

Titre: Ablation par laser pulsé de revêtements antiérosion pour le
Title: domaine aéronautique

Auteur: Alexis Ragusich
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ragusich, A. (2013). Ablation par laser pulsé de revêtements antiérosion pour le
domaine aéronautique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1080/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1080/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Ludvik Martinu, Michel Meunier, & Jolanta-Ewa Sapieha
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ABLATION PAR LASER PULSÉ DE REVÊTEMENTS ANTIÉROSION POUR LE
DOMAINE AÉRONAUTIQUE

ALEXIS RAGUSICH
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AVRIL 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ABLATION PAR LASER PULSÉ DE REVÊTEMENTS ANTIÉROSION POUR LE
DOMAINE AÉRONAUTIQUE

présenté par : RAGUSICH Alexis
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. YELON Arthur, Ph.D., président

Mme SAPIEHA Jolanta Ewa, Ph.D., membre et directrice de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. KASHYAP Raman, Ph.D., membre

À mes parents, pour leur support inconditionnel.

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier mes directeurs de recherche Jolanta Sapieha, Ludvik Martinu et Michel Meunier pour l'opportunité qu'ils m'ont offert de participer à un projet industriel concret et stimulant. Je suis très reconnaissant de l'encadrement dont j'ai pu bénéficier tout au long de mes études de maîtrise et de la possibilité qu'ils m'ont donnée de présenter mes travaux dans divers conférences.

Je voudrais également remercier nos collaborateurs industriels, soit *MDS Coatings*, *Turbomeca Canada* et le CRIAQ pour leur ouverture et le soutien financier qu'ils m'ont octroyé. Plus spécifiquement, j'aimerais souligner l'aide de Simon Durham, David Thibes, Jérôme Pélresse et Manuel Mendez pour leur support technique durant le projet. J'ai bien apprécié les échanges que nous avons eus durant ces trois dernières années.

Je ne peux passer sous le silence l'importante contribution de Gabriel Taillon qui a passé deux stages d'été à travailler à ce projet. Je le remercie grandement pour le temps et les efforts que qu'il a investis. J'ai bien aimé t'encadrer et échanger avec toi durant ces deux stages.

Ces travaux n'auraient jamais vu le jour sans le support technique d'Yves Drolet qui a installé avec patience et rigueur le montage expérimental du laser excimer. Merci beaucoup Yves pour ton aide. Je suis aussi très reconnaissant de toute l'aide et l'encadrement venant de mes autres collègues du Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Ingénierie de Surfaces (LaRFIS) et du Laboratoire de Plasmonique et de Procédés par Laser (LP2L). Les amitiés formées durant cette maîtrise ont probablement été l'élément le plus agréable des dernières années. J'aimerais spécifiquement remercier Bill Baloukas, Etienne Bousser, Thomas Poirier, Thomas Schmitt, Paul Boyer, David Rioux et Alexandre Robitaille pour leur aide et leurs conseils précieux. Ils ont toujours été là lorsque j'avais besoin d'eux. Je garde un très bon souvenir de nos discussions.

Je remercie également Dr. Arthur Yelon pour avoir présidé le jury et à Dr. Raman Kashyap pour avoir accepté de siéger comme membre du jury.

Finalement, sur une note plus personnelle, j'aimerais dédier ce mémoire à ma mère Sharon et mon père Christian pour leur immense support moral. Vos encouragements m'ont permis de traverser les épreuves les plus difficiles. J'en serai toujours reconnaissant.

RÉSUMÉ

Les revêtements antiérosion sont grandement utilisés par l'industrie aérospatiale pour augmenter la durée de vie de certaines pièces critiques au fonctionnement des moteurs à réaction. Par contre, après plusieurs heures en service, le revêtement finira inévitablement par se détériorer. Étant donné le prix croissant du titane et le coût de fabrication des composants, les fabricants de moteurs désirent réusiner les pièces, à base d'alliages de titane, en élevant le revêtement dysfonctionnel tout en limitant les dommages au substrat durant la gravure.

Cette recherche s'inscrit dans le projet industriel MANU 4, chapeauté par le CRIAQ et le CRSNG, qui vise à étudier la faisabilité d'enlever un revêtement antiérosion déposé sur un substrat de Ti-6Al-4V à l'aide de trois techniques différentes : la gravure chimique, la gravure par plasma et l'ablation par laser pulsé. Ce mémoire se concentre plus spécifiquement sur l'ablation par laser pulsé d'un revêtement de $20 \mu\text{m}$ de TiAlN déposé sur un substrat de Ti-6Al-4V, en comparant la potentialité de deux lasers : un laser Ti:Sapphire femtoseconde émettant à 800 nm avec à un laser excimer de KrF nanoseconde centré à 248 nm. Ces deux lasers ont été choisis puisqu'ils sont fréquemment utilisés pour le microusinage et permettent de comparer l'effet de la longueur d'onde et de la durée de l'impulsion.

Des essais préliminaires ont d'abord permis d'identifier quatre variables ayant le plus d'impact sur le taux de gravure et la rugosité de surface : (i) la taille du faisceau, (ii) la puissance du laser, (iii) la vitesse du porte-échantillon, et (iv) le pas entre chaque ligne balayée. Pour chaque laser, les conditions optimales d'ablation ont été obtenues en variant un paramètre à la fois. Au final, la grande énergie par impulsion offerte par le laser excimer permet d'accélérer d'un ordre de grandeur le taux de gravure, mais augmente de $1 \mu\text{m}$ à $1.8 \mu\text{m}$ la rugosité moyenne de la surface, par rapport à celle obtenue avec le laser Ti:Sapphire.

Contrairement aux autres méthodes, l'ablation par laser pulsé a le potentiel d'offrir une très grande sélectivité. Pour ce faire, la spectroscopie d'émission de la plume a été étudiée pour suivre *in situ* la progression de la gravure, dans le but de déterminer le moment précis où le faisceau laser atteignait la surface du substrat. Malgré les similarités chimiques entre le revêtement et le substrat, on démontre qu'il est possible de suivre, en temps réel, la décroissance d'un pic d'azote par rapport à un pic de titane toujours présent pour diagnostiquer la fin de la gravure. Toutefois, plus d'efforts doivent être déployés pour définir un critère

d'arrêt qui est fonction des conditions d'ablation choisies.

Pour terminer, les effets du procédé sur les propriétés de la surface après l'ablation ont été analysés avec plusieurs techniques de caractérisation de surface. La profilométrie contact a d'abord confirmé une rugosité moyenne entre 1 et 2 μm par rapport à la rugosité de 0.6 μm du revêtement avant l'ablation. Aussi, des mesures XRD et EDX ont décelé la présence d'oxydes formés durant l'ablation de la surface à la pression atmosphérique. Finalement, la nanoindentation de la section transversale des échantillons semble indiquer que le procédé n'influence pas significativement la dureté du substrat et ce, peu importe le laser choisi.

ABSTRACT

Erosion resistant coatings (ERCs) are frequently used to protect aircraft engine components against erosion, and therefore, to extend their lifetime and reduce maintenance cost. However, after many hours in service, certain areas of the coating will begin to deteriorate. Given that such components are generally very costly, it is desirable to replace only the coating instead of the part itself.

This research is part of the MANU 4 project, supported by CRIAQ and NSERC, which aims to study the feasibility of stripping an erosion-resistant coating deposited on a titanium-based alloy with three different techniques: wet chemical etching, plasma etching and pulse laser ablation. This thesis focuses more specifically on the etching with a pulsed laser of a $20\text{-}\mu\text{m}$ thick TiAlN ERC deposited on a Ti-6Al-4V substrate. This work compares the suitability of two pulsed lasers: a femtosecond Ti:Sapphire laser emitting at 800 nm and a nanosecond KrF excimer laser centred at 248 nm. These two lasers were chosen since they are frequently used for micromachining applications and allow us to study the effect of the wavelength and pulse duration.

Preliminary findings have allowed us to identify four most critical variables that influence the etch rate and the surface roughness: (i) beam size, (ii) laser power, (iii) stage speed, and (iv) step distance between scanned lines. For each laser, optimal etching conditions were obtained by varying a single parameter at a time. Final results show that the higher energy per pulse offered by the excimer laser allows one to increase by one order of magnitude the etch rate, but almost doubles, from $1\text{ }\mu\text{m}$ to $1.8\text{ }\mu\text{m}$, the surface roughness, in comparison with results obtained with the Ti:Sapphire laser.

Compared with other techniques, pulse laser ablation has the potential to offer very high selectivity. In this regard, plume emission spectroscopy was studied as an *in situ* technique to monitor the etching progress and determine the precise moment when the laser beam reaches the surface of the substrate. Despite chemical similarities between the coating and the substrate, we show that it is possible to monitor the decrease of the nitrogen line with respect to the titanium reference peak in order to diagnose, in real time, when the etching process should stop. Yet, more effort is still needed to define more precisely the etch stop criteria as a function of the applied laser fluence.

Finally, several surface characterization techniques were used to assess the effects of the stripping process on the surface of the substrate after ablation. Contact profilometry has confirmed that the surface roughness is increased to $1\text{-}2 \mu\text{m}$, compared to the $0.6 \mu\text{m}$ average roughness of the coating before stripping. EDX and XRD measurements have also confirmed the presence of oxides at the surface of the substrate, a consequence of the oxidation of titanium during the ablation process at atmospheric pressure. Finally, nanoindentation measurements of the polished cross-section of the etched samples have shown that the hardness is not significantly affected during the etching process.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES ANNEXES	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvi
 CHAPITRE 1 Introduction	1
1.1 Éléments de la problématique	2
1.2 Objectifs de recherche	4
1.2.1 Objectif A : Développement d'un procédé d'ablation par laser pulsé . .	5
1.2.2 Objectif B : Diagnostic du procédé et amélioration de la sélectivité . .	5
1.2.3 Objectif C : Étude des effets du procédé d'ablation sur le substrat . .	6
1.3 Plan du mémoire	7
 CHAPITRE 2 Ablation par laser pulsé : l'état des connaissances	8
2.1 Généralités	9
2.1.1 Nomenclature	9
2.1.2 Ablation de métaux	10
2.2 Régime nanoseconde	12
2.2.1 Modèle unidimensionnel	12
2.2.2 Ablation photothermique	12
2.3 Régime femtoseconde	15
2.3.1 Modèle à deux températures	15
2.3.2 Comparaison avec régime nanoseconde	18

2.4 Revue de la littérature	19
2.4.1 Ablation par laser pulsé de Ti, TiN et AlN	19
2.4.2 Ablation par laser pulsé de revêtements protecteurs	21
 CHAPITRE 3 Méthodologie expérimentale	24
3.1 Montages expérimentaux	24
3.1.1 Lasers femtoseconde Ti:Sapphire	24
3.1.2 Laser excimer nanoseconde	26
3.2 Les propriétés du revêtement	27
3.2.1 Propriétés électriques	27
3.2.2 Propriétés optiques	27
3.3 Caractérisation de la surface	28
3.3.1 Profilométrie	28
3.3.2 Propriétés mécaniques	29
3.4 Structure de l'article basée sur les résultats préliminaires	31
 CHAPITRE 4 Article : Selective pulsed laser stripping of TiAlN erosion-resistant coatings : effect of wavelength and pulse duration	33
4.1 Introduction	33
4.2 Experimental methodology	34
4.3 Results and discussion	36
4.3.1 Optical properties	36
4.3.2 Effect of laser parameters on the ablation rate	39
4.3.3 Surface characterization	44
4.3.4 Plume emission spectroscopy	46
4.4 Conclusions	52
 CHAPITRE 5 Discussion générale, conclusions et perspectives futures	54
5.1 Synthèse des travaux	54
5.1.1 Retour sur les objectifs	54
5.1.2 Ablation du revêtement	54
5.1.3 Effets sur le substrat	55
5.1.4 Spectroscopie d'émission de la plume	56
5.2 Limitations	56
5.2.1 Taux de gravure	56
5.2.2 Géométrie du substrat	58
5.2.3 Oxydation de la surface	59

5.3 Recommandations et perspectives futures	60
RÉFÉRENCES	62
ANNEXES	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Résumé des conditions expérimentales pour l'ablation de nitrures par laser pulsé	20
Tableau 2.2	Résumé des conditions expérimentales pour l'ablation de revêtements protecteurs	22
Tableau 2.3	Résumé des conditions optimales pour l'ablation de revêtements de TiN et CrTiAlN.	22
Tableau 3.1	Valeurs typiques de la dureté H et du module de Young E d'un revêtement de TiAlN et d'un alliage de Ti-6Al-4V.	31
Tableau 4.1	Comparison of the optical properties of TiAlN coatings corresponding to the wavelength and pulse duration of the two different lasers used in this work.	37
Tableau 5.1	Comparaison du temps requis pour graver les deux côtés d'un échantillon de $2'' \times 1''$ selon les trois techniques étudiées dans le projet MANU 4 . .	57
Tableau A.1	Comparaison de la profondeur d'ablation obtenue avec le laser femto-seconde <i>Spitfire</i> selon la variation individuelle de trois paramètres. . . .	68

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Compétition entre une réaction thermique et photochimique.	10
Figure 2.2	Comparaison schématique des mécanismes d'ablation entre un régime nanoseconde et femtoseconde.	11
Figure 2.3	Évolution schématique de la température et de la vitesse du front d'ablation en fonction du temps pour un modèle 1D.	13
Figure 3.1	Méthodologie utilisée pour agrandir la taille du faisceau par rapport à celle obtenue lorsque l'échantillon est placé dans le plan focal de la lentille.	25
Figure 3.2	Profondeur de pénétration optique du revêtement de TiAlN en fonction de la longueur d'onde mesurée avec un ellipsomètre.	28
Figure 3.3	Méthodologie expérimentale pour la nanoindentation d'un revêtement de TiAlN ablaté avec un laser pulsé.	30
Figure 4.1	Experimental setup with (a) Ti:Sapphire laser, and (b) excimer laser. .	35
Figure 4.2	(a) Square radius of ablated holes (r^2) as a function of energy per pulse applied to the coating for femtosecond ablation with the Ti:Sapphire laser at 800 nm, and (b) Ablation rate per pulse as a function of the applied laser fluence with a 248 nm nanosecond KrF excimer laser. . .	38
Figure 4.3	Ti:Sapphire pulsed laser ablation depth, surface roughness and etch rate as a function of (a) beam diameter, (b) step distance , (c) stage speed and (d) power.	41
Figure 4.4	Excimer laser ablation depth, surface roughness and etch rate as a function of (a) beam size, (b) step distance and (c) stage speed.	43
Figure 4.5	Energy-dispersive X-ray spectra of etched surface with (a) Ti:Sapphire laser, (b) excimer laser compared to (c) bare unpolished Ti-6Al-4V substrate.	45
Figure 4.6	Typical surface roughness measured with contact profiler of : (a) TiAlN coating, (b) uncoated Ti-6Al-4V unpolished substrate, (c) surface etched with Ti:Sapphire laser and (d) surface etched with excimer laser. .	47
Figure 4.7	Comparison of hardness measured by nanoindentation of the polished cross-section for samples etched with Ti:Sapphire and excimer lasers. .	48
Figure 4.8	Plume emission spectra of (a) TiAlN erosion-resistant coating and (b) Ti-6Al-4V unpolished substrate.	50

Figure 4.9	Evolution of the relative intensity ratios (I_N/I_{Ti}) when ablating the TiAlN ERC : (a) as a function of time while ablating a 2-mm diameter circle with a femtosecond Ti:Sapphire laser, and (b) as a function of the number of pulses while ablating with an excimer laser.	51
Figure 5.1	Géométrie typique d'une roue axiale utilisée pour la compression d'un moteur à réaction.	58
Figure A.1	Schéma du montage expérimental utilisé pour des essais préliminaires avec le laser <i>Spitfire</i> de Spectra Physics.	67
Figure A.2	Parcours emprunté par le porte-échantillon durant l'ablation d'une surface carrée.	67
Figure A.3	Site d'ablation après l'exposition à $N \approx 50$ pulses à un taux de répétition de (a) 10 Hz et (b) 1000 Hz.	68
Figure B.1	Images prises au microscope optique qui comparent la texture de la surface ablatée avec un faisceau (a) de 80 μm de diamètre et (b) d'environ 250 μm de diamètre.	69
Figure C.1	Comparaison des spectres XRD entre la surface d'un substrat de Ti-6Al-4V et celle obtenue après l'ablation du revêtement de TiAlN avec un laser excimer.	70

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Résultats préliminaires obtenus avec le laser femtoseconde <i>Spitfire</i> . . .	67
Annexe B	Résultats préliminaires obtenus avec le laser femtoseconde <i>Hurricane</i> .	69
Annexe C	Spectres XRD d'une surface ablatée avec un laser excimer	70

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes

EDX	<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> , Spectroscopie des rayons X
ERC	<i>Erosion-Resistant Coating</i> , Revêtement antiérosion
CRIAQ	Consortium de Recherche et d’Innovation en Aérospatiale au Québec
CRSNG	Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , Dépot chimique en phase vapeur
LaRFIS	Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et d’Ingénierie des Surfaces
LIBS	<i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LP2L	Laboratoire de Plasmonique et de Procédés par Laser
MEB	Microscope Électronique à Balayage
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council
PES	<i>Plume Emission Spectroscopy</i>
PIB	Produit Intérieur Brut
RIR	<i>Relative Intensity Ratio</i> , Ratio d’intensité relatif
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Diffraction des rayons X

Caractères usuels

<i>a</i>	Aire de contact
<i>A</i>	Coefficient d’absorption
<i>B</i>	Pente de la relation linéaire du régime nanoseconde
<i>c_p</i>	Capacité thermique à pression constante
<i>C</i>	Capacité thermique de la cible
<i>C₀</i>	Constante de proportionnalité des électrons $C_e = C_0 T_e$
<i>C_e</i>	Capacité thermique des électrons
<i>d_{opt}</i>	Profondeur de pénétration optique
<i>D</i>	Constante de diffusion thermique de la cible
<i>D_e</i>	Constante de diffusion des électrons
<i>e</i>	Épaisseur de la couche ou du revêtement
<i>E</i>	Module de Young
<i>E_i</i>	Module de Young de l’indenteur
<i>E_F</i>	Énergie de Fermi
<i>E_{pulse}</i>	Énergie par pulse
<i>E_r</i>	Module de Young réduit

E_T	Énergie par unité de volume requise pour ablater la cible
h	Profondeur de pénétration de la pointe
h_c	Profondeur où l'échantillon et la pointe sont en contact
h_{max}	Profondeur de pénétration maximale de la pointe
h_P	Constante de Plank
H	Dureté
Δh	Profondeur d'ablation par pulse
ΔH	Enthalpie totale
ΔH_s	Enthalpie totale de la cible
ΔH_v	Enthalpie d'évaporation
ΔH_v^a	Enthalpie d'évaporation par atome
i	Courant électrique
I	Intensité du laser absorbée par la cible
I_N	Intensité du pic d'azote à 395.9 nm
I_{Ti}	Intensité du pic de titane à 501.4 nm
I_a	Intensité du laser à la surface de la cible
J_i	Flux d'espèces i par unité d'aire par seconde
k_A	Constante de réaction de l'état stable
k_{A^*}	Constante de réaction de l'état excité
k_B	Constante de Boltzmann
l_T	Longueur de diffusion thermique
n	Indice de réfraction optique
N	Nombre d'impulsions laser
N_e	Nombre d'électrons par unité de volume
p	Distance (pas) entre chaque ligne balayée par le laser
P	Charge
P_{max}	Charge maximale
Q	Source de chaleur
r	Rayon du site d'ablation
r_f	Rayon focalisé du faisceau laser à la surface de la cible
R	Coefficient de réflexion
R_A	Rugosité moyenne de la surface
S_s	Flux total d'énergie à la surface de la cible
t	Temps
t_{st}	Temps requis pour stabiliser la vitesse du front d'ablation
t_v	Temps requis pour stabiliser la température de la cible

T	Température de la cible
T_0	Température initiale à $T = 0$
T_e	Température du gaz d'électrons
T_F	Température de Fermi
T_S	Température à la surface de la cible
T_{st}	Température à la surface de la cible dans l'état stationnaire
v	Vitesse de déplacement du porte-échantillon
v_a	Vitesse du front d'ablation
V	Tension électrique
X	État fondamental de l'élément quelconque X
X^*	État excité de l'élément quelconque X
Y	Élément externe réagissant avec X ou X^*
z	Axe perpendiculaire à la surface de la cible

Caractères grecs

α	Absorption optique dans un matériau
α_p	Absorption optique dans la plume
Γ_{e-ph}	Coefficient de couplage électron-phonon
η	Constante reliée à la géométrie de l'indenteur
κ	Coefficient d'extinction optique
κ_e	Conductivité thermique des électrons
κ_s	Conductivité thermique de la cible
λ	Longueur d'une onde électromagnétique
ν	Fréquence d'une onde électromagnétique
ν_e	Module de Poisson de l'échantillon
ν_i	Module de Poisson de l'indenteur
ρ	Densité massique de la cible
σ	Section efficace de l'excitation
σ_s	Section efficace des espèces dans la phase solide
σ_v	Section efficace des espèces dans la phase vapeur
τ	Durée de l'impulsion laser
τ_e^a	Temps moyen de refroidissement des électrons
τ_{e-ph}	Temps de réaction électron-phonon
τ_T	Temps de relaxation thermique
τ_X	Temps de réaction de l'état fondamental X
τ_{X^*}	Temps de réaction de l'état excité X^*

ϕ	Fluence absorbée par la cible
ϕ_a	Fluence appliquée à la surface de la cible
ϕ_{th}	Fluence seuil d'ablation
ψ	Résistivité électrique

CHAPITRE 1

Introduction

Depuis la Révolution Industrielle, l'automatisation des procédés de fabrication est omniprésente. L'automatisation a comme objectif de réduire non seulement le temps de fabrication, mais également le nombre d'employés nécessaire pour produire la pièce. Cette approche permet évidemment de diminuer les coûts de fabrication et donc, d'augmenter les marges de profit. Cependant, on constate rapidement que cette production en chaîne est limitée par la performance des machines utilisées, notamment leur résistance à l'usure, au frottement, à l'érosion ou à l'oxydation. Ainsi, vers les années 1950, le temps de vie des outils de coupe est devenu une préoccupation importante puisque la défectuosité d'une pièce entraîne l'arrêt de la chaîne de production. De plus, un grand nombre d'opérateurs doivent être présents pour réparer ou changer la pièce défectueuse.

Pour palier à ce problème, les premiers revêtements protecteurs constitués de matériaux durs bien connus (ex. TiN) sont apparus en 1960. On constate rapidement une augmentation de la durée de vie des outils de coupe, ce qui motive toute une communauté de chercheurs à développer des matériaux et des revêtements pouvant améliorer significativement leur performance. Malgré tous les efforts qui y ont été consacrés, le problème demeure très important jusqu'à ce jour. Même si 40% de tous les outils de coupe sont maintenant couverts de revêtements contre l'usure, des pertes économiques importantes reliées à l'usure sont encore enregistrées [1]. Par exemple, dans un pays aussi industrialisé que la France, les coûts reliés à ces pertes représentaient 3% du PIB français entre 1990 et 2000, pas très loin derrière la corrosion [2].

Cette problématique va donc motiver la communauté scientifique à poursuivre ses recherches de revêtements au delà des céramiques conventionnelles monophasées comme le TiN, le TiC et le CrN qui dominent le marché jusqu'en 1990. Les métallurgistes et les physiciens vont donc unir leurs efforts pour produire des matériaux biphasés comme le TiAlN, publié pour la première fois en 1986 [3] et offrant une meilleure protection à haute température (au delà de 800°C). Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour la multitude d'applications tribologiques (perçage, découpage, fraisage,...) où le frottement est très important. Ainsi, le TiAlN était parmi les premiers matériaux qui offraient à la fois une grande dureté (supérieure à 30 GPa) et une protection contre un environnement agressif. Ce progrès

permet également de limiter l'utilisation de liquides refroidissants, un pas important vers des économies substantielles.

Toutefois, les applications du TiAlN ne s'arrêtent pas là. Ses propriétés mécaniques avantageuses combinées à sa grande résistance à l'oxydation à haute température font du TiAlN un candidat idéal pour minimiser l'érosion à l'intérieur des turbines d'avion. En effet, l'érosion par impact détériore rapidement les pales responsables de la compression d'air dans les turbines. Ces pales, fabriquées à partir d'alliages de titane, sont très coûteuses, d'où le désir d'augmenter leur durée de vie. Ces avancées font en sorte que le TiAlN est, à ce jour, largement utilisé par l'industrie aéronautique pour réduire l'érosion des pièces critiques au fonctionnement de turbines.

À présent, les revêtements antiérosion sont couramment déposés par des techniques de PVD (*Physical Vapour Deposition*) ou PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*) [4]. Comme la durée de vie du revêtement est souvent améliorée par un revêtement plus épais, les épaisseurs des couches antiérosion sont souvent de plusieurs dizaines de micromètres. Par conséquent, le dépôt par arc cathodique [5], qui peut offrir un taux de dépôt très élevé, est souvent choisi pour ce type d'applications qui requiert un revêtement assez épais (10-50 μm). Pour rentabiliser le procédé, on développe aussi des techniques de dépôt à grande échelle permettant de recouvrir des grandes pièces de formes complexes avec des taux de dépôt très élevés [6].

1.1 Éléments de la problématique

Bien que les revêtements antiérosion réduisent significativement l'érosion des substrats qu'ils protègent, ils ne peuvent l'éliminer complètement. Les avions commerciaux, militaires et d'évacuation d'urgence sont fréquemment opérés dans des environnements hostiles où l'air environnant contient des poussières, des grains de sable et des cendres volcaniques. Par conséquent, après plusieurs heures en service, l'impact de ces particules avec le revêtement finit par le détériorer, surtout dans la région de la pale faisant face à l'entrée d'air de la turbine (région nommée *leading edge* en anglais). Dans ces conditions, la région affectée commence à s'éroder, ce qui déforme la courbe précise de la pale et engendre une perte de l'aérodynamique des pièces, une plus grande consommation de carburant, une augmentation de la température du moteur et, forcément, une augmentation des coûts de maintenance. Ultimement, l'érosion sévère de la pale peut mener à la défaillance du moteur avec les conséquences catastrophiques qui peuvent en résulter.

Pour éviter ces effets néfastes, l'industrie aéronautique doit réparer le revêtement lorsqu'il devient dysfonctionnel. Or, l'usure ne se produit pas uniformément sur toute la surface de la pale : lorsque la pointe du substrat devient exposée par suite d'une érosion très sévère de cette région, la section de la pale près l'axe de rotation de la turbine est souvent encore bien protégée par le revêtement. Ainsi, la réparation du revêtement nécessite qu'on enlève complètement la couche protectrice encore présente lorsque la pointe de la pâle devient exposée. Toutefois, comme il s'agit de revêtements protecteurs, ils ont évidemment été conçus pour être difficiles à enlever. La dureté élevée du TiAlN fait en sorte que le revêtement peut être difficilement usiné avec les techniques conventionnelles comme le sablage. De surcroît, les techniques de dépôt développées en industrie veulent optimiser l'adhérence à l'interface entre le substrat et la couche, ce qui minimise les risques de délamination et donc, augmente la durée de vie du revêtement. Ainsi, lorsque vient le temps de retirer le revêtement défectueux fortement adhéré à la pièce usinée, les techniques conventionnelles ont tendance à détériorer la pale au delà des limites acceptables par l'industrie.

Pour résoudre ce problème, quelques approches sont présentement utilisées en industrie. La première est très simple, mais très coûteuse : lorsque le revêtement devient défectueux on change complètement la pièce par un nouveau substrat avec un nouveau revêtement. Avec la pénurie de titane à l'échelle planétaire provoquée par une croissance constante de sa consommation, cette solution deviendra rapidement extrêmement coûteuse pour l'industrie. À long terme, on doit donc orienter la recherche vers le développement d'un procédé qui permettrait d'enlever le revêtement défectueux sans endommager la pièce, recycler le substrat à base de titane et redéposer un nouveau revêtement sur la pièce recyclée. Dans cette veine, une deuxième approche existe déjà où on utilise un bain chimique pour graver le revêtement dysfonctionnel. Malgré que cette technique offre une gravure assez rapide et s'avère compatible pour des pièces d'une géométrie complexe, les résidus chimiques qui en résultent sont dispendieux à éliminer et néfastes pour l'environnement. Par ailleurs, étant donné la présence de titane dans le substrat et la couche, il est difficile de trouver des agents réactifs qui offrent une gravure sélective, c'est-à-dire qui éliminent la couche sans graver le substrat qu'elle protège. En effet, une gravure non sélective pourrait attaquer les joints de grains à la surface des pales et ainsi former des sites propices à une propagation de fissures. À long terme, ces sites peuvent initier la fatigue ou la corrosion prématuée de la pièce, ce qui annihilerait tous les efforts investis à recycler la pale.

1.2 Objectifs de recherche

Considérant ces problèmes qui font grimper les coûts de maintenance des moteurs à réaction, il existe un fort désir de l'industrie de développer des méthodes alternatives à la gravure chimique pour retirer le revêtement défectueux. L'objectif principal de cette recherche est donc de déterminer s'il est possible de développer un tel procédé qui répondrait aux besoins industriels : une gravure rapide, mais sélective, un impact minimal sur le substrat, un procédé applicable à grande échelle sur des pièces d'une géométrie complexe et un faible l'impact environnemental. Pour faire le tour de la question, cette recherche s'insère dans le projet MANU 4 qui est financé par le CRSNG et le CRIAQ avec d'autres partenaires industriels. Le projet a comme objectif d'étudier le potentiel de trois techniques : la gravure chimique, la gravure par plasma et la gravure par ablation laser. Évidemment, chaque technique comporte ses avantages et inconvénients, mais doit être étudiée séparément étant donné la nature très différente de chaque approche.

Ce mémoire va donc se concentrer sur la recherche d'un procédé d'ablation par laser pulsé pour graver une couche antiérosion de TiAlN déposée sur un substrat commercial de Ti-6Al-4V¹. Une approche par laser pulsé peut sembler, à première vue, audacieuse étant donné la grande taille des pièces à usiner combinée à leur géométrie courbe parfois très complexe. Ces inconvénients représentent effectivement des défis de taille, mais qui peuvent toutefois être contrés par certains avantages qui sont propres à une approche par laser pulsé. Les lasers pulsés sont bien connus dans le monde du microusinage puisqu'ils offrent une plus grande précision que les lasers continus. Les impulsions, d'une puissance crête extrêmement élevée, ablatent rapidement et localement le matériau usiné en limitant les dommages thermiques aux environs de la région traitée. Cette approche est particulièrement intéressante pour cette application puisque nous voulons ablater la couche antiérosion en limitant les dommages au substrat sous-jacent. De plus, une approche par laser pulsé présenterait une précision bien plus élevée que les techniques concurrentes. Cette sélectivité, provenant du balayage contrôlé d'un faisceau focalisé, devient particulièrement pertinente pour la gravure de revêtements d'épaisseur variable. Avec un contrôle de procédé rigoureux, cette méthode pourrait, par opposition aux autres techniques, graver sélectivement certaines régions de la pâle où l'épaisseur résiduelle du revêtement est plus épaisse. Encore une fois, ceci pourrait limiter les impacts sur le substrat si nous pouvions graver seulement les régions qui sont encore recouvertes par le revêtement défectueux.

1. Le Ti-6Al-4V est un alliage couramment utilisé dans l'industrie pour les pales de moteurs d'avion. Sa nomenclature indique la composition de l'alliage : 90% de titane, 6% d'aluminium et 4% de vanadium.

1.2.1 Objectif A : Développement d'un procédé d'ablation par laser pulsé

Le premier objectif de cette recherche est de développer un procédé qui permettrait d'abla-ter une couche antiérosion de TiAlN déposée sur un alliage de Ti-6Al-4V et qui répond, autant que possible, aux besoins industriels. Pour ce faire, on doit d'abord étudier les aspects plus fondamentaux de l'interaction lumière-matière pour comprendre quelles variables influencent majoritairement les indicateurs les plus importants tels que le taux de gravure et la rugosité de surface après l'ablation. Un procédé d'ablation comporte plusieurs paramètres qui peuvent être optimisés. Dans un premier temps, trois paramètres d'un laser pulsé peuvent être ajustés : l'énergie de l'impulsion, la durée de l'impulsion et la fréquence des impulsions. En plus de ces ajustements, plusieurs variables du montage expérimental peuvent être optimisés : taille du faisceau, vitesse de balayage, distance entre les lignes balayées, atmosphère où se produit l'ablation, etc.

Parmi tous ces paramètres, la durée des impulsions est probablement l'une des variables les plus critiques. Les différents régimes d'ablation selon la durée des impulsions sont bien documentés dans la littérature [7–9]. On peut déceler deux grands régimes, l'un dont la durée de l'impulsion est de l'ordre de la nanoseconde et l'autre, de l'ordre de la femtoseconde où les effets thermiques sont très limités. Il existe également un régime hybride lorsque l'impulsion est d'une durée de quelques dizaines à quelques centaines de picosecondes. Évidemment, les lasers pulsés sont conçus pour opérer dans l'un de ces régimes. Pour faire l'étude complète de ces différents régimes, ce mémoire présente des résultats obtenus avec deux lasers différents : un laser Ti:Sapphire femtoseconde et un laser excimer nanoseconde. Par ailleurs, ces deux lasers émettent à des longueurs d'onde différentes, ce qui permettra d'étudier l'effet de longueur d'onde sur le procédé d'ablation. L'objectif final est donc d'enlever le plus rapidement possible un revêtement uniforme de $20 \mu\text{m}$ avec une rugosité de surface idéalement identique ou inférieure à la rugosité du revêtement ($R_A \approx 500 \text{ nm}$). Par le fait même, cette comparaison permettra de recommander aux partenaires industriels le type de laser qui répondrait le mieux à leurs besoins.

1.2.2 Objectif B : Diagnostic du procédé et amélioration de la sélectivité

Par opposition à une gravure chimique, l'un des avantages anticipé d'une approche par ablation laser repose sur le potentiel de contrôler précisément le procédé de gravure afin d'ablater sélectivement des revêtements d'épaisseurs variables. Pour y arriver, on doit être en mesure d'évaluer en temps réel, durant l'ablation, à quel moment le faisceau aura atteint le substrat. La spectroscopie d'émission de la plume sera donc étudiée pour déterminer s'il

est possible de suivre l'évolution de la gravure en fonction du spectre d'émission de la plume et ce, malgré la similarité chimique entre la couche et le substrat. Cette technique sera ainsi appliquée durant l'ablation avec les deux lasers décrits plus haut pour examiner la possibilité de déterminer *in situ*, à partir de l'information spectrale recueillie, le moment précis où le laser atteint le substrat. Cette approche est également nommée, dans d'autres contextes, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS), mais les publications dans le domaine spécifique à la gravure de revêtements protecteurs utilisent plutôt l'expression *Plume Emission Spectroscopy* (PES).

1.2.3 Objectif C : Étude des effets du procédé d'ablation sur le substrat

Parallèlement à l'optimisation d'un procédé d'ablation par laser, il est primordial d'étudier les effets sur les propriétés de la surface après l'ablation. L'objectif est donc d'étudier les liens directs entre la méthode de gravure choisie (objectif A) et les caractéristiques de la surface traitée en termes de composition, de rugosité et de contamination. Les propriétés de la surface seront donc étudiées par les méthodes d'imagerie et les méthodes analytiques conventionnelles comme la microscopie optique et électronique, la profilométrie contact et optique, l'EDX et le XRD.

Mises à part les propriétés de surface, on doit évidemment étudier l'impact sur les propriétés mécaniques du substrat après la gravure. Le but de cette recherche est de vérifier si le procédé de gravure altère significativement les propriétés mécaniques des pièces usinées. Pour ce faire, la nanoindentation de la section croisée des échantillons permettra de mesurer la dureté des substrats après l'ablation. Cette dureté donnera une indication sur l'effet du procédé d'ablation sur le substrat.

Toutefois, avant de remettre en service les pièces, les échantillons doivent subir des tests standards de fatigue en torsion et en elongation. Les pièces usinées doivent donc réussir les mêmes standards que les échantillons de référence non ablatés. Puisque ces tests de fatigue sont très coûteux, seulement la nanoindentation a été utilisée pour étudier l'effet sur les propriétés mécaniques. Advenant le cas où les spécifications de fatigue étaient respectées, les échantillons seraient revêtus une deuxième fois avec la même technique de dépôt par arc cathodique. Dépendamment de la surface obtenue après le procédé d'ablation, il est possible qu'un traitement de surface préliminaire soit requis avant de déposer le second revêtement.

1.3 Plan du mémoire

La première section de ce mémoire permet de résumer l'état des connaissances en matière d'interaction entre la lumière pulsée et la matière. D'abord on compare les modèles physiques des régimes nanoseconde et femtoseconde. L'objectif de cette section n'est pas de détailler toutes les subtilités du couplage complexe entre les photons et la matière du revêtement, mais plutôt de permettre au lecteur de mieux comprendre les résultats obtenus avec différents régimes d'ablation. Ensuite, cette section présente une revue assez détaillée de la littérature reliée à l'ablation par laser pulsé de nitrures et de revêtements protecteurs.

La section suivante aborde les aspects méthodologiques et les essais préliminaires qui ont mené aux résultats publiés dans l'article qui constitue le corps de ce mémoire. On y présente les propriétés du revêtement, les montages expérimentaux et les premiers résultats obtenus avec tous les lasers. Ces premiers résultats permettent de justifier la méthodologie finale utilisée dans l'article et de mieux comprendre sur quelles bases les variables les plus importantes ont été identifiées.

La troisième section représente la version intégrale de l'article soumis dans *Surface & Coatings Technology*. Dans l'article, on compare directement le procédé d'ablation optimal obtenu avec le laser femtoseconde *Hurricane* et le laser excimer nanoseconde. Les conclusions de cet article identifient avec quel laser et dans quelles conditions l'ablation est optimale pour les besoins pratiques.

La dernière section présente une discussion générale qui compare les résultats obtenus dans ce mémoire avec les autres techniques étudiées dans le projet MANU 4. Certaines améliorations seront finalement proposées comme étapes subséquentes aux présents travaux.

CHAPITRE 2

Ablation par laser pulsé : l'état des connaissances

Depuis la première conception d'un laser, vers le début des années 1960 [10], jusqu'à l'arrivée des lasers femtoseconde en 1990, les propriétés uniques de la lumière émise par les lasers ont constamment stimulé la recherche et accru le nombre d'applications industrielles. Ce large éventail d'applications exploite les propriétés exceptionnelles de la radiation produite par un laser par rapport à une autre source conventionnelle. D'abord, la cohérence spatiale très élevée permet de contrôler ou focaliser l'énergie émise. De plus, la monochromatique de la lumière obtenue avec les lasers permet de sélectionner précisément l'énergie des photons en fonction des propriétés optiques du matériau usiné. Finalement, l'avènement des lasers pulsés offrent à leur tour une très grande cohérence temporelle. Cette cohérence permet de sélectionner les mécanismes qui gouverneront l'interaction entre la lumière et la cible ou, dans d'autres cas, d'éliminer certaines interactions néfastes pour l'application désirée.

L'usinage des matériaux par laser tire profit de tous les avantages de l'émission laser. En focalisant la lumière émise sur la cible, la densité d'énergie par unité d'aire devient très grande et permet d'obtenir une résolution spatiale pouvant atteindre 50 nm. Par ailleurs, dépendemment des propriétés optiques du matériau usiné, le choix de la longueur d'onde et de la durée de l'impulsion peuvent contrôler la profondeur de pénétration des photons, les mécanismes d'usinage (thermique ou photochimique) et les interactions entre la surface et le milieu ambiant. Si on compare l'usinage par laser aux techniques conventionnelles comme le sablage, le fraisage et le sciage, il est clair que l'approche par laser n'est pas sujette à l'usure des outils d'usinage. Cette particularité évite donc toute contamination qui pourrait provenir du contact entre l'outil et la pièce usinée.

Le sujet de ce travail portera plus spécifiquement sur l'ablation par laser pulsé d'un revêtement de TiAlN déposé par arc cathodique sur un substrat de Ti-6Al-4V. L'utilisation d'un laser pulsé permet une meilleure précision en limitant les effets thermiques qui pourraient être dommageables pour le substrat que l'industrie voudrait réutiliser. Le choix de la densité de puissance en fonction de la durée de l'impulsion aura un impact majeur sur la qualité de l'ablation (rugosité de surface) et le taux de gravure. Pour déterminer quel type de laser sera le plus approprié, on présente ici une étude comparative entre le régime d'ablation femtoseconde et nanoseconde. Les sections suivantes présentent les bases théoriques qui différencient les

deux régimes. Comme le TiAlN se comporte comme un métal (voir section 3.2.1), les principes physiques présentés sont axés sur l’ablation de métaux dans les deux régimes. Pour terminer, la dernière section passe en revue les plus récents articles publiés sur l’ablation des nitrides métalliques (TiN, TiAlN, AlN, CrTiAlN, etc.). Pour limiter la longueur de ce chapitre, on ne présente pas dans ce mémoire de maîtrise les concepts d’émission stimulée à la base de l’émission laser. Le lecteur peut se référer à certains livres [11, 12] pour plus de détails sur les origines de l’émission stimulée et les principes derrière la génération d’impulsions nano et femtoseconde.

2.1 Généralités

2.1.1 Nomenclature

Pour définir les différents régimes d’ablation, considérons un modèle simple [13], illustré à la figure 2.1, où X est un élément quelconque et X^* représente son état excité après avoir absorbé une énergie $h\nu$ où h est la constante de Planck et ν , la fréquence du photon incident. Si nous négligeons l’émission stimulée de photons, la désexcitation non radiative issue de la transition $X^* \rightarrow X$ se produit à l’intérieur d’un temps de relaxation thermique τ_T . Considérons maintenant un second élément Y qui est externe à ce système à deux niveaux. Supposons que cet élément Y peut réagir avec X ou X^* à l’intérieur d’un temps de réaction de $\tau_X(T)$ et $\tau_{X^*}(T)$, respectivement. Ainsi, pour des taux d’excitation assez faibles ($\tau_T \leq h\nu/\sigma I$, où σ est la section efficace de l’excitation et I , l’intensité du laser absorbée par X), trois situations peuvent se produire :

- Si $\tau_T \ll \tau_{X^*}$ et $\tau_X \ll \tau_{X^*}$, alors l’énergie d’excitation $h\nu$ est immédiatement dissipée en chaleur et la réaction est activée thermiquement. Le mécanisme est donc qualifié de « **thermique** » et le taux de la réaction est déterminé par $k_X = \tau_X^{-1}$.
- Si $\tau_T \gg \tau_{X^*}$ et $\tau_X^* \ll \tau_X$ le processus est dit « **photochimique** ». La réaction se produit via l’état excité X^* et est gouvernée par le taux de réaction $k_{X^*} = \tau_{X^*}^{-1}$.
- Si $\tau_T \ll \tau_X$, τ_{X^*} mais que $\tau_{X^*} \ll \tau_X$, ou si tous ces temps sont du même ordre de grandeur, les régimes thermique et photochimique participent également à la réaction. Ce régime hybride entre les deux cas limites précédemment mentionnés est dit « **photophysique** ».

Évidemment, il est très rare qu’un procédé soit purement thermique ou photochimique. Il s’agit ici de définir des régimes limites pour mieux identifier les mécanismes dominants.

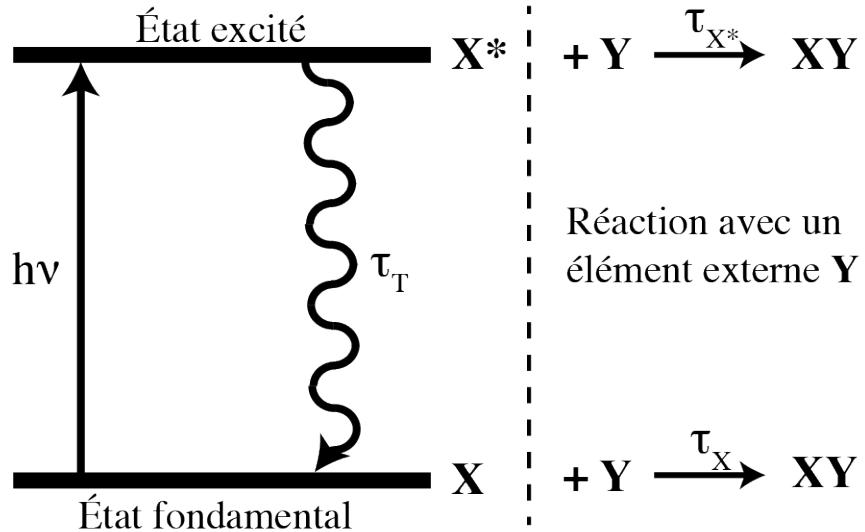


Figure 2.1 Un modèle simple illustrant la compétition entre une réaction thermique et photochimique où l'émission stimulée est négligée. Figure adaptée de [13].

2.1.2 Ablation de métaux

Dans le cas particulier des métaux, vu que le niveau de Fermi se retrouve dans la bande de conduction, les photons sont pratiquement tous absorbés par les électrons se trouvant dans la bande de conduction. L'excitation engendre donc des collisions électron-électron qui se produisent très rapidement, typiquement de l'ordre de 10^{-14} s. Par contre, le temps de relaxation électron-phonon, τ_{e-p} , est, quant à lui, plus long étant donné la grande différence de masse entre les électrons et les atomes du réseau. Ainsi, dépendamment du couplage électron-phonon du matériau considéré, τ_{e-p} est plutôt dans l'intervalle de 1 à 10 ps.

Considérons ensuite une impulsion de lumière d'une durée τ . Pour un laser nanoseconde, supposons une impulsion d'une durée $\tau = 10^{-8}$ s. Dans ce cas, $\tau_{e-p} \ll \tau$ et, par conséquent, l'énergie provenant de photons pendant la durée de l'impulsion a le temps de se diffuser sous forme de chaleur dans le réseau. Il se produit donc un équilibre entre l'énergie absorbée par les électrons et celle transmise sous forme de chaleur au reste de la cible [voir figure 2.2(a)]. Donc, dans le cas des métaux, l'ablation du solide par une impulsion nanoseconde est régie principalement par un processus **thermique**. L'ablation sera donc fortement, mais pas exclusivement, gouvernée par les propriétés thermiques du matériau ablaté. Par ailleurs, puisque l'ablation débute avant la fin de l'impulsion laser, il existe une interaction additionnelle entre les photons et la matière éjectée ou la plume.

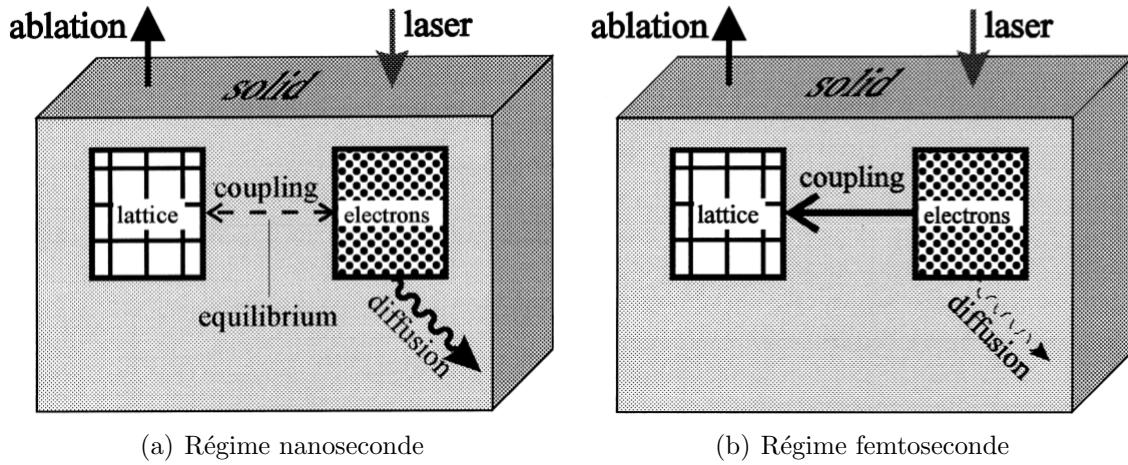


Figure 2.2 Comparaison schématique des mécanismes d'ablation entre un régime nanoseconde et femtoseconde. Schéma pris de [9].

Dans le cas des lasers femtoseconde, le temps de l'impulsion est considérablement plus court, de l'ordre de $\tau = 10^{-13}$ s. Pour ce type de laser, la situation inverse se produit : $\tau_{e-p} \gg \tau$. Dans ce cas, l'énergie accumulée par les électrons se transfère au phonons après la fin de l'impulsion. Étant donné qu'il y a beaucoup d'énergie dans le réseau en très peu de temps, l'ablation peut se produire avant que l'énergie ait le temps de se diffuser. Ainsi, pour une impulsion femtoseconde, il s'agit d'un processus fortement hors équilibre qui limite la diffusion thermique par opposition à une impulsion nanoseconde où un équilibre thermodynamique est atteint durant le couplage électron-phonon [voir figure 2.2(b)]. Si l'énergie de l'impulsion par unité de surface est suffisante, les électrons excités peuvent directement interagir avec le métal et initier une réaction (sublimation, désorption, oxydation, etc.) en transférant leur énergie pour briser les liens entre les atomes du réseau. Il s'agit donc d'un processus **photochimique** qui dépend principalement des propriétés chimiques du métal. Idéalement, dans un régime purement photochimique, la température du système demeure inchangée. En réalité, il s'agit ici de cas idéaux qui négligent plusieurs autres interactions possibles. L'idée est de souligner qualitativement la différence majeure entre les mécanismes d'ablation d'une impulsion nanoseconde et femtoseconde. Les prochaines sections présentent le formalisme théorique des deux régimes.

2.2 Régime nanoseconde

2.2.1 Modèle unidimensionnel

Pour simplifier l'analyse du problème, supposons une impulsion laser d'une durée τ dont l'énergie est distribuée de manière uniforme sur la surface du substrat en $z = 0$, où z est l'axe perpendiculaire à la surface d'échantillon. Supposons également que le rayon du faisceau à la surface de la cible, r_f , est considérablement plus grand que la profondeur de pénétration optique, d_{opt} , et la longueur de diffusion thermique, l_T . Dans ces conditions, le problème de distribution de chaleur provenant d'une impulsion laser peut être traité avec l'équation de chaleur en une dimension :

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} - v_a \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_s \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z}, \quad (2.1)$$

où ρ est la densité massique, c_p est la capacité thermique à pression constante, T est la température de la cible, t est le temps, v_a est la vitesse du front d'ablation, κ_s est la conductivité thermique et I , l'intensité du laser absorbée par la cible. La figure 2.3(a) présente la distribution de la température $T_S = T(z = 0, t)$ et de la vitesse du front d'ablation, v_a , en fonction du temps. Après le début de l'impulsion laser, T_S augmente significativement jusqu'au moment où la température atteint un équilibre stationnaire, T_{st} , à $t = t_v$. Dans le cas de la vitesse du front d'ablation, l'équilibre est atteint à $t_{st} > t_v$. Évidemment, lorsque l'impulsion se termine à $t = \tau$, la température chute drastiquement.

2.2.2 Ablation photothermique

Lorsque le temps de relaxation thermique τ_T est très court et la durée de l'impulsion est de l'ordre de la nanoseconde ou plus, l'ablation par laser pulsé peut être traitée comme procédé thermique en équilibre thermodynamique où les électrons et le réseau sont à la même température. Cette condition s'applique pour des lasers émettant dans l'infrarouge, dans le visible et, dans la majorité cas, dans l'ultra-violet [13]. En négligent des effets secondaires comme la relaxation de contraintes thermiques ou l'expulsion d'une phase liquide, le procédé thermique relié à l'ablation avec une impulsion nanoseconde peut être résolu à l'aide du modèle unidimensionnel présenté plus haut. L'intégration de la courbe d'image 2.3(b) permet, par définition, de calculer l'épaisseur de la couche ablatée, Δh , par impulsion :

$$\Delta h = \int_0^\infty v_a(t) dt \approx \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 + \Delta h_4 \quad (2.2)$$

où Δh a été divisé en quatre termes qui représentent différents intervalles sur l'axe t . Pour $\Delta h_1(t < t_v)$, l'épaisseur ablatée peut souvent être négligée puisque la température a à peine

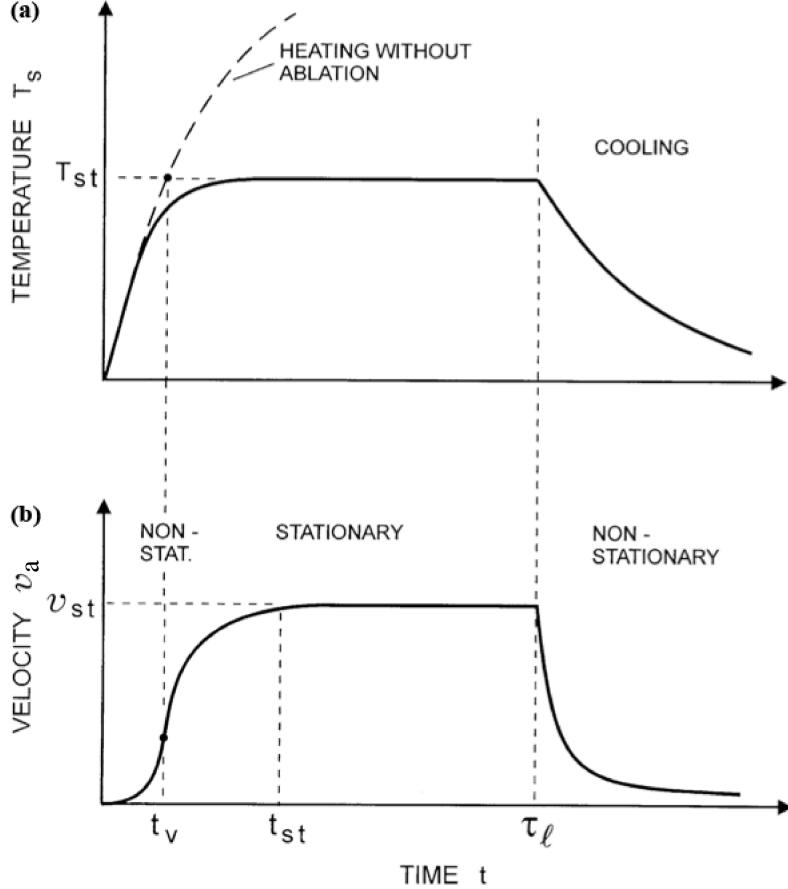


Figure 2.3 Évolution schématique de (a) la température à la surface de la cible (T_S) et de (b) la vitesse du front d'ablation (v_a) en fonction du temps (t) pour un modèle 1D. La courbe pointillée en (a) présente l'évolution de la température sans évaporation. Figure issue de [13].

atteint l'équilibre et la vitesse du front d'ablation est encore faible. Ensuite, Δh_2 représente l'épaisseur ablatée durant l'intervalle $t_v \leq t \leq t_{st}$. Dans cette région, le régime stationnaire n'est pas encore atteint, mais la température du substrat est près de l'équilibre. Si l'impulsion laser est assez longue, Δh_3 représente l'épaisseur ablatée dans la régime stationnaire pour $t_{st} \leq t \leq \tau$. Finalement, si l'énergie emmagasinée dans la surface est très grande, l'ablation peut se poursuivre après l'impulsion. Dans ce cas, l'épaisseur ablatée dans cet intervalle est décrit par $\Delta h_4(t > \tau)$.

Dans le cas d'une impulsion pico ou femtoseconde, le régime stationnaire n'est jamais atteint. Par conséquent, on peut approximer la profondeur d'ablation totale par $\Delta h \approx \Delta h_4$. Dans le cas d'une impulsion nanoseconde, le situation est plus complexe puisque Δh_2 , Δh_3 et Δh_4 peuvent tous participer à la profondeur totale ablatée. Dans le régime non-stationnaire,

le traitement mathématique devient alors compliqué puisque toutes les quantités physiques (T , v , Δh , etc.) sont fonction du temps. Dans ce cas, il faut résoudre l'équation 2.1 avec la condition frontière

$$S_s = -\kappa_s \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = -J_i \Delta H_v^a(T_s), \quad (2.3)$$

où S_s est le flux total d'énergie à la surface, J_i est le flux de photons à la surface et ΔH_v^a est l'enthalpie d'évaporation par atome. Si on introduit l'enthalpie totale de la cible¹ ΔH_s , et qu'on ignore un changement de densité en fonction de la température et tout transfert de chaleur par convection, on peut réécrire l'équation 2.1 comme suit

$$\frac{\partial \Delta H_s}{\partial t} = v_a \frac{\partial \Delta H_s}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_s \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z}. \quad (2.4)$$

L'intégration de l'équation précédente par rapport au temps nous donne l'équilibre énergétique total, et du même coup, la fluence (énergie par unité d'aire) appliquée à la surface de la cible, ϕ_a

$$\int_0^\infty I_a dt = \phi_a \approx \frac{3}{2} \Delta H_v \Delta h + (l_T + d_{opt}) \Delta H_s(T_{st}), \quad (2.5)$$

où I_a est l'intensité du laser à la surface de la cible, ΔH_v est l'enthalpie d'évaporation de la cible, l_T est la longueur de diffusion thermique et d_{opt} , la profondeur de pénétration optique (voir aussi équation 3.2). Le premier terme du côté droit de l'équation 2.5 représente l'énergie nécessaire pour évaporer une épaisseur Δh de la cible tandis que le deuxième terme approxime l'énergie emmagasinée à $t = \tau$ à l'intérieur de la cible. En isolant Δh et en substituant la fluence appliquée par la fluence absorbée par la cible $\phi = (1 - R)\phi_a = A\phi_a$, où R et A sont respectivement les coefficients d'absorption et de réflexion de la cible, on obtient la relation **linéaire** pour $\phi > \phi_{th}$

$$\Delta h \approx B(\phi - \phi_{th}), \quad (2.6)$$

où $B \equiv 2A/3\Delta H_v$ et ϕ_{th} est, par définition, la fluence seuil d'ablation dans le régime nanoseconde

$$\phi_{th} = \frac{\Delta H_s(T_{st})}{A} (l_T + d_{opt}). \quad (2.7)$$

1. L'enthalpie par atome, ΔH^a [J/atome], peut facilement être convertie à l'enthalpie totale, $\Delta H = \frac{\rho L}{M} \Delta H^a$ [J/cm³], avec M le nombre d'Avogadro et L , la masse molaire.

Absorption par la plume

Pour une impulsion de l'ordre de la nanoseconde avec une fluence modérée ou élevée, la présence de la plume près de la surface ablatée peut significativement absorber la lumière incidente [14]. En fait, pendant l'impulsion, l'expansion du plasma peut écranter la surface de la cible et absorber une partie de l'énergie incidente. Dans ces conditions, l'intensité incidente devient donc fonction du temps. Si on définit un coefficient d'absorption de la plume, $\alpha_p = \alpha\sigma_v/\sigma_s$, qui représente le coefficient d'absorption optique de la cible (α) normalisé par les sections efficaces des espèces dans la phase vapeur et solide (σ_v et σ_s), l'intensité de la lumière incidente qui atteint le substrat peut être calculée à partir de la loi de Beer-Lambert

$$I(0, t) = I_l(t) \exp(-\alpha_p \Delta h). \quad (2.8)$$

En combinant les équations 2.5 et 2.8, on obtient la relation **logarithmique** pour $\phi \gg \phi_{th}$

$$\Delta h = \frac{1}{\alpha_p} \ln [1 + \alpha_p B (\phi - \phi_{th})]. \quad (2.9)$$

Si $\alpha_p \ll 1/\Delta h$, alors l'absorption par la plume devient négligeable. On retrouve donc l'équation 2.6 et les mêmes expressions de B et ϕ_{th} .

2.3 Régime femtoseconde

L'avènement des lasers femtoseconde va significativement changer le domaine du micro-usinage par laser. Une impulsion femtoseconde permet d'atteindre des intensités crêtes gigantesques et de diminuer significativement la conduction thermique à l'intérieur du matériau usiné. De plus, l'excitation du matériau par une impulsion femtoseconde se produit avant l'expansion de la plume, ce qui limite de manière importante l'absorption par la plume, observée dans le régime nanoseconde.

Il va de soi que les mécanismes prépondérants seront différents à cette échelle de temps. Tel qu'il a été brièvement présenté dans la section 2.1.2, la durée de l'impulsion est plus petite que le temps d'interaction électron-phonon. On se retrouve donc avec un système fortement hors-équilibre où on forme un gaz d'électrons chauds contenu dans un réseau « froid ». Cette situation peut être modélisée avec le modèle à deux températures.

2.3.1 Modèle à deux températures

Le modèle à deux températures permet de décrire phénoménologiquement la transition de température entre le gaz d'électrons chauds excité par une impulsion femtoseconde et le

reste du réseau. Le couplage entre les électrons et les atomes du réseau dépend du coefficient de couplage électron-phonon, Γ_{e-ph} . Si T_e représente la température des électrons et, T , la température de la cible, le problème peut être décrit, de manière générale, par un système d'équations différentielles couplées [9, 13, 15]

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla [\kappa_e(T_e, T) \nabla T_e] - \Gamma_{e-ph}(T_e) [T_e - T] + Q(x_\alpha, t) \quad (2.10)$$

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla [\kappa_s(T) \nabla T] + \Gamma_{e-ph}(T_e) [T_e - T], \quad (2.11)$$

avec, dans l'approximation d'un modèle unidimensionnel,

$$Q(z, t) = \alpha A I(t) \exp(-\alpha z), \quad (2.12)$$

où κ_e est la conductivité thermique des électrons et C_e et C sont les capacités thermiques [J/cm³K] des électrons et de la cible, respectivement.

Transfert d'énergie aux électrons

Cette description générale à partir d'équations couplées ne peut être résolue analytiquement. Néanmoins, quelques approximations peuvent être faites pour converger vers une solution analytique dans le cas particulier d'une impulsion femtoseconde :

1. On peut supposer que la conduction thermique se produit beaucoup plus rapidement à travers le gaz d'électrons qu'à travers les phonons. Le terme $\nabla [\kappa_s(T) \nabla T]$ de l'équation 2.11 peut donc être négligé.
2. Sachant que le temps d'interaction électron-phonon, τ_{e-ph} , nécessaire pour refroidir le gaz d'électrons est typiquement de l'ordre de 1-100 ps [16], on peut négliger le couplage électron-phonon. Autrement dit, lorsque $\tau \ll \tau_{e-ph}$, $\Gamma_{e-ph} T_e \ll C_e T_e / \tau$.
3. On présume que T_e est beaucoup plus petite que la température de Fermi, $T_F = E_F/k_B$, où E_F est l'énergie de Fermi de la cible et k_B , la constante de Boltzmann. Dans ce cas, $C_e = C_0 T_e$ où C_0 est une constante

$$C_0 = \frac{\pi^2 N_e k_B}{2 T_F}. \quad (2.13)$$

4. Malgré les trois approximations précédentes, la solution analytique demeure assez complexe. Pour la simplifier davantage, on peut négliger la conduction thermique des électrons. Dépendamment de l'absorption de chaque matériau, cette dernière estimation

est respectée à condition que $D_e\tau < \alpha^{-2}$, où $D_e = \kappa_e/C_e$ est le coefficient de diffusion des électrons [9].

Lorsque ces quatre conditions sont respectées, l'équation différentielle 2.10 se réduit à

$$C_0 \frac{\partial T_e^2}{\partial t} = 2\alpha A I(t) \exp(-\alpha z), \quad (2.14)$$

qui a comme solution

$$T_e(t, z) = \left[T_0^2 + \frac{2\alpha A \phi(t)}{C_0} \exp(-\alpha z) \right]^{1/2}, \quad (2.15)$$

où on définit $\phi(t)$ comme la somme de l'énergie absorbée par unité d'aire jusqu'au temps t : $\phi(t) = \int_0^t I(t') dt'$. Par ailleurs, $T_0 = T_e(t=0)$ est la température initiale du gaz d'électrons qui sera négligée puisque $T_0 \ll T_e(\tau)$. Pour une impulsion d'une intensité constante $I(t) = I_0$, la température du gaz d'électron après l'impulsion est donc décrite par l'expression

$$T_e(\tau, z) = \left(\frac{2\alpha A \phi \tau}{C_0} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha z}{2}\right). \quad (2.16)$$

Transfert d'énergie des électrons au réseau

Lorsque l'impulsion est terminée ($t > \tau$), l'énergie accumulée par les photoélectrons sera rapidement transférée au reste du réseau. L'évolution de la température des électrons et du réseau sera décrite par les mêmes équations différentielles (2.10, 2.11), mais avec la source $Q(x, t) = 0$. La température initiale du gaz d'électrons est décrite par l'équation 2.16. Puisque le temps de refroidissement des électrons est très court, la résolution de l'équation 2.10 peut s'exprimer comme [9]

$$T(t, z) \approx \frac{T_e(\tau, z) \Gamma_{e-ph}}{C} t. \quad (2.17)$$

Sachant que la température de la cible peut être calculée à partir de la température moyenne de refroidissement des électrons $\tau_e^a = C_0 T_e(\tau) / 2\Gamma_{e-ph}$, la température du réseau peut donc être estimée à l'aide de l'équation 2.16

$$T(\tau_e^a, z) \approx \frac{T_e^2(\tau, z) C_0}{2C} \approx \frac{\alpha A \phi}{C} \exp(-\alpha z). \quad (2.18)$$

Pour évaporer les atomes du réseau, $CT(\tau_e^a, z) \geq \Delta H_v$ où ΔH_v est l'enthalpie d'évaporation du matériau [J/cm³]. Ainsi, cette condition peut être insérée dans l'équation 2.18 pour obtenir ϕ_{th} , la fluence seuil d'ablation dans le régime femtoseconde

$$\phi \geq \phi_{th} \exp(\alpha z), \quad (2.19)$$

où ϕ_{th} est obtenu par identification

$$\phi_{th} = \frac{\Delta H_v}{\alpha A}. \quad (2.20)$$

À partir de l'équation 2.19, on peut finalement approximer la profondeur d'ablation par impulsion ($z \approx \Delta h$) en fonction de la fluence appliquée

$$\Delta h \approx \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{\phi}{\phi_{th}} \right) = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\phi \frac{\alpha A}{\Delta H_v} \right). \quad (2.21)$$

En résumé, dans le cas des métaux qui peuvent être représentés comme un gaz d'électrons libres, l'énergie provenant des photons est absorbée par les électrons de la bande de conduction durant et immédiatement après l'impulsion femtoseconde. Cette énergie chauffe les électrons à une température T_e . Ensuite, étant donné l'important gradient de températures entre le gaz électronique, T_e , et le réseau d'atomes, T , les électrons diffuseront plus profondément dans la couche ou le matériau massif pour transférer leur énergie. La longueur de cette diffusion est fonction du coefficient de couplage électrons-phonons, Γ_{e-ph} . Finalement, après l'impulsion, l'équilibre de température est atteint : $T \rightarrow T_e$ [13].

Il est à noter que le modèle à deux températures présenté dans cette section contient plusieurs approximations. L'ablation par laser pulsé dans le régime femtoseconde est en réalité beaucoup plus complexe. Ce modèle néglige, en plus des approximations mentionnées précédemment, plusieurs autres phénomènes comme la diffusion de l'énergie en surface ou aux joints de grains [17] et les transformations de phases et/ou de la microstructure du matériau ablaté [18]. De plus, lorsque $\phi \gg \phi_{th}$, la distribution initiale non thermique des électrons ne peut être ignorée. La source $Q(z, t)$ décrite par l'équation doit donc être modifiée pour tenir compte des excitations électroniques transitoires [19].

2.3.2 Comparaison avec régime nanoseconde

En comparant le modèle thermique développé dans le régime nanoseconde avec le modèle photochimique qui vient d'être explicité, on obtient, dans les deux cas, une dépendance logarithmique pour $\Delta h(\phi)$ [voir équations 2.8 et 2.21]. Toutefois, la signification physique de ϕ_{th} et α demeure différente. Dans le régime femtoseconde, la dépendance logarithmique provient uniquement de l'absorption de la lumière par la cible tandis que dans le régime nanoseconde, cette absorption est également une conséquence de l'interaction de la lumière avec les espèces excitées contenues dans la plume.

2.4 Revue de la littérature

Maintenant que la différence entre le régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde a été établie, il devient intéressant d'analyser les résultats publiés spécifiquement reliés à l'ablation de nitrures. Il existe de nombreuses publications qui traitent de l'ablation du Ti, du TiN ou du AlN, principalement dans un contexte de pulvérisation par laser pulsé. La section suivante passera en revue les conditions expérimentales publiées.

Plus récemment, quelques articles rapportent des expériences sur l'ablation de revêtements protecteurs appliqués sur des outils de coupe. Ces publications font preuve du même désir de recycler le substrat coûteux en réusinant le revêtement défectueux. Même si les revêtements sont chimiquement différents, les conditions expérimentales rapportées dans ces publications peuvent s'avérer très utiles puisque l'objectif principal demeure le même. La section 2.4.2 résume l'ensemble des publications traitant de l'ablation de revêtements protecteurs.

2.4.1 Ablation par laser pulsé de Ti, TiN et AlN

L'ablation par laser pulsé de titane et de nitride de titane ou d'aluminium a débuté au début des années 1990 avec l'arrivée des lasers pulsés. Les nitrures sont grandement utilisés comme revêtements protecteurs [20] et comme barrière de diffusion [21]. Ces composés sont fréquemment déposés par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [22]. Souvent, ces techniques nécessitent de chauffer le substrat à des températures assez élevées et donc, ne sont pas propices à quelques applications comme en microélectronique. Pour contrer ce problème, l'ablation par laser pulsé permet de pulvériser une cible et de déposer stoechiométriquement le matériau désiré tout en maintenant la température du substrat assez basse.

C'est dans ce contexte, qu'une série d'articles a été publiée sur l'ablation par laser pulsé de nitrures. Même si l'application diffère de celle de cette recherche, les résultats publiés illustrent la variété de lasers utilisée pour ablater des composés très similaires au revêtement qui fait l'objet de cette étude. Ces résultats sont résumés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Résumé des conditions expérimentales pour l'ablation de nitrures par laser pulsé. L'angle rapporté est par rapport à la normale de la cible.

Réf.	Cible	Laser	λ	ϕ	E_{pulse}	τ	Taux Rép.	Angle	Pression	Gaz
[23]	Ti	Nd :YAG	532 nm	8 J/cm ²	n/a	7 ns	10 Hz	45°	10 Pa	N ₂
[24]	Ti	XeCl	308 nm	0.5-10 J/cm ²	n/a	20 ns	8 Hz	45°	10 ⁻³ - 1 mbar	N ₂
[25]	TiN	XeCl	308 nm	4-5 J/cm ²	0.3 J	45 ns	n/a	45°	0.5-1 mTorr	N ₂
[26]	TiN	Ti :Saph.	800 nm	0.5-4 J/cm ²	0.75 mJ	130 fs	2 Hz	0°	n/a	—
[27]	TiN	Ti :Saph.	800 nm	0.1-5 J/cm ²	0.5 mJ	100 fs	1 kHz	n/a	1 atm	—
[28]	TiN	Ti :Saph.	800 nm	0.3-4.5 J/cm ²	n/a	130 fs	2-20 Hz	0°	1 atm	—
[29]	AlN	Nd :YAG	532 nm	1-3 J/cm ²	n/a	10 ns	10 Hz	0°	1 × 10 ⁻⁶ mbar	—
[30]	AlN	CO ₂	10.8 μm	130 J/cm ²	n/a	1 μs	n/a	0°	1 Pa	—
[30]	AlN	KrF	248 nm	3 J/cm ²	n/a	10 ns	n/a	0°	1 Pa	—
[30]	AlN	Ti :Saph.	790 nm	0.1-7 J/cm ²	0.46 mJ	110 fs	n/a	0°	1 atm	—
[31]	AlN	KrF	248 nm	2 J/cm ²	0.19 J	n/a	50 Hz	0°	50 mTorr	N ₂
[32]	AlN	KrF	248 nm	30-60 J/cm ²	n/a	n/a	10-50 Hz	0°	10 ⁻⁴ - 10 ² Torr	N ₂

On constate que ces matériaux peuvent être ablatés par différents types de laser, depuis les lasers excimer (XeCl et KrF) dans l'ultraviolet jusqu'au laser CO₂ dans l'infrarouge lointain en passant par le laser Ti:Sapphire dans le proche infrarouge. De manière plus courante, on utilise soit un laser Ti:Sapphire avec une durée d'impulsion d'environ 100 fs, soit un laser excimer avec une impulsion d'une durée de quelques dizaines de nanosecondes. Même si la fluence appliquée est de l'ordre de quelques J/cm², l'énergie par impulsion est considérablement plus élevée dans le cas des lasers excimer. Les références [26] et [28] rapportent une fluence seuil d'environ 0.25 J/cm² à 800 nm pour le TiN. Dans le cas du AlN, l'article [30] présente une fluence seuil de 0.252 J/cm² à 800 nm, alors que la fluence seuil grimpe à 2 J/cm² à 248 nm selon [32]. Basé sur cet assortiment de conditions expérimentales, l'identité du laser le plus propice pour réusiner un revêtement de TiAlN ne semble pas évidente.

2.4.2 Ablation par laser pulsé de revêtements protecteurs

En précisant davantage la recherche d'articles reliés à l'objectif de cette étude, l'usage du mot-clé anglais « *decoating* » a permis de trouver cinq articles portant directement sur l'ablation de revêtements protecteurs par laser pulsé. Les deux premiers articles ont été publiés en 1995. L'un d'eux, rédigé par Schubert *et al* [33], rapporte la première tentative d'enlever un revêtement de TiN à l'aide d'un laser. Les auteurs concluent que le taux de gravure est principalement déterminé par la densité d'énergie (ou la fluence) et le nombre d'impulsions appliquée, mais que la longueur d'onde, la durée de l'impulsion et la pression atmosphérique ont également un impact. De plus, l'article compare la performance d'outils où le revêtement a été gravé par laser et par une solution chimique : la performance des outils de coupe usinés par laser était près de 10 fois supérieure à celle observée avec ceux usinés par gravure chimique. Cette dernière conclusion s'avère particulièrement prometteuse pour réaliser les objectifs qui motivent notre recherche. À la même conférence, une deuxième publication par le même groupe de recherche [34] mentionne la possibilité d'analyser le spectre d'émission de la plume pour contrôler, en temps réel, le procédé afin de déterminer plus précisément le moment où la couche a complètement été gravée.

Le domaine a ensuite fait l'objet de très peu de publications pertinentes jusqu'à très récemment alors qu'un groupe de recherche de l'université de Manchester publie trois articles [35–37] sur l'ablation de revêtements de TiN ou de CrTiAlN déposés sur des outils de coupe. Cette fois, les auteurs poussent un peu plus loin l'analyse en modélisant la distribution de températures [35] et en utilisant un porte-échantillon rotatif pour usiner des mèches de perceuses [37]. Le tableau 2.2 résume les conditions expérimentales rapportées par les auteurs dans les cinq derniers articles mentionnés.

Tableau 2.2 Résumé des conditions expérimentales pour l'ablation de revêtements protecteurs. La dernière colonne cite les dimensions du faisceau focalisé à la surface de l'échantillon.

Réf.	Revêtement	Épaisseur	Substrat	Laser	λ	Taux rép.	τ	ϕ	Dimensions
[33]	TiN	3 μm	WC	KrF/XeCl	248/308 nm	10 Hz	16-100 ns	1-6 J/cm ²	n/a
[34]	TiN	n/a	Acier	XeCl	308 nm	20 Hz	8 ns	6-10 J/cm ²	n/a
[35]	TiN	3 μm	WC	KrF	248 nm	25 Hz	n/a	0.5-6 J/cm ²	1.2×1.2 mm ²
[36]	CrTiAlN	2 μm	Acier	KrF	248 nm	100 Hz	n/a	0.5-9 J/cm ²	0.7×0.7 mm ²
[37]	TiN	2 μm	WC	KrF	248 nm	25 Hz	16 ns	0.25-7 J/cm ²	4×0.2 mm ²

Tableau 2.3 Résumé des conditions optimales pour l'ablation de revêtements de TiN et CrTiAlN. ϕ_{th} est la fluence seuil mesurée expérimentalement et v est la vitesse de déplacement de l'échantillon. Le pas représente la distance entre chaque balayage (la valeur en pourcentage indique le recouvrement relatif par rapport à la taille du faisceau). R_a est la rugosité moyenne rapportée de la surface ablatée dans ces conditions optimales.

Réf.	Revêtement	ϕ_{th}	ϕ	E_{pulse}	v	Pas	Pression	R_a
[35]	TiN	n/a	4 J/cm ²	60 mJ	3 mm/s	108 μm [91%]	1 atm.	0.88 μm
[36]	CrTiAlN	0.56 J/cm ²	2 J/cm ²	10 mJ	4.2 mm/s	70 μm [90%]	1 atm.	0.42 μm
[37]	TiN	1.62 J/cm ²	2 J/cm ²	16 mJ	0.26 mm/s	n/a	1 atm.	0.33 μm

On constate facilement que toutes les expériences ont été réalisées avec un laser excimer. Ce type de laser semble fréquemment utilisé puisqu'il offre à la fois une grande énergie par impulsion et une longueur d'onde dans l'UV qui est grandement absorbée par ces revêtements, une conséquence de leur comportement métallique. D'après ces publications, nous pensons que le laser excimer est possiblement plus approprié pour l'ablation de revêtements de TiAlN.

Dans les articles [35–37] plus récents, les auteurs procèdent à une optimisation systématique des paramètres expérimentaux pour maximiser le taux de gravure et/ou minimiser la rugosité de surface après l'ablation. Ces paramètres optimaux sont regroupés dans le tableau 2.3. On constate que la fluence utilisée est de l'ordre de quelques J/cm^2 et que la vitesse de translation du porte-échantillon est de l'ordre de quelques mm/s . De plus, pour maintenir une rugosité moyenne inférieure à $1 \mu\text{m}$, le pas entre chaque ligne balayée doit être assez petit par rapport à la taille du faisceau. Le recouvrement d'environ 90% indique que le déplacement entre chaque ligne est de seulement 10% de la taille du faisceau. Évidemment, plus le pas est faible, plus le temps de gravure sera élevé. Alors que la majorité des expériences publiées dans le tableau 2.1 ont été réalisées sous vide, les publications plus récentes montrent qu'il est possible d'enlever des revêtements protecteurs à l'atmosphère et ce, avec des taux de gravure suffisamment rapides. Cette possibilité réduit significativement les coûts du montage par opposition à ceux nécessaires pour usiner une pièce dans une chambre à vide.

En 2011, le même groupe de recherche publie un premier article sur l'ablation d'un revêtement de TiAlN déposé sur un substrat de WC [38]. Cet article d'actualité exprime également le besoin industriel de développer un procédé propre et sélectif, par comparaison à la gravure chimique déjà existante. Néanmoins, il n'existe à ce jour aucune publication qui mentionne l'ablation par laser pulsé d'un revêtement protecteur aussi épais que $20 \mu\text{m}$ et déposé sur un substrat de Ti-6Al-4V. Ces deux caractéristiques compliquent sérieusement le procédé : d'une part le temps de gravure doit demeurer assez faible pour que cette alternative soit viable pour l'industrie et d'autre part, la sélectivité doit être maintenue malgré les similarités chimiques entre le substrat et la couche.

CHAPITRE 3

Méthodologie expérimentale

Avant de présenter les résultats principaux soumis dans *Surface & Coatings Technology*, ce chapitre détaille les résultats préliminaires qui ont mené à la méthodologie expérimentale utilisée dans l'article. En fait, un procédé par ablation laser comporte plusieurs variables qui peuvent être optimisées. Les résultats préliminaires développés dans les prochains paragraphes ont permis de déterminer les paramètres qui affectent davantage le taux de gravure et la rugosité du substrat après l'ablation. D'abord, les différents montages expérimentaux utilisés pour chaque laser seront décrits, de même que les premiers résultats obtenus avec chacun d'eux. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation du revêtement et de la surface seront décrites. Finalement, un parallèle sera fait entre ces résultats préliminaires et la structure choisie pour l'article soumis.

3.1 Montages expérimentaux

3.1.1 Lasers femtoseconde Ti:Sapphire

Les lasers femtoseconde sont apparus au milieu des années 1990 et ont permis d'améliorer grandement la précision des procédés de microusinage [39, 40]. Les impulsions, d'une durée de 50-250 fs, sont plus courts que l'interaction entre les électrons et les phonons. Cette très faible durée d'impulsion permet de limiter les dommages thermiques dans la région avoisinante, un avantage très intéressant pour l'application étudiée, puisqu'on veut idéalement maintenir la température du substrat de titane en dessous de 550°C. Pour ces travaux, deux lasers Ti:Sapphire femtoseconde émettant dans le proche infra-rouge (800 nm) ont été employés.

Laser femtoseconde *Spitfire*

Les premières tentatives d'ablation ont été effectuées avec le laser femtoseconde *Spitfire* de Spectra Physics. Ce laser, qui peut émettre jusqu'à 5 W de puissance moyenne, a la particularité de pouvoir produire des impulsions ultra-brèves de 45 femtosecondes. Le montage expérimental, la méthodologie utilisée et les résultats obtenus avec ce laser sont présentés à l'annexe A. Basé sur ces résultats, on peut constater que la vitesse de balayage, la fluence et le pas ont tous un impact important sur la profondeur d'ablation. Ces conclusions sont d'ailleurs cohérentes avec l'étude de Bonse *et al* [26] qui portent sur l'ablation de TiN avec le

même type de laser. Par contre, des essais statiques semblent montrer que même en choisissant le taux de répétition maximal du laser (1 kHz), le choix de ce paramètre n'influence pas significativement le mécanisme d'ablation. Conséquemment, comme nous voulons maximiser le taux de gravure, la fréquence de répétition maximale de chaque laser sera choisie.

Laser femtoseconde *Hurricane*

Suite aux résultats préliminaires obtenus avec le laser *Spitfire*, des études beaucoup plus approfondies ont été entamées avec le laser *Hurricane* de Spectra Physics, un deuxième laser Ti:Sapphire femtoseconde ($\tau = 120$ fs), dont le montage expérimental est particulièrement conçu pour le microusinage. Ce laser possède une puissance maximale de 1W (1 mJ/pulse) à un taux de répétition maximal de 1 kHz. Le montage expérimental retenu est schématisé à la figure 4.1(a) de la section suivante. Cette fois-ci, au lieu d'étudier uniquement la profondeur d'ablation, on a également entrepris de mesurer la rugosité moyenne de la surface après ablation (R_A).

Comme la fluence représente l'énergie par impulsion par unité d'aire, la fluence a été séparée en deux variables : la taille du faisceau et l'énergie par impulsion. Cette distinction permet de découpler l'effet des deux variables. L'énergie par impulsion peut facilement être réglée avec l'unité de contrôle du laser et une série d'atténuateurs. Dans le cas de la taille du faisceau, celle-ci peut être augmentée en rapprochant la lentille convergente de l'échantillon à partir du point focal tel qu'illustré à la figure 3.1.

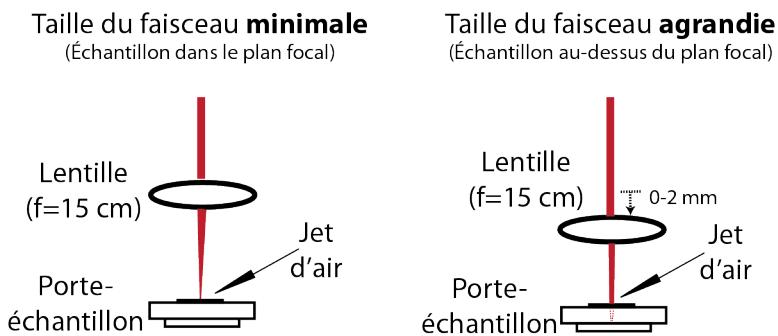


Figure 3.1 Méthodologie utilisée pour agrandir la taille du faisceau par rapport à celle obtenue lorsque l'échantillon est placé dans le plan focal de la lentille.

En fait, l'augmentation de la taille du faisceau affecte grandement la rugosité de la surface. Des images présentées à l'annexe B montrent qu'élargir le faisceau améliore le recouvrement

entre chaque ligne balayée. Par conséquent, à partir de ces résultats préliminaires obtenus avec ces deux lasers femtoseconde, quatre variables seront étudiées pour déterminer les conditions expérimentales qui optimisent la profondeur d'ablation et la rugosité moyenne :

1. La taille du faisceau ;
2. La distance (pas) entre deux lignes ;
3. La vitesse de déplacement du porte-échantillon ;
4. L'énergie ou la puissance par impulsion.

Ces variables ont également été identifiées par Sundar *et al* dans deux publications qui présentent un procédé d'ablation laser pour la gravure de revêtements durs appliqués sur des outils de coupe [36,37]. Par ailleurs, un jet d'air comprimé a été rajouté près du site d'ablation pour limiter la redéposition de matière. Comme le revêtement est assez épais, l'importance de la redéposition augmente avec la profondeur de l'ablation. Ce jet d'air permet donc de faciliter l'expulsion de la matière ablatées loin de la surface traitée.

3.1.2 Laser excimer nanoseconde

En plus des quatre variables mentionnées, il était intéressant d'étudier l'effet de la longueur d'onde et de la durée de l'impulsion. Pour ce faire, on a choisi un autre laser couramment utilisé pour le microusinage, soit un laser excimer nanoseconde émettant dans l'ultraviolet. Les lasers excimer sont couramment utilisés dans l'industrie pour usiner des métaux [41], des céramiques [42] et même, plus récemment, des outils de coupe [35,36]. Grâce à une énergie par impulsion très élevée, ces lasers peuvent fournir énormément d'énergie au matériau usiné et ce, en très peu de temps. De plus, comme leur longueur d'onde est plus courte, la profondeur de pénétration optique de la lumière est raccourcie. L'énergie de l'impulsion se trouve donc « confinée » dans un volume plus petit, ce qui pourrait potentiellement favoriser l'ablation.

Dans le cadre de cette étude, le laser *PM-848* de GSI Lumonics a été utilisé. Contrairement au laser Ti:Sapphire où le milieu de pompe est un cristal solide, les lasers excimer émettent un faisceau cohérent en appliquant une forte décharge sur une enceinte remplie avec un mélange d'un gaz halogène et d'un gaz rare. Ce type de laser est particulièrement connu pour son émission d'impulsions de très hautes énergies dans le spectre de l'ultraviolet, une caractéristique qui pourrait être bien avantageuse pour accélérer le taux de gravure. En choisissant un mélange de KrF, la désexcitation de l'état excité (KrF)* produit une émission à 248 nm avec une puissance moyenne brute maximale de 50 W, une durée d'impulsion de 20 nanosecondes à une fréquence de répétition maximale de 200 Hz. Le montage expérimental

employé demeure similaire à celui utilisé avec le laser *Hurricane* [voir figure 4.1(b)]. L'utilisation de ce laser permettra donc de comparer les régimes d'ablation et leur effet sur la rugosité de surface et les propriétés du substrat après le traitement.

3.2 Les propriétés du revêtement

3.2.1 Propriétés électriques

Il est évident que les propriétés électriques du matériau ablaté ont un impact majeur sur le mécanisme d'ablation. Pour déterminer dans quel type de matériaux nous pouvons classer ce revêtement de TiAlN, une mesure de résistivité électrique a été effectuée avec une sonde à quatre pointes. Cet appareil applique une tension V sur le revêtement et mesure le courant i qui parcourt le revêtement. Connaissant l'épaisseur e de la couche, on peut calculer la résistivité ψ du revêtement avec la relation [43]

$$\psi = \frac{2}{\ln(2)} \frac{V}{i} e. \quad (3.1)$$

En appliquant une différence de potentiel de 0.15 mV sur le revêtement, on peut y mesurer un courant de 50 mA. En supposant un revêtement d'une épaisseur uniforme de 20 μm , la résistivité mesurée est de

$$\psi_{\text{TiAlN}} = \frac{2}{\ln(2)} \frac{0.00015 \text{ V}}{0.05 \text{ A}} \times 0.002 \text{ cm} \approx 2.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}.$$

Sachant que les métaux les plus conducteurs comme l'or, l'argent et l'aluminium possèdent une résistivité de l'ordre de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ et que d'autres, dont le titane, présentent plutôt une résistivité de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [44], ce revêtement présente donc un comportement métallique. En guise de comparaison, le substrat de Ti-6Al-4V possède quant à lui une résistivité d'environ $1.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [45], soit environ un ordre de grandeur plus élevé que la couche de TiAlN.

3.2.2 Propriétés optiques

L'interaction entre les photons émis par le laser et le revêtement seront grandement fonction des propriétés optiques de celui-ci. Conséquemment, afin de choisir la longueur d'onde optimale pour le procédé d'ablation, on se doit d'étudier les propriétés optiques du revêtement. Pour l'ablation, il est particulièrement intéressant d'étudier la profondeur de pénétration optique d_{opt} , soit la distance moyenne à l'intérieur de laquelle l'énergie des photons est absorbée par la couche

$$d_{opt}(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi\kappa(\lambda)}, \quad (3.2)$$

où κ est le coefficient d'extinction du matériau. Pour obtenir κ en fonction de la longueur d'onde, nous avons analysé la couche avec un ellipsomètre spectrométrique de J.A. Woollam et leur logiciel *WVASE32*. La figure 3.2 présente la variation de la profondeur de pénétration optique en fonction de la longueur d'onde. Ce graphique confirme que la profondeur de pénétration optique est plus courte si on choisit un laser excimer qui émet dans l'UV plutôt qu'un laser Ti:Sapphire émettant dans le proche IR.

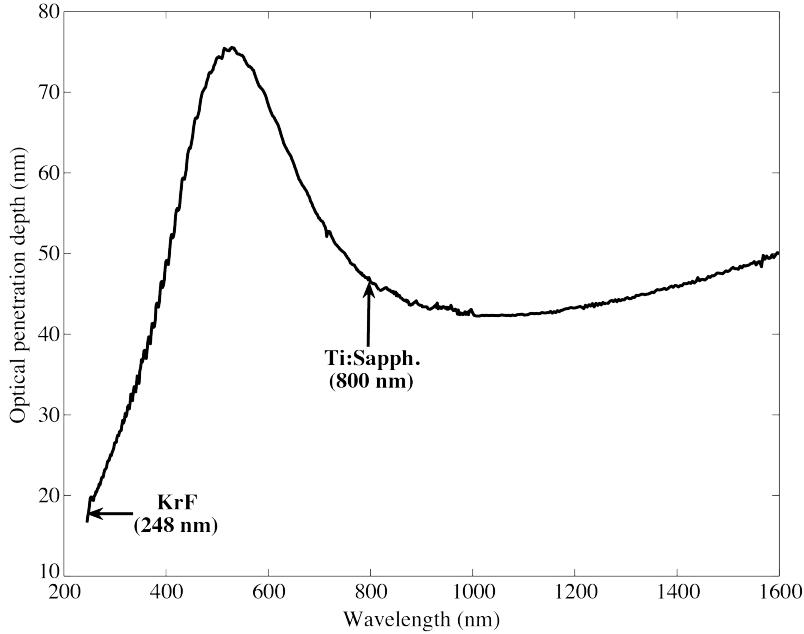


Figure 3.2 Profondeur de pénétration optique du revêtement de TiAlN en fonction de la longueur d'onde mesurée avec un ellipsomètre. Les longueurs d'onde associées à l'émission des deux lasers utilisés dans ces travaux sont mises en évidence.

3.3 Caractérisation de la surface

3.3.1 Profilométrie

Après le procédé d'ablation, la profondeur ablatée et la rugosité de la surface doivent être évaluées précisément afin de confirmer la gravure du revêtement et la qualité de la surface. Pour ce faire, la profilométrie contact est communément utilisée pour obtenir la topographie d'une surface et la hauteur d'un pas. Cette technique consiste à mesurer le mouvement vertical d'une pointe en diamant alors qu'elle se déplace horizontalement le long de la surface analysée. Grâce à un senseur piézoélectrique, le déplacement vertical peut être mesuré précisément en fonction de la position de la pointe.

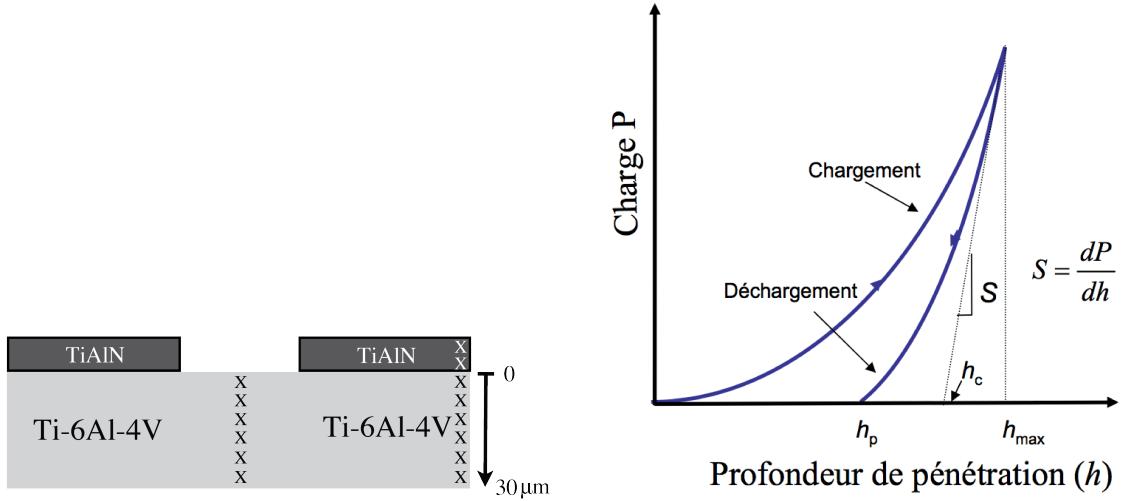
Le profilomètre Veeco Dektak *3030ST* utilisé durant cette recherche est équipé d'une pointe en diamant conique. La résolution horizontale et verticale est inférieure à $0.2 \mu\text{m}$ et 1 nm, respectivement. Toutefois, la précision de la mesure peut être affectée par la courbe de l'échantillon et d'autres vibrations extérieures. Une fois la mesure terminée, l'appareil permet de mettre à niveau la courbe et de calculer la profondeur entre deux points ou la rugosité moyenne (R_A) d'une certaine région d'intérêt.

3.3.2 Propriétés mécaniques

Puisqu'on désire récupérer le substrat après l'ablation du revêtement, on se doit d'évaluer l'étendue des modifications aux propriétés mécaniques après que la pièce usinée ait été exposée aux impulsions laser. Notons ici que la rugosité des échantillons avant traitement étant assez élevée, les premières mesures de dureté post-ablation ont été tentées avec un microindenteur dont la charge maximale est beaucoup plus élevée qu'en nanoindentation. Malheureusement, les résultats obtenus variaient et demeuraient difficilement interprétables étant donné que la dureté mesurée était fonction de la charge appliquée par le microindenteur. Ce comportement est probablement une conséquence de l'effet de taille d'indentation qui est bien documenté pour la microindentation [46, 47].

Pour améliorer la qualité des résultats, on doit donc se tourner vers des méthodes plus précises comme la nanoindentation où le rayon de courbure de la pointe est de l'ordre de 50-100 nm et la charge appliquée, quoique plus faible qu'en microindentation, est mesurée plus précisément. Cependant, étant donné la petite taille de la pointe, cette approche n'est pas applicable à des échantillons dont la rugosité moyenne varie, dans le cas échéant, entre 0.5-2 μm . Pour contrer ce problème, la surface ablatée a été coupée dans le sens de l'épaisseur pour exposer la section transversale. La section transversale a ensuite été collée dans un porte-échantillon à base de bakélite. Finalement, l'échantillon a été poli plusieurs fois avec du papier sablé de rugosité de plus en plus fine pour obtenir une surface propice à la nanoindentation. La figure 3.3(a) schématisé la préparation de l'échantillon avant l'indentation. Comme il est réaliste de présumer que l'étape de polissage altère les propriétés mécaniques de la surface, cette méthode sera également appliquée sur des échantillons de référence, soit un revêtement de TiAlN non ablaté et un substrat de Ti-6Al-4V non revêtu. De cette manière, nous serons en mesure de détecter et de mieux comparer les variations des propriétés mécaniques suivant la gravure par laser pulsé.

La nanoindentation est une technique bien connue pour mesurer la dureté H et le mo-



(a) Schéma de la section transversale de l'échantillon. Les \times représentent la région indentée. Image pas à l'échelle.

(b) Modèle d'Oliver et Pharr basé sur une courbe de charge-déplacement typiquement obtenue en nanoindentation [48]. Image éditée par E. Bousser.

Figure 3.3 Méthodologie expérimentale pour la nanoindentation d'un revêtement de TiAlN ablaté avec un laser pulsé.

dule de Young E de matériaux massiques ou de couches minces. Pour évaluer les propriétés mécaniques, une charge P est appliquée sur l'échantillon par une pointe de géométrie bien connue et un senseur mesure la profondeur de pénétration h de la pointe en fonction de la charge appliquée. Le modèle proposé par Oliver et Pharr est fréquemment utilisé pour évaluer H et E à partir du graphique de charge-déplacement présenté à la figure 3.3(b). Tel qu'illustré dans ce graphe, le modèle propose d'abord de calculer la rigidité S en paramétrisant la courbe de déchargement et en calculant sans pente

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad (3.3)$$

ce qui nous permet ensuite de calculer h_c , la profondeur le long de laquelle l'échantillon et l'indenteur sont en contact

$$h_c = h_{max} - \eta \frac{P_{max}}{S}, \quad (3.4)$$

où η est une constante qui dépend de la géométrie de la pointe. Dans le cas présent, une pointe Berkovich ($\eta = 0.72$), qui représente une pyramide à trois faces équilatérales, a été utilisée. L'aire de contact a est ensuite calculée en fonction de h_c par le logiciel selon une

calibration pré-déterminée. La dureté peut ensuite être directement calculée selon la relation

$$H = \frac{P_{max}}{a}, \quad (3.5)$$

de même que le module de Young réduit E_r

$$E_r = S \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}}, \quad (3.6)$$

qui permet finalement de calculer le module de Young E de l'échantillon à partir des modules de Poisson de l'indenteur ν_i et de l'échantillon ν_e

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_e^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}. \quad (3.7)$$

Le nanoindenteur utilisé est le *Triboindenter* fabriqué par Hysitron qui peut appliquer une force entre 10 μ N et 10 mN. La pointe est précisément contrôlée en profondeur par un scanner piézoélectrique qui permet d'obtenir une résolution jusqu'à 0.05 nm sur le déplacement et de 1 nN sur la charge appliquée. Une pointe Berkovich a été utilisée pour indenter la section transversale des échantillons. Plusieurs indentations ont été effectuées, depuis les abords de la surface ablatée jusqu'à 50 μ m à l'intérieur du substrat [voir figure 3.3(a)]. Comme l'alliage de $Ti_{1-x}Al_x$ est biphasé, les propriétés mécaniques sont évidemment dépendantes de la concentration x d'aluminium [49]. De plus, l'alliage de Ti-6Al-4V est composé de deux phases (une phase α avec une maille hexagonale compacte et une phase β de géométrie cubique centrée) qui possèdent chacune leur dureté respective [46]. À des fins de comparaison, le tableau 3.1 résume les valeurs typiques de la dureté et du module de Young de la couche et du substrat.

Tableau 3.1 Valeurs typiques de la dureté H et du module de Young E d'un revêtement de TiAlN [49] et d'un alliage de Ti-6Al-4V [46].

Matériau	H [GPa]	E [GPa]
$(Ti_{1-x}Al_x)N$	22-39	360-650
Ti-6Al-4V	3.5-4.5	110-120

3.4 Structure de l'article basée sur les résultats préliminaires

À partir de ces résultats préliminaires, une méthodologie a été choisie pour étudier l'impact de chaque variable sur le taux de gravure et la rugosité de surface. Les résultats de

cette étude détaillée ont été regroupés dans un article récemment soumis à la revue *Surface & Coatings Technology*. Le chapitre suivant présente cet article dans sa version intégrale telle que soumise à l'éditeur en janvier 2013.

La première section étudie l'influence de la longueur d'onde et la durée de l'impulsion sur la fluence seuil d'ablation, c'est-à-dire l'énergie minimale par unité d'aire requise pour endommager le revêtement. En comparant les seuils d'ablation obtenus avec le laser excimer et le laser femtoseconde *Hurricane*, on peut mieux comprendre les mécanismes d'ablation en jeu.

La deuxième section présente le processus d'optimisation utilisé pour déterminer les conditions d'ablation optimale pour chaque laser. À partir des quatre variables soulignées précédemment, un processus d'optimisation à quatre étapes a été effectué. En variant un paramètre à la fois et en réutilisant la valeur optimale dans l'étape suivante, on peut converger vers les conditions d'ablation optimale pour chaque laser. Ce faisant, une comparaison directe permet d'identifier le laser le plus approprié pour une telle application.

La troisième section détaille la caractérisation de la surface ablatée par chaque laser en étudiant la rugosité moyenne obtenue par rapport au revêtement initial, la composition chimique de la surface et une comparaison des propriétés mécaniques du substrat avant et après le procédé. Cette discussion permet de comprendre l'effet de la gravure au laser sur le substrat qu'on désire réutiliser.

Finalement, la dernière section présente les résultats de la spectroscopie d'émission de la plume dans le but d'utiliser l'information spectrale pour déterminer, en temps réel, à quel moment le revêtement est entièrement gravé. En comparant les spectres d'émission de la couche de TiAlN et du substrat de TiAlV, les auteurs présentent une approche qui pourrait potentiellement, avec une calibration précise, diagnostiquer *in situ* la gravure d'un revêtement non uniforme.

CHAPITRE 4

Article : Selective pulsed laser stripping of TiAlN erosion-resistant coatings : effect of wavelength and pulse duration

Auteurs : A. Ragusich, G. Taillon, M. Meunier, L. Martinu, J. E. Klemborg-Sapieha

Article submitted : Surface & Coatings Technology, January 2013.

Abstract : The lifetime of titanium-alloy aerospace parts can be greatly enhanced by the application of erosion-resistant coatings (ERC). After many hours in service, the coating will inevitably begin to deteriorate. To permit re-coating and repair of the parts, the coating should be removed. We present here a first attempt to strip TiN-based, 20 μm -thick, coatings while comparing the suitability of two pulsed lasers : a femtosecond Ti:Sapphire laser emitting at 800 nm, and a nanosecond excimer laser centered at 248 nm. Following initial comparison of ablation thresholds for each laser, we optimized four critical laser parameters : power, beam diameter, stage speed and step distance. The results indicate that surface roughness can be improved by 35% with the femtosecond laser, while the higher energy per pulse offered by the excimer laser accelerates the etch rate by one order of magnitude. Surface composition analysis confirmed full removal of the coating and higher oxidization of the substrate with the excimer laser. Nanoindentation measurements on the polished cross-section of stripped samples show that the ablation process does not influence the hardness of the remaining substrate. To increase selectivity, plume emission spectroscopy has been investigated, in order to control, in real time, the material removal in regions where the coating thickness may vary.

4.1 Introduction

In aerospace applications, substantial erosion of compressor blades is caused by the impact of dust, sand and volcanic ashes. In order to increase the lifetime of titanium-alloy parts and to reduce maintenance requirements, critical aircraft engine components are provided with erosion-resistant coatings (ERC) [50]. However, after many hours in service, the coating will begin to deteriorate - in most cases, the area near the leading edge exhibits the most severe erosion. Since the wear of the leading edge alters the compressor blade's aerodynamic characteristics, the performance of the jet engine will diminish.

Due to the high cost of titanium alloys and the complex shape of aircraft engine parts, the components are generally very expensive to produce. Consequently, it is strongly desirable to replace the defective coating instead of the complete part itself. Given the high hardness and strong adhesion of the coating, the stripping process is currently performed by means of sandblasting or chemical etching ; these approaches do not necessarily offer a high selectivity or an environmentally friendly solution. In addition, the stripping process must have minimal impact on the mechanical properties of the part itself.

Previously, pulsed laser ablation has been applied as a precise micromachining technique [27, 30, 39] where high-intensity nanosecond to femtosecond laser pulses were used to locally ablate the treated surface with a limited effect on the underlying material. More recently, laser stripping of protective coatings for cutting tools has been reported [35–38] using an excimer laser.

In the present work, we study the laser ablation process of 20- μm thick TiAlN ERCs on Ti-6Al-4V alloy, which is used in compressor parts of jet engines. In the first part, we evaluate the ablation threshold of the coating. In the second part, we study the effect of the stripping process on the surface roughness, chemical composition and mechanical properties. Finally, in an attempt to improve selectivity, *in-situ* monitoring based on plume emission spectroscopy (PES) was employed to determine, in real time, when the coating is fully etched.

4.2 Experimental methodology

The 20- μm thick TiAlN coatings were deposited using cathodic arc evaporation onto 5×2.5 cm² Ti-6Al-4V flat substrates. In order to assess the interaction of a laser beam with the surface, we evaluated the optical properties of the coating by spectroscopic ellipsometry (J.A. Woollam Co., *M-2000*).

For the first series of experiments, samples were etched at room temperature and atmospheric pressure using a Ti:Sapphire femtosecond laser (Spectra Physics, *Hurricane*) emitting at 800 nm, 120 fs, 1 kHz repetition rate, with a maximum power output of 1 W. The optical setup is presented in Figure 4.1(a) where a two-axis computer-programmed micromachining stage from *Resonetics* was used to precisely move the sample. A computer-controlled high-speed shutter allowed one to expose the sample to the programmed scanning pattern.

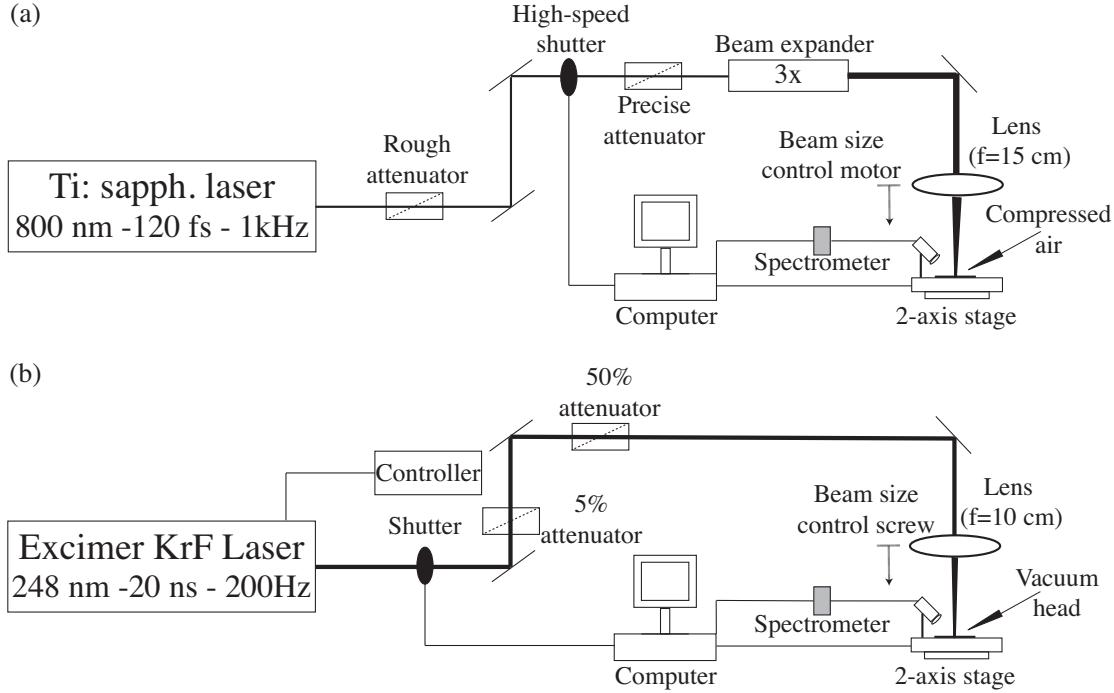


Figure 4.1 Experimental setup with (a) Ti:Sapphire laser, and (b) excimer laser. Minor optical components such as apertures are not shown.

The beam was focused on the sample with a plano-convex lens ($f = 15 \text{ cm}$) mounted on a vertical single-axis motor. Beam size was increased from $50 \mu\text{m}$ in diameter to $400 \mu\text{m}$ by moving the lens from the focal plane towards the sample as measured with a CCD camera. Power was controlled with a series of two attenuators and finely tuned with a continuously variable attenuator.

In the second series of experiments, a KrF excimer laser (GSI Lumionics *PM-848*) emitting at 248 nm, 20 ns, 200 Hz repetition rate, with a maximum power output of 50 W was used. The optical setup is represented in Figure 4.1(b) where the same *Resonetics* stage was applied for sample positioning. The emitted light of the excimer laser was reflected through a series of dielectric mirrors and focused on the sample with a plano-convex lens ($f = 10 \text{ cm}$), which was mounted on a manual vertical stage. A feedback loop between the laser's bias discharge and an internal power meter allowed one to maintain the set output energy constant. For both setups, we employed a computer-controlled operation of the shutter and of the laser-scanning pattern. Stage velocities varied from 0.3 to 4.5 mm/s and step distance varied from 10 to $75 \mu\text{m}$.

Following laser ablation, depth and roughness of the surface were measured with a Dek-

tak 3030ST profilometer. Chemical composition of ablated surfaces was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Mechanical properties were evaluated by nanoindentation (Hysitron *Triboindenter*) of the polished sample cross-section of the stripped area and the bare substrate. Each sample was first cut with a slow rotating saw then polished with sandpaper to decrease surface roughness (grit designation of 240 to 800 was used).

Plume emission spectroscopy (PES) was used as a *in-situ* diagnostic process. The emission was analyzed with a spectrometer from Ocean Optics (*USB2000*). The emissions from the plume were collected through a focusing lens into an optical fiber and inclined at approximately 45 degrees with respect to the sample surface. As illustrated in Figure 4.1, the collimating lens was positioned as close as possible to the plume (10-15 mm) to maximize signal intensity without blocking the incident laser beam.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Optical properties

In the first part of this work, we analyzed the optical properties of the TiAlN coatings in order to better assess the laser-surface interactions. Table 4.1 presents n and κ for the two wavelengths of the lasers of interest. To accelerate the laser ablation process, one should choose a wavelength with the smallest threshold fluence (ϕ_T). Considering a minimal absorbed threshold energy per unit volume, E_T , required to ablate the coating, a shorter penetration depth would allow one, if we neglect thermal diffusion, to contain the pulse energy within a smaller volume and thus reduce ϕ_T . In this respect, it is critical to consider the pulse duration (τ) by comparing the thermal diffusion length ($l_T \approx 2\sqrt{D\tau}$) to the optical penetration depth, $d_{opt} = \lambda/4\pi\kappa$. This allows one to estimate if the absorbed energy can be contained within a specific volume during the entire pulse duration without diffusing significantly outwards.

Assuming a thermal diffusivity of $D = 3 \times 10^{-5}$ m²/s for TiAlN measured by Zhang and Liu [51], the l_T value in the nanosecond regime is two orders of magnitude longer than d_{opt} (see Table 4.1). Therefore, for the nanosecond UV excimer laser, heat conduction is not negligible since the absorbed energy will diffuse significantly to the surrounding material during the laser pulse. Therefore, femtosecond lasers have the advantage of offering high precision for micromachining applications due to a limited heat-affected zone [7]. On the other hand, the significantly higher energy per pulse available with excimer lasers can counterbalance the unfavourable thermal effects.

Tableau 4.1 Comparison of the optical properties of TiAlN coatings corresponding to the wavelength and pulse duration of the two different lasers used in this work.

Properties	Excimer laser	Ti :sapph. laser
λ (nm)	248	800
τ (ns)	20	1.2×10^{-4}
n	2.26	1.79
κ	1.10	1.37
d_{opt} (nm)	18	46
l_T (nm)	1549	—

To measure ϕ_T with the Ti :Saphirre laser, we assume a Gaussian spatial beam profile with a focused beam radius r_f . In this case, the measured diameter ($2r$) of the ablated holes is a function of both the applied laser fluence, ϕ , and ϕ_T [52] :

$$r^2 = 2r_f^2 \ln\left(\frac{\phi}{\phi_T}\right). \quad (4.1)$$

Therefore, plotting r^2 versus $\ln(\phi)$ in Figure 4.2(a) allows one to measure r_f by computing the slope of the linear least square fit. By extrapolation of the curve to $r^2 = 0$, we can obtain, by definition, ϕ_T . In the case of the excimer laser where the beam is much larger but non-Gaussian, ϕ_T may be extrapolated by plotting the ablated depth per pulse, Δh , versus ϕ as expressed by the Beer's law [53] :

$$\Delta h = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{\phi}{\phi_T}\right), \quad (4.2)$$

where α is the absorption coefficient. For each wavelength, a series of three separate measurements were performed to confirm reproducibility of results.

For the femtosecond laser ablation in Figure 4.2(a), the slope of each curve yields $r_f = 88 \mu\text{m}$. If we extrapolate E_T where the ablation begins ($r^2 = 0$), dividing E_T by the area of the focused beam yields the corresponding ϕ_T of 0.63 J/cm^2 for the near-IR femtosecond ablation threshold of TiAlN. In comparison, the Ti-6Al-4V substrate exhibits a lower threshold fluence of 0.15 J/cm^2 as reported by Symietz and coworkers [54].

In the case of the UV excimer irradiation, the average ϕ_T , extrapolated from Figure 4.2(b), for the TiAlN coating is 1.72 J/cm^2 which agrees well with the value of 1.85 J/cm^2 published in [38]. Since ϕ_T depends on the chemical composition of the target, a possible dis-

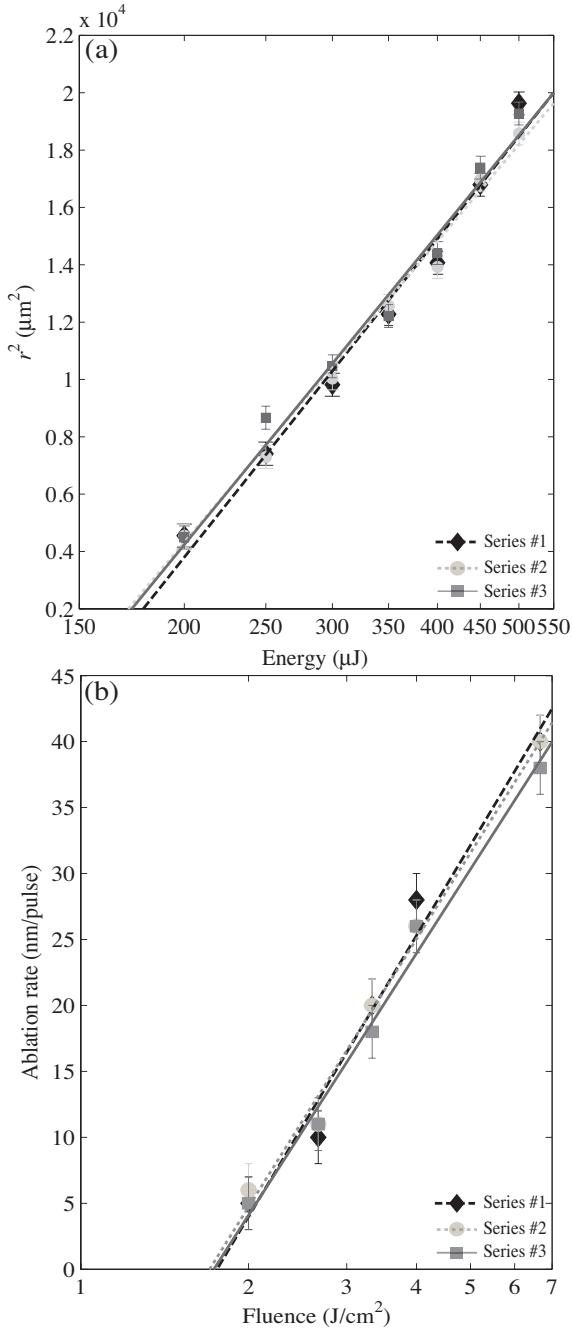


Figure 4.2 (a) Square radius of ablated holes (r^2) as a function of energy per pulse applied to the coating ($N = 500$ pulses) for femtosecond ablation with the Ti:Sapphire laser at 800 nm, and (b) Ablation rate per pulse as a function of the applied laser fluence with a 248 nm nanosecond KrF excimer laser ($N = 500$ pulses). For each laser, the measurements were performed three times to evaluate reproducibility.

crepancy may be attributed to different Al concentrations in the two coatings. In any case, both values are superior to 1.27 J/cm^2 , the UV threshold fluence of Ti-6Al-4V quoted in [53].

The ϕ_T value of the coatings is larger than that of the substrate ; therefore the selectivity of the stripping process appears challenging. Clearly, this calls for a real-time diagnostic tool such as that presented in section 4.3.4. In addition, even if d_{opt} is shorter for the UV excimer laser, ϕ_T is still higher than the threshold fluence observed for the near-IR femtosecond ablation with the Ti:Sapphire laser. This difference is most likely due to the significantly shorter pulse length that limits thermal diffusion in the femtosecond regime. In such a case, for femtosecond pulses, the large majority of the energy from the laser pulse is absorbed and then, the ablation process starts before the energy diffuses to the underlying material resulting in a very small heat affected zone in the remaining material.

In comparison, in the nanosecond regime, ablation usually occurs during the pulse since the energy is absorbed by the target during a much longer period of time compared to the femtosecond regime. This often leads to a larger heat-affected zone and ablation through a molten phase [55]. Hence, in the case of nanosecond pulses, energy will most likely be lost to the surrounding medium. This seems to agree with the higher amount of energy per unit area required to damage the coating. Based on the above, for the current application, the near-IR Ti:Sapphire femtosecond laser would appear a more logical choice if one only considers the threshold fluence. However, given that the coating to be removed is relatively thick ($20\text{-}30 \mu\text{m}$), the etch rate becomes an important concern. Since the nanosecond UV excimer laser offers a much higher energy per pulse, it turns out to be advantageous. The following section presents the effect of etching parameters on the ablation rate and its effectiveness for etching a $20\text{-}\mu\text{m}$ thick TiAlN coating.

4.3.2 Effect of laser parameters on the ablation rate

In general, application requirements include high etch rate and low surface roughness. In our case, the targeted average roughness of $1 \mu\text{m}$ corresponds approximately to the surface roughness of the ERC. The etch rate and surface quality are function of four main variables : (i) beam size, (ii) laser power or energy per pulse (or fluence), (iii) stage velocity, and (iv) step distance between each scanned lines. These variables have also been considered in other studies in the context of protective coating removal from cutting tools [36, 37].

In our case, we performed a four-step study to determine the optimal stripping conditions by varying one parameter at a time and selecting the optimal value for each subsequent step.

This approach was first applied with the Ti:Sapphire laser where a 2-mm diameter circular area on the coating was scanned twice in order to achieve the required depth. The resulting depth, etch rate and average surface roughness are plotted in Figure 4.3 for the four optimization steps.

First, we studied the effect of beam diameter (see Figure 4.3(a)). One can see that increasing the beam waist reduces the etch rate by decreasing the energy per unit area (i.e. the laser fluence). A slightly wider beam diameter contributes to a better overlap between the scanned lines, consequently improving the surface roughness by almost 50% without affecting the etch rate. Hence, the optimal beam diameter was considered to be around 160 μm .

In the second set of experiments, the step distance was varied using the 160- μm optimal beam size. Figure 4.3(b) clearly illustrates that decreasing the step distance from 70 to 40 μm significantly increases the etch rate by increasing the overlap between each two scans. However, further decrease of the step distance results in a lower etch rate. This inverse effect may be attributed to two reasons : (i) a larger number of scans required to strip the same area, and (ii) laser ablation in air can lead to considerable re-deposition as the ablation depth becomes large ($> 30 \mu\text{m}$). Indeed, this behaviour is most likely caused by ablated particles which are not freely ejected from the laser-treated surface once the ablation groove becomes deep. Additionally, significant oxidation of the surface, as discussed in the following section, may lead to a different, possibly lower, etch rate. Based on this result, the optimal step distance was evaluated at 35 μm .

In the third set of experiments, we evaluated the effect of stage velocity using an initial laser power of 200 mW (see Figure 4.3(c)). The ablated depth is seen to decrease linearly with the stage speed. Since the scanning speed determines the number of pulses (N) the coating is exposed to at any given spot, N will decrease proportionally as the speed of the stage is increased. However, as we shall see for the excimer laser ablation, this linear behaviour may be altered as the ablated depth becomes deeper and re-deposition becomes predominant. The optimal stage velocity was selected at 0.65 mm/s, since we did not notice any major effect on the surface quality.

Finally, in the fourth set of experiments, all three optimal conditions were chosen to determine the appropriate laser power. Based on the results in Figure 4.3(d), a laser power of 300 mW is required to completely etch a 20 μm coating. One may notice that further increase in the power stabilizes the etch rate. In addition to the previously mentioned re-deposition

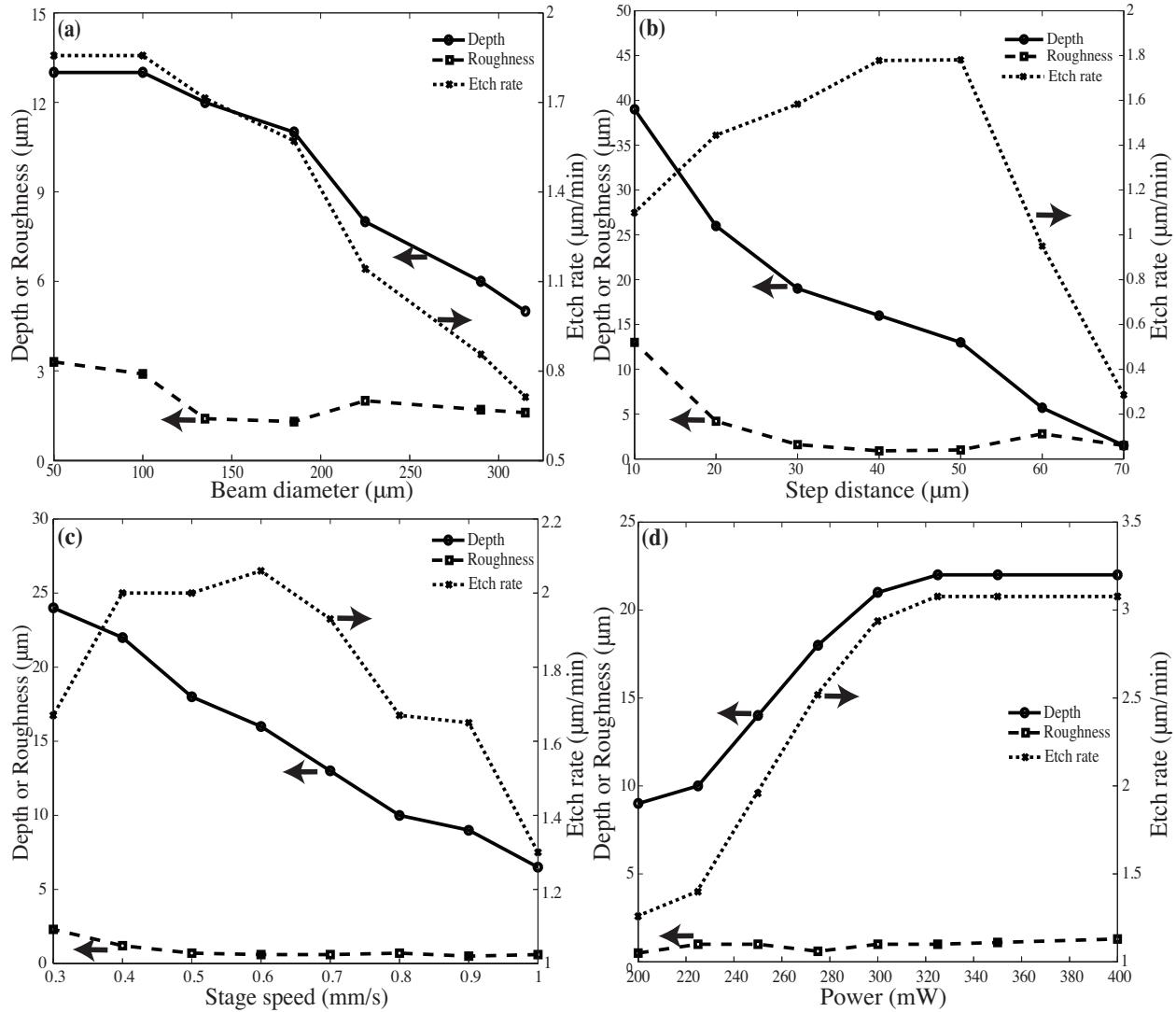


Figure 4.3 Ti:Sapphire pulsed laser ablation depth, surface roughness and etch rate as a function of (a) beam diameter [200 mW, 50 μm step, 0.3 mm/s], (b) step distance [200 mW, 160 μm beam diameter, 0.3 mm/s], (c) stage speed [200 mW, 160 μm beam diameter, 35 μm step], and (d) power [0.65 mm/s, 160 μm beam diameter, 35 μm step]. Values between the brackets are the etching conditions which were kept constant. The etch rate was calculated based on the time needed to scan twice a 2-mm diameter circle area. Pulsed laser characteristics remained unchanged : $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 120 \text{ fs}$, 1 kHz repetition rate.

effect, it has been reported [13] that as the ablated grooves grow deeper, the energy from the laser pulse may be lost on the walls of the ablated hole. Hence, the lost energy may not contribute to etching the coating vertically. As a result, the optimal laser ablation conditions with the Ti:Sapphire femtosecond laser for TiAlN films studied here are as follows : laser power of 300 mW, 160 μm beam diameter, 35 μm step distance, and 0.65 mm/s stage velocity. The resulting average roughness was found to be approximately 1 μm , which is comparable to that of the initial TiAlN coating.

Even when optimal parameters are chosen, the time required to fully strip the 2" \times 1" specimen would take over 30 hours if we extrapolate from the ideal etch rate determined above. Evidently, scaling up to a full-size engine component would appear challenging. In order to increase such low etch rate, a similar study was performed with the excimer laser, which can offer a much higher energy per pulse. In this case, the laser energy was fixed at 50 mJ/pulse with a repetition rate of 100 Hz yielding an average power of 5 Watts. Beam size, step distance and stage speed were subsequently optimized by varying one parameter at a time as shown in Figure 4.4.

When the sample was placed in the focal plane of the lens, the focused laser beam exhibited a uniform energy distribution over an area of $0.3 \times 0.5 \text{ mm}^2$. To increase the beam size, the lens was moved from the focal position towards the sample as illustrated in Figure 4.1(b). As expected, Figure 4.4(a) shows that by enlarging the beam area and thus decreasing the laser fluence, the etch rate drops rapidly. In addition, unlike what we have noted for the Ti:Sapphire ablation, there seems to be no improvement in surface quality (lower roughness) as we increase the beam area. In fact, the considerably larger beam size of the excimer laser creates a very good overlap between scanned lines. This allows us to profit from the smallest beam area, when the sample is in focus without compromising surface roughness. Hence, the optimal beam dimensions were considered to be $0.5 \times 0.3 \text{ mm}^2$, i.e. the area projected on the sample when it is placed in the focal plan of the lens. Moreover, under these conditions, the etch rate is approximately ten times higher compared with the near-IR femtosecond Ti:Sapphire laser. This major increase is evidently a direct consequence of increasing the average power by two orders of magnitude. However, as shown in Figure 4.4(a), the higher stripping rate achieved with the excimer laser compromises the surface roughness ($R_A \approx 2 - 3 \mu\text{m}$). A more detailed discussion of surface quality will follow in the next section.

In Figure 4.4(b), we show the effect of the step distance. In this case, average surface roughness seems to be independent of the step distance. This can be attributed to the larger

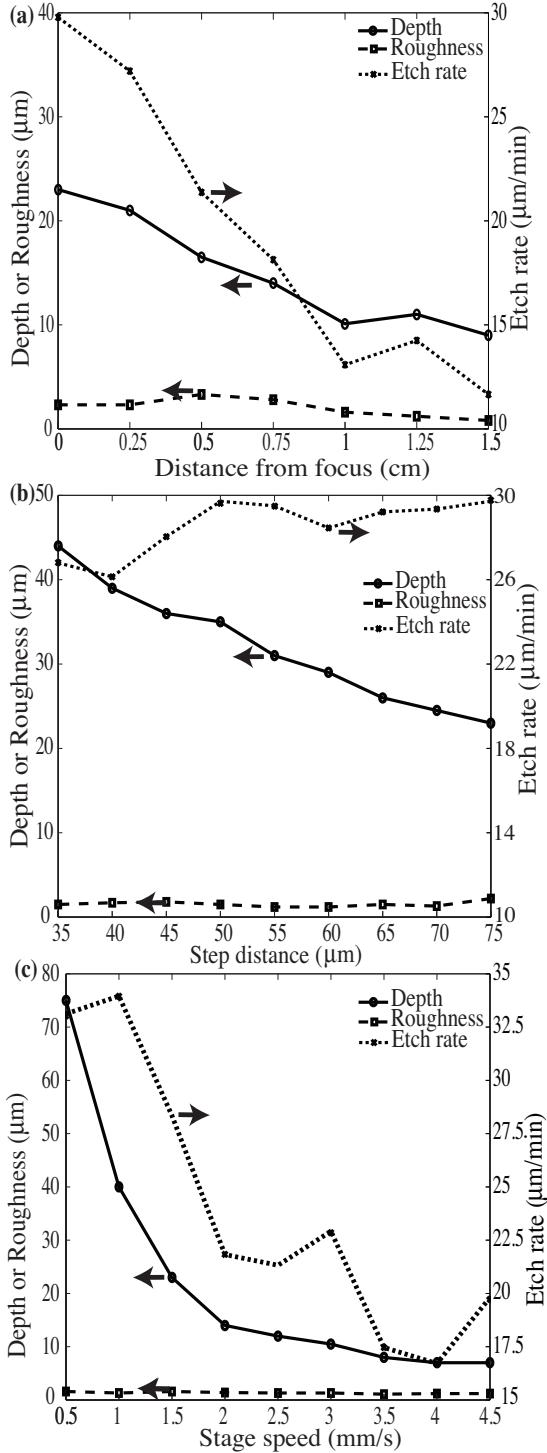


Figure 4.4 Excimer laser ablation depth, surface roughness and etch rate as a function of (a) beam size [5 W, 75 μm step, 1 mm/s], (b) step distance [5 W, 0.5 \times 0.3 mm^2 beam size, 1 mm/s] and (c) stage speed [5 W, 0.5 \times 0.3 mm^2 beam size, 50 μm step]. Values between the brackets are the etching conditions which were kept constant. The etch rate was calculated based on the time needed to scan twice a 2-mm diameter circular area in order to compare with values plotted in Figure 4.3. Pulsed laser characteristics remained unchanged : $\lambda = 248$ nm, $\tau = 20$ ns, 100 Hz repetition rate.

beam size. Since the beam is roughly $500\text{ }\mu\text{m}$ in the step direction, the relative overlap when the step is varied from $35\text{ }\mu\text{m}$ to $75\text{ }\mu\text{m}$, is only reduced from 93% to 85%. For this reason the optimal step distance was evaluated as $50\text{ }\mu\text{m}$, a value which seems to produce the highest etch rate.

Regarding the stage speed, Figure 4.4(c) shows a strong correlation between the stage speed and the ablated depth. Since the laser fluence with an excimer laser is much higher than in the case of Ti:Sapphire laser ablation, a larger interval of velocities could be experimented. Nonetheless, a stage speed equal to or smaller than 1.5 mm/s must be chosen to ensure full removal of the $20\text{-}\mu\text{m}$ coating. Most importantly, one can notice that a stage velocity of 1 mm/s results in an etch rate of $33\text{ }\mu\text{m/min}$ for the excimer laser in contrast with the significantly slower $3\text{ }\mu\text{m/min}$ optimal etch rate achieved with the Ti:Sapphire laser.

4.3.3 Surface characterization

To confirm full removal of the coating, EDX analysis has been performed on the surfaces etched under the optimal conditions detailed above. As shown in Figures 4.5(a) and (b), both spectra of stripped surfaces appear to provide direct evidence of a chemical similarity with the bare substrate (see Fig. 4.5(c)) with the exception of the oxygen peak from the laser-treated surfaces. This peak is most likely a result of oxidization of titanium during or after the ablation process, since the etching is performed in ambient atmosphere.

In addition, given that the oxidization reaction is thermally driven [56], the higher intensity oxygen peak observed with the excimer laser process may suggest that local heating is more important than with the Ti:Sapphire laser in agreement with previous work [9] with the fact that a significantly higher laser fluence was chosen. A solution to limit oxidation and increase the etch rate would be to perform laser ablation under a vacuum environment [41]. Although this could be achieved relatively easily for a flat sample, laser ablation of a complex shape such as an aircraft component would be technologically challenging.

Contact profilometry was used to evaluate the effect of laser ablation on the resulting surface texture. Typical surface profiles are shown in Figure 4.6 where the texture of the untreated ERC and the Ti-6Al-4V substrate are compared with the roughness resulting from the stripping, using both lasers under their optimal conditions. We observe a relatively high average roughness of the TiAlN coating ($0.6\text{ }\mu\text{m}$) caused by the arc-evaporation technique, which is known to leave particles of various sizes. In comparison, for femtosecond near-IR laser ablation, the lowest average surface roughness was approximately $1\text{ }\mu\text{m}$, whereas for

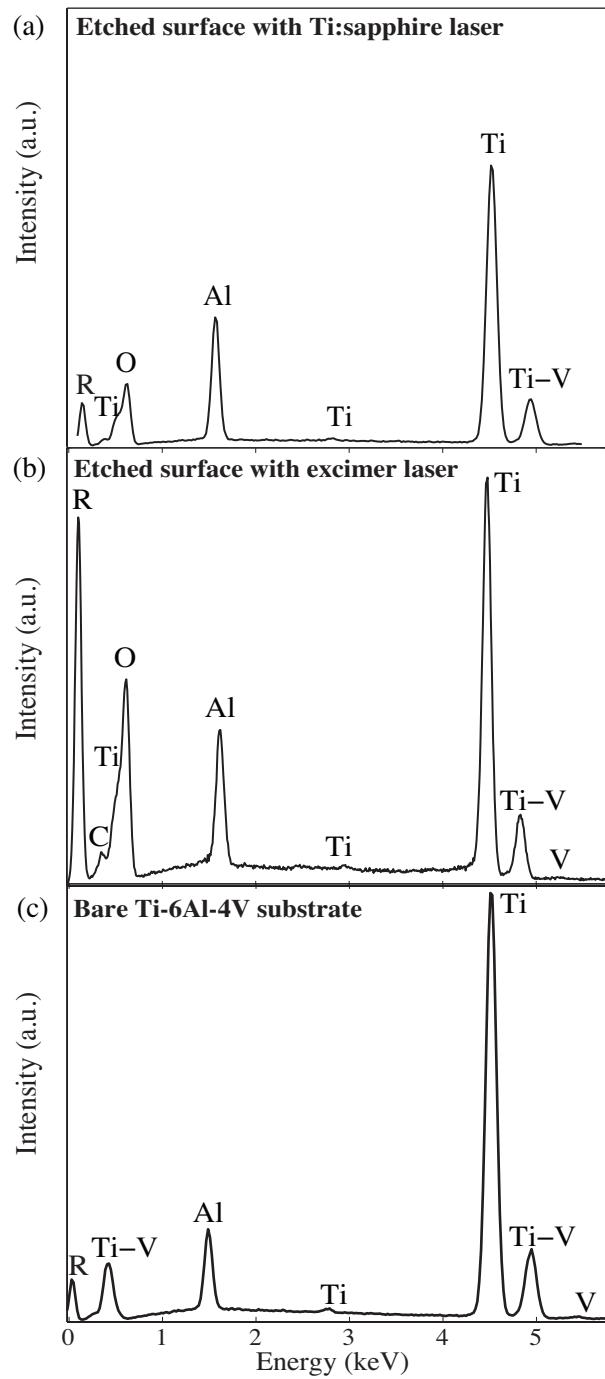


Figure 4.5 Energy-dispersive X-ray spectra of etched surface with (a) Ti:Sapphire laser, (b) excimer laser compared to (c) bare unpolished Ti-6Al-4V substrate. Surfaces were stripped in optimal etching conditions presented in section 4.3.2. "R" is a reference peak for calibration.

nanosecond UV laser ablation, the minimum average roughness was around $1.8 \mu\text{m}$. This higher roughness is possibly a consequence of the ablation mechanism when the nanosecond ablation pulse is long enough for heat to propagate into the coating thus creating a large molten area [9]. Especially at high fluences, a high degree of vaporization may create a significant recoil pressure which can expel the liquid phase from the ablated hole and lead to a much rougher surface (for example, see Figure 4.6(d)).

In order to reuse the laser-treated samples, the ablation process must have a very limited effect on the structural or mechanical properties of the Ti-6Al-4V alloy. To evaluate the impact of the stripping method on the substrate's mechanical properties, the hardness of the polished cross-section was measured as a function of the distance from the ablated surface obtained with the optimal stripping conditions detailed previously. For comparison, the same measurements were performed for the bare Ti-6Al-4V substrate and the TiAlN/Ti-6Al-4V substrate polished under similar conditions. The four hardness curves are plotted in Figure 4.7. First, we observe that the hardness measured in the substrate area is very similar for all four samples, whether the coating is etched or not. Second, in the specific case of the etched samples, there does not seem to be any significant decrease of the hardness near the surface of the sample regardless of the type of laser used. Consequently, the optimized laser ablation process presented above for both lasers does not seem to influence noticeably the hardness of the substrate.

4.3.4 Plume emission spectroscopy

Compared with other etching processes, such as wet chemical etching or dry plasma etching, pulsed laser ablation potentially offers high selectivity. This advantage becomes particularly interesting when coatings with uneven thicknesses are to be etched. In order to better assure such selectivity or end point detection, it is very suitable to apply *in-situ* monitoring by analyzing the optical emissions emanating from the plasma plume indicative of atomic and/or molecular species [34, 57].

As illustrated in Figure 4.1, a spectrometer was mounted as close as possible to the plume to collect emissions with maximal intensity. However, for the current application, a major challenge arises from the chemical similarity between the coating (TiAlN) and the substrate (TiAlV). Hence, for this specific combination of materials, the only way to monitor the stripping process by plume emission spectroscopy is to follow the decrease in intensity of nitrogen lines and compare it with the potential increase in intensity of the vanadium lines. Still, given the very small concentration of vanadium in the substrate (4%), it becomes relatively difficult

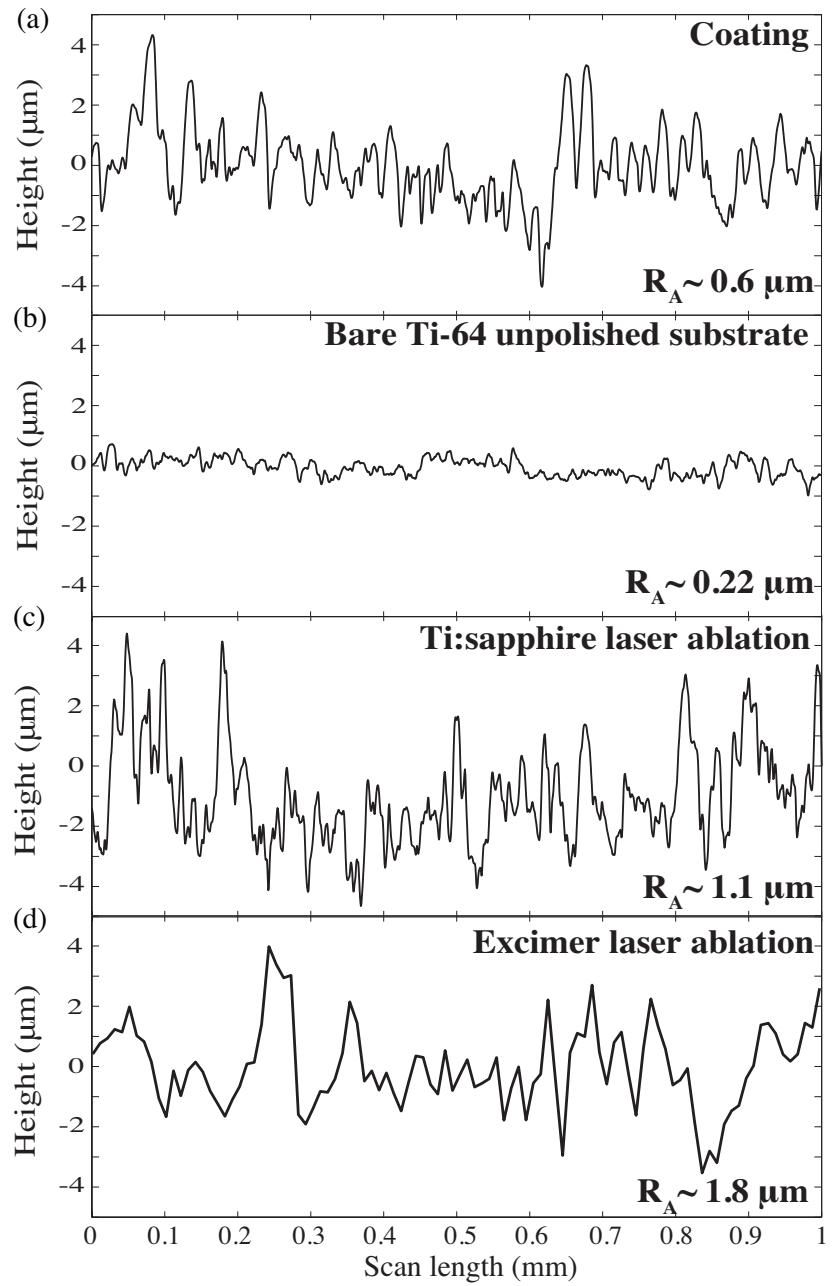


Figure 4.6 Typical surface roughness measured with contact profiler of : (a) TiAlN coating, (b) uncoated Ti-6Al-4V unpolished substrate, (c) surface etched with Ti:Sapphire laser and (d) surface etched with excimer laser, both using optimal etching conditions presented in section 4.3.2.

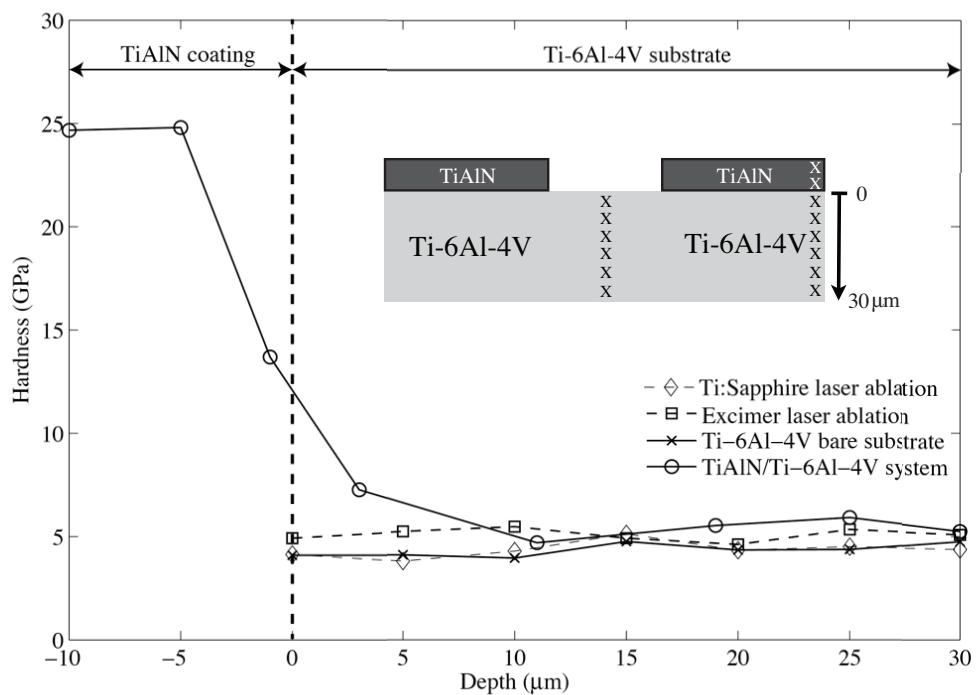


Figure 4.7 Comparison of hardness measured by nanoindentation of the polished cross-section for samples etched with Ti:Sapphire and excimer lasers under optimal conditions described in section 4.3.2. Polished cross-section hardness of coated and uncoated substrates are also plotted for comparison purposes. Indentations were performed with a Berkovich tip with a 8 mN maximum load.

to identify with a high level of certainty the presence and position of vanadium peaks. Figure 4.8 allows one to compare the spectra acquired from the plasma plume emitted from both lasers while the coating was ablated and from the bare substrate separately.

Even if the two spectra are very similar, the strong nitrogen line at 395.9 nm detected in the coating's spectrum is significantly weaker for the substrate. Since nitrogen is absent in the substrate, the noticeable intensity of this nitrogen peak in Figure 4.8(b) is most likely attributable to ionization of gaseous nitrogen from the atmosphere. In contrast, since titanium is present in high concentrations in both the substrate and the coating, both spectra exhibit a strong and constant Ti(I) peak at 501.4 nm. Therefore, both these lines may be used to monitor, in real time, the etching process. Since we have observed that the absolute intensity of these peaks may vary from one experiment to another, it is more reliable to define a relative intensity ratio (RIR) :

$$\text{RIR} = \frac{I_N}{I_{Ti}}, \quad (4.3)$$

where I_N and I_{Ti} are the absolute intensity of the N(I) peak (395.9 nm) and Ti(I) peak (501.4 nm), respectively.

The feasibility of this technique has been verified with both lasers using two different approaches. First, the area of a 2-mm diameter circle was scanned five times with the Ti:Sapphire laser under the previously determined optimal conditions. As confirmed by profilometry in Figure 4.3(d), the coating is entirely removed after two scans. The idea behind scanning the area five times is to purposely over-etch the substrate to determine if the spectroscopic data are consistent with the previous findings. While the surface was ablated five times, the spectrum was recorded every 5 seconds with an integration time of 125 ms for each acquisition.

Once the stripping was completed, the ratio defined by equation 4.3 was computed for each acquired spectrum. The resulting calculated ratios are plotted in Figure 4.9(a) as a function of time. When the area is ablated for the first time, we can notice a strong nitrogen peak given the higher concentration of nitrogen coming from the coating. As the same area is scanned a second time, the ratio drops but seems to indicate that the remaining coating is still being stripped as we perhaps approach the interface between the ERC and the TiAlV substrate. After the second scan, the ratio still decreases but remains around 0.47 for all further scans which suggests that the coating has been fully etched after the second scan. Consequently, the conclusion based on the emission spectrum of the plume seems to be consistent with the results presented in Figure 4.5(a) where, under the same experimental

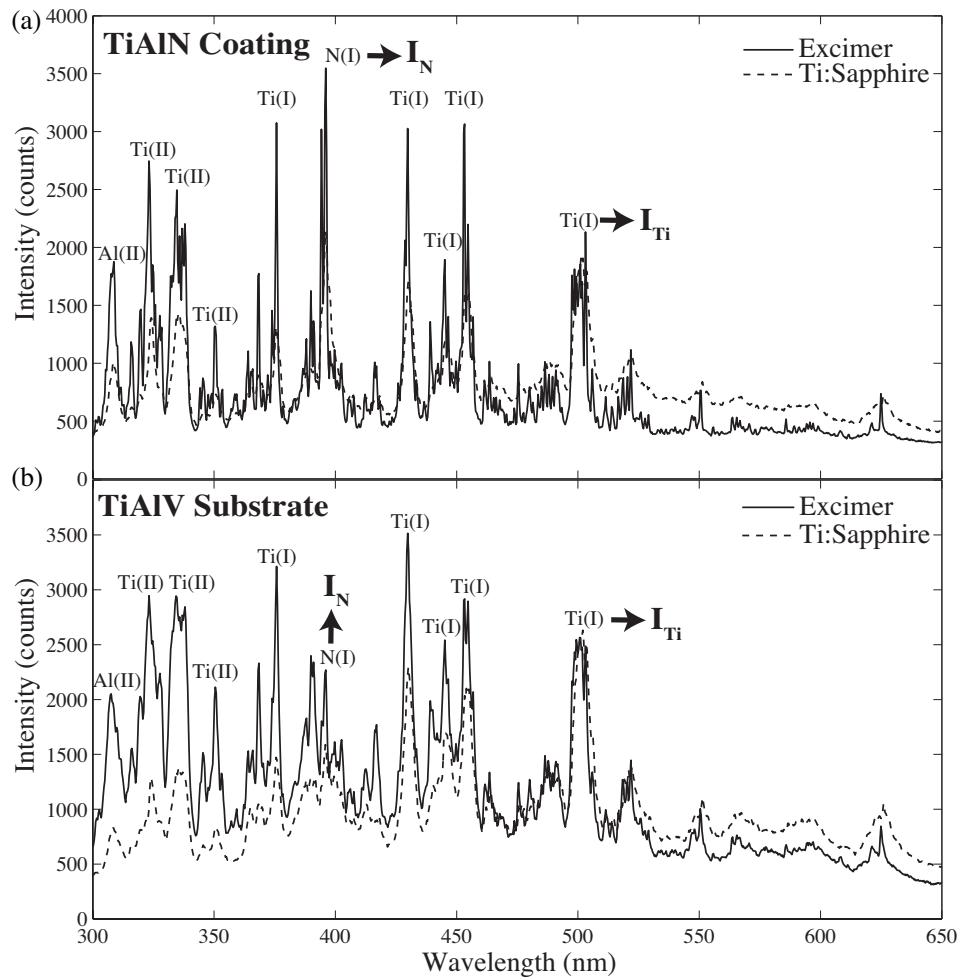


Figure 4.8 Plume emission spectra of (a) TiAlN erosion-resistant coating and (b) Ti-6Al-4V unpolished substrate. Excimer laser conditions : $\phi \approx 3.5 \text{ J/cm}^2$, 10 Hz repetition rate and 10 ms integration time ; Ti:Sapphire conditions : $\phi \approx 2 \text{ J/cm}^2$, 1 kHz repetition rate, 125 ms integration time.

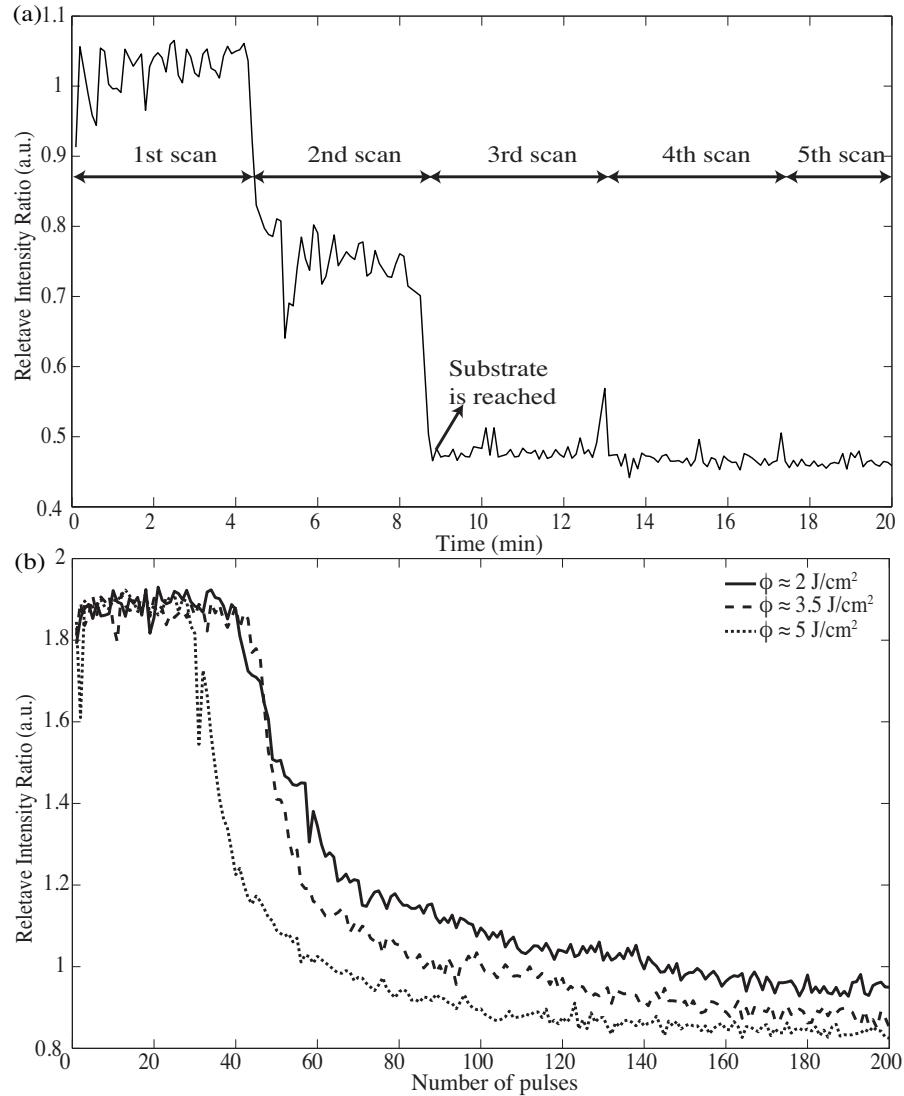


Figure 4.9 Evolution of the relative intensity ratios (I_N/I_{Ti}) when ablating the TiAlN ERC : (a) as a function of time while ablating a 2-mm diameter circle with a femtosecond Ti:Sapphire laser ($\phi \approx 2 \text{ J/cm}^2$, 1 kHz repetition rate, $\tau = 120 \text{ fs}$, 125 ms integration time), and (b) as a function of the number of pulses while ablating with an excimer laser (10 Hz repetition rate, $\tau = 20 \text{ ns}$, 10 ms integration time).

conditions, the chemical analysis of the surface indicated that the coating was fully etched after two scans.

Although this approach may appear promising for *in-situ* control of the etching process, the resolution is limited to an entire scan. Based on Figure 4.8(a), the substrate is reached when $\text{RIR} \approx 0.47$. However, it is likely that under different etching conditions, the 20- μm thick coating will not be fully etched after an exact number of scans. Therefore, once the RIR reaches 0.47 for a different set of ablation parameters, it is possible that the substrate has been over-etched. Moreover, given that the coatings are eroded unevenly after many hours in service, the need for a more precise resolution seems evident.

Thus, a more precise approach to plume emission spectroscopy was attempted with the excimer laser. In this case, the sample was kept static and the spectroscopic data was analyzed as a function of the number of laser pulses to which the coating was exposed. Figure 4.9(b) illustrates the evolution of the ratio at three different laser fluences. Clearly, a higher laser fluence requires a smaller number of pulses to etch the coating. However, the ratio seems to stabilize at different values depending on the chosen laser fluence, making it challenging to determine precisely the number of pulses needed to fully strip the coating. Since the transition probabilities depend upon the excitation energy, it is likely that the applied laser fluence may influence the emission spectrum [58]. Consequently, the relative intensity ratios may vary depending upon the etching conditions. For this reason, more effort is needed before the “etch stop criterion” for specific etching conditions can be determined. Nonetheless, this approach appears promising for real time diagnosis of total removal of the coating.

4.4 Conclusions

Laser removal of a thick 20 μm TiAlN protective coating on a Ti-6Al-4V substrate has been successfully demonstrated using a Ti:Sapphire femtosecond laser and an excimer laser ; the ablation threshold values were found to be 0.63 J/cm^2 and 1.72 J/cm^2 for the Ti:Sapphire and excimer laser, respectively. A four-criteria optimization process resulted in a set of optimum operating conditions. For near-IR Ti:Sapphire femtosecond irradiation, the etch rate was slow, but the 1 μm surface roughness of the laser-processed area remained similar to the original roughness of the coating. In contrast, UV nanosecond ablation with the excimer laser significantly increased the etch rate at the expense of a rougher and more oxidized surface. Plume emission spectroscopy has proven to be a suitable technique for monitoring, *in-situ* and in real time, the evolution of the chemical species in the plume. This approach

appears helpful to control the etching of coatings with uneven thicknesses. More effort is still needed before an “etch stop criterion”, that would allow one to determine when the coating is entirely stripped from the underlying Ti-6Al-4V substrate, can be established.

Acknowledgments

This work has been supported by NSERC and CRIAQ through the CRDPJ 380442-08 project. The authors also wish to thank Mr. Yves Drolet for his technical assistance as well as Mr. Etienne Bousser and Dr. Thomas Schmitt for their help regarding the evaluation of mechanical properties.

CHAPITRE 5

Discussion générale, conclusions et perspectives futures

5.1 Synthèse des travaux

5.1.1 Retour sur les objectifs

Le projet MANU 4, chapeauté par le CRSNG et le CRIAQ, avait comme objectif général d'étudier la possibilité de graver des revêtements antiérosion utilisés sur des pièces de moteur d'avions à réaction. Le but de cette recherche était donc d'ablater, à l'aide d'un laser pulsé, un revêtement de 20-25 μm de TiAlN déposé sur un substrat de Ti-6Al-4V et d'étudier les effets de la gravure sur le substrat.

Comme un procédé d'ablation par laser pulsé comporte plusieurs variables, l'objectif premier était d'identifier les variables qui influençaient de manière significative le taux de gravure et la rugosité de surface, deux indicateurs importants pour les collaborateurs industriels. Pour ce faire, une étude comparative avec deux lasers communément choisis pour le micro-usinage a été présentée ; elle visait à déterminer les conditions expérimentales optimales en fonction des objectifs industriels.

Outre le taux de gravure et la rugosité de surface, la spectroscopie d'émission de la plume a été étudiée dans le but de potentiellement améliorer la sélectivité du procédé. Étant donné que la détérioration du revêtement protecteur n'est pas uniforme sur toute la surface de la pièce, un procédé par ablation laser minutieusement contrôlé pourrait offrir une meilleure sélectivité que les autres méthodes de gravure.

5.1.2 Ablation du revêtement

Les résultats présentés au chapitre précédent ont montré qu'il était possible d'enlever une revêtement protecteur de plus de 20 μm à l'aide d'un laser pulsé femtoseconde et nanoseconde. En fait, des études similaires ont déjà rapporté la gravure de revêtements protecteurs de TiN, TiAlN, et CrTiAlN [35, 36, 38] à l'aide d'un laser excimer dans le but de réutiliser des outils de coupe. Cependant, l'épaisseur des revêtements ablatés était plutôt de l'ordre de 3 à 5 μm . Il s'agit donc ici de la première fois qu'on démontre la possibilité d'ablater un revêtement de plus de 20 μm avec un laser Ti:Sapphire femtoseconde de même qu'avec un

laser excimer nanoseconde. De plus, une telle comparaison permet d'apprécier les avantages et les inconvénients offerts par chaque laser.

Malgré la fluence seuil plus élevée et les effets thermiques plus importants, l'utilisation d'un laser excimer permet d'améliorer significativement le taux de gravure. Cet avantage provenant d'une énergie par impulsion très élevée devient particulièrement intéressant pour l'industrie qui désire ablater une couche de plus de $20 \mu\text{m}$, semblables à celles qui sont utilisées pour des revêtements antiérosion.

5.1.3 Effets sur le substrat

Étant donné que l'objectif final est de recycler le substrat, il est évident que le choix d'utiliser une approche par ablation pulsé sera uniquement envisageable dans le cas où les effets néfastes sur les propriétés du substrat de Ti-6Al-4V sont limités. Si on analyse en premier lieu la rugosité moyenne de la surface après le traitement, une combinaison d'une énergie par impulsion plus élevée et de la présence d'une phase liquide double, de $1 \text{ à } 2 \mu\text{m}$, la rugosité de la surface optimale produite par un laser excimer par rapport à celle mesurée avec un laser Ti:Sapphire. Par conséquent, il existe un compromis entre le taux de gravure désiré et la qualité de la surface qui en résulte. En effet, si on compare la rugosité moyenne de $2 \mu\text{m}$ obtenue avec le laser excimer avec une rugosité moyenne de $0.45 \mu\text{m}$ citée par Marimuthu *et al* [38] pour l'ablation d'un revêtement de TiAlN de $3 \mu\text{m}$ déposé sur un substrat de WC, on constate que l'utilisation d'une fluence plus faible peut améliorer de façon notable la qualité de la surface ablatée. Sachant cela, il est possible pour les collaborateurs industriels de trouver un compromis entre le temps de gravure et la rugosité de surface selon les besoins. Par ailleurs, si la rugosité de la surface est toujours trop élevée, il est toujours envisageable de faire un léger traitement de surface en effectuant une pré-pulvérisation avant de revêtir le substrat une deuxième fois. D'autant plus que cette pré-pulvérisation pourrait éliminer la couche d'oxyde formée lors de l'ablation à l'atmosphère.

Malgré un taux de gravure assez lent, l'attrait principal d'une approche par laser pulsé demeure le très faible impact sur les propriétés mécaniques du substrat. Une étude comparative de la dureté, mesurée par nanoindentation, semble indiquer qu'il n'existe aucune différence notable de la dureté après le procédé d'ablation. Ce comportement est remarqué à la fois pour les revêtements gravés avec un laser excimer et Ti:Sapphire. On peut donc apprécier l'utilisation d'un laser pulsé qui limite les effets thermiques en chauffant très localement la surface sans altérer significativement la matière sous-jacente. Conséquemment, si la préservation des propriétés mécaniques du substrat devient le principal enjeu de l'industrie,

une approche par laser pulsé devient très attrayante.

5.1.4 Spectroscopie d'émission de la plume

Les résultats portant sur la spectroscopie d'émission de la plume présentés dans la section 4.3.4 ouvre une porte vers un procédé sélectif où il serait possible de suivre, en temps réel, la progression de la gravure et le moment où le faisceau laser atteindrait la surface du substrat. Malgré la similarité chimique entre le revêtement de TiAlN et le substrat de Ti-6Al-4V, l'approche proposée permettrait de contrôler la gravure en calculant, en temps réel, l'intensité d'un pic d'azote par rapport à un pic de titane pris comme référence. Néanmoins, les derniers résultats obtenus avec le laser excimer ont montré un défi supplémentaire : la fluence du laser peut modifier les intensités absolues des pics utilisés pour le calcul du ratio. Par conséquent, si on varie les conditions d'ablation, il devient difficile de fixer un critère d'arrêt strict et universel qui ne dépend pas de la fluence choisie.

Dans un contexte où l'usure du revêtement n'est pas uniforme sur toute la pièce usinée, la recherche d'un procédé très sélectif devient particulièrement pertinente. Il va de soi que l'utilisation d'un laser pulsé pourrait naturellement offrir une meilleure sélectivité qu'une gravure chimique ou par plasma, si on réussit à minutieusement contrôler le procédé d'ablation. En ce sens, si un critère d'arrêt indépendant des conditions d'ablation semble peu probable, des recherches plus approfondies pourraient permettre de « calibrer » le critère d'arrêt en fonction des conditions d'ablation connues. Ainsi, selon la fluence choisie, on pourrait connaître le ratio correspondant au moment où le faisceau atteint le substrat. Bref, une étude plus poussée du spectre d'émission de la plume en fonction des conditions d'ablation permettrait d'améliorer davantage la sélectivité du procédé. Aussi, une ablation sous vide ou dans une atmosphère contrôlée pourrait diminuer, voire même éliminer certains pics et faciliter l'interprétation des spectres.

5.2 Limitations

5.2.1 Taux de gravure

On dit souvent que le temps, c'est de l'argent. Dans l'optique où l'on désire recycler une pièce d'avion déjà usinée, il est clair que le coût du procédé de réusinage ou de reconditionnement doit être inférieur au coût d'une nouvelle pièce équivalente. Si on exclut les coûts fixes reliés à l'achat des équipements, les coûts reliés à la gravure du revêtement usé sont principalement fixés par le temps requis pour enlever la couche dysfonctionnelle. Par conséquent, pour juger de la potentialité d'utiliser cette technique à des fins industrielles ou commerciales,

on se doit de comparer le taux de gravure obtenu dans le cadre de cette étude à ceux produits par la gravure chimique et plasma dans le cadre du même projet MANU 4. À titre de comparaison, prenons le temps optimal requis pour chaque technique afin de graver entièrement les deux côtés d'un coupon de $2'' \times 1''$ employé dans le cadre de cette recherche. Par ailleurs, comparons la rugosité moyenne obtenue suite à la gravure effectuée avec chaque technique. Ces données, regroupées dans le tableau 5.1, sont sans équivoque : une approche avec l'un de ces lasers pulsés est significativement plus lente et n'offre pas une meilleure qualité de surface.

Tableau 5.1 Comparaison du temps requis pour graver les deux côtés d'un échantillon de $2'' \times 1''$ selon les trois techniques étudiées dans le projet MANU 4. Les valeurs rapportées sont mesurées dans les conditions de gravures optimales au moment de la rédaction du mémoire.

Techniques / Indicateurs	Laser Ti:Sapphire	Laser Excimer	Gravure par plasma	Gravure chimique
Durée de la gravure	70 h	7 h	0.75-1 h	0.75-1.5 h
Rugosité moyenne	1 μm	1.8 μm	0.3 μm	0.4 μm

Ce dernier tableau met clairement en évidence l'avantage de submerger la pièce dans l'environnement agressif qui permet de graver le revêtement. Le balayage de la surface avec un laser, même avec une énergie par impulsion élevée, est beaucoup plus long, surtout avec un revêtement aussi épais que 20 μm . Ainsi, cette comparaison met en évidence l'importance de miser, pour une approche par laser pulsé, sur une meilleure sélectivité potentiellement réalisable avec un outil comme la spectroscopie d'émission de la plume. De plus, il a été montré qu'une approche par laser pulsé, bien que lente, n'affecte pas la dureté du substrat.

Il est également important de mentionner que le laser excimer utilisé est âgé d'une dizaine d'années. Contraint par les spécifications de ce modèle particulier, le temps de gravure rapporté dans le tableau précédent pour une gravure avec un laser excimer a été obtenu avec un taux de répétition de 100 Hz. Toutefois, il est possible qu'un laser excimer plus récent et plus performant présente un taux de réplétion plus élevé et ce, jusqu'à 1000 Hz sans diminuer l'énergie par impulsion. Si une approche par laser pulsé était envisagée, le choix d'un laser de dernière génération avec un taux de répétition maximal de l'ordre de 1 kHz pourrait augmenter significativement le taux de gravure. On pourrait obtenir ainsi des temps de gravure similaires à ceux mesurés avec les autres techniques.

Finalement, une solution alternative pour accélérer le taux de gravure tout en maintenant une bonne sélectivité serait de considérer une approche hybride qui combinerait les avantages de deux techniques de gravure. Le procédé pourrait d'abord tirer profit d'une gravure chimique ou par plasma pour retirer rapidement la majorité du revêtement dysfonctionnel. Ensuite, un traitement de surface plus précis pourrait être appliqué pour ablaster, avec un laser pulsé, les derniers 100-500 nanomètres du revêtement. Par ailleurs, les régions plus critiques comme le *leading edge* de la pièce pourrait être masquées durant la première gravure et être uniquement traitées précisément par le laser pulsé durant la seconde gravure. En contrepartie, il demeure évident qu'une approche hybride comme celle avancée entraînerait de coûts plus importants en équipements et en développement.

5.2.2 Géométrie du substrat

L'ensemble des résultats obtenus durant le projet MANU4 ont été réalisés à partir d'échantillons de $2'' \times 1''$ avec une surface entièrement plane. Dans la perspective où l'industrie voudrait appliquer les résultats de ces travaux à de vraies composantes du moteur, on doit inévitablement se pencher sur la faisabilité d'appliquer cette approche par laser pulsé sur des pièces d'une géométrie complexe. Comme l'illustre la figure 5.1, la géométrie des pales de compression d'un moteur à réaction est courbe. Dans le cas d'une gravure par laser pulsé, ces formes peuvent provoquer un réel défi technique étant donné que les pales peuvent facilement bloquer l'accès du faisceau laser lorsqu'on désire graver le revêtement près de l'axe de rotation.

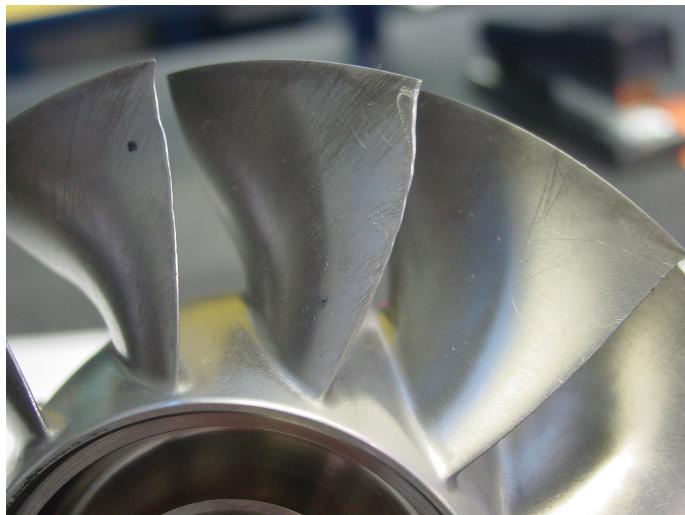


Figure 5.1 Géométrie typique d'une roue axiale utilisée pour la compression d'un moteur à réaction. Photo gracieuseté de Turbomeca.

Par opposition aux techniques de gravure chimique ou par plasma où la pièce usinée est entièrement submergée dans l'agent réactif, l'utilisation d'un laser nécessiterait un montage expérimental complexe permettant de balayer des pièces d'une géométrie courbe. Pour pallier ce problème, on peut penser à deux types de solutions dépendemment de la géométrie de la pièce qu'on désire usiner ou même, à une combinaison de ces deux approches :

1. **Déplacement du substrat** : Au lieu d'utiliser un porte-échantillon qui se déplace en deux dimensions comme celui utilisé dans ces travaux, il serait envisageable d'utiliser un porte-échantillon avec plusieurs axes de déplacement. Puisque la géométrie tridimensionnelle de la pièce usinée est précisément connue, un porte-échantillon avec plusieurs axes de mobilité pourrait suivre le contour de la pièce d'avion, alors que le faisceau est quant à lui statique.
2. **Déplacement du faisceau** : L'approche contraire à la précédente serait de maintenir la cible statique et d'utiliser un système de miroirs pour balayer la surface courbe. Dans ce cas-ci, le défi serait de concevoir un système optique qui permettrait de contrôler la taille du faisceau malgré le changement du parcours optique.

Puisque ces deux solutions nécessitent un montage expérimental assez complexe, on ne peut négliger les coûts en matériel et en conception engendrés par la gravure par laser pulsé d'une pièce à géométrie complexe. Toutefois, une gravure par plasma nécessite, quant à elle, une grande chambre à vide et une consommation importante de gaz. Par conséquent, les collaborateurs industriels doivent absolument mettre en perspective les coûts de la solution retenue par rapport aux économies issues de la réutilisation de la pièce d'avion.

5.2.3 Oxydation de la surface

Par souci d'économie d'argent et de simplicité, les ablations rapportées durant ces travaux ont été exécutées à l'atmosphère. Une conséquence inévitable d'un procédé d'ablation par laser pulsé à la pression atmosphérique demeure l'oxydation de la surface usinée, tel que rapporté au chapitre précédent. De plus, les spectres XRD, présentés dans l'annexe C, montrent clairement qu'en comparaison avec le substrat de Ti-6Al-4V non traité, les effets thermiques produits par l'ablation à l'atmosphère avec un laser excimer provoquent la formation de TiO_2 sous forme rutile et orthorhombique. Puisque l'oxydation du titane est activée thermiquement, l'utilisation d'une fluence élevée avec un laser excimer pour accélérer le taux de gravure favorise davantage l'oxydation du titane en surface.

Même si la dureté de certains oxydes peut parfois être supérieure à la dureté du substrat [59], la présence d'une couche d'oxyde peut potentiellement nuire à la ré-adhérence ou à la composition chimique du nouveau revêtement. Si on désire éliminer la présence de cet oxyde, deux solutions peuvent être explorées. D'abord, avant de re-déposer un second revêtement protecteur, une pré-pulvérisation dans une atmosphère inerte d'argon pourrait être utilisée pour pulvériser la couche oxydée. Néanmoins, si cette solution est retenue, on doit éviter de modifier les propriétés mécaniques du substrat par un bombardement ionique trop intense.

Ensuite, une seconde solution serait d'introduire l'échantillon dans une chambre à vide et d'ablater le revêtement sous-vide. D'une part, plusieurs études ont montré que l'ablation sous vide accélérerait de façon importante le taux de gravure [41]. À une pression ambiante plus basse de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-4}$ Torr, la plume prend plus d'expansion et la matière éjectée quitte plus facilement la surface ablatée. Par conséquent, moins de matière est redéposée, ce qui favorise évidemment le taux de gravure. D'autre part, comme la pression partielle d'oxygène est très faible, l'oxydation de la surface pendant l'ablation sera minime et peut être contrôlée par la pression de base atteinte avant le début du procédé. Par contre, l'utilisation d'une chambre à vide, d'un système de pompage complet et de moteurs pouvant opérer à une telle pression augmente considérablement les coûts fixes du procédé. Ils ne doivent donc pas être négligés dans l'évaluation de la potentialité de la technique.

5.3 Recommandations et perspectives futures

Les résultats faisant l'objet de ce mémoire ont démontré qu'il était possible d'ablater, avec deux lasers pulsés différents, un revêtement antiérosion de TiAlN aussi épais que 20 μm déposé sur un substrat de Ti-6Al-4V. Malgré un taux de gravure d'un à deux ordres de grandeur plus faible qu'une gravure chimique ou par plasma, l'analyse de la surface a permis de confirmer que le procédé n'altérait pas la dureté du substrat après l'ablation, mais que l'énergie par impulsion employée oxydait la surface. En dernier lieu, l'étude portant sur la spectroscopie d'émission de la plume a permis de vérifier qu'il était possible de suivre l'évolution de la gravure pour déterminer à quel moment le laser atteignait la surface.

Basée sur les défis rencontrés, la discussion détaillée ci-dessus mentionne donc quatre recommandations pour mieux atteindre les objectifs futurs :

1. **Ablation sous vide** : En plaçant la pièce usinée dans une chambre à vide, l'ablation à basse pression favoriserait l'expansion de la plume et accélérerait le taux de gravure tout en limitant l'oxydation de la surface observée à pression atmosphérique. Cette atmosphère contrôlée pourrait également faciliter le suivi en temps réel du procédé par spectroscopie d'émission de la plume.
2. **Laser excimer plus performant** : Le choix d'un laser excimer de dernière génération qui offre la même énergie par impulsion, mais un taux de répétition maximal de l'ordre du kHz, permettrait d'augmenter significativement le taux de gravure et d'obtenir des temps de gravures similaires aux autres techniques étudiées.
3. **Approche hybride** : En combinant les avantages d'une gravure chimique rapide avec une gravure par laser pulsé plus précise, un procédé en deux étapes pourrait accélérer le taux de gravure tout en maintenant une bonne précision et sélectivité.
4. **Calibration de la spectroscopie** : Pour miser sur une gravure plus sélective, les ratios d'intensité (RIR) utilisés pour le suivi *in situ* de la gravure doivent être calibrés en fonction de la fluence utilisée afin de d'établir un critère d'arrêt précis.

Avec le prix croissant du titane et des coûts de fabrication, l'idée de recycler les substrats à base d'alliages de titane en gravant le revêtement antiérosion dysfonctionnel devient de plus en plus attrayante pour les fabricants. Dans ce contexte, ce mémoire présente une solution possible pour récupérer ces pièces dispendieuses. Il reste qu'une approche par laser pulsé peut sembler plus coûteuse et complexe par opposition à la gravure chimique qui a déjà fait ses preuves en industrie en étant plus rapide et peu coûteuse. Par conséquent, il revient aux collaborateurs industriels de mettre en perspective les économies réalisées en recyclant la pièce, les coûts fixes et variables d'une approche par laser pulsé de même que la nécessité d'opter pour une technique plus précise.

RÉFÉRENCES

- [1] S. Veprek, “The search for novel, superhard materials,” *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, p. 2401, 1999.
- [2] H. E. F. G. Tribology, “The Challenges of Tribology,” 2011. [En ligne]. Disponible : <http://www.frottement-et-usure.com/eng/depart/enjeux.asp>
- [3] W.-D. Munz, “Titanium aluminum nitride films : A new alternative to TiN coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 6, p. 2717, Nov. 1986. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/?JVA/4/2717/1&Agg=doi>
- [4] J. T. DeMasi-Marcin et D. K. Gupta, “Protective coatings in the gas turbine engine,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 68-69, pp. 1–9, Déc. 1994. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897294901295>
- [5] H. Randhawa et P. Johnson, “Technical note : A review of cathodic arc plasma deposition processes and their applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 303–318, Oct. 1987. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897287901575>
- [6] T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser, et J. Ebberink, “The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 48, no. 2, pp. 175–178, Nov. 1991. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/025789729190142J>
- [7] M. D. Shirk et P. A. Molian, “A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials,” *Journal of Laser Applications*, vol. 10, no. 1, p. 18, 1998. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/JLAPEN/v10/i1/p18/s1&Agg=doi>
- [8] D. V. D. Linde, “The physical mechanisms of short-pulse laser ablation,” *Applied Surface Science*, vol. 154, pp. 1–10, 2000. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433299004407>
- [9] B. Chichkov, C. Momma, et S. Nolte, “Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids,” *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 115, pp. 109–115, 1996. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/index/QCJV4VACLTWMP6KF.pdf>
- [10] A. Schawlow et C. Townes, “Infrared and Optical Masers,” *Physical Review*, vol. 112, no. 6, pp. 1940–1949, Déc. 1958. [En ligne]. Disponible : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.112.1940>
- [11] W. T. Silfvast, *Laser Fundamentals*, 2^e éd. Cambridge University Press, 2004.
- [12] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 5^e éd. Springer, 2010.
- [13] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 4^e éd. Springer Berlin Heidelberg, 2011. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-17613-5>
- [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," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 10, p. 5458, 1998. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v83/i10/p5458/s1&Agg=doi>
- [15] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, a. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehhausen, et H. Welling, "Ablation of metals by ultrashort laser pulses," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 14, no. 10, p. 2716, Oct. 1997. [En ligne]. Disponible : <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josab-14-10-2716>
- [16] W. Fann, R. Storz, H. Tom, et J. Bokor, "Electron thermalization in gold," *Physical Review B*, vol. 46, no. 20, p. 13592, 1992. [En ligne]. Disponible : http://prb.aps.org/abstract/PRB/v46/i20/p13592_1
- [17] P. E. Hopkins, J. L. Kassebaum, et P. M. Norris, "Effects of electron scattering at metal-nonmetal interfaces on electron-phonon equilibration in gold films," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 2, p. 023710, 2009. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v105/i2/p023710/s1&Agg=doi>
- [18] D. Ivanov et L. Zhigilei, "Effect of Pressure Relaxation on the Mechanisms of Short-Pulse Laser Melting," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 10, p. 105701, Sept. 2003. [En ligne]. Disponible : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.105701>
- [19] E. Carpene, "Ultrafast laser irradiation of metals : Beyond the two-temperature model," *Physical Review B*, vol. 74, no. 2, p. 024301, Juil. 2006. [En ligne]. Disponible : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.024301>
- [20] J.-E. Sundgren, "A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase," *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 5, p. 2259, Sept. 1986. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/?JVA/4/2259/1&Agg=doi>
- [21] C. Y. Ting, "TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 21, no. 1, p. 14, Mai 1982. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/?JVS/21/14/1&Agg=doi>
- [22] L. Martinu, O. Zabeida, et J. E. Klemburg-Sapieha, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings," dans *Handbook of Thin Film Deposition Technologies*, 1^{ere} éd. Amsterdam : Elsevier, 2010, ch. 9, pp. 394–467.
- [23] A. Giardini, V. Marotta, S. Orlando, et G. Parisi, "Titanium nitride thin films deposited by reactive pulsed-laser ablation in RF plasma," *Surface & Coatings Technology*, vol. 151-152, pp. 316–319, Mars 2002. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897201015638>
- [24] J. Hermann, A. L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M. L. De Giorgi, A. Perrone, A. Luches, et I. N. Mihailescu, "Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 7, p. 2928, 1995. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v77/i7/p2928/s1&Agg=doi>
- [25] N. Biunno, J. Narayan, S. K. Hofmeister, A. R. Srivatsa, et R. K. Singh, "Low-temperature processing of titanium nitride films by laser physical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 54, no. 16, p. 1519, 1989. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/APPLAB/v54/i16/p1519/s1&Agg=doi>

- [26] J. Bonse, P. Rudolph, J. Krüger, S. Baudach, et W. Kautek, "Femtosecond pulse laser processing of TiN on silicon," *Applied Surface Science*, vol. 154-155, pp. 659–663, Fév. 2000. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943329900481X>
- [27] G. Dumitru, V. Romano, H. Weber, M. Sentis, et W. Marine, "Femtosecond ablation of ultrahard materials," *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 74, no. 6, pp. 729–739, Juin 2002. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.1007/s003390101183>
- [28] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, et W. Kautek, "Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air," *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 71, no. 6, pp. 657–665, Déc. 2000. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s003390000585>
- [29] C. Chu, P. Ong, H. Chen, et H. Teo, "TOF study of pulsed-laser ablation of aluminum nitride for thin film growth," *Applied Surface Science*, vol. 137, no. 1-4, pp. 91–97, Jan. 1999. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433298003766>
- [30] Y. Hirayama, H. Yabe, et M. Obara, "Selective ablation of AlN ceramic using femtosecond, nanosecond, and microsecond pulsed laser," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 5, p. 2943, 2001. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v89/i5/p2943/s1&Agg=doi>
- [31] M. G. Norton, P. G. Kotula, et C. B. Carter, "Oriented aluminum nitride thin films deposited by pulsed-laser ablation," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 5, p. 2871, 1991. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v70/i5/p2871/s1&Agg=doi>
- [32] J. K. Lumpp et S. D. Allen, "Excimer laser ablation of aluminum nitride," *Journal of Materials Research*, vol. 12, no. 1, pp. 218–225, Jan. 2011. [En ligne]. Disponible : http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0884291400038231
- [33] E. Schubert, K. Schutte, A. Emmel, et H. W. Bergmann, "Excimer laser assisted TiN and WC removal from tools as a novel decoating technology," dans *Gas Flow and Chemical Lasers : Tenth International Symposium*, 1995, pp. 656–663.
- [34] K. Schutte, E. Schubert, et H. W. Bergmann, "Process diagnostics and control for excimer laser processing," dans *Gas Flow and Chemical Lasers : Tenth International Symposium*. SPIE, 1995, pp. 687–694.
- [35] M. Sundar, P. T. Mativenga, L. Li, et P. L. Crouse, "Laser removal of TiN from coated carbide substrate," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 45, no. 11-12, pp. 1169–1178, Avril 2009. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s00170-009-2059-y>
- [36] M. Sundar, D. Whitehead, P. Mativenga, L. Li, et K. Cooke, "Excimer laser decoating of chromium titanium aluminium nitride to facilitate re-use of cutting tools," *Optics & Laser Technology*, vol. 41, no. 8, pp. 938–944, 2009. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399209000528>
- [37] S. Marimuthu, A. Kamara, D. Whitehead, P. Mativenga, et L. Li, "Laser removal of TiN coatings from WC micro-tools and in-process monitoring," *Optics & Laser*

- Technology*, vol. 42, no. 8, pp. 1233–1239, Nov. 2010. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399210000848>
- [38] S. Marimuthu, A. M. Kamara, D. Whitehead, P. Mativenga, L. Li, S. Yang, et K. Cooke, “Laser stripping of TiAlN coating to facilitate reuse of cutting tools,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B : Journal of Engineering Manufacture*, vol. 225, no. 10, pp. 1851–1862, Août 2011. [En ligne]. Disponible : <http://pib.sagepub.com/lookup/doi/10.1177/0954405411414313>
- [39] X. Zhu, D. Villeneuve, A. Naumov, S. Nikumb, et P. Corkum, “Experimental study of drilling sub-10 μm holes in thin metal foils with femtosecond laser pulses,” *Applied Surface Science*, vol. 152, no. 3-4, pp. 138–148, Nov. 1999. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433299003311>
- [40] P. Pronko, S. Dutta, J. Squier, J. Rudd, D. Du, et G. Mourou, “Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm,” *Optics Communications*, vol. 114, no. 1-2, pp. 106–110, Jan. 1995. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003040189400585I>
- [41] S. Preuss, A. Demchuk, et M. Stuke, “Sub-picosecond UV laser ablation of metals,” *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 61, no. 1, pp. 33–37, Juil. 1995. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/BF01538207>
- [42] J. Heitz, J. Pedarnig, D. Bäuerle, et G. Petzow, “Excimer-laser ablation and micro-patterning of ceramic Si_3N_4 ,” *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 65, no. 3, pp. 259–261, Sept. 1997. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.1007/s003390050575>
- [43] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2^e éd. Academic Press, 2002.
- [44] D. J. Griffith, “Introduction to Electrodynamics,” *American Journal of Physics*, vol. 49, no. 12, p. 1188, 1981. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/?AJP/49/1188/1&Agg=doi>
- [45] S. Tamirisakandala, R. Bhat, D. Miracle, S. Boddapati, R. Bordia, R. Vanover, et V. Vasudevan, “Effect of boron on the beta transus of Ti-6Al-4V alloy,” *Scripta Materialia*, vol. 53, no. 2, pp. 217–222, Juil. 2005. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646205001946>
- [46] J. Cai, F. Li, T. Liu, et B. Chen, “Microindentation study of Ti6Al4V alloy,” *Materials & Design*, vol. 32, no. 5, pp. 2756–2762, Mai 2011. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306911000045>
- [47] K. Meyers, M.A. and Chawla, *Mechanical behavior of materials*, 2^e éd. Cambridge University Press, 2009.
- [48] W. Oliver et G. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 06, pp. 1564–1583, Jan. 1992. [En ligne]. Disponible : http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0884291400017039
- [49] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, et K. Nogi, “Phase transition and properties of TiAlN thin films prepared by RF plasma assisted magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 339, no. 1-2, pp. 203–208, Fév. 1999. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609098013649>

- [50] Q. Yang, D. Seo, L. Zhao, et X. Zeng, "Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 188-189, pp. 168–173, Nov. 2004. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204006401>
- [51] S. Zhang et Z. Liu, "A new approach to cutting temperature prediction considering the diffusion layer in coated tools," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 49, no. 7-8, pp. 619–624, Juin 2009. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0890695509000236>
- [52] J. Jandeleit, G. Urbasch, H. D. Hoffmann, H.-G. Treusch, et E. W. Kreutz, "Picosecond laser ablation of thin copper films," *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 63, no. 2, pp. 117–121, Juil. 1996. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.1007/s003390050360>
- [53] D. J. Whitehead, P. L. Crouse, M. J. J. Schmidt, L. Li, M. W. Turner, et a. J. E. Smith, "Monitoring laser cleaning of titanium alloys by probe beam reflection and emission spectroscopy," *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 93, no. 1, pp. 123–127, Juin 2008. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s00339-008-4643-7>
- [54] C. Symietz, E. Lehmann, R. Gildenhaar, J. Krüger, et G. Berger, "Femtosecond laser induced fixation of calcium alkali phosphate ceramics on titanium alloy bone implant material." *Acta biomaterialia*, vol. 6, no. 8, pp. 3318–24, Août 2010. [En ligne]. Disponible : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20167296>
- [55] C. Körner, R. Mayerhofer, M. Hartmann, et H. W. Bergmann, "Physical and material aspects in using visible laser pulses of nanosecond duration for ablation," *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 63, no. 2, pp. 123–131, Août 1996. [En ligne]. Disponible : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF01567639>
- [56] P. Kofstad, P. Anderson, et O. Krudtaa, "Oxidation of titanium in the temperature range 800 - 1200°C," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 3, no. 2, pp. 89–97, Avril 1961. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022508861900017>
- [57] T. Tong, J. Li, et J. P. Longtin, "Real-Time Control of Ultrafast Laser Micromachining by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Applied Optics*, vol. 43, no. 9, p. 1971, 2004. [En ligne]. Disponible : <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=AO-43-9-1971>
- [58] H. F. Sakeek, T. Morrow, W. G. Graham, et D. G. Walmsley, "Emission studies of the plume produced during $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ film production by laser ablation," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 2, p. 1138, 1994. [En ligne]. Disponible : <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v75/i2/p1138/s1&Agg=doi>
- [59] S. Kumar, T. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, et S. Seshadri, "Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy : Microstructural and electrochemical characterization," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 119, no. 1-2, pp. 337–346, Jan. 2010. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058409005550>

ANNEXE A

Résultats préliminaires obtenus avec le laser femtoseconde *Spitfire*

Montage expérimental et méthodologie

Le schéma du montage expérimental utilisé est présenté à la figure A.1 où les pièces optiques mineures ne sont pas illustrées pour simplifier la lecture.

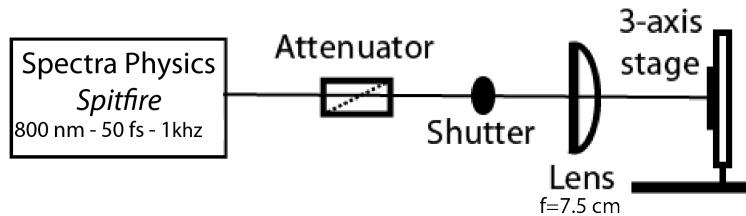


Figure A.1 Schéma du montage expérimental utilisé pour des essais préliminaires avec le laser *Spitfire* de Spectra Physics. Certaines pièces optiques mineures ne sont pas présentées.

Dans le cas des essais avec le laser *Spitfire*, l'effet du taux de répétition, de la fluence, de la vitesse de balayage et le pas entre chaque ligne ont tous été brièvement étudiés à partir de quelques expériences ponctuelles. Dans chacune de ces expériences, une surface carrée de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ a été ablatée en variant un paramètre à la fois pour déterminer l'effet de cette variable sur la profondeur d'ablation. La figure A.2 présente le parcours d'ablation utilisé où la surface carrée a été gravée en déplaçant le porte-échantillon à une vitesse connue v sur une distance de 2 mm. Ensuite, l'échantillon était déplacé perpendiculairement d'un certain pas p pour finalement repartir dans la direction inverse vers l'autre extrémité de la surface.

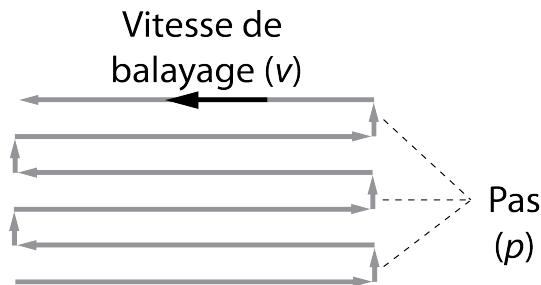


Figure A.2 Parcours emprunté par le porte-échantillon durant l'ablation d'une surface carrée. Le porte-échantillon se déplace à une vitesse v et passe à la ligne suivante en incrémentant d'un pas p .

Effet de la fluence, de la vitesse de balayage et du pas

Pour évaluer si la fluence, la vitesse de balayage et le pas, ont un impact significatif sur la profondeur d'ablation, un échantillon de référence a été ablaté avec $\phi \approx 1.4 \text{ J/cm}^2$, $v = 0.5 \text{ mm/s}$ et $p = 50 \mu\text{m}$. Ensuite, trois autres échantillons ont été ablatés en variant un paramètre à la fois. La première surface a été gravée avec une fluence quatre fois plus grande ($\phi \approx 5.6 \text{ J/cm}^2$), la seconde avec une vitesse de balayage doublée (1 mm/s) et la troisième avec un pas deux fois plus petit $p = 25 \mu\text{m}$. Les profondeurs obtenues sont regroupées dans le tableau A.1.

Tableau A.1 Comparaison de la profondeur d'ablation obtenue avec le laser femtoseconde *Spitfire* selon la variation individuelle de trois paramètres. L'échantillon de référence a été ablaté dans les conditions suivantes : $\phi \approx 1.4 \text{ J/cm}^2$, $v = 0.5 \text{ mm/s}$, $p = 50 \mu\text{m}$ et à un taux de répétition de 1000 Hz.

Échantillon	Référence	4ϕ	$2v$	$p/2$
Profondeur	10 μm	16 μm	4.5 μm	13 μm

Effet du taux de répétition

Avec ce laser, nous avons aussi étudié, à partir d'ablations statiques, si le taux de répétition du laser utilisé (maximum de 1 kHz) a un impact sur le mécanisme d'ablation. En appliquant le même nombre de pulses, aucune différence significative a été observée. La figure A.3 montre des images au MEB qui comparent le site d'ablation obtenu à deux fréquence d'ablation différentes.

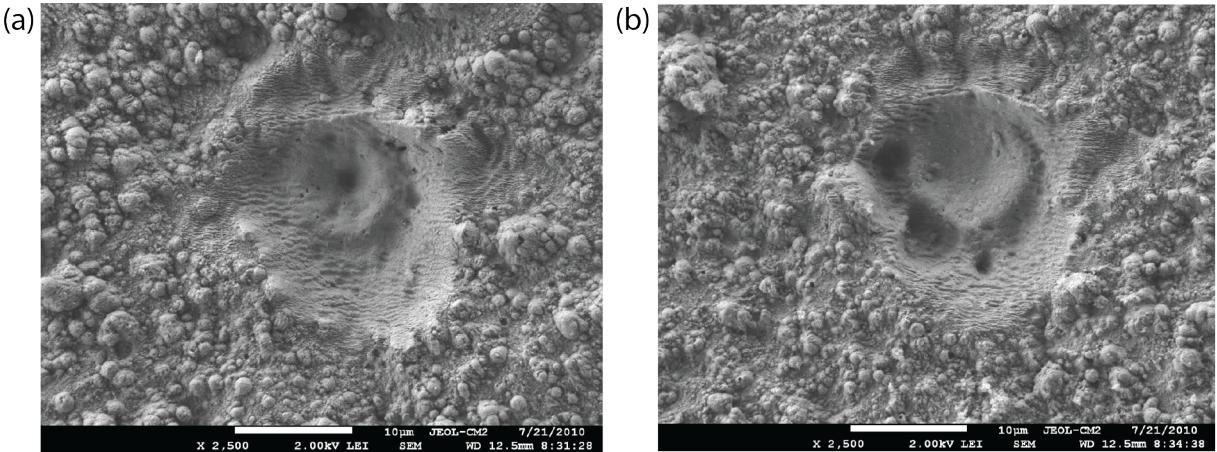


Figure A.3 Site d'ablation après l'exposition à $N \approx 50$ pulses à un taux de répétition de (a) 10 Hz et (b) 1000 Hz. ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\phi \approx 1.5 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 50.8 \text{ fs}$)

ANNEXE B

Résultats préliminaires obtenus avec le laser femtoseconde *Hurricane*

Cette annexe présente une étude préliminaire qui illustre l'effet de la taille du faisceau. La figure C.1 compare la texture de la surface après l'ablation du revêtement de TiAlN avec deux faisceaux de taille différente.

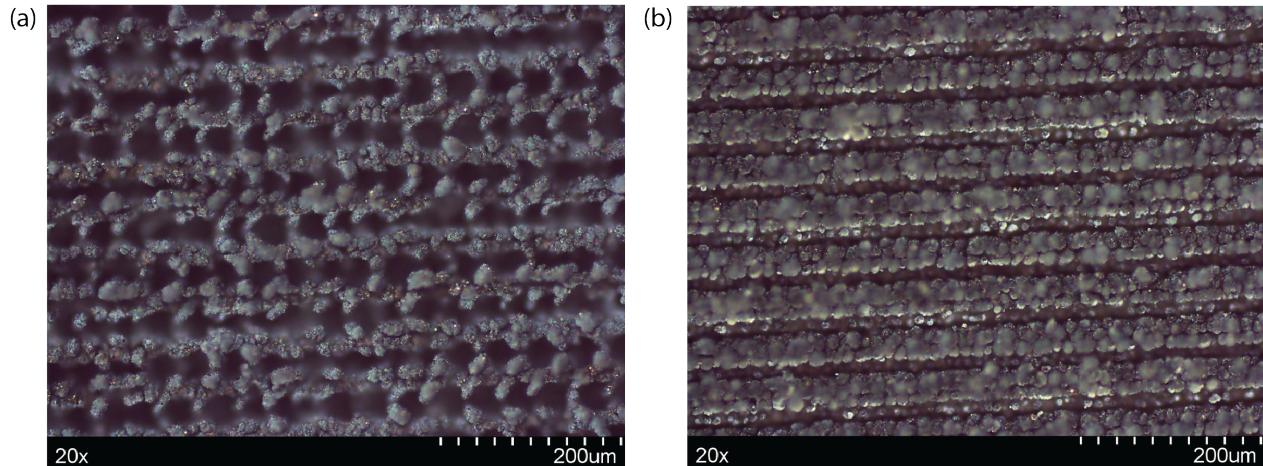


Figure B.1 Images prises au microscope optique qui comparent la texture de la surface ablatée avec un faisceau (a) de $80 \mu\text{m}$ de diamètre (surface dans le plan focal) et (b) d'environ $250 \mu\text{m}$ de diamètre (surface 1.5 mm au-dessus du plan focal). Conditions d'ablation : $\lambda = 800 \text{ nm}$, $450 \mu\text{J}/\text{pulse}$, $\tau = 120 \text{ fs}$, taux de répétition= 1000 Hz , $v = 0.3 \text{ mm/s}$ et $p = 50 \mu\text{m}$.

ANNEXE C

Spectres XRD d'une surface ablatée avec un laser excimer

Pour confirmer la présence d'oxydes décelée par l'analyse chimique par EDX, cette annexe présente une comparaison entre les réflexions des plans cristallins à la surface d'un substrat de Ti-6Al-4V et ceux observés après l'ablation du revêtement de TiAlN avec un laser excimer.

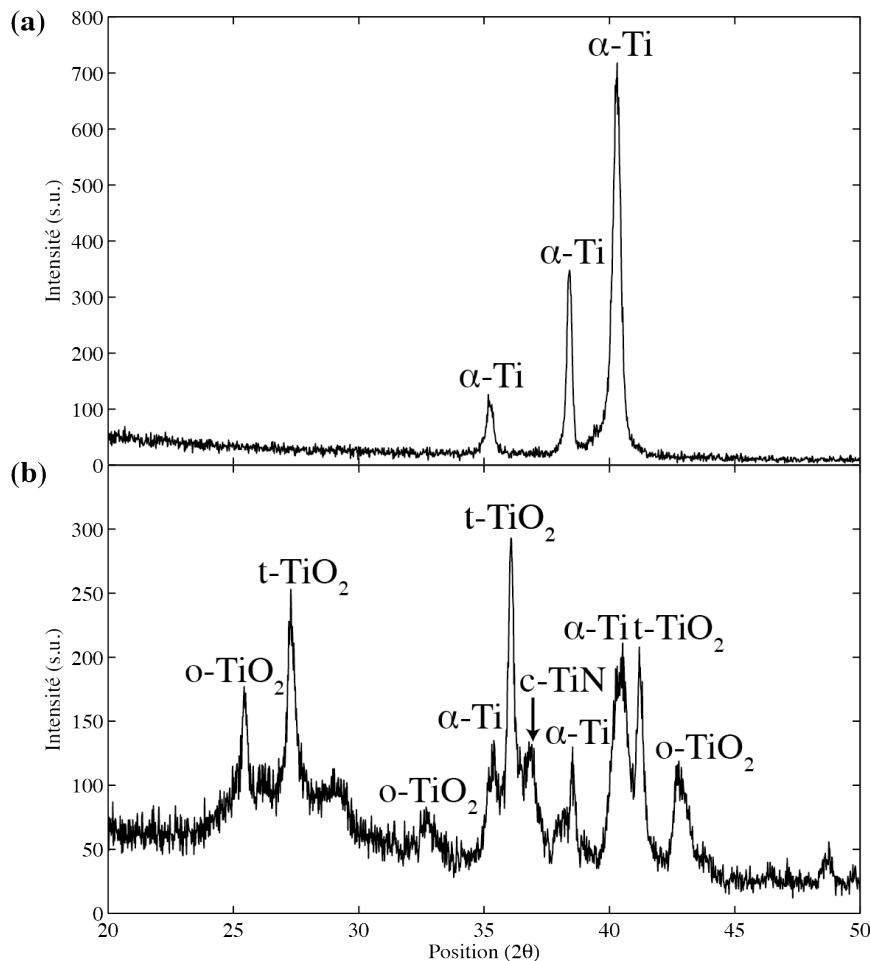


Figure C.1 Spectres XRD mesurés à la surface (a) d'un substrat de Ti-6Al-4V non ablaté et (b) après la gravure complète du revêtement de TiAlN avec un laser excimer dans les conditions d'ablation optimales (voir section 4.3.2). Identification des pics : $\alpha\text{-Ti}$ =Ti hexagonal, $t\text{-TiO}_2$ =TiO₂ tétragonal (rutile), $o\text{-TiO}_2$ =TiO₂ orthorhombique et $c\text{-TiN}$ =TiN cubique.