, partie 3) sont réalisés par l'ensemble (2-4) fixé par six vis M5.

5.2.4. Simulation de flux de gaz porteur

Pour assurer le bon fonctionnement de la cellule d'ablation et du flux de gaz porteur dans la cellule avant la réalisation du système, nous avons réalisé des modélisations sous Solidworks en tenant compte d'une étanchéité totale de la cellule d'ablation, du débit d'entrée réglé par le régulateur de débit massique et d'une pression atmosphérique en sortie.

Une première simulation présentée ci-dessous part du principe qu'on a une seule entrée de gaz pour permettre l'évacuation des aérosols en sortie. La vitesse simulée en sortie permet d'assurer qu'à ce régime les aérosols sont dans un régime laminaire. Nous pouvons cependant nous demander si une seule entrée est suffisante pour que les aérosols soient évacués de la cellule efficacement. Dans cette configuration, le flux d'air formant un jet central est peu propice à l'évacuation des débris générés sur les zones qui ne sont pas directement dans le flux.

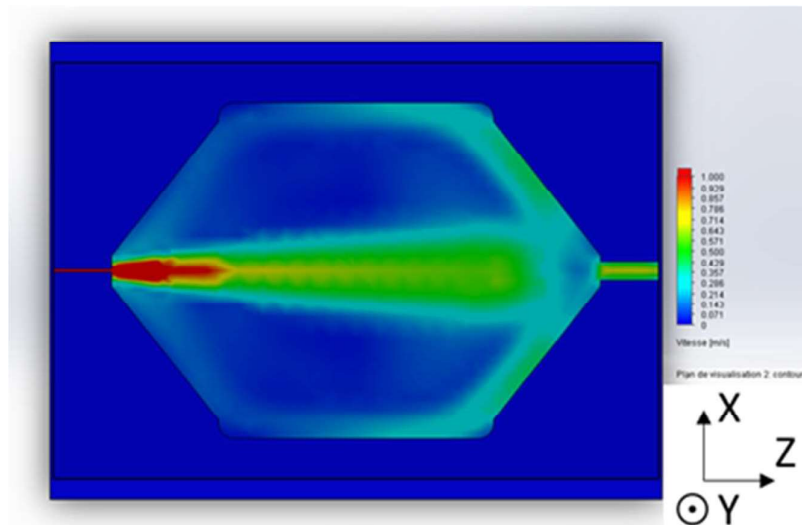


Figure 5.3 Vue du dessus d'une cellule d'ablation à une entrée, simulée sous Solidworks, les axes de travail sont définis en bas à droite de l'image

La simulation à une seule entrée de gaz permet déjà d'affirmer que le dépôt de particules sur la fenêtre, préjudiciable au procédé, est minimisé. En effet, la simulation en coupe du flux de

gaz montre que le retour de particules est fortement limité par la cassure d'angle du couvercle qui oriente principalement le gaz porteur et donc les aérosols vers le bas de la cellule.

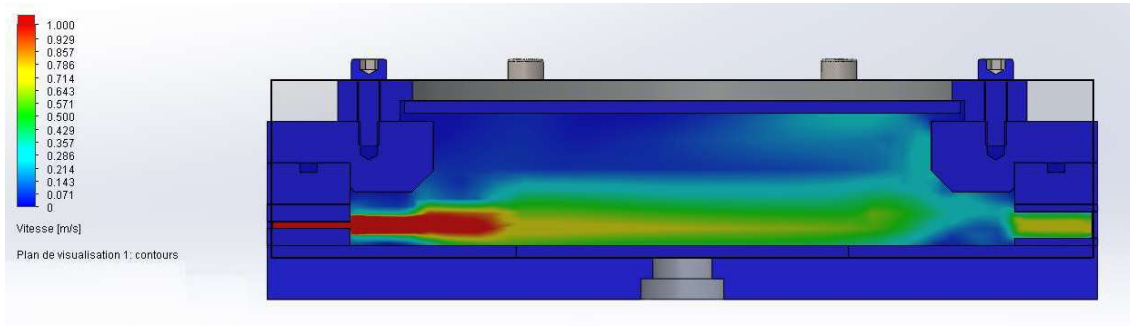


Figure 5.4 Vue en coupe de la cellule d'ablation à une entrée.

Nous avons réalisé deux autres simulations dans l'hypothèse où l'évacuation des aérosols générés n'est pas suffisante avec une seule entrée. Les deux figures suivantes présentent les flux de gaz, suivant qu'on a deux ou trois entrées, en tenant compte de la perte de débit passant par chaque entrée lorsque l'on divise le flux entre les différentes entrées de manière homogène. Il est apparu que la solution à trois entrées était la plus pertinente en terme de couverture de la zone d'usinage laser suivant l'axe X.

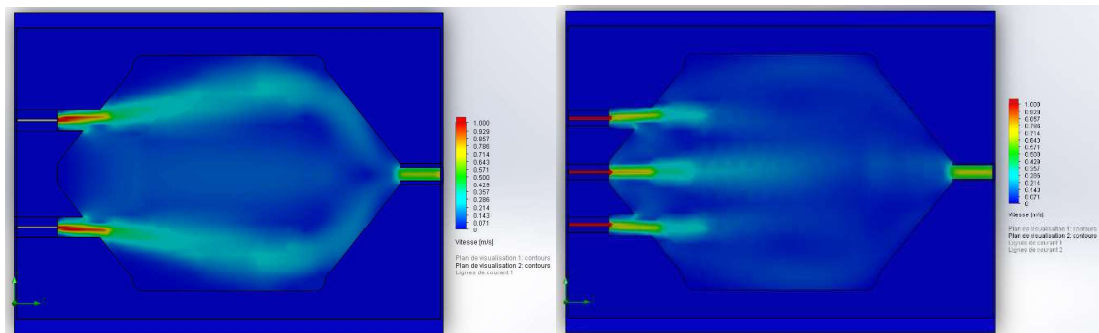


Figure 5.5 Vue du dessus de la cellule, versions à 2 et à 3 entrées.

Les trois parties du corps de la cellule d'ablation étant réalisées par le Service de prototypage de RENAULT, nous avons décidé de réaliser d'emblée les trois versions de la cellule afin de limiter la perte de temps dans le cas où il faudrait refaire une partie basse pour comparer les différentes versions à simple et multiples entrées.

Au final, seule la version à simple entrée a été utilisée pour la réalisation des essais présentés par la suite. En effet, le flux de gaz laminaire obtenu permet un entrainement des aérosols efficace et un encrassement de la cellule d'ablation réduit lorsque la gravure laser est réalisée au centre de l'éprouvette.

5.2.5. Filtration

Pour récupérer et analyser les aérosols produits par gravure laser, un système porte-filtre en série du circuit de sortie de la cellule a été mis en place. Le gaz filtré issu du porte-filtre est envoyé vers le circuit d'aspiration de la machine laser.

Afin de collecter efficacement les particules, nous avons sélectionné des filtres en fibre de quartz de diamètre 47 mm et de diamètre de rétention 0,7 μm (VWR, référence 516-0345), qui correspond au seuil de coupure le plus petit disponible.

Il a été envisagé de faire des analyses de cytotoxicité sur des filtres en acétate de cellulose. Ces filtres permettent de travailler en condition stérile et de transférer les aérosols dans des milieux de culture de cellules humaines. Cependant, les filtres testés ne possédaient pas un débit de filtration suffisant pour réaliser une collecte suffisante des particules. Il semble tout de même important que dans une prochaine étude l'aspect cytotoxicité soit abordé. Le but est d'évaluer si les aérosols générés ne présentent pas une toxicité différente des matériaux massifs, et en particulier une toxicité pulmonaire.

5.3. Mesures de masses et analyses des aérosols générés par gravure laser

Nous souhaitons :

- Evaluer la quantité de matière collectée via la cellule d'ablation et donc la quantité d'aérosols générée lors du procédé par unité de surface gravée
- Confirmer les mesures de profilométrie par des pesées des éprouvettes avant et après usinage. Les pesées ont été effectuées sur l'ensemble des éprouvettes à disposition avec des déterminations de profondeurs équivalentes pour les matières non peintes puisque leurs densités sont connues (cf. § 2.2).

5.3.1. Méthode

Les mesures ont été réalisées sur la machine laser RENAULT. Les éprouvettes injectées ont été découpées au massicot aux dimensions de la cellule.

Pour rester dans des conditions similaires aux conditions des essais de gravure laser réalisés sur le motif défini avec le Design (cf. §4.5) mais simplifiées pour faciliter les calculs de surface gravée, nous avons réalisé un damier (figure 5.6). Ce motif sera conservé pour l'ensemble des essais, sauf pour les essais concernant l'évaluation de l'impact des paramètres lasers sur la génération d'aérosols décrits en § 5.3.4 et 5.3.6.

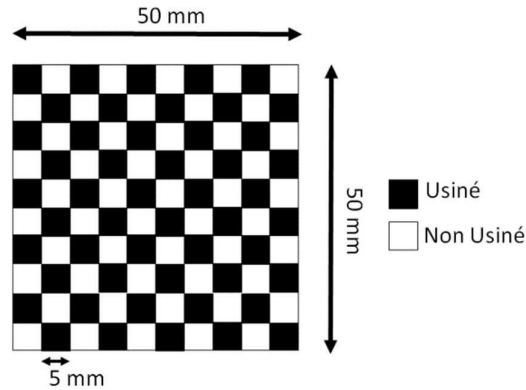


Figure 5.6 Motif de gravure laser pour évaluer la génération d'aérosols.

Les matières ont été usinées avec les paramètres de gravure laser suivants :

- Puissance laser : 50 %
- Vitesse de balayage : 800 mm/s
- Fréquence : 20 kHz
- Hachurage horizontal distant de 0,05 mm

Soit une fluence équivalente de 250 mJ/mm².

Lors des essais précédents, aucune particule n'a été observée visuellement à ces paramètres pour le PMMA. C'est pourquoi nous avons décidé de travailler à 500 mJ/mm² pour cette matière afin d'assurer une production d'aérosols mesurable.

Les pesées sont réalisées grâce à une balance de laboratoire ABT avec une précision de ± 1 mg.

Le protocole suivant a été adopté pour chaque matière :

1. Réalisation de 8 essais dans les mêmes conditions
2. Un filtre neuf et une éprouvette neuve ont été utilisés pour chaque répétition
3. Pesée de la plaque et du filtre avant essai
4. Réalisation de l'essai
5. Pesée de la plaque et du filtre après essai
6. Nettoyage de l'enceinte au chiffon entre deux essais de même matière
7. Nettoyage à l'air comprimé du porte-filtre pour prévenir tout risque d'encrassement
8. Nettoyage de la fenêtre
9. Entre deux matières, nettoyage complet de l'enceinte à l'air comprimé et changement des flexibles polymères de sortie

10. Conservation des 8 filtres/matières ensembles dans une boîte de pétri pour éviter toute contamination en attendant les analyses ATR-IR.

5.3.2. Résultats et analyse

La génération d'aérosols ainsi que leur proportion en masse collectée permettent de quantifier la volatilité des matières usinées. En effet, un taux de collecte bas peut trouver son origine dans un dépôt de la matière en amont du filtre ou dans une absence de capture au niveau du filtre. Cela peut se produire si les aérosols sont trop petits pour être filtrés, ou si la transformation du polymère en mélange gazeux se produit. La rétention d'aérosols par les filtres est facilement décelable car étant composés de fibres de quartz ils sont blancs, alors que les particules sont principalement de couleur sombre (figure 5.7).



Figure 5.7 Filtre en fibres de quartz avec un dépôt de particules généré par gravure laser de l'ABS-PC.

Les résultats de pesées sont moyennés sur 8 essais (figure 5.8).

On observe que le PMMA génère beaucoup moins d'aérosols que les autres matières car pour une fluence deux fois plus élevée on collecte seulement 3 % environ de la masse totale ablatée, sans avoir de dépôt plus conséquent dans l'enceinte. Ceci semble indiquer que le PMMA se dépolymérise presque complètement lors de l'ablation, comme observé par Bulgakova et al. [6].

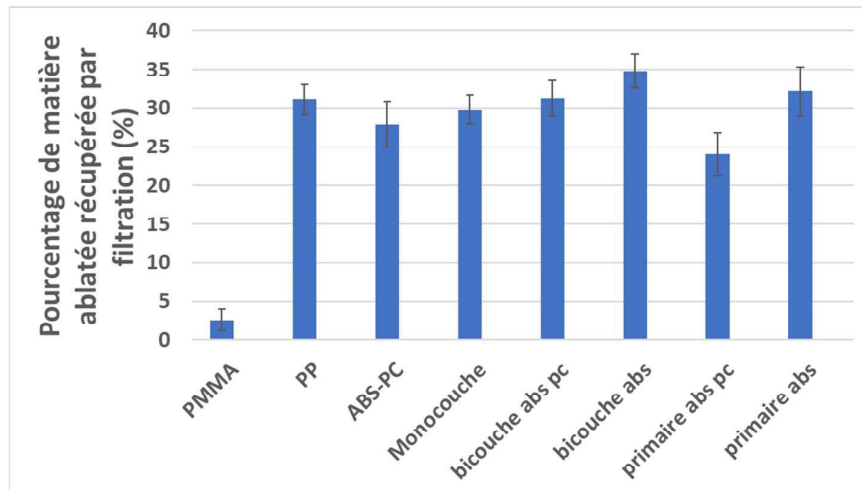


Figure 5.8 Pourcentage de matière ablatée récupérée par filtration selon les matières, les barres d'erreur correspondent à l'équivalent en pourcentage de ± 1 mg

Pour toutes les autres matières, on constate que la masse collectée sur les filtres lors de l'ablation atteint 25 à 35 % de la masse totale ablatée. Cela veut dire qu'environ 70% de la matière ablatée serait non filtrable : soit constituée de particules trop petites ou de gaz traversant le filtre, soit de particules trop grosses pour être entraînées se déposant directement autour de la zone d'ablation mais hors de l'échantillon.

Un deuxième point d'analyse est la masse de matière perdue par unité de surface gravée (figure 5.9). Le PMMA est logiquement le plus élevé étant donné que la fluence est double vis-à-vis des autres matières. On retrouve la hiérarchie observée en termes de profondeur d'usinage concernant le PP et l'ABS-PC à conditions d'usinage identiques (cf. § 4.3.2).

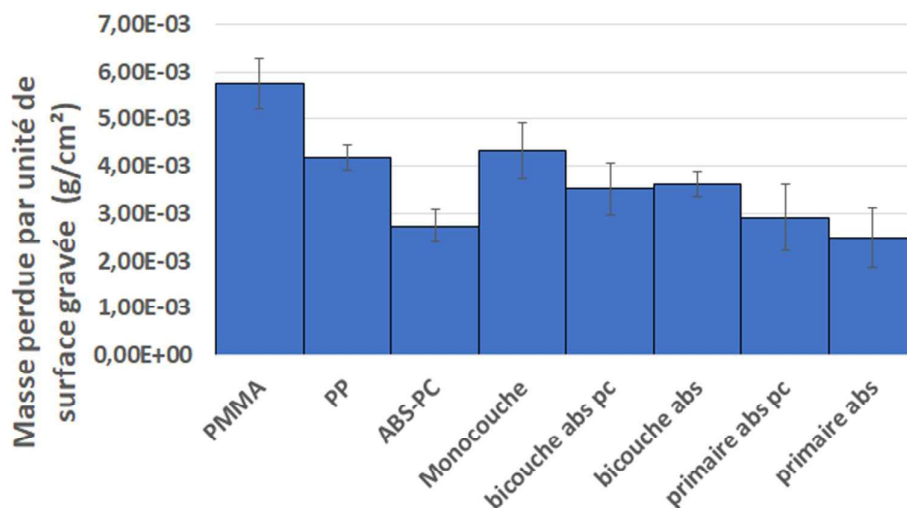


Figure 5.9 Perte de masse des éprouvettes gravées laser par unité de surface, avec les barres d'erreur à 3σ .

On est sur des quantités de PF et PUF de l'ordre de quelques mg/cm^2 gravés. Sachant que les normes demandent des concentrations en $\text{PM}_{2.5}$ inférieures à $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (directive européenne 2008/50/CE, moyenne annuelle), c'est donc plusieurs dizaines de m^3 d'air qu'il faudrait faire circuler dans la machine laser par cm^2 gravé. Une filtration de la ventilation est indispensable.

Enfin, concernant le PP et l'ABS-PC dont les densités sont connues, on peut calculer le volume équivalent de matière correspondant à la perte de matière lors de la gravure. Ce calcul n'a pas été effectué pour le PMMA puisqu'il a tendance à fortement gonfler (cf. § 4.3.3). A partir de la surface usinée on peut donc comparer la profondeur calculée (par pesée) avec la profondeur mesurée d'usinage (par profilométrie) obtenue dans des conditions d'usinage similaires :

- Machine laser RENAULT,
- Fluence équivalente $250 \text{ mJ}/\text{mm}^2$
- Taille de zone d'usinage individuelle $5*5 \text{ mm}^2$ au lieu de $3*3 \text{ mm}^2$

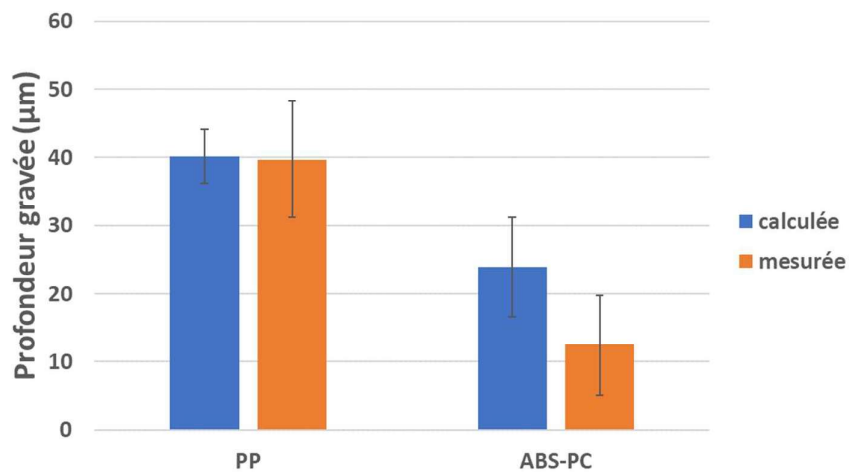


Figure 5.10 Profondeur de gravure calculée à partir de la masse perdue et de la surface usinée des éprouvettes comparée aux valeurs mesurées par profilométrie optique. Les barres d'erreur de 3σ sont obtenues pour la partie calculée à partir des 8 calculs de profondeur équivalente et pour la partie mesurée ce sont les valeurs maximales obtenues au § 4.3.3.

On observe que malgré des sources d'erreur non négligeables, la profondeur d'usinage obtenue par calcul et par profilométrie dans le cas du PP sont extrêmement proches (déviations de 1%). Par contre, pour l'ABS-PC il semble que la profondeur mesurée par profilométrie soit bien plus petite (de 50% dans notre cas) par rapport à la perte de masse mesurée dans les mêmes conditions sur une éprouvette semblable. Nous avons vu dans le cas de l'ABS-PC que pour de faibles valeurs de fluence un phénomène de gonflement de quelques μm est imputable à la

dégradation du PC lors de la gravure laser. On peut supposer que ce gonflement superficiel soit toujours présent à plus haute fluence en surface de la zone gravée et qu'il vienne diminuer la profondeur d'usinage mesurée.

Une analyse ATR-IR des particules récupérées sur filtre a été réalisée pour chaque matière afin d'obtenir la composition des aérosols récupérés (figure 5.11 à 5.15).

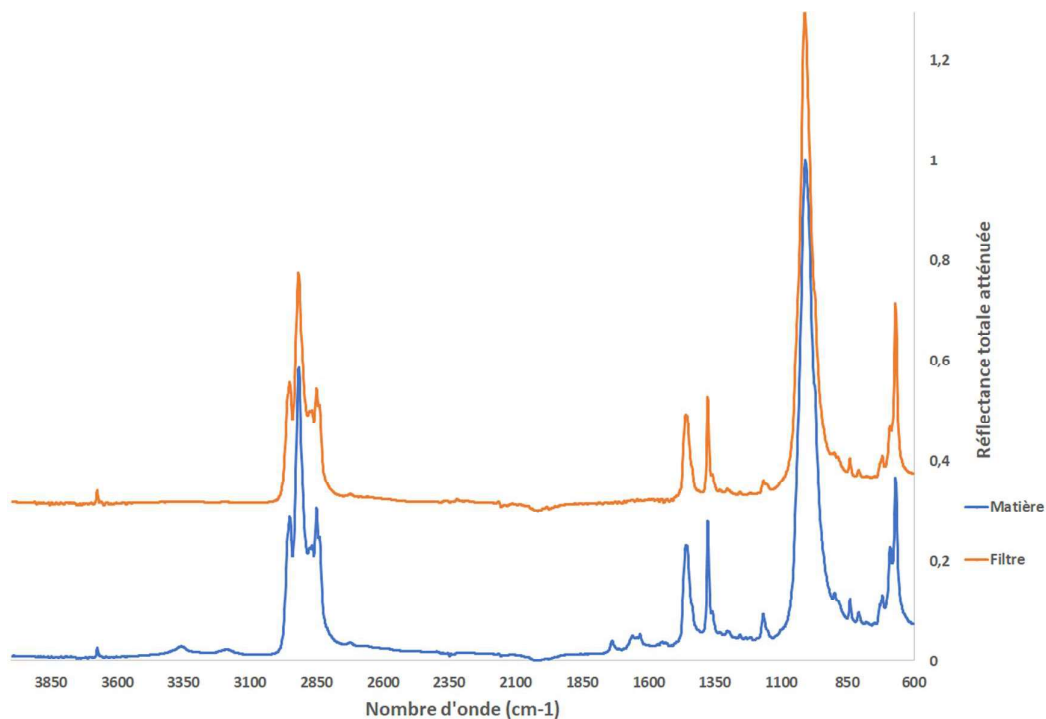


Figure 5.11 Spectres ATR-IR du PP et du filtre avec les aérosols produits par gravure laser, l'ordonnée est en unité arbitraire

Les bandes de faible intensité observables à 3170 et 3355 cm⁻¹ sont attribuables au PP qui s'est oxydé en surface lors du procédé d'injection comme nous avons pu l'observer dans le chapitre 4 et qui sont amenées à disparaître lors de l'ablation par décomposition (cf. § 4.2.2). L'aérosol ne présente pas ces bandes d'oxydation thermique et semble en tout point similaire au PP natif.

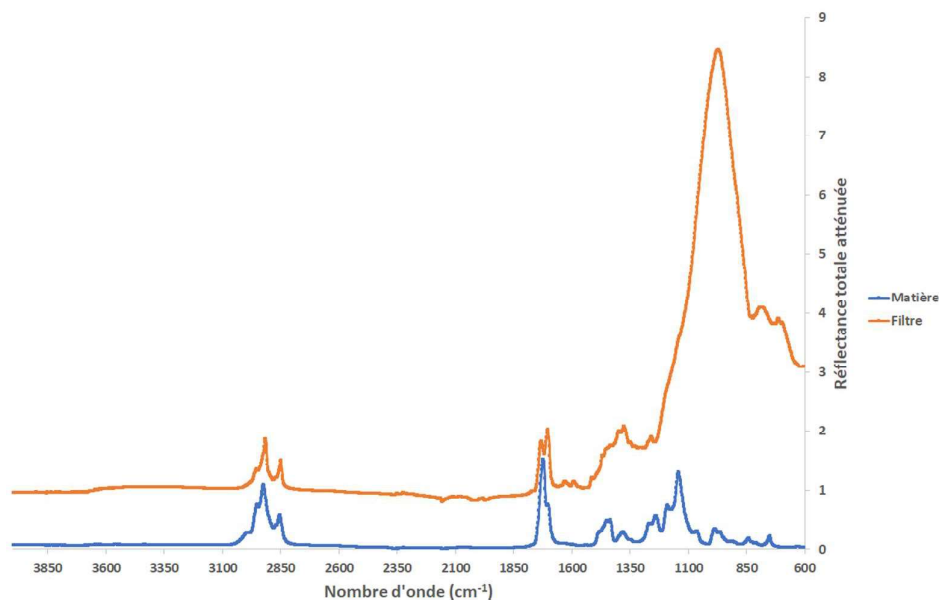


Figure 5.12 Spectres ATR-IR du PMMA et du filtre avec les aérosols produits par gravure laser.

Concernant le PMMA, la faible quantité d'aérosols récoltée malgré la puissance doublée par rapport aux autres matières est mise en évidence par le fait que l'analyse ATR-IR est en capacité de détecter le filtre en fibres de quartz vers $950\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ malgré la couche d'aérosols. Les bandes communes entre la matière native et la matière collectée sont suffisamment nombreuses pour indiquer que la matière collectée est constituée principalement de PMMA.

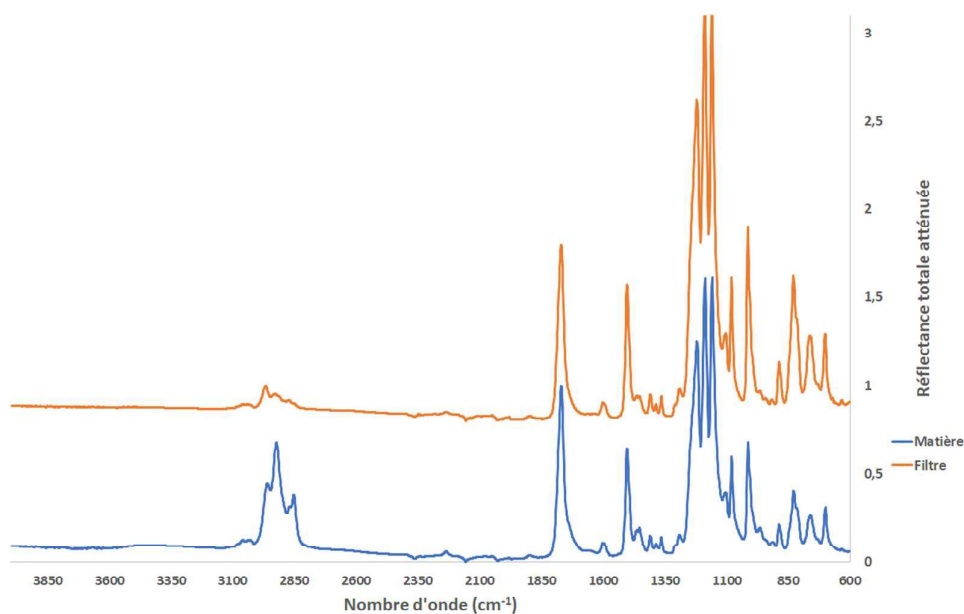


Figure 5.13 Spectres ATR-IR de l'ABS-PC et du filtre avec les aérosols produits par gravure laser.

Pour l'ABS-PC, le spectre infrarouge des aérosols est dominé par celui du PC, et la comparaison avec les bases de données Biorad et Brüker suggère que la baisse d'intensité des bandes 2848, 2920, 2950 cm^{-1} est due à une composante ABS moins présente.

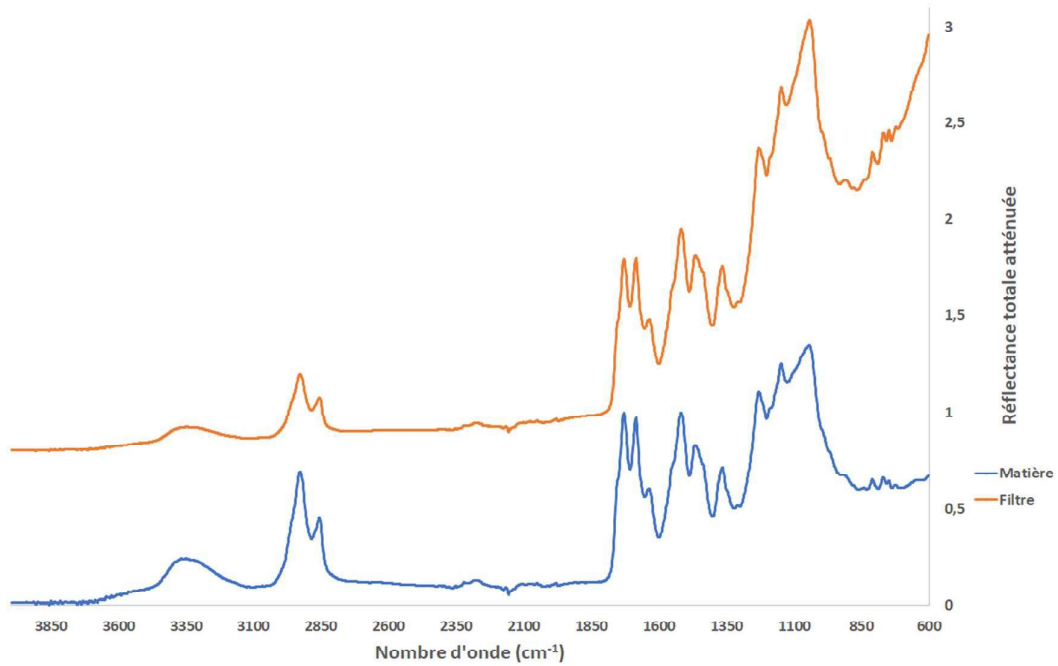


Figure 5.14 Spectres ATR-IR de la peinture monocouche avec support ABS-PC et du filtre avec les aérosols produits par gravure laser.

Les spectres de la peinture monocouche et de la matière récupérée sur le filtre ne montrent pas de différence.

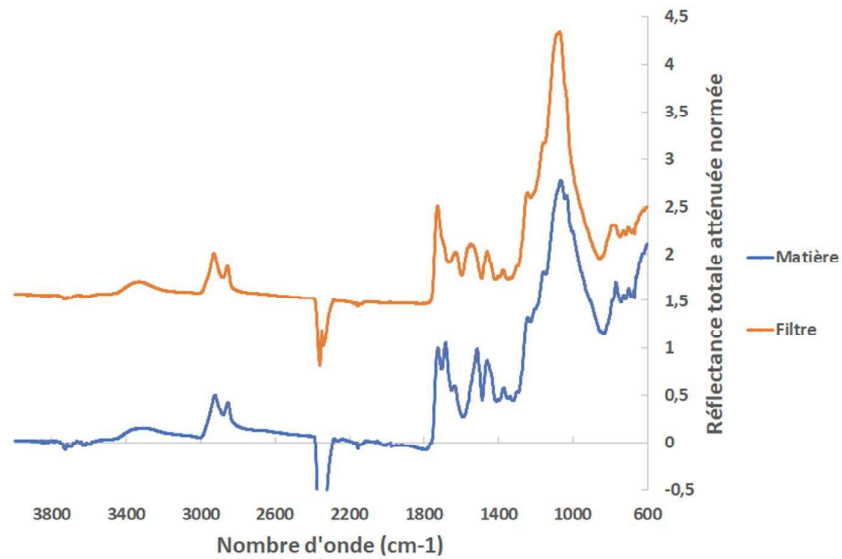


Figure 5.15 Spectres ATR-IR de la peinture bicouche avec support ABS-PC et du filtre avec les aérosols produits par gravure laser.

Dans le cas de la peinture bicouches, l'élément le plus marquant est la disparition à 1678 cm^{-1} d'un pic présent à l'analyse de la matière mais absent sur le filtre. Il pourrait s'agir d'une charge qui n'est pas aérosolisée.

Il semble donc, que dans la plupart des cas, la matière ne soit pas modifiée lors de sa gravure mais simplement vaporisée ou fragmentée sous forme d'aérosol. C'est assez étonnant dans la mesure où la formation de l'aérosol est sensée se produire à haute température et en présence d'oxygène, donc dans des conditions favorables à sa combustion partielle. Nous pouvons proposer que la formation de gaz soit suffisante pour isoler la zone ablatée de l'oxygène ambiant.

5.4. Caractérisation des aérosols lors de la gravure laser

Nous venons de montrer qu'il y a une importante génération d'aérosols lors de la gravure laser. Cependant à ce stade nous ne pouvons être certain ni de la taille ni des concentrations d'aérosols. La bibliographie (cf. § 1.6) sur le sujet indique que la gravure laser génère majoritairement des nanoparticules. Afin d'établir des recommandations en termes de protection des opérateurs et de l'environnement, nous avons réalisé plusieurs campagnes de mesures afin de caractériser les aérosols en taille et en nombre en utilisant l'appareil ELPI+ décrit dans le chapitre 2.

5.4.1. Répétabilité des mesures

Dans un premier temps, nous avons réalisés des mesures de répétabilité de prélèvement d'aérosols lors de l'ablation laser. Pour cela nous avons effectué 8 essais sur deux plaques d'ABS-PC suivant le motif décrit en § 5.1.6.

Le test de répétabilité montre des niveaux d'intensités variables d'une face à l'autre et d'une plaque à l'autre avec un coefficient de variation inférieur à 20% de la somme normalisée des courants moyens mesurés par l'ELPI+, ce qui reste important. Ces variations sont probablement liées au fait que le prélèvement s'effectue en périphérie de la plaque gravée avec l'aspiration de la machine activée. Comme le motif est réalisé carré par carré, la distance entre le site de production d'aérosol et le point de prélèvement varie au cours du temps.

5.4.2. Comparaison de la concentration de particules à iso-paramètres de gravure laser et impact de l'aspiration sur la concentration

Dans un premier temps nous avons fait une observation générale de la quantité moyenne d'aérosols générée par les matières gravées laser (figure 5.16) ainsi que de l'impact de l'aspiration sur le prélèvement des aérosols. A titre d'information, la mesure du bruit de fond qui correspond à la concentration particulaire de l'environnement du laser dans l'atelier RENAULT se situe à 10^4 particules/cm³. C'est une valeur comparable aux valeurs des concentrations particulaires de 10^4 à $8 \cdot 10^4$ particules/cm³ mesurées dans des grandes villes européennes[7], [8]. Il faut cependant noter qu'une valeur de 10^5 PUF/cm³ peut être suffisante pour déclencher une réponse biologique inflammatoire[9].

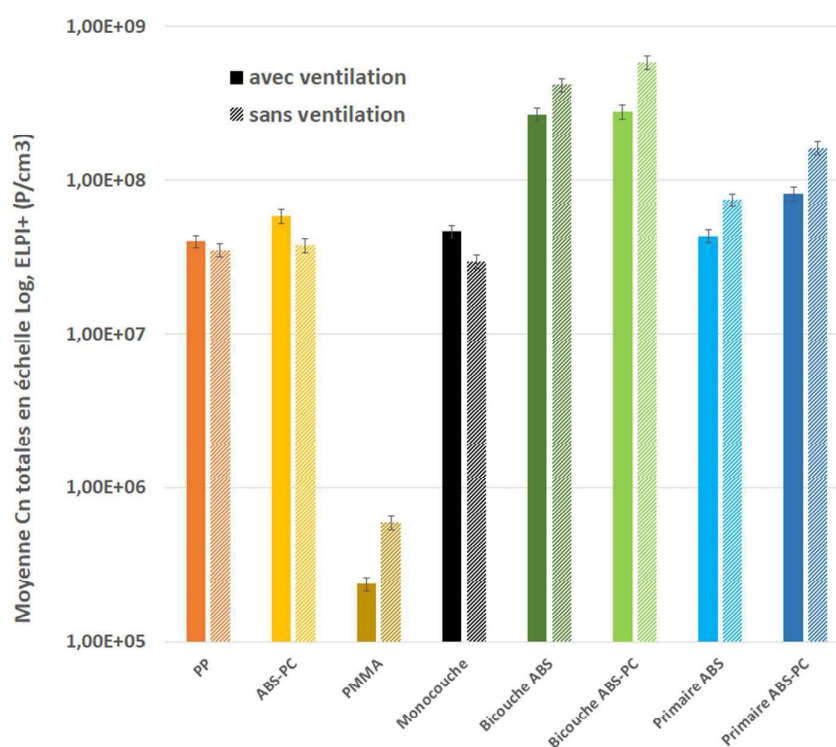


Figure 5.16 Concentrations totales en nombre de particules (C_n) mesurées par l'ELPI+ dans la gamme de diamètres 6 nm - $5,3 \mu\text{m}$ lors des différents essais, normalisées par la durée du tir laser correspondant à chaque essai. Les courbes pleines sont avec aspiration, les courbes hachurées sans aspiration.

On peut distinguer trois groupes au niveau des essais réalisés :

1. Le PMMA génère le moins d'aérosols avec une moyenne de 2.4×10^5 p/cm³ (soit 22 fois plus de particules que le bruit de fond mesuré). L'effet de l'aspiration contribue à faire baisser la concentration particulaire de façon importante lors de l'usinage de cette matière.
2. Le PP, l'ABS-PC, la peinture monocouche ainsi que les primaires de tricouches sur ABS et ABS-PC génèrent 3×10^7 à 8.4×10^7 p/cm³. L'usinage laser de ces matières produit une quantité importante d'aérosols, 100 fois plus que le PMMA.
On observe un " contre effet " de l'aspiration, avec une concentration particulaire en nombre plus élevée avec aspiration. On peut penser que les particules lorsqu'elles sont produites sans aspiration ont tendance à se diluer dans l'enceinte rapidement. Mais lorsque l'aspiration est en marche elles circulent de la plaque vers le point d'aspiration et passent plus près du point de prélèvement.
3. Les peintures bicouches sur support ABS et ABS-PC génèrent encore plus d'aérosols avec des concentrations pouvant atteindre 6×10^8 p/cm³. Ces ordres de grandeurs ne sont pas inédits dans de l'ablation de peinture, P. Dewalle et al. ont ainsi généré jusqu'à 8×10^8 p/ par tir sur de la peinture acrylique[10].

On observe que l'aspiration permet une diminution significative du taux de prélèvement d'aérosols, signe que l'aspiration est en capacité de limiter la concentration particulaire dans l'enceinte.

5.4.3. Distribution en taille des aérosols générés à iso-paramètres

Nous allons nous intéresser dans un premier temps aux matières non peintes afin de comprendre les modes de génération des nanoparticules et microparticules associées à leur gravure. La composition des peintures étant incertaine, la génération des aérosols par ces matières sera plus difficile à interpréter selon les adjuvants présents dans leur formulation.

Les distributions granulométriques sont en échelle logarithmique (figures 5.17 à 5.25).

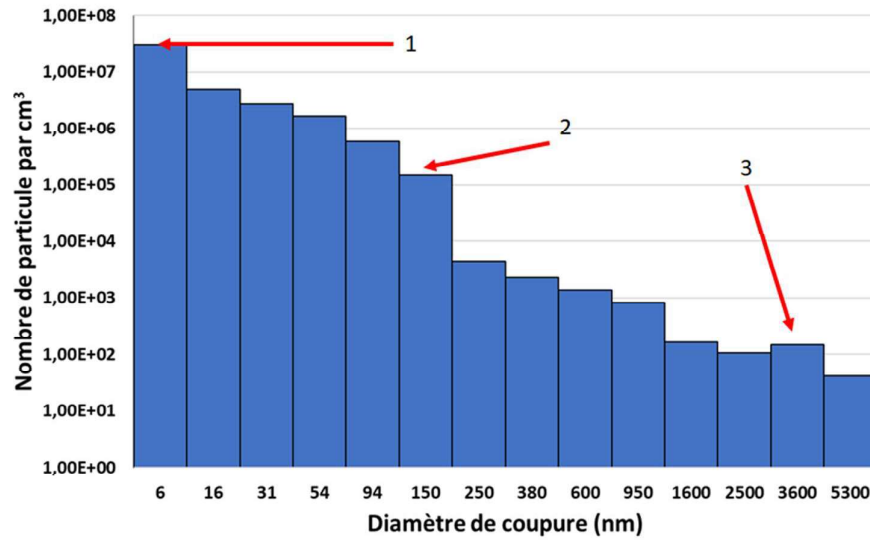


Figure 5.17 Distribution en taille, des nanoparticules et microparticules émises lors de la gravure laser du PP. Les flèches 1,2,3 indiquent des modes de distribution centrés respectivement sur 6 nm, 150 nm et 3,6 μm .

Le PP présente les trois modes de génération d'aérosols décrits au § 1.6 (figure 5.17) : un mode de génération par nucléation prédominant (1) à 6 nm qui est complété par un mode par accumulation (2) aux alentours de 150 nm. Les particules générées par procédé mécanique directe (type éjection de la surface) sont minoritaires en nombre mais présentes (3) avec un pic observable à 3,6 μm .

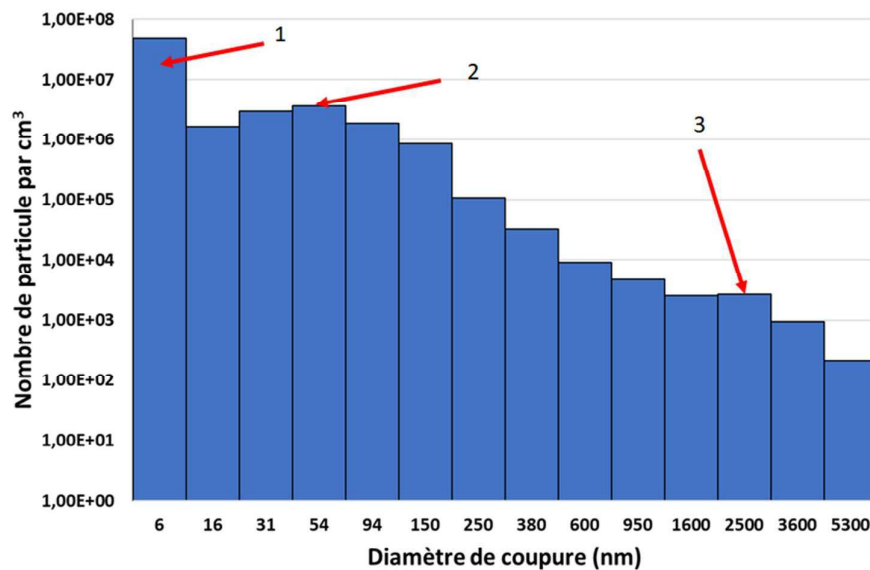


Figure 5.18 Distribution en taille, des nanoparticules et microparticules émises lors de la gravure laser de l'ABS-PC, avec 3 modes de distribution à 6 nm, 54 nm et 2,5 μm

Dans le cas de l'ABS-PC (figure 5.18), on observe de manière encore plus nette la démarcation des trois modes de génération d'aérosols, par nucléation (1) à 6 nm, par accumulation (2) à 54 nm, mécanique (3) à 2,5 μm . On observe que l'ABS-PC a tendance à produire des particules légèrement plus petites en diamètre aérodynamique que le PP.

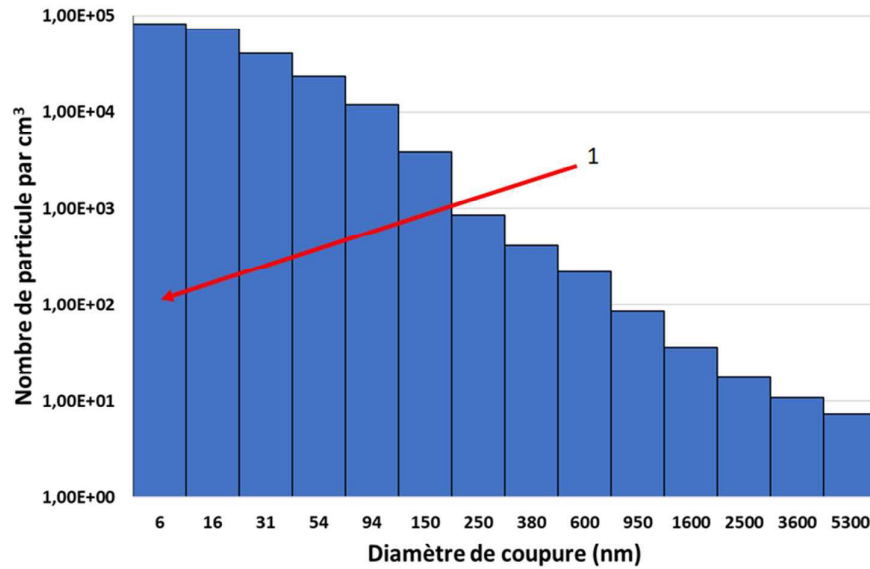


Figure 5.19 Distribution en taille des aérosols émis lors de la gravure laser du PMMA, avec 1 seul mode à 6 nm.

Pour le PMMA un seul mode de génération est nettement mis en évidence, celui de la nucléation. Là encore, cette observation peut s'expliquer par sa dépolymérisation lors de la gravure laser. Le PMMA aurait donc tendance à principalement émettre du méthyl de méthacrylate (MMA) sous forme gazeuse qui vient se recondenser sous forme de nano gouttelettes par nucléation et va donc générer principalement des nanoparticules.

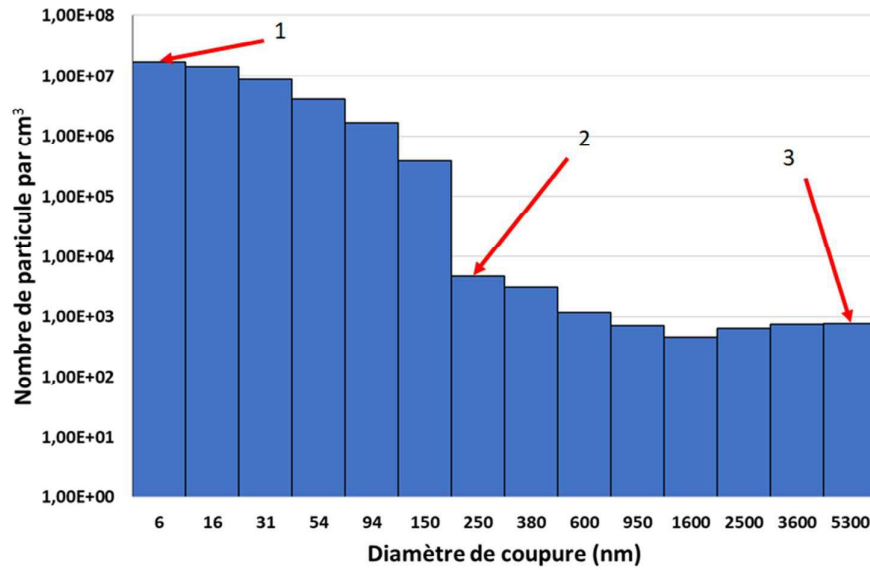


Figure 5.20 Distribution en taille, des aérosols émis lors de la gravure laser de la peinture monocouche sur support ABS-PC, avec 3 modes à 6 nm, 250 nm et 5,3 μm .

Pour le monocouche on est sur les même modes de productions d'aérosols que pour le PP et l'ABS-PC.

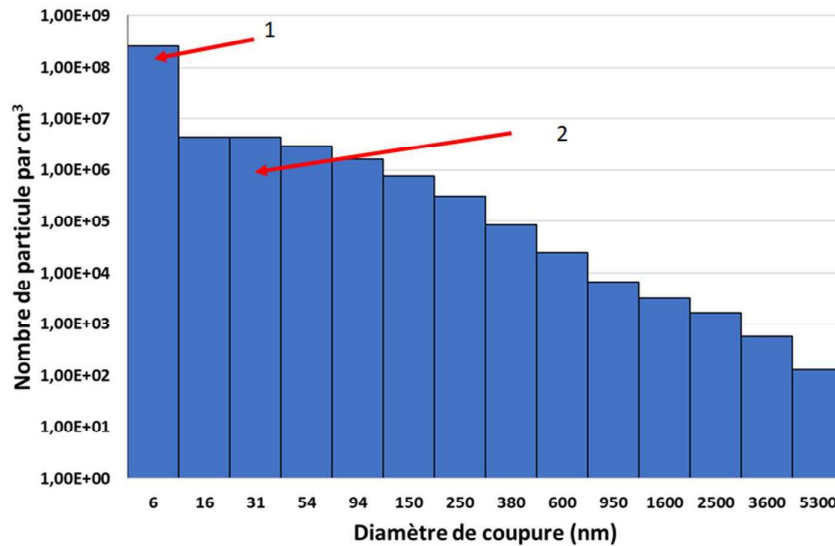


Figure 5.21 Distribution en taille des aérosols émis lors de la gravure laser de la peinture bicouche sur support ABS-PC, avec 2 modes à 6 nm et 54 nm. Le 1^{er} étage de l'ELPI+ est saturé.

Concernant la peinture bicouches pour les deux supports ABS et ABS-PC, la distribution en taille reste la même, c'est pourquoi nous commenterons uniquement la distribution en taille des aérosols obtenue lors de la gravure laser de l'ABS-PC. Contrairement à l'ensemble des autres essais, nous atteignons les limites de mesure de l'appareil pour un canal de mesure en particulier, le plus fin à 6 nm. La valeur obtenue sur cet étage est sous-estimée car l'étage est saturé. Nous constatons l'absence d'un mode de production mécanique. De façon étonnante, sur cet échantillon complexe, il semblerait que l'ablation amène une dégradation homogène de la couche.

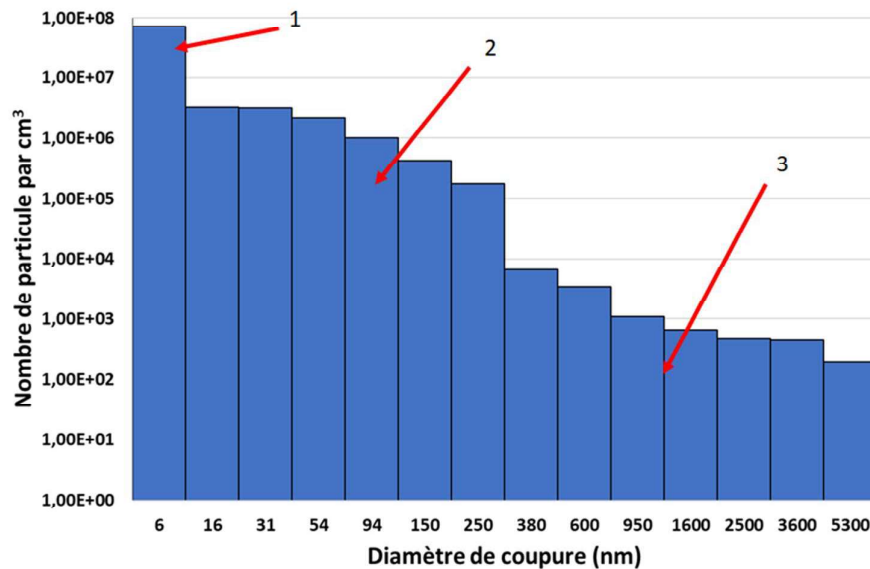


Figure 5.22 Distribution en taille des aérosols émis lors de la gravure laser du primaire de la tricouches sur support ABS-PC.

Tout comme pour la peinture bicouches, la distribution en taille reste la même lors de la gravure de la couche de primaire de la peinture tricouches sur les deux supports testés. Nous nous contenterons d'analyser la distribution pour l'ABS-PC avec des commentaires applicables à la fois au primaire sur support ABS-PC et ABS. Nous retrouvons la même distribution que pour la peinture monocouche, le PP ou l'ABS PC avec la présence des trois modes de génération de particules.

Il est clair d'après ces mesures que les filtrations classiques sont insuffisantes, tous les matériaux testés produisant des quantités importantes de particules ultrafines.

5.4.4. Impact des paramètres laser sur la distribution en taille des aérosols émis lors de la gravure laser du PP

Nous avons étudié la production d'aérosols en faisant varier la fluence grâce au rapport puissance sur vitesse. Plus le rapport puissance sur vitesse augmente plus la quantité de particule générées est importante (figure 5.23). Cette augmentation devient particulièrement significative au-delà du seuil d'ablation défini dans le chapitre 4. La quantité de PUF augmente alors linéairement avec le rapport P/V, comme le faisait la profondeur d'usinage (cf § 4.3.3).

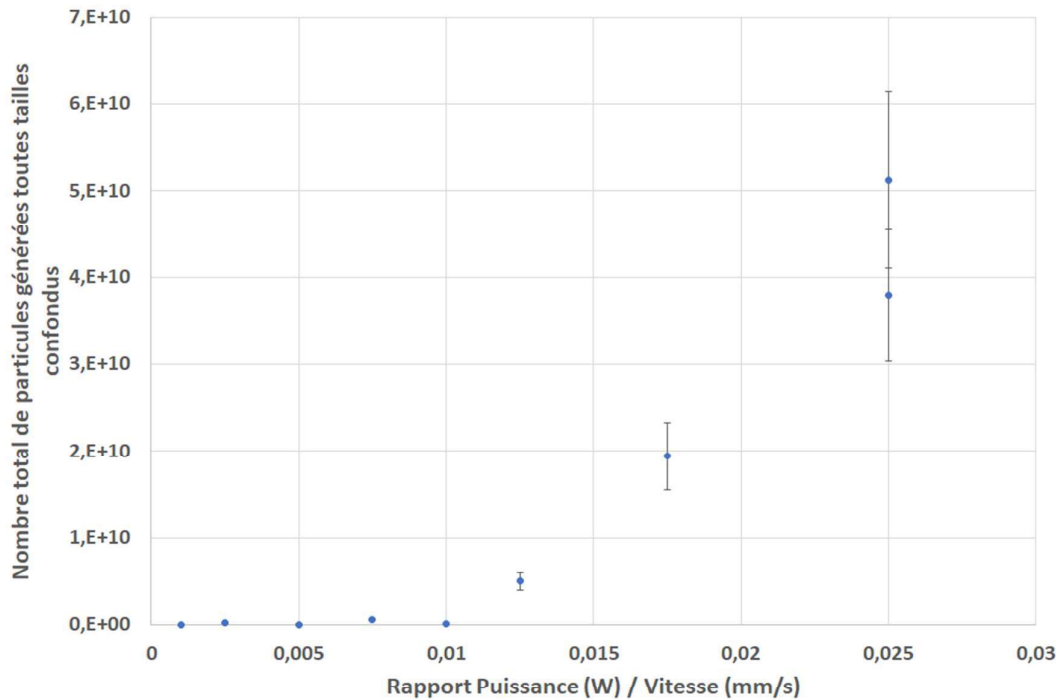


Figure 5.23 Evolution du nombre total de particules générées cumulé sur l'ensemble des tailles selon le rapport puissance/vitesse.

Il faut cependant noter que des PUF sont produites également avant le seuil d'ablation (courbe bleu dans la figure 5.24 et 5.25), et que leur distribution en taille est globalement indépendante de la fluence (figure 5.24 et 5.25). Ceci semble indiquer que l'ablation, procède par un même mécanisme volumique indépendamment de la fluence et que l'évolution de celle-ci modifie seulement la profondeur affectée. On pourrait faire la distinction entre un premier seuil dit de « texturation » qui correspondrait à la fluence à laquelle la matière commence à émettre des particules et le seuil que nous avons défini qui est le seuil de gravure à partir duquel une profondeur d'usinage du laser est mesurable.

Ces observations rejoignent un peu le modèle « Stephan-Like » [11] cité au § 1.4.2 selon lequel l'ablation ne commence qu'à partir d'un certain nombre de liaisons rompues. Les particules générées en dessous du seuil de gravure défini peuvent être attribuées à ces liaisons détruites en amont du phénomène de gravure.

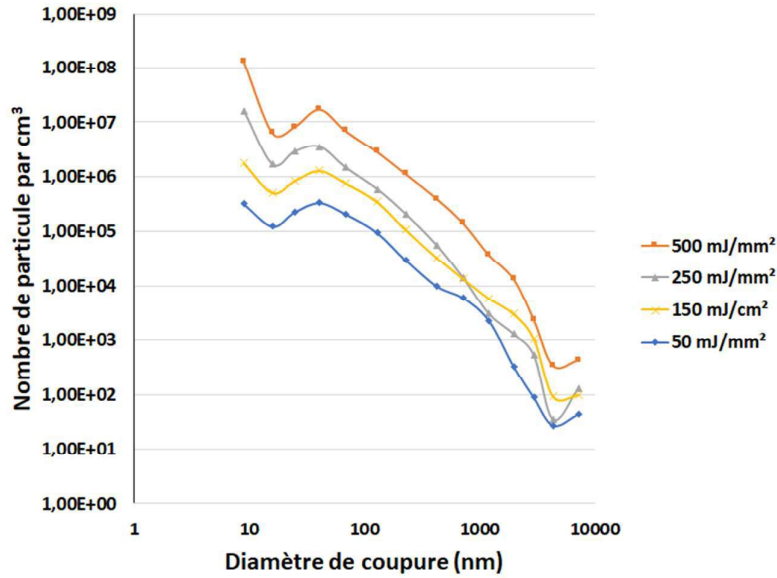


Figure 5.24 Distribution en taille des aérosols produits pour 4 valeurs de fluence et à vitesse d'usinage constante de 800 mm/s.

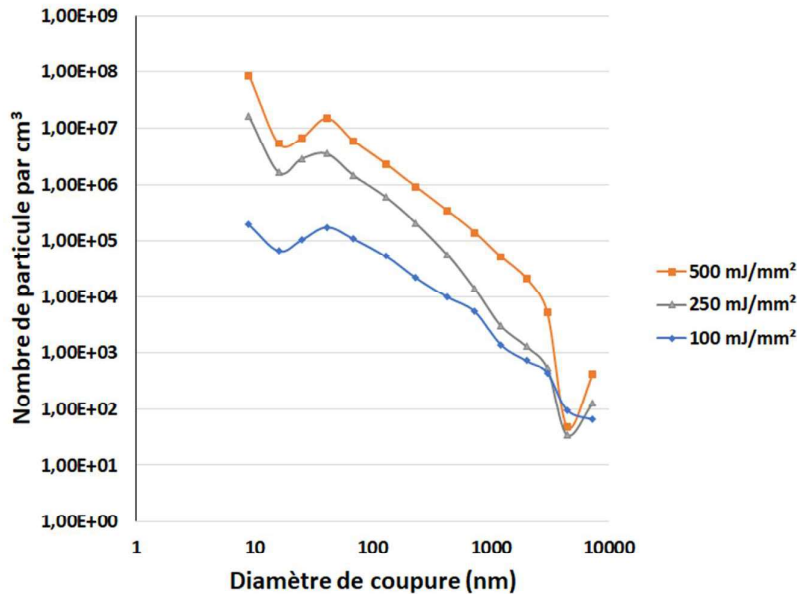


Figure 5.25 Distribution en taille des aérosols produits en fonction pour 3 valeurs de la fluence et à vitesse d'usinage variable (400 mm/s, 800 mm/s, 2000 mm/s) à puissance moyenne laser fixe de 10 W.

5.5. Caractérisation des COVs émis lors de l'ablation laser du PP

Une étude a été menée en parallèle de l'étude des aérosols sur l'émission des COVs. Nous avons décidé de réaliser l'analyse des COVs uniquement sur le PP pour pouvoir étudier la matière dont la structure est la plus simple (cf §2.2). L'impact de la fluence a été étudié dans un premier temps puis la composition des COVs a été analysée.

5.5.1. Quantité de COVs émis en fonction de la fluence

Des mesures de quantité d'émissions de COVs (figure 5.26) ont été réalisées pour différents couples de paramètres (vitesse d'usinage/puissance laser) correspondant à une fluence équivalente comme définie au § 3.2.

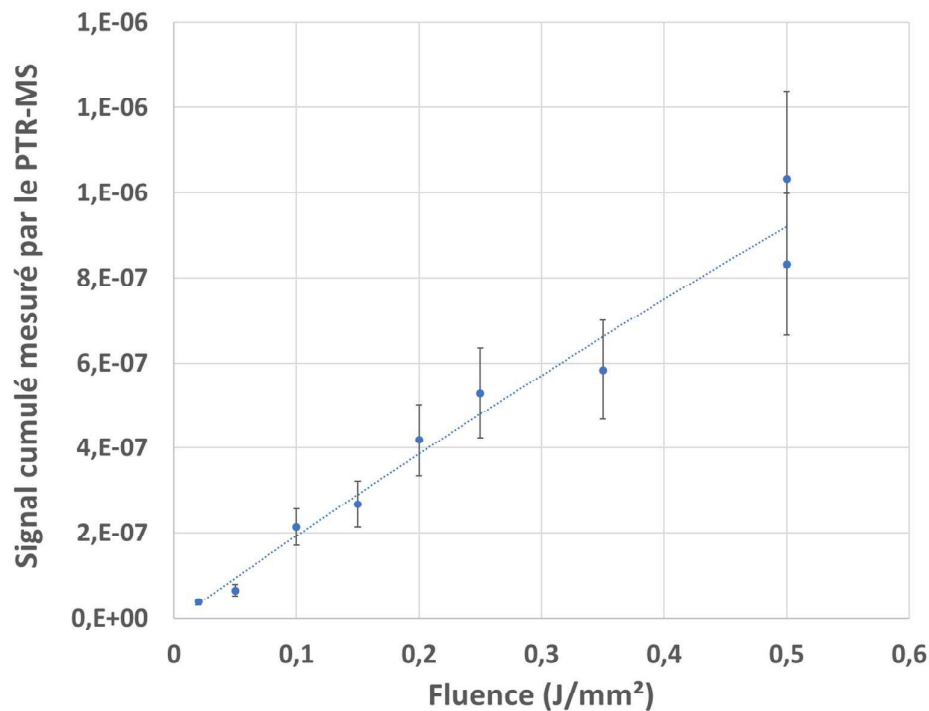


Figure 5.26 Signal cumulé mesuré par le PTR-MS lors de l'ablation laser du PP pour différentes fluences

On observe que, contrairement à la génération d'aérosol, la génération de COVs est proportionnelle à la fluence déposée. La courbe ne présente pas de seuil à partir duquel les COVs commencent à être générés mais sont bien présents dès les plus faibles fluences. L'observation de ces COVs permet d'expliquer notamment la présence d'une couche bullée sous-jacente au système bicouche (cf 4.5.4) qui serait donc due à des COVs emprisonnés par la couche de peinture au-dessus de la plaque.

5.5.2. Composition des COVs émis lors de l'ablation du PP

Comme décrit au § 2.5.2 le spectromètre de masse permet de mesurer par cycle successif la présence de composé gazeux en faisant la distinction selon les différents rapports m/z.

Une mesure de bruit de fond a été réalisée avant chaque mesure de COVs (figure 5.27).

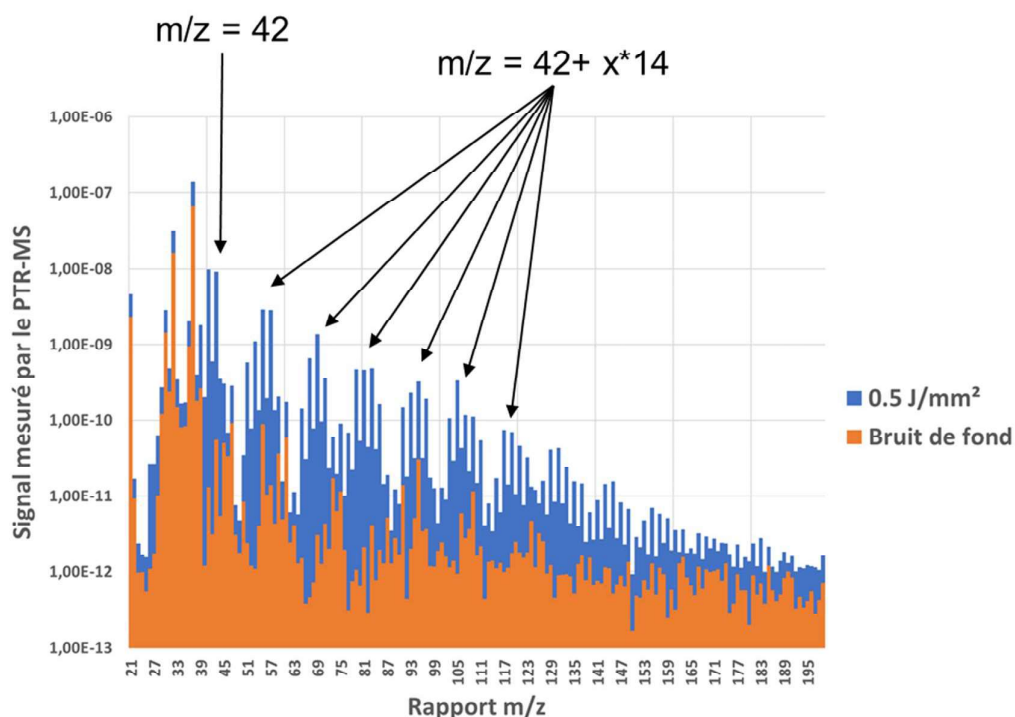


Figure 5.27 Comparaison des rapports m/z des échantillons de gaz mesurés en bruit de fond (orange) et pour une fluence de 0.5 J/mm² (bleu).

On observe dans un premier temps qu'il y a une augmentation nette de certains rapports m/z par rapport au bruit de fond.

Une deuxième observation qui peut être faite sur la figure 5.27 est la présence d'une périodicité dans les pics de mesures de m/z avec un pic principal pour un rapport m/z = 42 qui correspond au poids moléculaire du monomère du PP et des pics régulièrement espacés de m/z = 14 ce qui pourraient correspondre à des morceaux de polypropylène tel que :



On semble donc observer une dépolymérisation poussée du PP initiée par l'exposition au laser [11], [12].

5.6. Conclusions

Nous avons pu mettre en évidence une importante génération d'aérosols lors du procédé de gravure laser, correspondant à des concentrations particulières en masse par m^3 très supérieures aux valeurs définies par les normes européennes (au moins un facteur 10) et ceux-ci même pour des surfaces gravées relativement faibles (quelques cm^2). Il est donc, indispensable, quelle que soit la taille de la surface à graver, d'avoir l'aspiration de la machine en fonction pour réaliser des gravures laser. De plus, sur filtre avec des tailles de pores de $0.7 \mu m$ nous récupérons moins de 30% de la masse perdue par les éprouvettes gravées laser ce qui indique que les 70% restant sont à localiser et à collecter avec des moyens adaptés pour protéger les opérateurs. Dans tous les cas, la quantité de particules mise en suspension est telle que pour une utilisation industrielle du procédé il faut nécessairement prévoir une filtration au niveau de l'aspiration.

Les analyses de concentration indiquent clairement que les peintures ont tendance à générer beaucoup plus (au moins 10 fois plus) de particules que les matières non peintes pour des fluences équivalentes.

Les analyses en termes de granulométrie, ont révélé que quelle que soit la matière, une quantité importante de particules de taille inférieure à 100 nm et a fortiori à 6 nm est générée. Or comme vu au § 1.6, il s'agit des tailles les plus critiques car aucune barrière physiologique n'est imperméable à cette échelle. Ces nanoparticules peuvent donc librement circuler dans l'ensemble du corps humain à partir du moment où elles le pénètrent. Pour des particules générées de 6nm et moins, la filtration est possible mais nécessite l'utilisation de filtres HEPA qui semblent être les plus appropriés pour filtrer les nanoparticules [13], [14]. Compte-tenu des problèmes de tenue à l'usage des peintures gravées, il est difficile d'envisager leur gravure laser à un stade industriel à l'issue de ce travail.

L'observation des Composés Organiques Volatils (COVs) lors de la gravure laser nous indique d'une part que leur génération est proportionnelle à la fluence déposée mais surtout qu'elle débute avant d'atteindre le seuil d'ablation de la matière. Ceci implique que dans des systèmes multicouches (comme par exemple pour le décapage d'une couche de peinture sur une peinture bicouche) la zone présentant des bulles sous-jacentes sera toujours présente quelle que soit l'exposition laser, ce qui rend compliqué l'utilisation du laser dans ce cas précis vis-à-vis notamment du cahier des charges RENAULT.

5.7. Perspectives

Il serait aussi intéressant de pouvoir évaluer le faciès des particules au MEB afin d'observer qualitativement la forme des agrégats de particules et pouvoir les comparer à l'état de l'art, dans le but de pouvoir évaluer leur temps de vie en suspension dans l'atmosphère.

Étant donné l'objectif de détermination de l'impact environnemental et physiologique des aérosols émis par gravure laser de polymères, une étude de cytotoxicité des aérosols émis devrait être réalisée afin d'évaluer leur potentielle dangerosité pour l'Homme. Des contacts ont été pris dans ce sens avec l'Université de Paris (laboratoire BFA) qui possède des modèles d'épithélium pulmonaire.

Les mesures de COVs effectuées ont permis de mettre en évidence des produits de dégradation du PP provenant d'une dépolymérisation même pour des fluences faibles. Pour comprendre comment cette réaction procède, il serait nécessaire d'identifier ses points d'initiation, et en particulier le rôle que peuvent alors jouer les défauts.

Bibliographie

- [1] B. Rehm, A. Haghshenas, A. Paknejad, A. Al-Yami, J. Hughes, et J. Schubert, Éd., « CHAPTER 2 - Flow Drilling: Underbalance Drilling with Liquid Single-Phase Systems », in *Underbalanced Drilling: Limits and Extremes*, Gulf Publishing Company, 2012, p. 39-108.
- [2] Donnée tirée de la table calculée sur Thermexcel, « masse volumique de l'air humide ». juin 2001, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thermexcel.com/french/tables/massair.htm>.
- [3] M. Debacq et J. Bonnin, « Ressources pédagogique sur l'hydraulique et la viscosité ». donnée tirée du CNAM concernant la viscosité de l'air, [En ligne]. Disponible sur: http://gpip.cnam.fr/ressources-pedagogiques-ouvertes/hydraulique/co/3grain_viscositePLUS_1.html.
- [4] P. Dewalle, « Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peintures par laser », 2009.
- [5] Données tirées de la documentation fournie par DICHOMATIK, dans le document, « Logement de joint et recommandations de montage ». 2017, [En ligne]. Disponible sur: http://fr.dichtomatik.com/export/sites/dichtomatik/fr/pdf/productcatalog/o_ringe/1_o-ring_fr.pdf.
- [6] N. M. Bulgakova, L. A. Zakharov, A. A. Onischuk, V. G. Kiselev, et A. M. Baklanov, « Thermal and gasdynamic analysis of ablation of poly(methyl methacrylate) by pulsed IR laser irradiation under conditions of nanoparticle formation », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 6, p. 065504, mars 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/6/065504.
- [7] J.-P. Putaud *et al.*, « A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe », *Atmos. Environ.*, vol. 44, n° 10, p. 1308-1320, mars 2010, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.12.011.
- [8] M. Strak *et al.*, « Variation in characteristics of ambient particulate matter at eight locations in the Netherlands – The RAPTES project », *Atmos. Environ.*, vol. 45, n° 26, p. 4442-4453, août 2011, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.05.035.
- [9] Isabella ANNESI-MAESANO *et al.*, « Pollution par les particules dans l'air ambiant », Haut Conseil de la Santé Publique, Paris, mis à jour 2013. [En ligne]. Disponible sur: https://www.hcsp.fr/docspdf/avisrapports/hcspr20120413_ppaa.pdf.
- [10] P. Dewalle, J. Vendel, J.-M. Weulersse, P. Hervé, et G. Decobert, « Characterization of Aerosols Generated by Nanosecond Laser Ablation of an Acrylic Paint », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 44, n° 10, p. 902-915, août 2010, doi: 10.1080/02786826.2010.501832.
- [11] S. Küper, J. Brannon, et K. Brannon, « Threshold behavior in polyimide photoablation: Single-shot rate measurements and surface-temperature modeling », *Appl. Phys. A*, vol. 56, n° 1, p. 43-50, janv. 1993, doi: 10.1007/BF00351902.
- [12] D. J. Carlsson et D. M. Wiles, « The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes », *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. 14, n° 1, p. 65-106, janv. 1976, doi: 10.1080/15321797608076113.
- [13] A. Bortolassi, V. Guerra, et M. Aguiar, « Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 175, p. 79-86, nov. 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.11.010.
- [14] J. L. Perry, J. H. Agui, R. Vijayakumar, et A. Llc, « Submicron and Nanoparticulate Matter Removal by HEPA-Rated Media Filters and Packed Beds of Granular Materials », NASA, Marshall Space Flight Center; Huntsville, AL, United States, Rapport technique NASA/TM-2016-218224, M-1414, mai 2016.

Conclusion générale : comment mettre en place et optimiser un procédé laser de gravure sur polymères

Au début de ce manuscrit, nous avons défini 5 objectifs : permettre la **transférabilité** inter-machines de gravure laser, assurer la **reproductibilité** de la gravure laser, délimiter le champ **d'applications** possibles de la gravure laser, assurer la **protection** des personnels, et enfin, à partir des éléments rassemblés, donner des clés d'**optimisation** du procédé.

Pour mener à bien la **transférabilité** du procédé et prévenir des déviations de **reproductibilité** de la gravure laser dues à la matière ou à la matière usinée, il nous a paru important de maîtriser entièrement la machine laser RENAULT et d'établir des recommandations d'usage lors de l'acquisition d'une machine laser de gravure mais aussi tout au long de sa durée de vie. Nous avons également proposé des mesures pyrométriques pour pouvoir mener un suivi du procédé durant la production, ce qui a fait l'objet d'une demande de brevet.

Nous avons pu définir une fluence équivalente en rapport avec les différents paramètres de machine laser. Ce paramètre de fluence équivalente permet de déterminer une plage de fluence utile pour l'usinage dans laquelle la profondeur d'usinage évolue de façon linéaire. Cependant, la fluence équivalente est un paramètre nécessaire mais non suffisant à lui seul. En effet, pour un même rapport puissance sur vitesse, il faut veiller aux valeurs faibles de vitesse (moins de quelques centaines de mm/s) induisant un recouvrement des spots lasers et donc un sur-usinage. À partir de là, nous pouvons, dans cette conclusion, proposer trois logigrammes (figure 1) pour résumer les actions recommandées selon les cas de figure. Des données utiles pour renseigner les bases de données RENAULT seront générées.

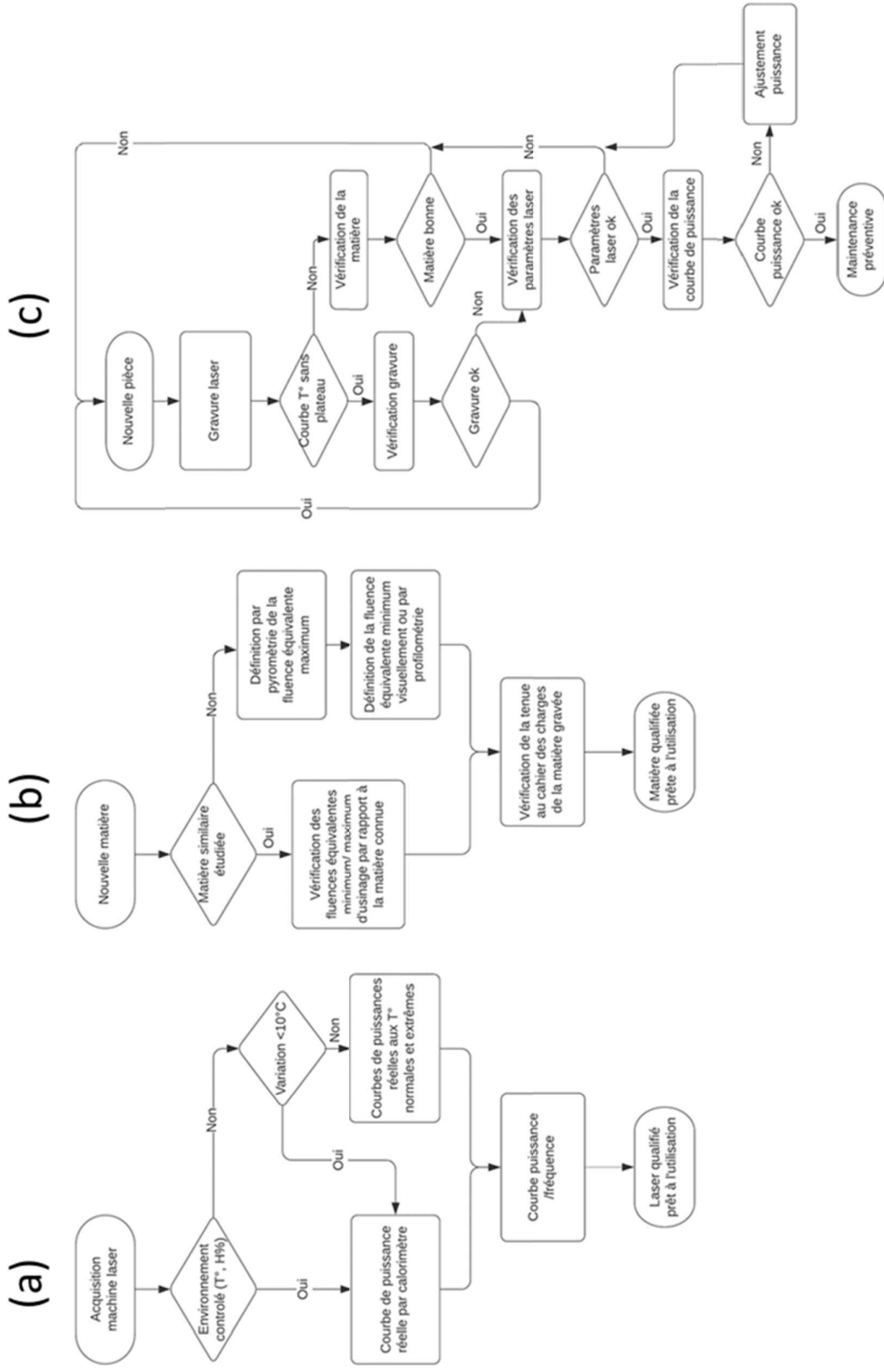


Figure 1 Logigrammes (a) d'installation et de qualification d'une nouvelle machine laser sur la chaîne de production), (b) de qualification d'une nouvelle matière et (c) de contrôle de l'ensemble du procédé en cours de production.

Du point de vue **du domaine d'application**, nous avons testé les gravures laser sur différentes matières polymères ainsi que sur différentes configurations de mise en peinture d'une à trois couches. La gravure laser sur matière non peinte est possible sur l'ABS-PC et le PP, avec très peu d'impact sur la matière sous-jacente. Le PMMA sera plus difficile à maîtriser en milieu industriel. Le bilan énergétique du procédé reste à faire, dans la mesure où les seuils d'ablation mesurés sont très élevés, beaucoup plus que dans le cas de l'utilisation de lasers UV. Les défauts observés sur les pièces automobiles peintes, évaluées par plan de validation vis-à-vis du cahier des charges RENAULT font qu'elles ne sont pas utilisables en l'état.

De plus, en ce qui concerne **la protection des opérateurs** et des clients, les analyses sur les aérosols produits lors de la gravure laser font état d'une génération largement au-dessus des seuils d'exposition avec plusieurs mg/cm² de particules par surface gravée alors que l'OMS recommande de ne pas dépasser plus de 25 µg/m³ de nanoparticules dans l'air. Il est donc impératif que les opérations d'usinage soient réalisées avec une aspiration et une filtration HEPA. Compte-tenu des quantités d'énergie reçues par le matériau (telles que traduites par la fraction de liaison qu'il est possible de rompre), il est probable que ces protections devront être complétées par des filtres au charbon actif pour éliminer des composés organiques volatiles (les mesures prévues ont été effectuées mais n'ont pas pu être analysées en raison du contexte de confinement des laboratoires de ces derniers mois). Des opérations de nettoyages de pièces doivent être effectuées a posteriori, tout en limitant la remise en suspension des particules afin de protéger l'ensemble des personnes amenées à manipuler les pièces au cours du cycle d'assemblage d'une voiture.

À partir de ces éléments, nous pouvons conclure ce travail en proposant une **stratégie d'optimisation** du procédé. Cela nécessite d'optimiser à la fois la durée de gravure (durée où le laser est actif), la durée de déplacement entre gravure et la durée de temporisation, la durée d'usinage étant la somme de ces trois durées. La durée de déplacement a été traitée au chapitre 3. Nous avons proposé de travailler sur le parcours du laser lorsqu'il n'usine pas. Pour cela, une première étape a été explorée (cf. chapitre 3), c'est la sélection du mode de hachurage, qui selon les cas, peut réduire drastiquement le parcours du laser inactif. Cette approche doit également être appliquée aux déplacements entre motifs.

Pour la durée de gravure, le levier principal d'optimisation est la fréquence laser. Cependant, lorsque nous augmentons la fréquence sans toucher aux autres paramètres nous augmentons la

fluence équivalente reçue et nous changeons donc les conditions d'usinage de la matière (cf. chapitre 4). Pour conserver une fluence équivalente constante, il suffit d'augmenter, dans les mêmes proportions, la vitesse de balayage du laser (cf. chapitre 3). Ceci permet d'optimiser la durée de gravure mais aussi la durée de temporisation (cf. chapitre 3) pour réaliser la gravure sans impacter la génération d'aérosols (cf. chapitre 5).

Ainsi, nous pouvons donc obtenir une réduction de la durée de gravure et de temporisation de 80 %, en passant d'une fréquence de 20 kHz à une fréquence de 100 kHz.

Cette réduction de durée de gravure n'est pas forcément possible sur toutes les machines laser, étant donné que la machine laser pourra ne pas être en capacité de compenser la perte de puissance dû à un passage à 100 kHz. Les abaques réalisés au chapitre 3 permettent d'identifier les limites de la démarche. Un exemple d'utilisation des abaques est présenté ici :

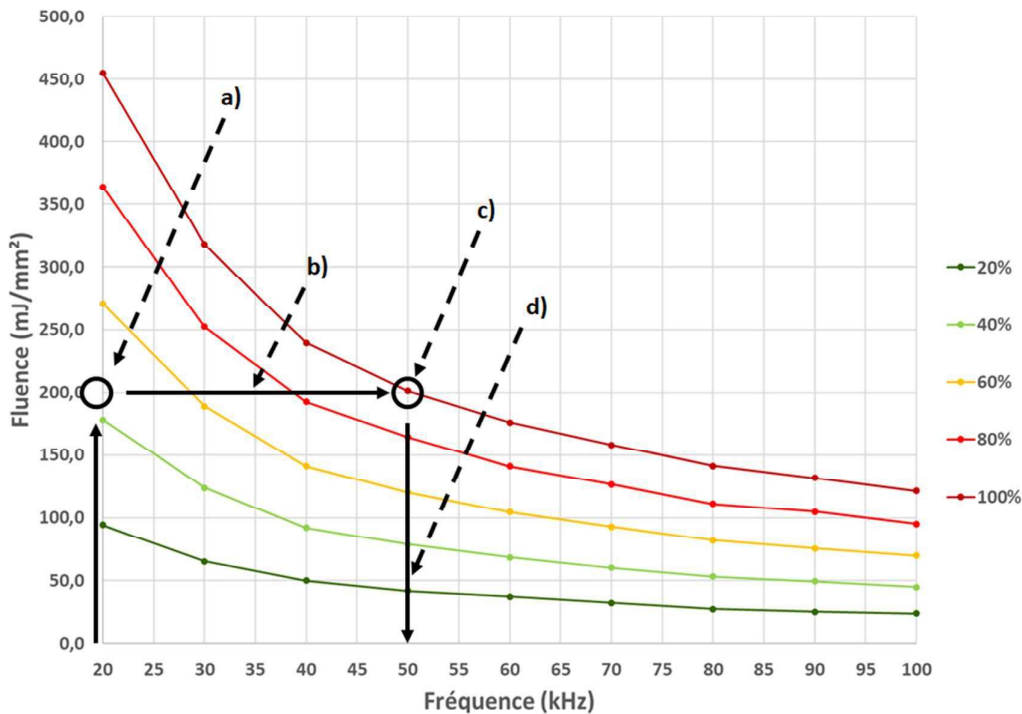


Figure 2 Exemple d'utilisation de l'abaque puissance-fréquence pour optimisation avec les étapes caractéristiques : a) choix d'une fluence de gravure laser pour 20 kHz, b) déplacement sur l'abaque à iso-fluence vers la courbe de plus haut pourcentage de puissance possible, c) sélection de la courbe de puissance permettant d'augmenter le plus la fréquence, d) détermination de la fréquence maximum utilisable par compensation de la puissance.

L'abaque présenté ici ne comporte que 5 courbes de puissances avec des fluences maximum à 20 kHz pour une vitesse de 800 mm/s. Cependant, l'abaque complet est disponible en annexe A. La vitesse n'a pas d'impact sur l'abaque. Si on souhaite travailler à une fluence non

disponible (i.e. dont l'ordonnée d'une courbe à 20 kHz n'est pas fournie), il suffit de prendre la fluence équivalente à cette vitesse pour 20 kHz et de déterminer la fréquence de travail maximum selon la procédure, puis de multiplier la vitesse de départ associée à la fluence par le rapport des fréquences déterminées. Des exemples d'utilisations d'abaques et leur gain de temps de gravure associés sont donnés dans le tableau suivant :

Fluence sélectionnée (mJ/mm ²) à 20kHz	Fréquence de travail maximum (kHz)	Rapport temps de gravure active 20kHz / Fréquence Max
450	20	100 %
350	27,5	138 %
250	38	190 %
150	75	375 %
50	100	500 %

Gain de temps d'usinage en fonction de la fluence sélectionnée pour une fréquence de départ de 20 kHz à partir de l'abaque (cf. figure 2).

Cependant, l'augmentation de la fréquence n'impacte pas seulement la durée de gravure mais aussi la durée de temporisation. En effet, cette durée (cf. chapitre 2), qui assure la montée en puissance du laser avant de commencer son déplacement peut créer des zones sur-usinées en début et en fin de gravure qui limitent la tenue mécanique des gravures lasers (cf. chapitre 4). L'apparition de ces zones a pu être reliée à la durée de temporisation. Une réduction de cette dernière proportionnelle à l'augmentation de la fréquence a permis de résoudre ce problème tout en optimisant la durée de temporisation.

L'abaque puissance/fréquence permet donc d'optimiser la durée de gravure et la durée de temporisation. Il permet, de plus, l'utilisation à son plein potentiel de la machine laser en utilisant la totalité de l'énergie à disposition.

Cependant, l'abaque doit être utilisé avec précaution. En effet, l'augmentation de la vitesse d'usinage induit une augmentation des effets thermiques dans l'ensemble de la zone gravée. Certaines matières, comme la peinture bicouches sont très sensibles à ce genre de phénomène (cf. chapitre 4). Il est donc recommandé de travailler, dans un premier temps à la fréquence la plus basse et de ne basculer sur un mode "optimisation en fréquence" que dans un deuxième temps, lorsque les conditions de gravure de la matière sont maîtrisées.

L'abaque ainsi que les recommandations éditées ci-dessus ont fait l'objet d'un document RENAULT afin de capitaliser ces résultats. Ce document sera utilisé pour discuter avec les sous-traitants qui seront amenés à réaliser les prestations de décoration laser. La liste exhaustive des livrables RENAULT est disponible en annexe B.

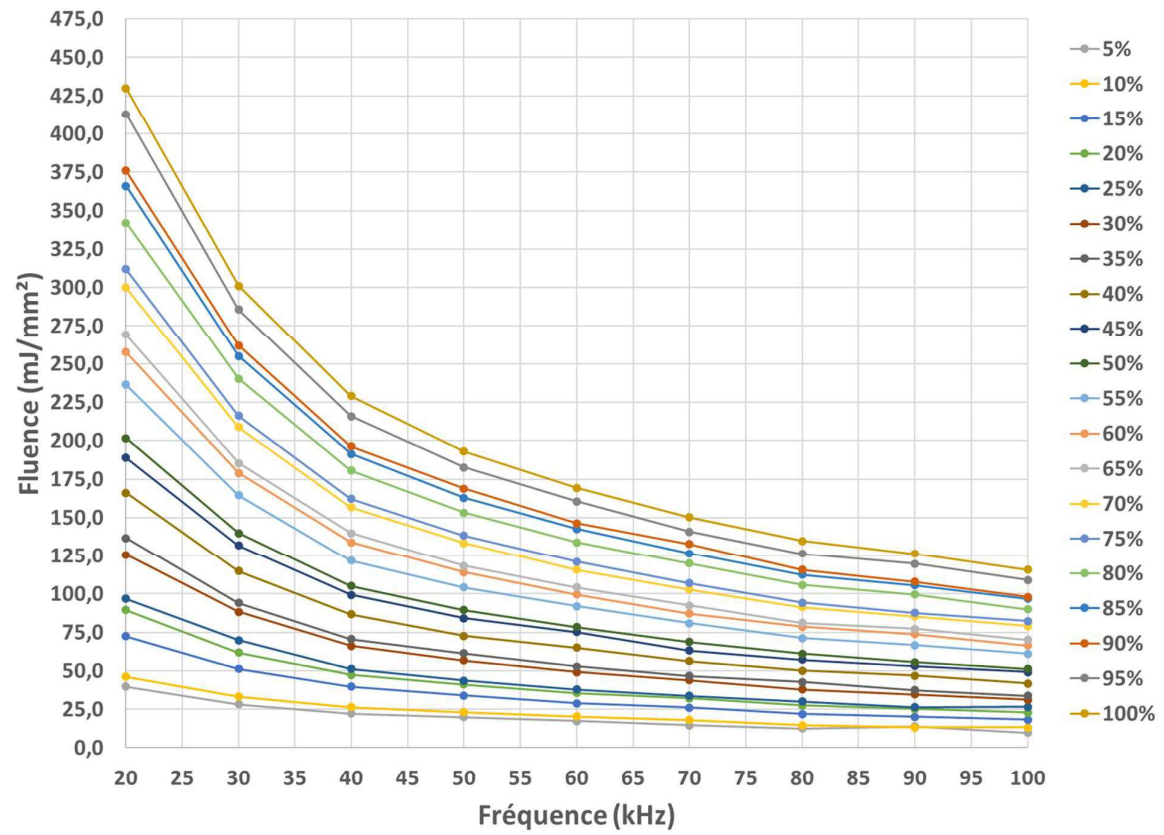
Perspectives

Le procédé laser appliqué aux matières plastiques réelles a donné des résultats très reproductibles. Il est donc tentant de les proposer comme système modèle pour améliorer à l'avenir notre compréhension de l'ablation des matières organiques. Le régime qui précède le seuil d'ablation, où des dégradations de la matière se produisent sur des épaisseurs extrêmement fines, avec des dégazages limités, mériterait d'être mieux décrit. Pour compléter ce travail, nous pensons également à toutes les techniques d'analyse des émissions sonores et lumineuses, qui, si elles ont été envisagées dans ce travail, n'ont pas eu le temps d'être mise en place. Nous pensons en particulier à une technique donnant à la fois des informations thermiques et chimiques, la spectroscopie d'émission infrarouge. On pourrait ainsi utiliser la plume d'ablation comme source de lumière dans un spectromètre FTIR transportable. Couplée à un détecteur rapide comme celui que nous avons utilisé pour le suivi des fumées, cette approche donnerait un accès inédit à la dynamique d'ablation.

L'enjeu ici n'est pas tant les matières plastiques que les applications de l'ablation laser dans le domaine médical. La technologie laser est déjà utilisée depuis plusieurs années maintenant pour des traitements ophtalmologiques de précision et pour une multitude d'autres d'applications, que ce soit dans le champ de la chirurgie avec l'ablation thermique de tumeur, la destruction de calculs rénaux par fibre optique. Mais aussi dans les traitements dit esthétiques pour l'effacement de tatouage par destruction des pigments le composant ou l'estompage de cicatrice par laser. Cependant, notre étude bibliographique préliminaire réalisée pour notre dépôt de brevet nous a montré qu'il n'existait pas de méthode normalisée permettant de qualifier en temps réel ces traitements lasers. Une partie des méthodes développées sur nos matières pourrait permettre de façon robuste d'assurer ce suivi, limitant ainsi les risques de surexposition ou sous-exposition.

Nous pensons également que la très grande variabilité des paramètres proposés par les sources lasers n'a pas été complètement exploitée dans ce domaine. L'intelligence artificielle propose des outils qui pourraient permettre de prédire quelle est la meilleure longueur d'onde, géométrie d'irradiation, puissance ou durée d'impulsion en fonction des objectifs de traitement. Ils ont déjà réussi en ablation classique, et avec une phase d'apprentissage assez somme toute limitée de quelques dizaines d'essais sur une matière, à prédire avec une très bonne précision (2% d'erreur, cf. chapitre 1) l'ablation dans des conditions non testées.

A. Abaque complet fluence – fréquence à 20°C



B. Liste des livrables RENAULT

Les livrables réalisés pour RENAULT sont les suivants :

1. Mode opératoire de la machine laser RENAULT
2. Plan de validation pour la gravure laser sur matière extérieure
3. Plan de validation pour la gravure laser sur matière intérieure
4. Document technique sur la technique laser
5. Document technique sur la réalisation et l'utilisation de l'abaque fluence-fréquence
6. Document Excel de retraitement des données de pyrométrie
7. Demande de dépôt d'un brevet : « *Dispositif de mesure de la température de surface d'un objet, système de contrôle des paramètres de gravure d'un laser mettant en œuvre ce dispositif et procédé lié* » par BOULAND Antonin, GELEOC Marie, RENAULT Jean-Philippe, référencée sous le numéro d'enregistrement : **FR2001136**

C. Liste des publications et présentations de la thèse

Les communications scientifiques réalisées au cours de la thèse :

1. Antonin Bouland et al. *A study of laser-engraving surfaces portability on polymer for the automotive industry*. 2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference, Jun 2019, Munich, Germany.
2. Demande de dépôt d'un brevet : « *Dispositif de mesure de la température de surface d'un objet, système de contrôle des paramètres de gravure d'un laser mettant en œuvre ce dispositif et procédé lié* » par BOULAND Antonin, GELEOC Marie, RENAULT Jean-Philippe, référencée sous le numéro d'enregistrement : **FR2001136**

D. Document Excel de traitement des données de pyrométrie

The image shows a screenshot of an Excel spreadsheet with a dark theme. The spreadsheet is titled "Confidential C \ Accessible to everybody" and contains a grid of cells. A dialog box titled "Logiciel de traitement de données pyromètres" is open in the center. The dialog box has a close button (X) in the top right corner and contains five buttons: "Charger un fichier pyromètre", "Enregistrer format excel", "Reset données", "Générer un rapport", and "Fermer le logiciel". The spreadsheet background shows columns A through R and rows 1 through 28. The status bar at the bottom indicates "Prêt" and "100 %".

Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier M. Jean-Philippe RENAULT qui a accepté d'être mon directeur de thèse pour la durée de mes travaux, qui m'a été d'une aide précieuse dans les attendus que l'on peut avoir d'un manuscrit de thèse. La pertinence de ses commentaires que ce soit lors de la rédaction ou de la préparation de ma soutenance de thèse m'ont été d'une grande aide. Je tiens aussi à remercier Mme. Marie GELEOC ma co-encadrante pour son soutien au cours de ma thèse, son optimisme constant vis-à-vis des travaux réalisés ainsi que sa disponibilité jusqu'à tard le soir pour réaliser les ajustements qui s'imposaient à chaque deadline. Enfin, je souhaitais adresser mes plus sincères remerciements à M. Patrick Durand qui m'a encadré au jour le jour au sein de RENAULT avec qui nous pouvions passer du coq à l'âne tout en répondant à des problématiques essentielles à la thèse notamment du point de vue industriel et qui a su garder son sang-froid face à mon humour qui frôlait régulièrement les pâquerettes. Je remercie de plus M. Pascal FICHET qui a permis d'apporter un éclairage nouveau à mon projet de thèse lors des différents comités de suivi tout au long de ces trois années.

Je désire remercier encore une fois Mme. Tatiana ITINA et M. Matthieu SCHNEIDER d'avoir accepté d'être mes rapporteurs pour mon manuscrit de thèse. Leurs analyses et propositions de précisions concernant mon travail m'ont été d'une aide précieuse et toujours pertinentes. Je remercie également Mme. Sophie KAZAMIAS d'avoir présidé mon jury et M. Sylvain LECLER d'avoir participé à mon jury de thèse en qualité d'examinateur. Mais aussi, M. Pascal MANSCOUR, mon chef d'équipe RENAULT, d'avoir accepté de représenter RENAULT lors de ma soutenance ainsi que pour sa disponibilité constante et son souci de la perfection tout au long de mes trois années de thèse. De manière globale, je remercie l'ensemble des membres de mon jury pour leur écoute ainsi que les discussions que nous avons pu engager ensemble lors de ma soutenance et qui m'ont permis de mûrir mes travaux de recherche.

Je souhaite aussi remercier M. Daniel FARCAGE qui, grâce à son expertise des lasers, a permis à mon projet d'aboutir. Ainsi que l'ensemble des membres de mon laboratoire LIONS du CEA Saclay qui m'ont soutenu lors de l'ensemble de mes travaux. Notamment les power rangers du thésarium que sont Marine, Paul, Pierre, Marin, Gaël, Marie-Claire, Lucie, Clémentine, Maxime, Minima, Maxima, Florent, Joseph, Antoine...

Mais le personnel RENAULT n'est pas en reste avec M. Gérard LIRAUT qui est l'initiateur du projet de thèse CIFRE ainsi que Mme Lucie REBOUAH. Je remercie Mme. Emmanuelle COHEN-SOLAL pour sa disponibilité et son expertise concernant l'analyse d'échantillons notamment au MEB. De manière plus générale je tenais à dire merci à l'ensemble de mon équipe que ce soit Olivier A., Olivier V., Jean-Marie Emmanuel, Hervé H., Frédérique, Anne-Catherine, Aurélie, Pauline, Magalie, Alexandre, Mokhtar, Arthur, Alafya, Marielle, Hervé M, Arthur, Nolwen qui m'ont accueilli, supporté voire subi mais toujours dans la bonne humeur pendant ces trois ans.

Enfin, je tenais à remercier les plus importants à mes yeux que sont mes amis et ma famille qui m'ont soutenu sans faille et m'ont aidé à ce que mon manuscrit ne soit pas un concentré de fautes d'orthographe. Je tenais à remercier plus particulièrement Marie SWAL, Max Ccv, Frederic ROUGY, Guillaume DARRAS, Galjinn mes correcteurs chevronnés qui ont tenu le marathon de corriger l'ensemble de mon manuscrit en moins d'une semaine !

Titre : Recherche et optimisation des paramètres laser pour la décoration des matériaux polymères dans le secteur automobile

Mots clés : Ablation photothermique, laser infrarouge, gravure laser

Résumé : Dans un contexte très concurrentiel et de demande généralisée de personnalisation, le secteur automobile doit mettre sur le marché des produits de plus en plus attractifs et sans compromis sur la qualité et la fiabilité. Parmi les méthodes de décoration en cours de développement, le traitement de surface ou dans la masse par gravure laser offre des opportunités que Renault souhaite étudier sur les matériaux polymères et les peintures. Cependant, les procédés actuels sont développés sans avoir la compréhension des phénomènes physicochimiques liés à la transformation de la surface. Le plus souvent les matériaux d'intérêt industriel ne sont pas les matériaux modèles utilisés dans les études scientifiques et les résultats de ces études ne sont pas quantitativement transférables à l'application visée.

De plus, une multitude de machines lasers apparemment proches sont disponibles sur le marché pour répondre à un même type de cahier des charges en termes de gravure laser, sans toutefois que les paramètres d'usinage soient transférables d'une machine à l'autre.

Nous proposons dans cette thèse d'étudier la gravure laser de polymères pour maîtriser la transférabilité du procédé. Nous avons instrumenté une machine industrielle afin de la caractériser exhaustivement. Nous avons également réalisé des inter-comparaisons entre machines présentant des caractéristiques proches. Grâce à ces deux approches nous avons pu assurer des conditions optimales de reproduction d'une gravure laser d'une machine à une autre.

Nous avons par ailleurs qualifié les gravures lasers vis-à-vis du cahier des charges RENAULT. Ceci nous a permis de déterminer les points forts et les points faibles de la technologie pour un objectif de décoration industriel et de mettre en évidence des leviers d'optimisation du procédé de gravure laser.

Enfin nous avons évalué qualitativement et quantitativement les aérosols produits par la gravure laser afin d'assurer une protection optimale des personnes et de l'environnement.

Title : Research and optimization of laser's parameters for the decoration of polymers in automobile sector

Keywords : photothermal ablation, infrared laser, laser engraving

Abstract : Facing increasing competition and an ever-growing demand for customization, automotive manufacturers must deliver attractive products while not giving up on quality or reliability. Amongst several automotive interior decor techniques, surface treatment or laser engraving offer opportunities for Renault to study on polymers and paints.

Current processes are developed without a correct understanding of physicochemical phenomenon linked to the surface's transformation. Most frequently industrial materials are not same used as reference model in scientific research and the subsequent results cannot be quantitatively transferable to the intended industrial application. Moreover, a multitude of resembling engraving laser machines are available on the market for similar specifications for laser engraving, however engraving parameters are not necessarily transferable between different machines.

We propose in this dissertation to study the laser engraving of polymer for understanding transferability of this process. We have equipped with sensor instruments an industrial engraving laser machine to characterize it exhaustively. We have also compared different machines with similar features. Through these two approaches, we are able to insure optimal conditions of reproductivity for laser engraving between two machines.

In addition, we have characterized laser engraving according to RENAULT's technical specifications. That has allowed us to determine the strong points and weaknesses of the technology for industrial decoration and to highlight optimization levers for laser engraving. Finally, we have evaluated qualitatively and quantitatively engraving lasers aerosol to assure an optimal protection for the personnel and the environment.