



HAL
open science

Cavitation acoustique dans l'eau pure

Éric Herbert

► **To cite this version:**

Éric Herbert. Cavitation acoustique dans l'eau pure. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2006. Français. NNT: . tel-00139435

HAL Id: tel-00139435

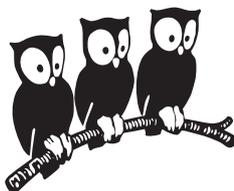
<https://theses.hal.science/tel-00139435>

Submitted on 30 Mar 2007

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

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

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS 7 – DENIS DIDEROT
Spécialité : Physique Macroscopique

présentée par

M. Eric HERBERT

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 7

Sujet de la thèse :

Cavitation acoustique dans l'eau pure

Soutenue le 11 décembre 2006 devant le jury composé de :

M. Mathias FINK	Président
M. Sébastien BALIBAR	Directeur
Mme Marie-Claire BELLISSENT-FUNEL	Rapporteuse
Mme Elisabeth CHARLAIX	Rapporteuse
M. Frédéric CAUPIN	Examineur
M. Hervé COCHARD	Examineur

Remerciements

Ce manuscrit est la touche finale à plus de trois ans passés en thèse au LPS. Je remercie Jacques Meunier de m'avoir accueilli au laboratoire, et Sébastien Balibar qui a bien voulu être mon directeur de thèse. Il a su me (re)motiver lorsque c'était nécessaire, et nos discussions ont toujours été enrichissantes et profitables.

Je remercie tout particulièrement Frédéric Caupin, avec qui j'ai partagé mes interrogations quotidiennes et de nombreuses discussions. Je remercie également les autres membres de l'équipe, Étienne Rolley et Claude Guthmann qui, quel que soit le problème ont toujours une solution (c'est incroyable ce que l'on peut accumuler dans des tiroirs!), et prennent le temps d'en discuter. Travailler dans cette équipe a été pour moi une chance. La formation que j'y ai reçue a été d'une grande qualité, je continuerai à découvrir son étendue et à bénéficier de sa richesse pendant longtemps.

Travailler avec de l'eau pure implique de s'en procurer. Pour cela, je remercie l'équipe *surfaces moléculaires organisées* qui a subi toutes ces années mes allées et venues pour puiser l'eau de leur purificateur!

Les discussions et échanges de savoir-faires avec d'autres thésards ont été fondamentaux pendant ma thèse. Je remercie donc tous ceux qui ont pris de leur temps pour et qui m'ont donné beaucoup plus que leur avis : Olivier Marnette, Christophe Chevallier, Geoffroy Guena et Hakim Lakmini.

Je suppose que toute organisation fonctionne grâce à des personnes disponibles, de bonne volonté et par la qualité de leur travail. J'ai eu la chance de profiter des trois réunis, avec José Da-Silva-Quintas (les joints du vendredi soir et beaucoup d'autres choses), Jean-François Point et Didier Courtiade (les soudures à la volée), Christophe Herrmann (les ampli-ops brûlés), Xavier Monnin (les frasques de windows), Jean-Marc Jusseau (le poisson bleu), Marie-Christine Gefflot, Annie Ribaudeau et Nora Sadaoui (les bons de commande urgents) et Laetitia Zuccarelli (le soufflage de verre). Ils savent ce que je leur dois et je les remercie d'autant.

Je tiens à remercier Mathias Fink et Hervé Cochard pour avoir fait partie du jury, ainsi que Marie-Claire Bellissent-Funel et Elisabeth Charlaix d'avoir

accepté d'être rapporteuses. Leurs commentaires et leurs réflexions m'ont permis d'enrichir mon manuscrit et d'imaginer de nouvelles pistes.

Je remercie également Wladimir Urbach qui m'a permis d'effectuer mes premières heures d'enseignement.

Je salue toutes les personnes qui sont passées par l'équipe, Ryosuke Ishiguro, Satochi Sasaki et Gregoire Narcy, ou par la porte d'en face (merci à toute la S11!), ainsi que toutes celles avec qui j'ai passé du temps à douter, refaire le monde ou refaire le papier peint, Julien Husson, Sébastien Moulinet, Nicolas Huang, Guilhem Mahieu, Cédric Gentil, Olivier Legrand, Farid Bouamrirène, Pierre Carles, Xavier Jourdan . . .

Enfin, je remercie ma famille, et en particulier Lisa. Ils me supportent depuis déjà longtemps mais tiennent encore bon !

Table des matières

1	Introduction	7
2	Bilans	13
2.1	Diagramme de phase de l'eau	13
2.1.1	Diagramme de phase de l'eau	14
2.1.2	Lignes spinodales de Speedy et Yamada	15
2.1.3	Enjeux et motivations	17
2.2	Théorie de la cavitation	18
2.2.1	Modèle de paroi mince	18
2.2.2	Notion de spinodale et limite du modèle à paroi mince	19
2.2.3	Taux de nucléation	21
2.2.4	Statistique de la cavitation	22
2.3	Bilan expérimental	23
2.3.1	Centrifugation	23
2.3.2	Méthodes acoustiques	24
2.3.3	Méthode isochore	24
2.3.4	Conclusion	26
3	Dispositif	29
3.1	Principes	29
3.1.1	Générer et focaliser une onde acoustique pulsée	30
3.1.2	Dispositif électrique	31
3.1.3	Cellule en pression thermostatée	33
3.1.4	L'eau	40
3.2	Cavitation	45
3.2.1	Méthodes de Détection	45
3.2.2	Statistiques	50
3.2.3	Acquisition d'une courbe en S	54
3.3	Caractérisation de la céramique	55
3.3.1	Étude à l'hydrophone	55
3.3.2	Tension et Fréquence	60
3.4	Calibration par la méthode de variation de pression statique	63

4	Résultats expérimentaux	67
4.1	Cellule en Pression	68
4.1.1	Étude en Pression	68
4.1.2	Étude en Température	71
4.1.3	Comparaison des résultats avec les expériences antérieures	73
4.2	Reproductibilité de P_{cav}	74
4.2.1	Pendant une série	74
4.2.2	Séries successives avec l'eau ultra-pure ELGA	75
4.2.3	D'autres eaux	79
4.3	Impuretés et statistiques	83
4.3.1	Des impuretés de quels types?	83
4.3.2	Raideur ξ des courbes en S	86
4.3.3	$(\xi(P))_T$	88
4.3.4	D'autres eaux	88
4.3.5	Discussion sur la concentration des impuretés de Types 1 et 2	90
4.3.6	Sensibilité aux germes de nucléation.	92
4.4	Estimation de P_{spin} et incidence sur l'équation d'état	96
5	D'autres liquides	99
5.1	Méthodes	99
5.1.1	Conditions expérimentales	99
5.1.2	Dégazage et remplissage	101
5.2	Résultats	102
5.2.1	Éthanol	102
5.2.2	Chloroforme	102
5.2.3	DMSO	103
5.3	Conclusion	105
6	Conclusion	107
	Bibliographie	109
	A Anomalies	113
	B Cavitation à haute fréquence	117

Chapitre 1

Introduction

L'eau sur terre a un statut particulier. Par exemple, la vie primitive y a trouvé un refuge avant l'apparition de la couche d'ozone, l'eau absorbant les rayonnements solaires les plus nocifs. L'eau est également le constituant principal d'un être humain adulte : 60% de sa masse corporelle. De manière plus générale, l'eau est la condition à toute vie connue, terrestre ou non. Sur terre, elle est présente dans ses trois phases (liquide, solide, vapeur), et c'est un des seuls liquides inorganiques naturels (on peut citer également la lave qui est un liquide minéral).

Par rapport aux liquides naturels, les molécules d'eau présentent la propriété particulière de pouvoir être liées entre elles par les liaisons hydrogène, rendues possible par les doublets électroniques de l'atome d'oxygène (l'angle H–O–H est de 104.5° et la distance O–H typique dans l'eau de 1 \AA). Ces liaisons sont à l'origine d'un réseau quasi-tétraédrique entre molécules d'eau voisines (voir Fig. 1.1), ce qui fournit une cohésion supplémentaire au système et donne des propriétés uniques à la physique et à la chimie de l'eau. Les conséquences de l'existence des liaisons hydrogène sont visibles à l'échelle macroscopique : la phase solide possède la particularité d'être moins dense que la phase liquide (les icebergs flottent !); la masse volumique diminue lorsqu'on descend la température en dessous de 4°C (sous 1 bar).

La disposition des liaisons hydrogène, liées à la liaison de valence associée, est directionnelle : les atomes O–H \cdots H sont alignés. Cela permet une architecture moléculaire très bien définie à courte distance. Mais l'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre de celle des fluctuations thermiques à 27°C , ce qui leur donne une grande souplesse. En combinant cet effet avec la forte polarité de la molécule d'eau, on obtient un solvant quasi-universel. Pour cette raison l'eau, comme solvant, est vitale en biologie où certaines réactions n'ont lieu qu'en solution, comme dans le cytoplasme ou le sang. Inversement, la purification de l'eau est un problème à part entière.

Lors d'une transition du premier ordre entre deux phases, l'apparition de

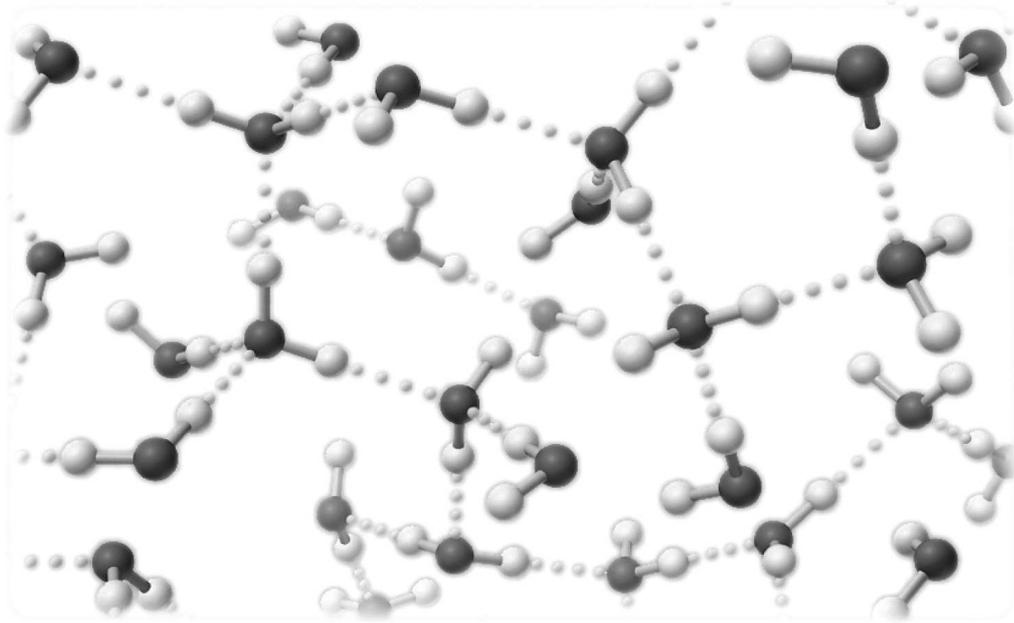


FIG. 1.1 – Représentation de l'eau liquide : les sphères noires sont les atomes d'oxygène, les sphères blanches sont les atomes d'hydrogène, les liaisons hydrogène sont en pointillés et les liaisons covalentes sont les traits continus.

la phase thermodynamiquement la plus stable nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie. Ceci est dû au coût énergétique de la création d'une interface entre les deux phases. Par conséquent, si on chauffe le liquide jusqu'à dépasser la température d'ébullition (100°C sous 1 atmosphère) l'apparition de la vapeur, pourtant plus stable, n'est pas immédiate. Ainsi le liquide peut dépasser cette température, il est alors *métastable*. Mais cet état est transitoire, les fluctuations thermiques finissant par faire apparaître la phase stable, c'est alors la nucléation. On appelle *cavitation*, la nucléation de vapeur à partir de la phase liquide métastable.

Lorsqu'on abaisse la température du liquide sous la température de solidification, il est surfondu. Lorsqu'on augmente la température du liquide au dessus de la température d'ébullition il est surchauffé et lorsqu'on détend la pression du liquide sous la pression de vaporisation, le liquide est sous tension.

Une des principales difficultés à l'observation de la métastabilité dans l'eau est la présence d'impuretés. Ces impuretés (particules, parois, gaz dissous...) peuvent former des sites favorables qui facilitent la cavitation. Dans ce cas, on n'observe pas la limite intrinsèque de métastabilité de l'eau et on parle alors de nucléation *hétérogène*. Au contraire si l'on s'affranchit de la présence d'impuretés, la nucléation ne dépend que des fluctuations thermiques, elle est alors dite

homogène.

Dans l'eau sous pression atmosphérique, la limite de stabilité en surfusion (dans de petits volumes, des gouttes de 1 à 10 μm de diamètre, ce qui diminue la probabilité de présence d'une impureté) est de -41.2°C . L'eau peut également être surchauffée jusqu'à 280°C , voir 302°C dans une expérience de chauffage pulsé [8]. Cette gamme (-41.2 à 280°C) s'étend sur plus de trois fois la zone de stabilité, de 0 à 100°C .

La cavitation est un phénomène que l'on rencontre couramment. Un exemple est la présence de bulles derrière l'hélice d'un bateau : la vitesse des écoulements détend l'eau localement (c'est l'effet Bernoulli). Si la vitesse de rotation est suffisante, on voit des bulles se former sur ou derrière les pales, typiquement à des pressions de quelques bars négatifs. Elles peuvent rendre visible l'écoulement du fluide dans le sillage de l'hélice ou l'endommager en s'effondrant à son contact. Ce qui est un inconvénient pour les hélices de bateau a été mis à profit pour le nettoyage de surface à l'aide d'ultra-sons.

Sous certaines conditions, l'effondrement d'une bulle peut générer des flashes lumineux indiquant une température de plusieurs milliers de degrés. La sonoluminescence peut être contrôlée en manipulant une bulle unique et stable dans une onde ultrasonore stationnaire [2], et l'intensité du flash peut être augmentée en forçant l'effondrement de la bulle avec une onde supplémentaire à plus haute fréquence [3].

Le règne animal peut aussi utiliser les propriétés de la cavitation : la crevette *Alpheus heterochaelis* (ou Cardon) en est un exemple. Elle possède une grosse pince à détente qui lui sert à tuer ses proies, de bouclier et parfois même de moyen de communication. En se fermant violemment, la pince crée un jet d'eau qui détend le liquide au point de le déchirer et de nucléer une bulle. L'effondrement de la bulle produit un claquement bruyant, qui peut atteindre 200 dB lorsque la population est importante.

On peut aussi observer de l'eau métastable dans la nature : les cirrus, des nuages de haute altitude sont composés de gouttelettes, qui grâce à leurs petits diamètres (1 à 10 μm) sont surfondues à des températures de -37.5°C [1]. Il existe d'autres types de nuages qui contiennent également de l'eau surfondue en grande quantité mais à des températures moins extrêmes. Dans ces nuages les gouttelettes surfondues jouent un rôle dans la pluie et les phénomènes électriques. On trouve un exemple d'eau sous tension dans l'ascension de la sève des arbres dans les canaux du xylème. Le moteur de l'ascension est l'évaporation de la sève au niveau des feuilles. Ainsi le liquide est aspiré par le haut, et toute la colonne de liquide tire sur la sève jusqu'en haut de l'arbre. La pression dans la sève en haut de l'arbre diminue lorsque la taille de l'arbre augmente. Dans le cas de l'eau, une élévation de 10.33 m diminue la pression d'une atmosphère. Or il est courant de rencontrer des arbres plus grands, où le liquide est donc détendu au point d'être sous tension. Les séquoïas peuvent atteindre des hauteurs de plus de 140 mètres,

la pression de la sève en haut de l'arbre est alors de -13 bar. Cette pression négative est encore amplifiée par les pertes visqueuses et en cas de sécheresse, par le déséquilibre hydrique entre l'arbre et l'environnement proche. Des expériences en laboratoire ont permis d'atteindre dans la sève des tensions de -35 bar [4] et [5]. Le liquide étant sous tension, il peut apparaître une bulle par cavitation dans le canal (phénomène d'embolie), ce qui le rend inopérant.

La première observation d'eau sous tension référencée a été communiquée à la *Royal Society of London* en 1662 par Huygens. L'expérience consistait à remplir d'eau une fiole et à la plonger renversée dans l'eau d'un autre récipient. L'air du récipient est alors pompé, et l'eau est mise sous sa pression de vapeur. Ainsi l'eau au sommet de la fiole subit la traction de la colonne de liquide entre le haut de la fiole et la surface libre du récipient. Sa pression est alors inférieure à la pression de vapeur saturante, l'eau est métastable, et pourtant Huygens a pu observer que l'eau reste liquide au sommet de la fiole. Cette expérience a été reproduite avec des colonnes d'esprit de vin et de mercure, atteignant avec ce dernier une hauteur de 1.87 mètre (75 pouces) soit -2.5 bar au sommet de la colonne.

En 1805, Laplace en appendice de son ouvrage, *Mécanique céleste*, apporte les bases de l'interprétation de ce phénomène en introduisant la tension de surface, comme la différence d'énergie entre deux systèmes, l'un avec une interface, et l'autre sans.

Au 19^{ème} siècle, une expérience analogue à celle de Huygens a été réalisée par Donny [6] en 1846, alors que Berthelot [30] (en 1850) et Reynolds [24] (en 1878) redécouvrent indépendamment la métastabilité de l'eau liquide sous tension. Leurs méthodes, complètement différentes, sont encore aujourd'hui de puissants outils expérimentaux pour l'exploration des pressions négatives. Berthelot a mis l'eau sous tension en utilisant la variation de densité du liquide avec la température, dans un système isochoire (une fiole entièrement remplie d'eau). Reynolds a mis au point une expérience de capillaire tournant où l'eau est détendue par la force centrifuge. On trouvera une revue de ces expériences historiques ref. [22].

En réalité il existe une limite de stabilité à la surchauffe ou à la détente d'un liquide, c'est la ligne spinodale. C'est une ligne d'instabilité, elle ne peut donc pas être atteinte, mais on peut mesurer la limite de métastabilité qui lui est liée dans le cas homogène. Cette limite a pu être observée et mesurée dans l'eau surchauffée, mais les résultats expérimentaux dans l'eau sous tension sont très dispersés, de 0 à -140 MPa. Le but de cette thèse est d'établir avec certitude la limite de cavitation homogène du liquide métastable en le soumettant à une détente intense et brève, qui diminue sa pression sous sa pression de vapeur saturante.

D'autre part, il existe un débat pour savoir si la transition liquide / solide comporte elle aussi une ligne d'instabilité. Cette éventuelle ligne spinodale postulée par Speedy [10] fait appel à une ligne spinodale liquide / vapeur $P_{\text{spin}}(T)$ non monotone. En établissant la forme de la ligne de la limite de stabilité nous

pouvons apporter des arguments à cette discussion.

Nous présenterons tout d'abord le contexte théorique ainsi que les méthodes et les résultats des principales expériences antérieures (Chapitre 2). Dans le Chapitre 3, nous décrivons en détail nos méthodes expérimentales, ainsi qu'une première estimation de la pression de cavitation. Dans le Chapitre 4 nous présentons nos résultats principaux et une étude sur la sensibilité de l'expérience aux impuretés. Enfin, dans le Chapitre 5 nous rapportons des mesures de la pression de cavitation dans d'autres liquides : l'éthanol, le chloroforme et le DiMéthyl SulfOxyde (DMSO) pour lequel cela constitue la toute première mesure.

Chapitre 2

Bilans

L'eau est un liquide complexe : plusieurs scénarios théoriques interprètent les anomalies de l'eau surfondue (voir § 2.1). L'enjeu de ce travail est d'apporter des arguments expérimentaux à cette discussion. Dans un deuxième temps, nous présenterons un modèle de la cavitation dans l'eau et le bilan théorique de la statistique (voir § 2.2) de la nucléation. Enfin, nous verrons une revue des expériences cherchant à mesurer la limite de métastabilité de l'eau liquide sous tension (voir § 2.3).

Sommaire

2.1	Diagramme de phase de l'eau	13
2.1.1	Diagramme de phase de l'eau	14
2.1.2	Lignes spinodales de Speedy et Yamada	15
2.1.3	Enjeux et motivations	17
2.2	Théorie de la cavitation	18
2.2.1	Modèle de paroi mince	18
2.2.2	Notion de spinodale et limite du modèle à paroi mince	19
2.2.3	Taux de nucléation	21
2.2.4	Statistique de la cavitation	22
2.3	Bilan expérimental	23
2.3.1	Centrifugation	23
2.3.2	Méthodes acoustiques	24
2.3.3	Méthode isochore	24
2.3.4	Conclusion	26

2.1 Diagramme de phase de l'eau

Les propriétés de l'eau liquide ont été mesurées de manière extensive dans son domaine de stabilité et même un peu au delà, par exemple, pour l'eau surfondue

(voir § 2.1.1). La forme de la limite de métastabilité de l'eau liquide sous tension à température ambiante reste discutée, et pourrait, selon certains auteurs, être reliée aux anomalies de l'eau surfondue (voir § 2.1.2). La motivation de ce travail est de déterminer expérimentalement cette forme (voir § 2.1.3).

2.1.1 Diagramme de phase de l'eau

Les lignes d'équilibre entre phases ne sont pas toujours des frontières d'instabilité. Dans le cas d'une transition du premier ordre, une phase peut exister en dehors de son domaine de stabilité, décrit par les lignes d'équilibres entre les phases de la Fig. 2.1. Cette phase se retrouve alors dans un état de métastabilité.

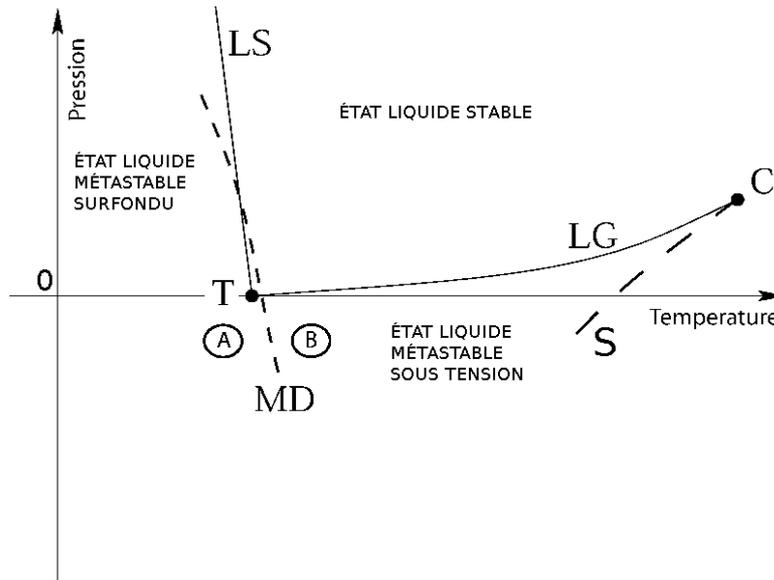


FIG. 2.1 – Diagramme de phase de l'eau, avec C le Point Critique (373,8°C, 220 bar), T le Point Triple (0°C, 6 mbar), les lignes d'équilibres Liquide / Gaz (LG), Liquide / Solide (LS), S est la ligne spinodale ; MD est la ligne de maximum de densité, dans la zone A : $\alpha < 0$ et dans la zone B : $\alpha > 0$.

La nucléation de la phase stable requiert le franchissement d'une barrière d'énergie E_b , dont l'origine est la tension de surface (on verra au § 2.2 comment la calculer). La phase métastable est stable pour de petites perturbations, jusqu'à ce que les fluctuations thermiques soient suffisantes pour la surmonter. C'est, par exemple, le cas de l'eau liquide sous tension (qui n'est pas vaporisée malgré une pression inférieure à la pression de vapeur saturante) ou de l'eau surchauffée (qui n'est pas vaporisée malgré une température supérieure à la température d'équilibre). Mais lorsqu'on s'éloigne de la courbe d'équilibre, le système devient de plus

en plus métastable, E_b diminue. De plus, il existe une ligne d'instabilité totale, la ligne spinodale (ligne S de la Fig. 2.1) où E_b s'annule. Cette limite est définie par la divergence de la compressibilité $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$, où le liquide devient macroscopiquement instable.

L'eau constitue un liquide exotique car le coefficient de dilatation thermique isobare $\alpha_P = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$ change de signe : la densité de l'eau n'est pas une fonction monotone de la température. Il existe donc un maximum de densité (ligne MD), à 4°C sous 1 atmosphère, représenté par la courbe $\alpha = 0$. Comme on le verra, l'existence de cette courbe peut amener des comportements de la spinodale que l'on n'observe pas dans les fluides dont la densité varie avec la température de manière monotone.

2.1.2 Lignes spinodales de Speedy et Yamada

L'eau peut également être maintenue liquide dans un état métastable à des températures inférieures à l'équilibre liquide / solide. Elle est alors surfondue, la température la plus basse atteinte étant de -42°C sous 1 bar (voir Ref. [9], [8] et [7]). Les paramètres thermodynamiques (tels que le coefficient de dilatation thermique, la capacité calorifique...) varient alors fortement (voir Ref. [8]), ce que l'on peut interpréter comme un début de divergence.

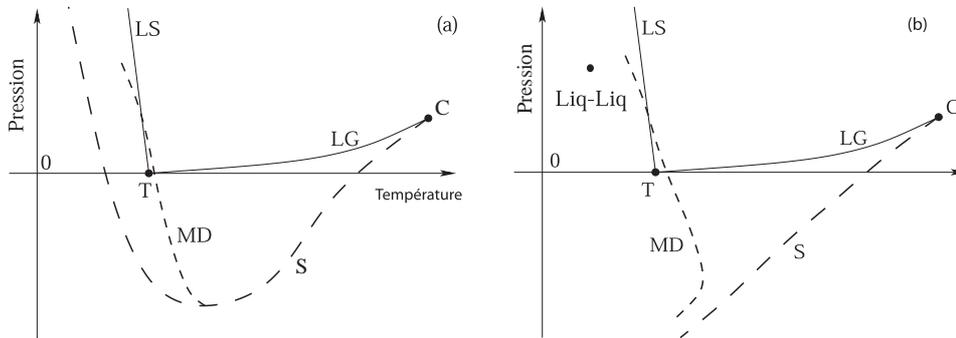


FIG. 2.2 – Fig. (a), le minimum de la spinodale prévu par Speedy à l'hypothétique croisement de la ligne $\alpha = 0$ et de la spinodale. Fig. (b), la ligne $\alpha = 0$ simulée par Yamada, qui ne rencontre pas la spinodale et rebrousse chemin

Une telle divergence pourrait s'expliquer par l'existence d'une ligne d'instabilité Liquide / Solide postulée par R.J. Speedy (Ref. [10]) dans les années 70. Cette ligne serait la continuation de la spinodale Liquide / Vapeur, qui présenterait un minimum vers 40°C (voir Fig. 2.2). En effet, Speedy a montré que ce comportement était rendu possible par l'existence d'une ligne de Maximum de Densité ($\alpha = 0$) dans la phase liquide (voir § 2.1.1) : il existe un minimum si et seulement si la ligne $\alpha = 0$ rencontre la spinodale.

En effet, en considérant le volume $V(P,T)$, et en prenant la différentielle totale,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.1)$$

En dérivant ce volume le long d'un chemin x ,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_x \quad (2.2)$$

donc si on se place le long de la spinodale $V(P,T) = V_s(T)$ et $P(V,T) = P_s(T)$, on a :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x = \frac{dV_s}{dT} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_x = \frac{dP_s}{dT} \quad (2.3)$$

A présent, faisons l'hypothèse que la courbe $\alpha = 0$ atteint la spinodale, il vient :

$$\alpha = 0 = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V_s} \frac{dV_s}{dT} + \kappa_T \frac{dP_s}{dT} \quad (2.4)$$

De plus, nous savons que la compressibilité diverge à la limite spinodale, c'est à dire que $\kappa_T \rightarrow +\infty$ lorsque $P \rightarrow P_s$, et que $\frac{1}{V_s} \frac{dV_s}{dT}$ est fini. Ainsi de l'Eq. 2.4 il vient que $\frac{\alpha}{dP_s/dT} \rightarrow +\infty$, c'est à dire que α et $\frac{dP_s}{dT}$ doivent être du même signe. En conséquence, si la ligne $\alpha = 0$ rencontre la spinodale, alors la pente de $P_s(T)$ change de signe à l'intersection.

Ainsi, la conclusion théorique de l'hypothétique intersection de la courbe $\alpha = 0$ et de la spinodale de transition de phase Liquide / Vapeur est un minimum de la courbe $P_s(T)$. Ce type de comportement a déjà été observé dans l'hélium 3 [11]. $P_s(T)$ pourrait ainsi remonter vers l'hypothétique ligne d'instabilité Liquide / Solide (voir Fig. 2.2). Cette hypothèse est soutenue par l'extrapolation de l'équation d'état de l'eau à pression négative, à partir des mesures effectuées entre 0 à 100 MPa, mais contredite par les expériences de Taborek [12] dans des micro-goutelettes en surfusion : l'observation du taux de nucléation en fonction de la température ne fait pas apparaître de singularité ou d'inflexion malgré des mesures menées jusqu'à -38°C .

Au début des années 90, Poole *et al* (Ref. [13]) ont lié les anomalies de l'eau surfondue avec la découverte de deux types de glace amorphe, à haute et basse densité. Ils ont proposé que $\frac{dP_s}{dT}$ reste positif et que la ligne MD rebrousse chemin : dans ce modèle, la ligne spinodale ne rencontre pas la ligne MD. Un argument en faveur de cette hypothèse a été apporté par Yamada *et al.* (Ref. [14]) avec des simulations numériques de dynamique moléculaire et du potentiel inter-moléculaire TIP5P. Ils trouvent une spinodale monotone, qui ne rencontre jamais la ligne MD (voir Fig. 2.2).

Dans ce cas, il apparaît un nouveau point critique dans la zone de surfusion, avec une ligne d'équilibre entre deux types d'eau liquide à basse et haute densité.

Ce type de point critique a depuis été observé dans différents liquides : le triphényl phosphite (TPP) et le n-butanol [15]. Ce modèle est soutenu par des mesures de la ligne de mélange de la glace IV métastable, voir Ref. [16], qui montre un changement de pente aux environs de son intersection avec l'hypothétique ligne d'équilibre Liquide / Liquide. Récemment, une signature expérimentale de cette transition a été obtenue pour de l'eau confinée à l'état de monocouche dans du verre de silice poreux (Vycor) [17].

Au début des années 2000, apparaît un troisième scénario [18]. Dans celui-ci, il n'existe plus de singularité, la ligne de maximum de densité ferme un espace où $\alpha < 0$, et elle ne rencontre pas la spinodale qui n'a pas de minimum.

On trouvera Ref. [8] une description exhaustive des différents modèles.

2.1.3 Enjeux et motivations

L'expérience menée durant cette thèse a eu pour objet d'apporter des arguments expérimentaux dans le débat sur la forme de la ligne spinodale de l'eau, en mesurant la pression de cavitation de l'eau à température ambiante. Nous n'avons pas accès expérimentalement à la ligne spinodale (S) qui est par définition instable, mais à la ligne de cavitation (LC). On la définit comme la pression à un certain taux de nucléation (voir § 2.2.3). Dans une image simpliste, on peut relier les formes de ces deux lignes comme des lignes de niveaux de la barrière d'énergie E_b .

La ligne de cavitation reflète la ligne spinodale (avec ou sans minimum). Si, comme dans l'extrapolation de l'équation d'état de Speedy [10], S possède un minimum suffisamment prononcé alors LC aussi. Si au contraire, comme dans la simulation de Yamada [14], S est monotone alors LC est monotone. Donc, déterminer la forme de LC constitue un test de validité de l'équation d'état et permettrait de fixer des paramètres de simulations expérimentales.

Récemment, Debenedetti [8], a fait remarquer qu'il est peu probable que la ligne spinodale remonte aux pressions positives dans la zone surfondue. Mais il est toujours possible qu'elle possède un minimum et qu'elle remonte en restant sous tension, comme cela a été calculé dans un modèle de liquide sur réseau [19].

Ainsi, il n'est peut être pas possible de conclure en observant la forme de la spinodale Liquide / Vapeur sur la présence ou non d'une ligne d'instabilité Liquide / Solide. Mais le débat sur l'existence d'un minimum de la spinodale Liquide / Vapeur et donc de la jonction avec la ligne $\alpha = 0$ reste intéressant.

Enfin, on pourra comparer l'eau liquide avec le comportement de l'hélium 3 [11] qui possède également une ligne de maximum de densité. Dans ce liquide, pour interpréter correctement les données de pression de cavitation, il faut faire

intervenir un minimum dans la ligne spinodale, qui est prédit par l'extrapolation de l'équation d'état aux pressions négatives.

2.2 Théorie de la cavitation

Une manière d'évaluer le travail à fournir E_b pour nucléer une bulle est d'utiliser l'approximation de paroi mince (voir § 2.2.1). Mais ce modèle ne prévoit pas de spinodale. Pour cela, il faut utiliser une fonctionnelle de densité (voir § 2.2.2). Une fois E_b connu, on peut calculer un taux de nucléation de la phase stable (voir § 2.2.3). On en déduit alors la probabilité de nucléation au cours d'une expérience (voir § 2.2.4).

2.2.1 Modèle de paroi mince

On cherche à calculer le travail minimum à fournir pour créer une bulle de vapeur. L'approche *de paroi mince* consiste à traiter l'interface liquide / vapeur comme une marche de densité. Le coût associé à la création de l'interface est alors décrit par la tension de surface σ .

Travail de nucléation d'une bulle de vapeur dans le modèle de paroi mince

Pour estimer le travail minimum à fournir, considérons une bulle de vapeur, de rayon R , au sein du liquide à la pression P et à la pression de vapeur saturante ¹ P_{sat} . On peut calculer l'énergie libre F de cette bulle de vapeur nucléée à pression de vapeur saturante P_{sat} dans un liquide par la somme de deux termes :

- Un terme de création d'interface, c'est à dire de son coût énergétique

$$\Delta F_{surf} = 4\pi R^2 \sigma \quad (2.5)$$

avec σ la tension de surface.

- Un terme de volume, c'est à dire le travail effectué par la pression négative sur le volume V . $\Delta F_{vol} = (-PV)_{bulle} - (-PV)_{liquide}$, ce qui donne

$$\Delta F_{vol} = (P - P_{sat})V_{bulle} \quad (2.6)$$

avec P_{sat} la pression de vapeur saturante.

En général $P_{sat} \ll |P|$, ce qui permet de négliger le terme en P_{sat} , d'où $\Delta F_{vol} = \frac{4}{3}\pi R^3 P = -\frac{4}{3}\pi R^3 |P|$

¹En toute rigueur il faut égaliser les potentiels chimiques à l'interface liquide-vapeur, et tenir compte de la compressibilité. Ainsi, la pression dans la bulle P_v est différente de P_{sat} , et il vient $0 < P_v < P_{sat}$. Mais proche de l'équilibre $P_v \sim P_{sat}$, et loin du point critique $P_{sat} \ll |P|$. on peut donc prendre $P_v = P_{sat}$

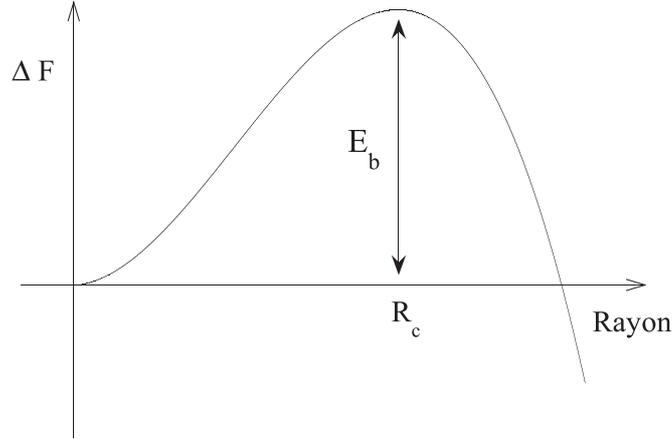


FIG. 2.3 – Travail minimal à fournir pour créer un germe de vapeur sphérique de rayon R . On observe la barrière d'énergie $E_b = \frac{16\pi\sigma^3}{3P^2}$ à franchir, et le rayon critique $R_c = -\frac{2\sigma}{P}$ du germe nécessaire à la nucléation dans un liquide.

on a donc :

$$\Delta F = \Delta F_{surf} + \Delta F_{vol} = 4\pi R^2\sigma + \frac{4}{3}\pi R^3 P \quad (2.7)$$

Cette énergie est représentée Fig. 2.3. Elle s'annule en $R_0 = -3\sigma/P$, au delà, les pressions deviennent négatives ce qui est rendu possible dans un liquide par l'existence de forces interatomiques attractives. Il existe un maximum pour $R = R_c = -\frac{2\sigma}{P}$ où $\Delta F_{max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3P^2}$. ΔF_{max} est la barrière d'énergie E_b à franchir pour nucléer une bulle :

$$E_b(P) = \frac{16\pi\sigma^3}{3P^2} \quad (2.8)$$

C'est cette barrière qui permet au liquide de traverser la ligne d'équilibre liquide / vapeur sans pour autant nucléer la phase gazeuse stable. Tant qu'un germe ne franchit pas le rayon critique, l'eau reste liquide, elle est métastable. Si le rayon d'un germe franchit R_c , il verra son volume augmenter infiniment tandis que dans le cas où $R < R_c$ le germe diminuera jusqu'à disparaître.

2.2.2 Notion de spinodale et limite du modèle à paroi mince

L'approximation de paroi mince néglige l'épaisseur de l'interface devant le rayon de la bulle. Or l'épaisseur de l'interface liquide / vapeur est comprise entre 0.4 et 1 nm [20], donc ce modèle devient inutilisable lorsque le rayon critique d'un germe de nucléation est nanométrique.

D'autre part, la barrière d'énergie ne s'annule jamais, elle tend simplement vers 0 lorsque $P \rightarrow \infty$. Il n'y a pas de pression limite théorique à la métastabilité

du liquide.

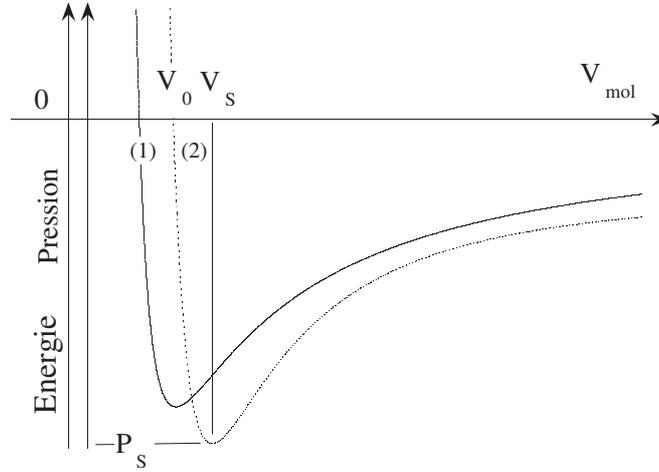


FIG. 2.4 – Lignes de l'énergie d'un liquide (—) et de sa dérivée, la pression (\cdots). En raison d'argument sur la compressibilité, la zone 1 est stable ($V < V_0$), la zone 2 métastable ($V_0 < V < V_S$) et $V = V_S$ la limite d'instabilité; à (V_S, P_S) la pression atteint un minimum absolu.

En réalité, on ne peut pas détendre un liquide indéfiniment, il y a une pression négative maximum à laquelle le liquide devient macroscopiquement instable. C'est la limite spinodale, en voici une explication qualitative :

On peut prolonger la fonction donnant l'énergie du liquide en fonction de son volume molaire, c'est celle d'un potentiel interatomique, répulsif à courte portée et attractif à longue portée. Comme la pression P vaut $-(dE/dV)_S$, on observe que P doit s'annuler à l'équilibre liquide / vapeur pour la masse volumique ρ_0 et lorsque ρ tend vers 0. Donc il existe une masse volumique critique ρ_S comprise entre 0 et ρ_0 , où la pression atteint un minimum négatif² P_S (voir Fig. 2.4).

Un critère de stabilité thermodynamique donne $\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S > 0$, qui impose que le liquide doit voir sa pression diminuer lorsque sa masse volumique augmente. Cette condition n'est plus vérifiée lorsque $|P| > |P_{\text{spin}}|$, dans la zone 3 de la Fig. 2.4 .

Ainsi le liquide devient macroscopiquement instable à P_{spin} , où la moindre fluctuation est amplifiée. Dans la zone entre V_0 et V_S (zone 2 Fig. 2.4) l'état métastable peut exister. Ce sont alors les fluctuations qui feront franchir la barrière d'énergie au liquide.

Pour tenir compte de l'existence de la pression minimum absolue P_S où $E_b = 0$, il

² $\lim_{T \rightarrow T_c} P_S \rightarrow P_c > 0$. Or ici $P_S < 0$. Ce modèle n'est donc plus valable près du point critique.

faut changer de modèle de nucléation, et tenir compte du caractère non homogène de la densité ρ à l'interface. La méthode de la Fonctionnelle de Densité (DFT) consiste à calculer la densité d'énergie libre totale en chaque point du système non homogène, en additionnant deux termes :

- Un terme associé à la densité d'énergie libre dans un système homogène ($f(\rho)$)
- Un terme associé à la densité d'énergie libre de la distribution de densité non homogène de l'interface ($\nabla\rho$)

puis à calculer l'énergie libre totale F du système en intégrant sur tout le volume :

$$F = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r (f(\rho) + \lambda(\nabla\rho)^2) \quad (2.9)$$

avec λ un paramètre positif. On trouvera les détails du modèle de fonctionnelle de densité Ref. [21] et Ref. [20] une application à l'eau.

2.2.3 Taux de nucléation

La cavitation homogène est un phénomène dont l'origine, lorsque l'on est dans l'état métastable (entre l'équilibre liquide / vapeur et la spinodale) provient des fluctuations thermiques du milieu.

On peut écrire le taux de nucléation par unité de volume et de temps sous la forme d'une loi de Boltzmann :

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\frac{E_b}{kT}} \quad (2.10)$$

Le calcul de Γ_0 est délicat : il requiert un traitement cinétique complet du problème, difficile à obtenir pour un liquide. Nous nous contenterons ici d'une estimation, en écrivant Γ_0 comme le produit du nombre de sites de nucléation indépendants par unité de volume (l'inverse du volume du germe critique V_c) par la fréquence caractéristique des fluctuations thermiques (on peut prendre par exemple kT/h). Pour un rayon critique de l'ordre de $R_c = 1$ nm, on a :

$$\Gamma_0 \sim \frac{1}{4/3\pi R_c^3} \frac{kT}{h} = 1.5^{39} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1} \quad (2.11)$$

En prenant V le volume de l'expérience et τ sa durée, la cavitation devient importante pour $\Gamma\tau V \sim 1$. On prendra, en accord avec le § 2.2.4, $\Gamma\tau V \sim \ln 2$. On en déduit P_{cav} :

$$P_{\text{cav}} \sim - \left(\frac{16\pi\sigma^3}{3kT \ln(\Gamma_0 V \tau / \ln 2)} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

avec,

$$E_b = kT \ln \left(\frac{\Gamma_0 V \tau}{\ln 2} \right) \quad (2.13)$$

On voit que la pression de cavitation dépend de $V\tau$, et donc des paramètres de l'expérience considérée. Cependant la dépendance est faible (logarithmique), si bien que l'on peut considérer P_{cav} comme une propriété intrinsèque du liquide. De même, une erreur sur Γ_0 n'affectera que peu P_{cav} .

Pour s'en convaincre, en prenant la valeur de la tension de surface à 20 °C $\sigma = 72.8 \text{ mN.m}^{-1}$, et les valeurs typiques de V et τ de notre expérience (voir tableau 2.1), soit $\Gamma_0 V\tau \sim 1.5 \times 10^{19}$, on trouve $P_{\text{cav}} = -178 \text{ MPa}$. Avec $(\Gamma_0 V\tau) \cdot 10^3$ (resp. $(\Gamma_0 V\tau) \times 10^{-3}$) on trouve 167 MPa (resp. 195 MPa).

2.2.4 Statistique de la cavitation

Pour relier le taux de nucléation (voir 2.2.3) à la probabilité de nucléation, considérons $\Pi(t)$ la probabilité de n'observer aucune bulle pendant un temps t et dans un volume V_{exp} . On a alors la probabilité $1 - \Gamma V dt$ qu'il n'y ait pas de bulle pendant un temps infinitésimal, et la probabilité $\Pi(t + dt) = \Pi(t)(1 - \Gamma V dt)$ qu'il n'y ait pas eu de bulle depuis l'origine des temps jusqu'à $t + dt$.

On a donc en intégrant, et en remarquant que $\Pi(\tau = 0) = 1$

$$\Pi(t) = \exp(-\Gamma V_{\text{exp}} t) \quad (2.14)$$

La probabilité d'observer une bulle dans une expérience de durée τ_{exp} est donc $\Sigma = 1 - \Pi(\tau_{\text{exp}})$, c'est à dire :

$$\Sigma = 1 - \exp(-\Gamma V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}) \quad (2.15)$$

En remplaçant le taux de nucléation par son expression dans le cas d'une activation thermique (voir § 2.2.3), on trouve :

$$\Sigma = 1 - \exp\left(-\Gamma_0 V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}} \exp\left(\frac{-E_b}{kT}\right)\right) \quad (2.16)$$

Enfin, en remarquant que $\Gamma_0 V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}} \exp((-E_b)_{\Sigma=1/2}/kT) = \ln 2$ et en développant $\exp(-E_b/kT)$ autour de $(P_{\text{cav}})_{\Sigma=1/2}$, la pression pour laquelle la probabilité vaut $1/2$ on trouve :

$$\Sigma = 1 - \exp\left(-\ln 2 \cdot \exp\left(\xi \left(\frac{P}{P_{\text{cav}}} - 1\right)\right)\right) \quad (2.17)$$

avec

$$\xi = -\frac{P_{\text{cav}}}{kT} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{\Sigma=1/2} \quad (2.18)$$

Nous avons donc une expression de la variation de la probabilité de nucléer en fonction de la pression, paramétrée par la pression de cavitation ($P_{\text{cav}}(\Sigma = 1/2)$) et ξ . Elle présente une forme en double exponentielle caractéristique (voir Fig. 3.20), et nous l'appellerons *courbe en S* dans la suite. La dépendance en double

exponentielle encadre un intervalle étroit de pression où Σ passe de 0 à 1, la partie la plus raide et donc la plus sensible, étant autour de $\Sigma = 1/2$. Nous définissons la pression seuil, comme $P_{cav} = P_{cav}(\Sigma = 1/2)$.

On peut évaluer la valeur de ξ dans le modèle à paroi mince, en introduisant l'expression de E_b (Eq. 2.8), dans l'Eq. 2.18, on trouve :

$$\xi_{TWA} = 2 \ln \left(\frac{\Gamma_0 V \tau}{\ln 2} \right) \sim 89 \quad (2.19)$$

avec pour $\Gamma_0 V \tau$ la valeur du § 2.2.3, et avec l'Eq. 2.13 :

$$E_b = \frac{12kT\xi}{\rho} \quad (2.20)$$

2.3 Bilan expérimental

On peut dater les premières expériences de l'eau sous tension au 17^{ème} siècle (voir Kell [22]). La mesure de la pression de cavitation fait l'objet d'expériences depuis le 19^{ème} siècle (Berthelot, Rayleigh), avec des méthodes et des approches complètement différentes. Dans cette section, nous ferons une courte revue des expériences historiquement les plus importantes, et nous en comparerons les résultats (voir Tab. 2.1 et Fig. 2.5 et 2.6). On trouvera une revue plus complète des expériences de cavitation [23].

2.3.1 Centrifugation

La plus ancienne expérience de centrifugation a été effectuée par Reynolds en 1878 [24]. Pour mettre l'eau sous tension, il a utilisé un tube en forme de U scellé et partiellement rempli d'eau, et l'a fait tourner à une vitesse ω . L'eau se trouvant soumise à la force centrifuge, la pression minimale dans le tube s'écrit $P = P_0 - 1/2\rho\omega^2r^2$ avec P_0 la pression atmosphérique, ρ la densité de l'eau et r la distance entre l'interface liquide / vapeur et l'axe de rotation. Reynolds obtint avec cette méthode $P_{cav} = -0.49$ MPa.

Plus tard, la centrifugation a été réutilisée, notamment par Briggs [25] en 1950 qui a obtenu les pressions les plus négatives avec cette méthode. Il s'est servi d'un capillaire ouvert en forme de Z, en pyrex rempli d'eau distillée. Il a obtenu $P_{cav} = -27.7$ MPa à 10°C. Il a également exploré la variation de la pression de cavitation avec la température (voir Fig 2.5), et a trouvé un minimum marqué : P_{cav} varie de -27.7 à -22 MPa de 10 à 50°C ; et de -27.7 à -2 MPa entre 10 et 0°C.

La technique de centrifugation est également utilisée pour mesurer la vulnérabilité des canaux de conduction de la sève dans les branches d'arbre. Elle peut être combinée avec une mesure simultanée de la conductivité hydraulique de la branche afin de mesurer le taux de canaux ayant subi une embolie [26].

2.3.2 Méthodes acoustiques

Une autre méthode pour mettre sous tension le liquide est d'utiliser des ondes acoustiques de grande amplitude. Les méthodes acoustiques ont un intérêt particulier, puisqu'elles permettent, lorsque l'onde est focalisée, de travailler dans le volume du liquide, c'est à dire de s'affranchir de la nucléation hétérogène due aux parois.

Plusieurs groupes ont utilisé les ondes de choc pour mettre sous tension le liquide. L'eau est alors mise sous tension directement ou après réflexion pour inverser un front d'onde à pression positive. Les résultats sont très dispersés, la pression la plus négative avec cette méthode a été obtenue par Boteler et Sutherland [27] : en utilisant un système de bélier, ils estiment $P_{cav} = -10.2$ MPa. Wurster *et al.* [28] rapportent une expérience de focalisation d'une onde de choc. L'onde est générée par un piston électromagnétique, puis focalisée par un réflecteur parabolique. Un hydrophone à fibre optique mesure ensuite la variation de l'indice optique, via la réflectivité d'un laser à l'interface fibre / eau. De là, est déduite la densité, et la pression est extrapolée à partir d'une équation d'état. Ils trouvent $P_{cav} = -27$ MPa.

Une autre manière de mettre sous tension le liquide est d'utiliser une onde acoustique progressive ou stationnaire, focalisée ou non. Cette méthode a été utilisée par un grand nombre de groupes, mais leurs résultats sont également très dispersés allant jusqu'à la pression positive de 0.1 MPa en raison de la présence de germes de nucléation dans le volume expérimental. Les pressions les plus négatives ont été obtenues par Greenspan et Tschiegg [29] en générant une onde acoustique stationnaire focalisée dans un cylindre en acier inoxydable contenant de l'eau purifiée et dégazée. Les auteurs définissent le seuil en fonction du temps moyen d'apparition de la nucléation : ils trouvent -16 MPa (resp. -21 MPa) pour une attente de plusieurs minutes (resp. secondes). Nous prendrons la valeur de -21 MPa pour la comparaison Tab. 2.1 et Fig. 2.5 et 2.6. P_{cav} est estimé par la méthode de variation de la pression statique : en augmentant la pression du liquide de 0.1 à 0.8 MPa, l'amplitude de l'onde stationnaire doit également augmenter pour continuer à atteindre P_{cav} . En extrapolant linéairement la pression jusqu'à une amplitude nulle, on déduit P_{cav} .

2.3.3 Méthode isochore

La densité d'un liquide dépend de sa température. Si on remplit entièrement une cavité et que l'on fait varier la température, la pression va suivre une isochore. En remplissant un récipient à haute température puis en refroidissant la densité va baisser, et si la température est suffisamment basse la pression va s'annuler puis devenir négative car le liquide va coller aux parois. Il est donc possible de mettre sous tension le liquide. Dans ce cas, le paramètre physique mesuré est la température, la pression est estimée par extrapolation de l'équation d'état aux

pressions négatives.

Vase de Berthelot

La première mesure de la pression de cavitation utilisant la variation de la densité avec la température a été faite par Berthelot en 1850 [30]. En utilisant un récipient scellé rempli d'eau puis en chauffant pour dissoudre le reste de gaz emprisonné dans le vase, il a observé de la cavitation à une température de 18°C correspondant à une pression de -5 MPa.

Dans des expériences ultérieures, le verre du vase est remplacé par de l'acier inoxydable et la pression est mesurée directement par l'addition d'une jauge de pression. Cela permet de ne plus dépendre de l'extrapolation de l'équation d'état à des pressions très négatives. Avec cette méthode, Jones *et al.* [31] en 1981 ont pu atteindre $P_{\text{cav}} = -4.7$ MPa. Plus récemment Ohde *et al.* [32] ont effectué plusieurs milliers de cycles de température, ce qui constitue un des seuls exemples d'étude statistique de la cavitation, et ont atteint -18.5 MPa à 53°C.

Une variante de la méthode du tube de Berthelot utilise un capillaire en hélice servant de jauge de Bourdon : en se déformant il permet de mesurer la pression. La pression négative est extrapolée à partir de la calibration à pression positive. Les pressions de cavitation mesurées varient beaucoup suivant les groupes. Meyer a obtenu -7.3 MPa à 18°C [33] ; Evans -5 MPa à 20°C [34] et Henderson et Speedy -16 MPa à 38°C [35], observant même de l'eau encore liquide à -20.3 MPa à 8.3°C [36].

Inclusions minérales

Zheng *et al.* [37] ont utilisé la méthode de Berthelot dans des inclusions synthétiques (en quartz, calcite et fluorite), de taille typique 10 à 100 μm . Les inclusions sont remplies d'eau ultra-pure et scellées à haute température dans un autoclave, ce qui fixe la densité. Elles sont ensuite refroidies, et au moment de la nucléation T_{cav} est mesuré. P_{cav} est ensuite extrapolé avec l'équation d'état HGK mesurée aux pressions pour lesquelles le liquide est stable.

Zheng *et al.* trouvent la pression de cavitation la plus négative à $T=45^\circ\text{C}$, ce qui correspond à $P_{\text{cav}} = -140$ MPa. Les inclusions refroidies à des températures inférieures à 45°C ne cavitent plus. Les auteurs interprètent ce résultat comme un minimum de l'isochore : s'il existe un minimum, c'est l'intersection avec la ligne de maximum de densité (MD), or la position (45°C, $P_{\text{cav}} = -140$ MPa) correspond bien à l'extrapolation des mesures de MD à pression positive, et on s'attend à ce qu'elle rencontre la spinodale comme dans le modèle de Speedy. Ce qui donne un minimum $P_{\text{cav}} = -140$ MPa pour $T \sim 45^\circ\text{C}$; de plus, une inclusion refroidie à -40°C ne nucléé jamais. Les auteurs interprètent ce résultat comme un argument en faveur du modèle théorique de Speedy, et d'une spinodale avec un minimum.

Ultérieurement, une autre estimation de la pression dans des inclusions a été faite par Alvarenga *et al.* [38], en mesurant la vitesse du son par diffusion Brillouin. Ils trouvent $P_{\text{cav}} < -100$ MPa à $T=20^\circ\text{C}$. Mais là encore, la pression est estimée à partir d'une extrapolation de l'équation d'état, en supposant que $(\partial c/\partial P)_T$ reste constant, égale à sa valeur à l'équilibre liquide / vapeur. Pour s'assurer définitivement de la pression atteinte à une température, il faudrait connaître l'équation d'état, en mesurant deux paramètres simultanément, par exemple P et ρ ou c et ρ .

Zheng *et al.* rapportent que le comportement des inclusions dépend de leur température de remplissage. Les inclusions d'un échantillon autoclavé à $T > 400^\circ\text{C}$ ont des T_{cav} très reproductibles (à $\pm 2^\circ\text{C}$). Inversement, si $T < 400^\circ\text{C}$ les résultats sont très dispersés. Les auteurs attribuent cet effet à d'hypothétiques agrégats de molécules de surfactants qui provoqueraient de la nucléation hétérogène, mais qui seraient détruits par les hautes températures.

Méthode	Ref	T °	V mm ³	τ s	$J = 1/(V\tau)$ mm ⁻³ s ⁻¹	parois	P_{cav} MPa
Iso.	[36]	40	1	20	5×10^{-2}	Pyrex	-16
Iso.	[32]	53	47	5	4.3×10^{-3}	Inox	-18.5
Centr.	[25]	10	0.38	10	2.6×10^{-1}	Pyrex	-27.7
Choc	[28]	25	0.003	10^{-8}	3.3×10^{10}	F. Opt.	-27
Stat.	[29]	30	200	0.1	5×10^{-2}	–	-21
Inc.	[37]	40-47	4.2×10^{-6}	1	2.4×10^5	Quartz	-140
Prog.	[39]	20	2.1×10^{-4}	4.5×10^{-8}	1.1×10^{11}	–	-24

TAB. 2.1 – Comparaison des expériences de cavitation mesurant les pressions les plus négatives. Pour chaque expérience seules les P_{cav} les plus négatifs sont rapportés. Nous avons estimé V et τ lorsqu'ils manquaient. Nous avons ajouté nos résultats [39] à 20°C que nous présenterons dans la suite. On a représenté $P_{\text{cav}}(J)$ Fig. 2.5 et $P_{\text{cav}}(T)$ Fig. 2.6.

2.3.4 Conclusion

Le tableau 2.1 récapitule les méthodes et les résultats des expériences mesurant les pressions de cavitation les plus négatives. On compare ces résultats au paramètre $V\tau$ qui peut affecter la nucléation (voir § 2.2.3). Les valeurs de V et τ lorsqu'elles manquaient, ont été estimées en les définissant comme leur valeur à $0.99P_{\text{cav}}$. On mentionne également la présence éventuelle de parois qui peuvent être source de nucléation hétérogène.

On constate (Fig. 2.5) que les pressions de cavitation se séparent en deux groupes : le premier est proche de la prédiction théorique, $P_{\text{cav}} < -100$ MPa, il

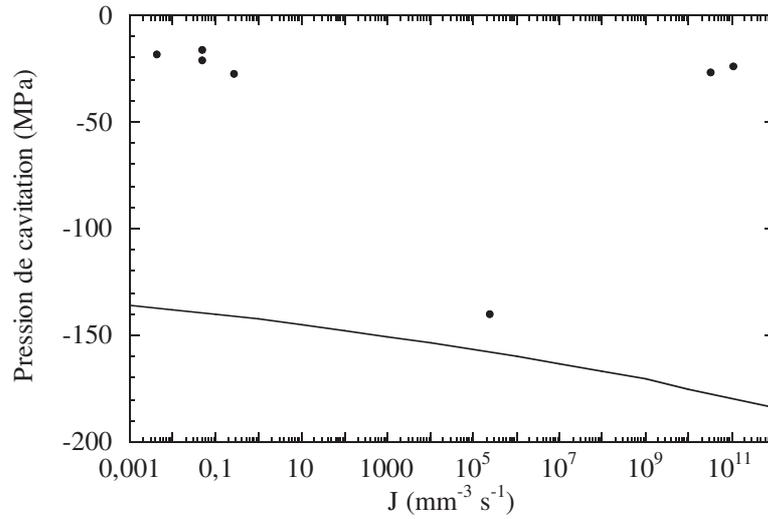


FIG. 2.5 – Pression de cavitation du Tab. 2.1 en fonction de $J = 1/v\tau$, comparée à la prédiction du modèle à paroi mince (—). Seule la mesure dans les inclusions s’approche de la valeur attendue de P_{cav} . Toutes les autres expériences sont de l’ordre de -30 MPa.

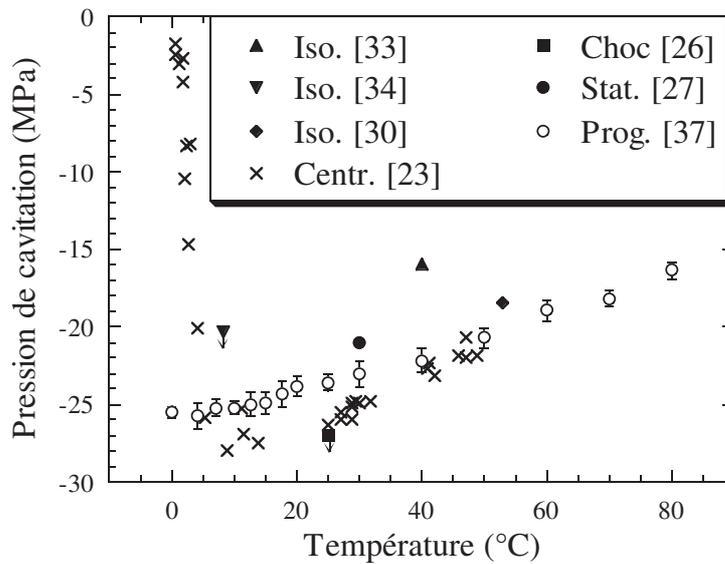


FIG. 2.6 – Pression de cavitation en fonction de la température, à partir des données du Tab. 2.1 où sont décrites les méthodes correspondantes. Seul le résultat des inclusions n’est pas représenté. Les barres d’erreur sur nos mesures (o) représentent l’incertitude de la calibration.

est constitué uniquement des mesures faites dans les inclusions, le deuxième où $P_{\text{cav}} > -30$ MPa est composé de toutes les autres expériences. On ne peut pas relier la différence de P_{cav} au paramètre $V\tau$: deux expériences (avec des ondes de choc [28] et ce travail) ont des $V\tau$ plus petits et trouvent des pressions de cavitation moins négatives que dans les inclusions.

La Fig. 2.6 compare les pressions de cavitation les plus négatives, inclusions exceptées. On constate la cohérence des résultats quel que soit J d'une part et quelle que soit la présence ou non de parois d'autre part, sauf dans la zone 0.1 à 10°C où Briggs trouve une pente négative très marquée.

Chapitre 3

Dispositif

Dans ce chapitre nous détaillons la méthode utilisée pour mettre sous tension le liquide, ainsi que les moyens de détection de la nucléation employés. Dans un deuxième temps nous discutons la qualité de l'eau ultra-pure et des précautions prises pour éviter les pollutions. Enfin nous rapportons une première évaluation expérimentale directe de la pression de cavitation.

Sommaire

3.1 Principes	29
3.1.1 Générer et focaliser une onde acoustique pulsée	30
3.1.2 Dispositif électrique	31
3.1.3 Cellule en pression thermostatée	33
3.1.4 L'eau	40
3.2 Cavitation	45
3.2.1 Méthodes de Détection	45
3.2.2 Statistiques	50
3.2.3 Acquisition d'une courbe en S	54
3.3 Caractérisation de la céramique	55
3.3.1 Étude à l'hydrophone	55
3.3.2 Tension et Fréquence	60
3.4 Calibration par la méthode de variation de pression statique	63

3.1 Principes

Pour mettre sous tension le liquide nous utilisons une céramique piézo-électrique hémisphérique pour focaliser une onde acoustique loin de toute paroi (voir § 3.1.1). La céramique est excitée à 1 MHz par salves, avec un amplificateur radio-fréquence (voir § 3.1.2). Suivant les besoins nous avons utilisé différents types de

cellules, étanche ou ouvertes sur l'atmosphère (voir § 3.1.3). La qualité de l'eau est une question fondamentale, nous employons de l'eau ultra-pure ELGA (voir § 3.1.4) dégazée, et nous avons testé la pollution induite par les matériaux de la cellule.

3.1.1 Générer et focaliser une onde acoustique pulsée

Une céramique piézo-électrique PZT (Zirconate Titanate de Plomb) est un transducteur électromécanique : l'application d'une tension électrique entre ses deux faces se traduit par une variation de son épaisseur. Ainsi, si on excite une céramique avec une tension alternative, on va créer une onde acoustique à la fréquence de l'excitation. Pour avoir une amplitude maximum, nous employons la céramique à sa fréquence de résonance.

L'onde acoustique est une onde de pression que l'on peut focaliser en utilisant une céramique de géométrie hémisphérique (Fig. 3.1). L'onde de pression est focalisée au point central de l'hémisphère. La nucléation intervient lorsque le fluide est mis sous une tension suffisante, pendant la période de dépression.

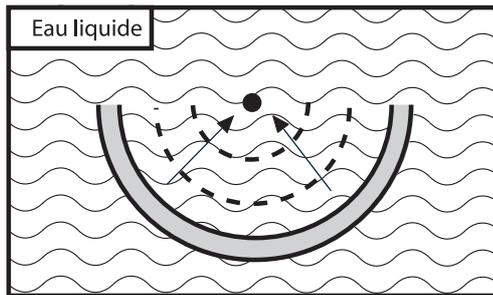


FIG. 3.1 – Schéma de la céramique, de diamètre 20 mm. Le matériau piézo-électrique (zone grisée) est recouvert par des électrodes (lignes continues). Lorsque la céramique vibre, elle émet une onde qui se focalise (lignes pointillées) au centre géométrique de l'hémisphère.

On a vu que des méthodes acoustiques ont déjà été utilisées pour mettre sous tension les liquides, mais aucun système utilisant des ondes progressives (temps expérimental petit devant celui utilisant des ondes stationnaires) n'a permis d'observer une nucléation dans de l'eau pure à des pressions très négatives (sauf Wurster *et al.* voir § 2.3.2, avec des ondes de choc). La focalisation à haute fréquence a deux avantages majeurs. D'une part le volume expérimental est très petit (il vaut $2.1 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3$ et a une forme ellipsoïdale, voir 3.3.1), d'autre part les pressions négatives ne sont atteintes que dans le volume de liquide, ce qui sup-

Nous utilisons deux tailles de céramique qui correspondent à deux fréquences de résonance qui sont les fréquences d'utilisation. L'une de diamètres (intérieur-extérieur) 16-20 mm à 1 MHz, l'autre de 15-18 mm à 1.3MHz, provenant des constructeurs Channel Industries et Quartz et Silice.

Les électrodes des faces interne et externe sont réalisées par des dépôts d'argent en fusion par les fabricants. Nous avons ultérieurement remplacé les électrodes commerciales par des électrodes réalisées au laboratoire. Elles sont composées en deux temps, en premier une évaporation d'or dépose une

couche de 5000Å, puis un dépôt électrolytique augmente l'épaisseur de la surface à environ $1\mu\text{m}$.

prime les risques de nucléation hétérogène sur les parois. La technique a été mise au point par Nissen *et al.* [40], reprise par Pettersen *et al.* [41], et au laboratoire pour étudier la cavitation dans l'hélium [11].

On relie donc une tension électrique à un état de dépression du système, celle-ci devenant le paramètre contrôlable de la nucléation. La pression seuil, ou pression de cavitation P_{cav} , correspondant à une probabilité de nucléer de $1/2$, devient dans le domaine de l'expérimentation une tension de cavitation V_{cav} . Ainsi, en prenant $P \propto V$ et en remplaçant dans l'Eq. 2.17, on obtient la relation $\Sigma(V)$:

$$\Sigma = 1 - \exp \left(- \ln 2 \cdot \exp \left(\xi \left(\frac{V}{V_{cav}} - 1 \right) \right) \right) \quad (3.1)$$

avec

$$\xi = - \frac{V_{cav}}{kT} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\Sigma=1/2} \quad (3.2)$$

Le travail expérimental est fait en fonction de cette tension, il est donc nécessaire de calibrer la céramique, c'est à dire de mettre en fonction l'un de l'autre la pression et la tension. Nous avons utilisé pour cela deux méthodes indépendantes, l'une (voir § 4.1.1) basée sur la variation de la pression statique, c'est à dire la pression du liquide sans excitation de la céramique, l'autre (voir § 3.3.1) sur la mesure directe de la pression au point focal avec des hydrophones très fins (plus petits que la longueur d'onde).

3.1.2 Dispositif électrique

La céramique est excitée par salves, constituées de quelques cycles à 1 MHz, et répétées, typiquement, toutes les secondes. Nous utilisons un amplificateur pulsé commercial RITEC GA 2500 radio fréquence. Le gain est contrôlé par la tension de contrôle (V_{cont}) appliquée sur une entrée analogique. Nous émettons cette tension avec les sorties analogiques d'une carte National Instruments DAQ NI 6014 branchée sur un ordinateur. L'amplificateur est déclenché par une porte au standard TTL, à deux positions 0/5V. Lorsque la porte est à 5 Volt, l'amplificateur émet la fonction.

La fonction et la porte sont émises par un Générateur de Fonctions arbitraires (GF) Agilent 33120 A. La porte de ce modèle est inversée (émission à la tension 0 V de la porte). Pour la redresser, nous disposons une porte NAND en série de la porte émise par le GF.

La fonction d'excitation est créée à partir du programme commercial *Agilent Intuilink*, que nous pouvons ensuite charger dans le GF. L'afflux massif de courant au début et à la fin de la porte crée des surtensions. Pour nous en extraire, nous concentrons la fonction au milieu de la porte en ajoutant, avant le premier cycle et après le dernier, une portion de signal nul. Nous choisissons la fréquence de la fonction d'excitation à la résonance de la céramique, et nous réglons le nombre de cycles à l'aide de son facteur de qualité (voir § 3.3.2).

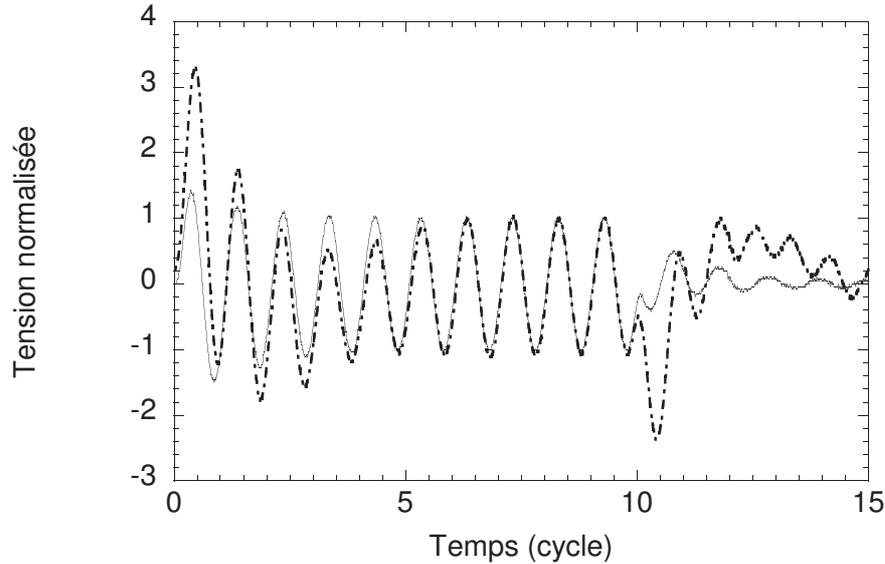


FIG. 3.2 – Signaux d’excitation de 10 cycles normalisés pour que l’amplitude du dernier pic soit de 1. Ils sont obtenus avec un branchement direct de la céramique en sortie de l’amplificateur (ligne hachurée) et avec la configuration transfo $1/2$ et résistance de 144.5Ω en parallèle (ligne continue).

L’amplificateur est conçu pour débiter sur une résistance de sortie de 50Ω . Or la valeur typique d’impédance à résonance de la céramique (voir § 3.3.2) est de 25Ω . Le signal d’excitation est alors dissymétrique, le premier cycle étant plus grand que les suivants. Nous avons optimisé le circuit électrique en adaptant sa résistance avec l’impédance de sortie de l’amplificateur. Le signal d’excitation est rendu plus carré en utilisant un transformateur de puissance en série et une résistance en parallèle avec la céramique. La meilleure configuration amplitude du premier pic / amplitude des autres pics est obtenue avec une résistance en parallèle de 144.5Ω puis un transformateur en position $1/2$, c’est à dire qu’il multiplie la résistance de la céramique par deux (voir schéma Fig. 3.4 et Fig. 3.2).

Le signal d’excitation, est mesuré à la sortie du transformateur calibré à -40 dB sur 50Ω , avec un oscilloscope numérique TekTronix modèle TDS 420 A pouvant acquérir 100 Mega-échantillons par seconde. On voit que la forme du signal d’excitation n’est pas exactement sinusoïdale, l’amplitude des trois premiers cycles est décroissante, elle se stabilise après. Il existe également une légère distorsion à la fin de l’excitation.

C’est pourquoi nous effectuons la mesure de la tension d’excitation $11/2$ période avant la fin de l’excitation, sur la dernière période non perturbée du signal d’excitation. Nous mesurons la valeur quadratique moyenne sur une période de la tension (c’est le *root mean square*, $RMS = \sqrt{\langle V^2 \rangle}$) sur une période prise entre

des zéros du signal, c'est le CyRMS (voir Fig. 3.3). On l'appellera dans la suite la tension d'excitation V_{RMS} . Nous effectuons cette mesure sur toutes les salves. De plus, nous sauons le signal d'excitation complet au seuil (V_{cav}) de chaque courbe en S (voir § 3.2.3).

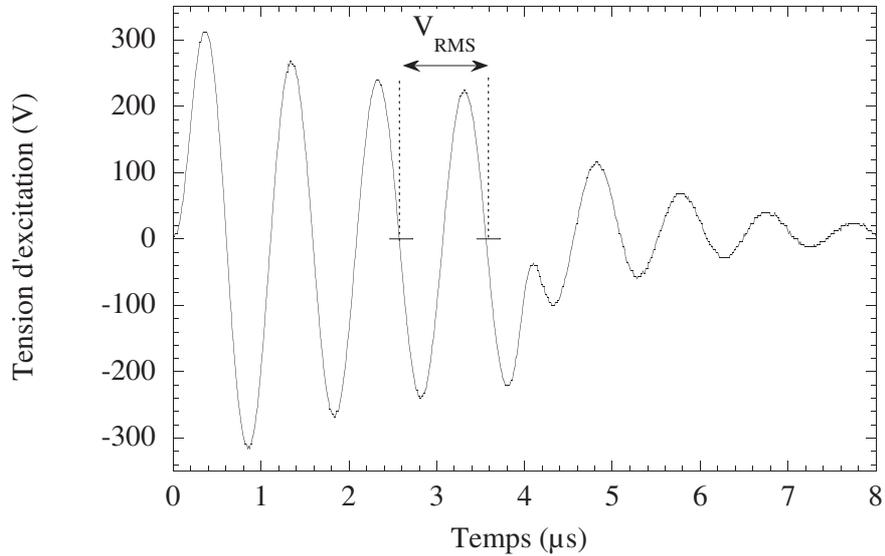


FIG. 3.3 – Tension d'excitation typique de 4 cycles à 1 MHz aux bornes de la céramique. Il existe une distorsion à la fin de l'excitation, c'est pourquoi on mesure V_{RMS} sur le dernier cycle non perturbé (entre les lignes pointillées), à $1/2$ période de la fin des 4 cycles. Ici $V_{RMS} = 164.4$ V.

Nous avons constaté que l'amplificateur a un temps de chauffage d'environ une heure, nous avons donc tenu compte de cette période avant de faire des mesures.

Nous mesurons la tension d'excitation à chaque salve, nous pouvons donc avoir une mesure précise de la stabilité de la tension d'excitation. Une expérience longue, 10 000 salves à la même tension de contrôle (à la fréquence de répétition typique 1.75 Hz) donne $V_{RMS} = 130.726V \pm 0.856$, voir Fig. 3.5.

3.1.3 Cellule en pression thermostatée

Cellules expérimentales

Suivant les besoins, différentes cellules furent utilisées.

Lorsqu'un accès facile au point focal est nécessaire, par exemple pour l'explorer avec un hydrophone, nous avons utilisé une cellule en Pyrex (type becher) ou en inox.

Un type particulier de détection de la nucléation (par imagerie, voir § 3.2.1) nécessite un accès optique au point focal. Dans ce cas nous avons utilisé une cellule en inox dotée de fenêtres.

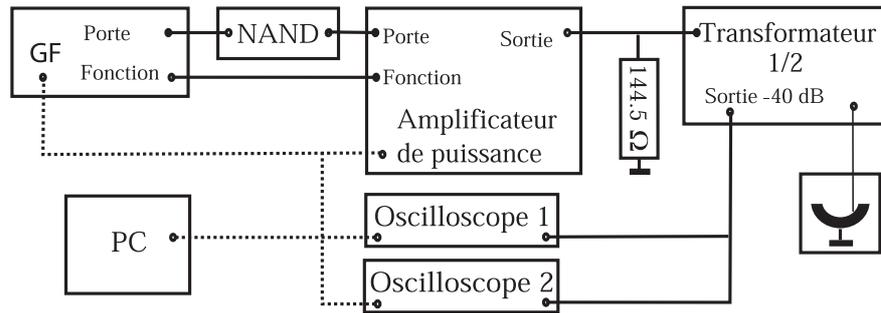


FIG. 3.4 – Schéma électrique de l'excitation de la céramique. Les lignes continues représentent les connexions électriques, et les lignes pointillées le contrôle et l'acquisition informatique. La résistance en parallèle et le transformateur 1/2 en sortie de l'amplificateur, améliorent l'enveloppe de l'excitation.

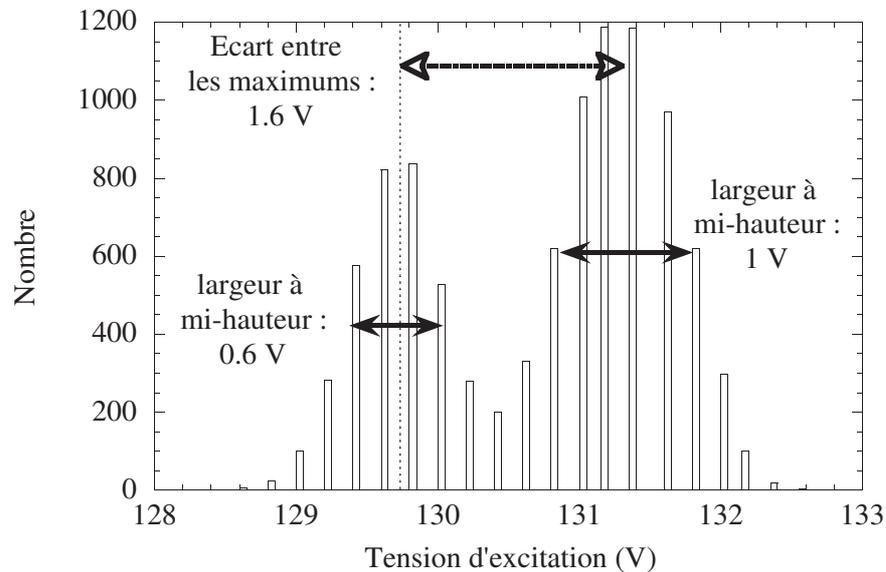


FIG. 3.5 – Histogramme de la tension d'excitation. On constate qu'il existe deux pics (d'écart relatif 1.2%) correspondant à du bruit sur V_{cont} . En tenant compte de ce bruit, l'écart type sur $\langle V_{RMS} \rangle$ est de $\sigma_{RMS} = 0.856$ soit 0.5%.

Dans ces deux cas, les cellules sont ouvertes sur l'atmosphère. Or la cavitation peut être rendue inhomogène par la présence de gaz dissous, qui jouent le rôle de germe de nucléation. Malgré l'importance de ces germes, seules quelques expériences ont utilisé de l'eau à la fois dégazée et protégée de la dissolution de l'air dans l'eau (voir § 2.3). Il est donc fondamental d'utiliser une cellule étanche pour mesurer précisément la pression de cavitation. La cellule doit également être hermétique et résistante à la pression (~ 100 bar) pour utiliser la méthode de

variation de la pression statique (voir § 3.4).

Pour ces deux raisons, nous avons conçu une cellule en acier inoxydable étanche conçue pour résister à des pressions supérieures à 200 bar et des températures supérieures à 100°C. Elle est composée d'un cylindre aveugle d'un côté, de diamètres interne/externe (i/e) 35/45 mm et de hauteur 33 mm, creusé dans un rond plein et fermé par un couvercle d'épaisseur 10 mm où sont soudés deux passages étanches. Ils sont en céramique et dotés d'une jupe en acier inoxydable que nous avons fait souder sur le couvercle par torchage argon sans métal d'apport. Toutes les soudures sont réalisées sur ce modèle. Le joint entre le couvercle et la cellule est un fil d'indium de diamètre 1.1 mm.

La cellule est reliée (voir Fig. 3.7) à un soufflet de mise sous pression et à deux capteurs de pression par un tube inox de diamètres 2/4 mm soudé à la cellule. Ce tube inox est connecté avec d'autres tubes inox de diamètres 4/6 mm par des raccords SAGANA en inox. Le volume total de la cellule et de la tuyauterie est de 60 mL, il est fermé par une vanne SELFA en inox et Kel-F (toutes les vannes utilisées sont identiques). Pour le remplissage un système en T , fermé par deux vannes SELFA et connecté à des PNEUROP (connexions inox pour système sous vide, l'étanchéité est assurée par un joint torique en teflon) permet de mettre sous vide l'ensemble du volume et d'éviter tout contact de l'eau dégazée avec l'atmosphère. L'étanchéité entre la bouteille de dégazage et le T du remplissage étant assurée par un joint torique en teflon massif.

Tous les matériaux de la cellule et au contact avec le liquide sont en acier inoxydable ou en teflon massif, sauf la céramique. On trouvera Fig. 3.11 une comparaison des pollutions générées par les différents matériaux.

Support et contacts céramique

La céramique est disposée dans une carcasse en acier inoxydable et teflon, et fixée sur le couvercle (voir Fig. 3.6). La carcasse est composée de trois parties : une bague taraudée en inox vissée sur un carter appuie sur la céramique, et pour éviter des rayures de la bague de serrage sur la céramique, une rondelle en teflon interposée assure un maintien doux.

Nous avons réalisé deux types de connexion pour la face interne. La première est utilisée sur le revêtement d'origine de la céramique. Elle est réalisée mécaniquement avec une languette d'inox d'épaisseur 100 μm , et de dimensions 1x10 mm. On recourbe l'extrémité jusqu'à faire une boucle que l'on appuie sur la face interne, la languette étant maintenue sur la carcasse. Le deuxième revêtement de la céramique, une couche d'or d'1 μm , s'est révélé trop fragile pour supporter le frottement de la languette en inox. Nous avons alors remplacé le contact avec la boucle par un contact en arc de cercle réalisé en martelant une bille de 1 mm de diamètre sur la languette. La languette est également dorée pour éviter les perforations du revêtement dues à la différence de dureté de l'or et de l'inox. Dans les deux cas, l'isolation est assurée par une feuille de teflon de 100 μm . La languette

est fixée à trois fils tressés en inox de diamètre 0.2 mm, d'abord soudés par point puis, la soudure par point pouvant éventuellement oxyder le contact, sertis.

Le contact face externe est réalisé par serrage de la bague inférieure de la carcasse sur les fils d'inox. Les deux séries de fils sont enveloppées dans deux tubes en teflon (diamètres i/e : 0.8/1.6) et connectées mécaniquement aux passages étanches par des dominos en inox.

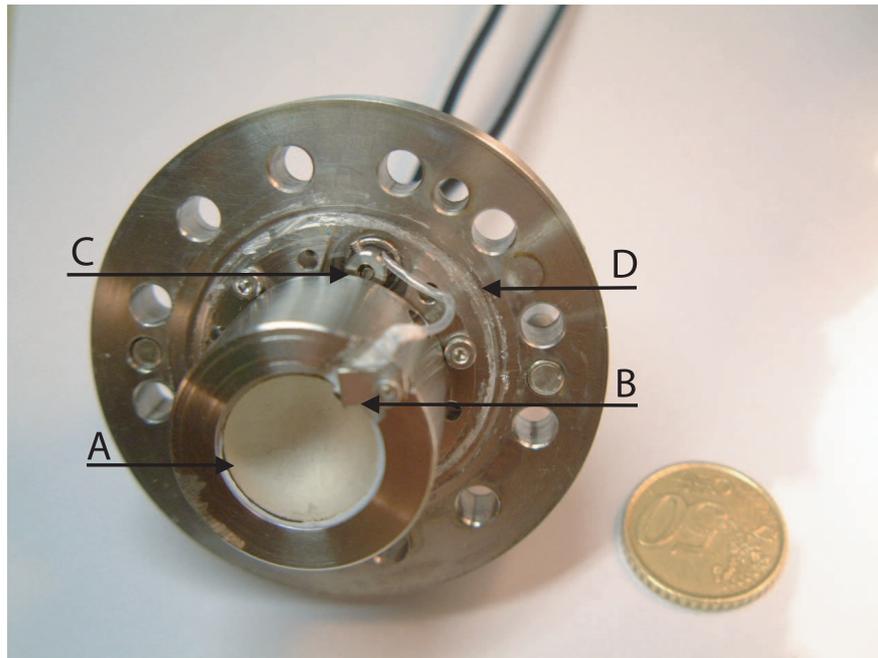


FIG. 3.6 – Photo du montage de la céramique (A) sur le couvercle : on distingue les contacts mécaniques de l'alimentation, face interne (B) et le domino (C) sur le couvercle. (D) est la gorge pour le joint indium.

Les passages étanches Ceramaseal model 7844-02-W sont composés d'un conducteur et d'une jupe en acier inoxydable, le corps étant en céramique. Ils sont soudés à l'aide d'une torche argon sans métal d'apport. Toutes les soudures ont été faites sur ce modèle.

Pression

A une température donnée, nous faisons varier la pression dans la cellule en modifiant le volume total, grâce à un soufflet. Il est fabriqué par Witzenmann, modèle HYDRA (pour hydro formé), et est composé de 6 couches de feuilles d'inox 316 TI d'épaisseur 0.15 mm embouties, formant le corps de longueur 43 mm (12 ondes) et de diamètres 16.4/24.5 mm. Sa pression maximale est de 291 bar à 20°C. Une extrémité est occultée en soudant un rond d'épaisseur 5 mm en

acier inoxydable, l'autre est soudée à un carter en inox, dont les éléments sont également soudés, à l'exception d'un accès dont l'étanchéité est assurée par un joint en teflon massif. Une vis fixée à l'extrémité du soufflet permet d'en faire varier la taille et donc de modifier le volume expérimental total et la pression.

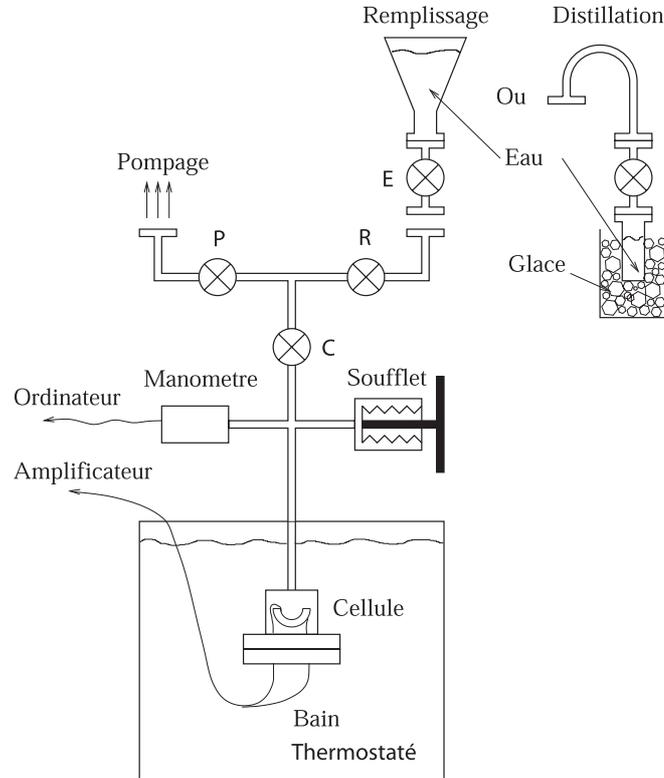


FIG. 3.7 – Schéma du montage expérimental de la cellule en pression. La cellule est mise sous vide puis remplie (ou vidée par distillation) en isolant une des deux connexions à vide. La pression est contrôlée en modifiant le volume total de la cellule grâce au soufflet et on la mesure avec le manomètre piézo-résistif. La température est régulée en plongeant la cellule dans le bain thermostaté.

La mesure de pression est faite grâce à deux transmetteurs de pression KELLER 35 S piézo-résistifs, avec des étendues de mesures (EM) respectivement de 0-30 bar (K 30) et 0-300 bar (K 300). Leur résolution est de 0.01% EM soit 3 et 30 mbar. En utilisant ces deux capteurs, nous obtenons une précision de 0.1% sur toute l'étendue de mesure. Mais suite à la destruction du K 30 nous n'avons plus utilisé que le K 300, la précision obtenue la moins élevée dans ce cas étant de 3% à 1 bar. On règle leur zéro après mise sous vide. Ils disposent de deux sorties, une analogique et une numérique, c'est celle que nous avons utilisée. L'acquisition de la pression est effectuée à chaque salve électrique avec le protocole de communication RS 232. Les capteurs sont conçus tout en inox avec la membrane affleurante,

montés sur des raccords 1/2" gaz en inox, l'étanchéité étant assurée par un joint en teflon massif.

Température

La cellule est plongée dans un bain cryothermostaté NESLAB RTE 300, de gamme de température -30 à 200°C, stable à +/- 0.01°C, contrôlée par ordinateur avec le protocole RS 232. La réfrigération du thermostat n'étant opérationnelle qu'en dessous de 33°C nous avons ajouté un serpentin de cuivre alimenté par de l'eau du robinet (température typique de 17°C). Pour éviter la formation de glace dans le bain, nous utilisons pour les températures inférieures à 4°C un mélange eau / éthylène glycol à 50%, au dessus de 4°C, c'est de l'eau permutée.

Une partie du montage expérimental est hors du bain, et est donc sensible aux variations de la température du laboratoire. Cela n'a pas d'influence sur la température de la cellule qui est thermostatée, mais dans la situation isochore induit une dérive de la pression (voir Fig. 3.8).

Pour vérifier la stabilité de la température dans la cellule en pression, nous avons lors d'une expérience préliminaire, mesuré directement la température dans la cellule. Pour cela, nous avons utilisé une résistance de platine $R_{Pt} = 100 \Omega$ alimentée en continu et mesurée en 4 fils au plus près de la résistance. Par ailleurs, l'eau est conductrice, ce qui crée une résistance en parallèle de R_{Pt} et génère une erreur de mesure en sous-estimant R_{Pt} . L'écart étant systématique, cela ne gêne pas l'étude de la stabilité. Par la suite, nous n'avons plus utilisé cette méthode car elle électrolysait l'eau, ce qui rejette de l' O_2 qui se redissout. Une acquisition de 9h00 est présentée Fig. 3.8. On mesure un écart type typique de 0.0015°C. La stabilité de la température dans la cellule est meilleure que celle du thermostat, grâce à l'inertie du bain et à l'épaisseur de l'inox des parois de la cellule.

L'onde acoustique impliquant des variations de pression plus rapides que la conduction de la chaleur, l'eau au point focal peut être considérée comme un système adiabatique et voir sa température changer lors de la compression et de la détente. On peut estimer cette variation en calculant la variation de la température en fonction de la pression le long d'une ligne adiabatique. En considérant d'une part l'énergie interne U : $dU = \partial Q - PdV$, avec $\partial Q = 0$ l'échange de chaleur, on trouve :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P = -\frac{TPV_{mol}\alpha_P}{c_P} \quad (3.3)$$

avec T la température, P la pression, V_{mol} le volume molaire, $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ le coefficient de dilatation thermique à pression constante et $c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ la capacité calorifique à pression constante. En considérant d'autre part l'énergie libre F : $dF = SdT + PdV$ et en la dérivant par rapport à l'entropie S , on

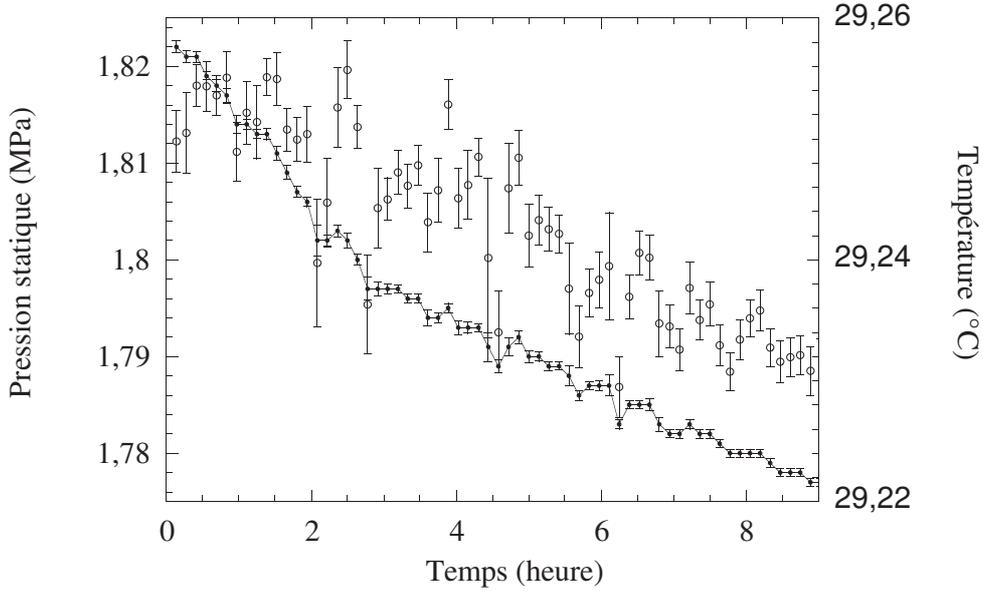


FIG. 3.8 – Acquisition nocturne de 9h00 à $f=1\text{Hz}$, dans la cellule en pression à $T=30^\circ\text{C}$, de la pression (—) et de la température (\circ). La température est mesurée avec une résistance platine située dans la cellule et convertie en celsius. La conductivité de l'eau génère une température mesurée légèrement inférieure à la consigne du thermostat. On constate une dérive de la pression de 2.5%, due au refroidissement du laboratoire pendant la nuit. La température varie de 0.05%, ce qui correspond à $30^\circ\text{C}\pm 0.006$

trouve :

$$(dT)_S = -P \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (3.4)$$

En reliant les équations 3.3 et 3.4 et en dérivant par rapport à la pression on obtient :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{TV_{mol}\alpha_P}{c_P} \quad (3.5)$$

Le signe de la dérivée dépend du signe de α_P , c'est à dire que l'eau sous tension se réchauffe (resp. refroidit) si la température est inférieure (resp. supérieure) à la température de la Ligne de Maximum de Densité (LMD, 4°C sous 1 bar, voir Fig. 2.1).

En toute généralité, pour obtenir la variation de température à toutes les températures et pressions, il faut intégrer l'équation 3.5, mais nous nous limiterons à un calcul en ordre de grandeur. Sur la LMD, par définition $\alpha_P = 0$, donc pour des oscillations acoustiques de faible amplitude, il n'y aura pas de variation de température. Dans le cas le plus défavorable, nous travaillons à 80°C , où selon les données tabulées (voir ref. [42]), les coefficients valent $V_{mol} =$

$1.85 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, $\alpha_P = 6.41 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ et $c_P = 75.60 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$, ce qui donne $(\partial T / \partial P)_S = 5.3 \cdot 10^{-8} \text{KPa}^{-1}$, soit pour une onde acoustique d'amplitude typique 20 MPa une variation de température de 1.0°K. Nous négligerons cet effet et appellerons la température du bain la température expérimentale.

Remplissage de la cellule en pression

Vanne R fermée (voir Fig. 3.7), la cellule est d'abord mise sous vide ($\sim 10^{-3}$ mbar) à l'aide d'une pompe primaire à palettes au travers d'un piège à azote pour éviter la rétrodiffusion d'huile. Elle est également thermalisée à la température du maximum de densité, 4°C, pour que la plus grande masse d'eau possible remplisse la cellule. Le flacon d'eau dégazée est alors connecté au T de remplissage. Après avoir isolé la cellule en fermant la vanne C, l'air compris entre les vannes R et E est pompé.

La cellule est ensuite remplie en isolant la pompe (vanne P) et en ouvrant les vannes R et C. L'écoulement est forcé par la différence de pression de vapeur saturante (la cellule est à 4°C et la bouteille à 25°C, soit $\Delta P = 23 \text{mbar}$) et par la gravité ($\sim 50 \text{mbar}$). Après quelques minutes, on ferme la vanne C et on augmente la pression avec le soufflet pour liquéfier une éventuelle bulle de vapeur. Si le vide dans la cellule n'est pas assez poussé (supérieur à 1/10 de la pression de vapeur) ou que l'eau n'est pas assez dégazée, on ne peut pas remplir complètement la cellule car des bulles d'air occupent une partie du volume.

3.1.4 L'eau

Eau ultra pure Elga

Nous utilisons de l'eau de classe ultra-pure provenant d'un système de purification ELGA à deux étages. Le premier niveau (osmoseur Purelab Prima), est constitué d'un pré-traitement pour éliminer le chlore et la contamination particulaire brute, et d'un procédé d'osmose inverse. L'osmose apparaît lorsque deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une membrane semi-perméable, il existe alors une pression osmotique qui provoque un flux depuis la solution concentrée vers la solution de faible concentration. Si l'on exerce, du côté haute concentration de la membrane, une pression plus forte que la pression osmotique, la direction normale du flux osmotique se trouve inversée et l'eau pure passe au travers de la membrane en quittant cette fois la solution concentrée en agents de contamination. L'eau en sortie a une conductivité de 3.3 M Ω cm et un Taux de Composants Organiques (TOC) inférieur à 0.1 ppm. Elle est alors envoyée vers le second niveau de filtration (polisher Purelab Ultra) composé de trois sous parties (voir Fig. 3.9) :

Une double cartouche de purification contenant un absorbant organique (qui élimine les impuretés organiques dissoutes par adsorption), et des résines échan-

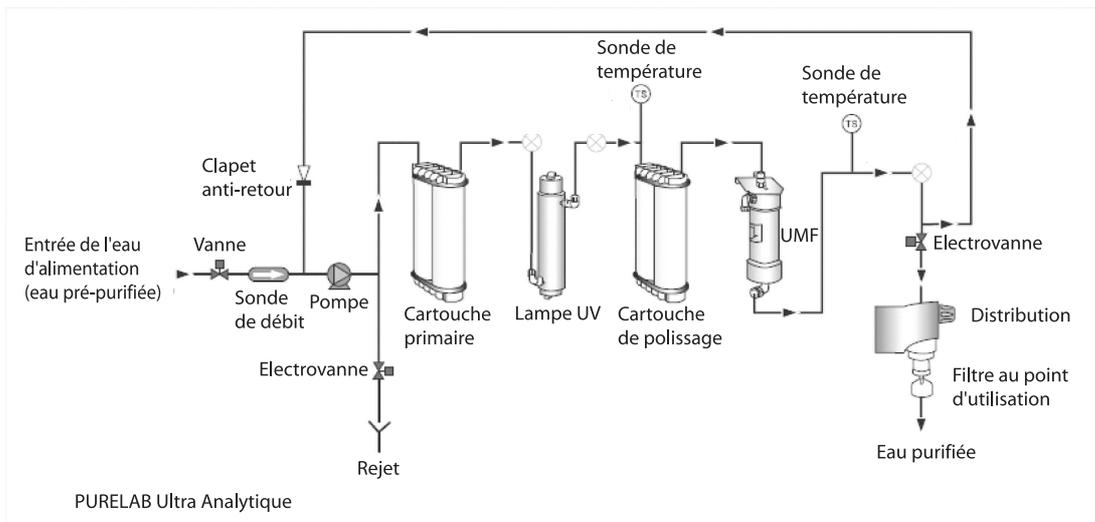


FIG. 3.9 – Schéma de fonctionnement du 2^{ème} étage du système de purification ELGA (source [43]), composé d'une cartouche de filtration, d'une lampe UV pour la photo-oxydation et d'un ultra-microfiltre (UMF). En entrée, l'eau provient de l'osmoseur inverse. En sortie, l'eau a une conductance de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, un $\text{TOC} < 2 \text{ ppb}$, et est filtrée à $0.05 \mu\text{m}$.

geuses d'ion associées à un processus membranaire : les anions et cations présents dans l'eau d'alimentation sont capturés par les résines échangeuses d'ions et remplacés par des ions hydrogène et hydroxyle qui proviennent de la résine. Les ions hydrogène et hydroxyle se combinent ensuite pour former des molécules d'eau.

La photo-oxydation utilise un rayonnement ultraviolet de haute intensité pour détruire les bactéries, et pour cliver et ioniser tous les composés organiques en vue de leur élimination par les cartouches échangeuses d'ions. Le rayonnement est efficace pour deux longueurs d'onde. La première à 254 nm est bactéricide, la seconde à 185 nm oxyde des impuretés organiques.

Enfin, l'ultra-microfiltration (UMF) utilise des membranes de filtration par microporosité qui établissent une barrière physique de $0.05 \mu\text{m}$ au passage des particules et micro-organismes.

L'eau à la sortie du second niveau de filtration a une résistivité de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, un $\text{TOC} < 2 \text{ ppb}$ et moins d'une bactérie-souche par millilitre.

Les résines échangeuses d'ion sont hypothétiquement susceptibles de relarguer des particules dans l'eau filtrée. Aussi nous avons essayé de l'eau ayant subi le même traitement mais achetée directement dans sa qualité purifiée (eau Sigma-Aldrich) et de l'eau minérale naturelle distillée. On trouvera une description de ces eaux au § 4.2.3.

Nettoyage de la verrerie et stockage

Avant le remplissage de la cellule et pour le dégazage, l'eau est conservée dans un récipient (une bouteille de 500 mL ou un erlenmeyer de 250 mL) en pyrex modifié au laboratoire. Un raccord pyrex / inox, fabriqué par la société SVT, est soudé au récipient à l'atelier de verrerie. Il est muni d'un pneurop qui permet de fixer hermétiquement une vanne selfa et de pomper pour mettre l'eau sous sa pression de vapeur. Les joints normaux en viton sont remplacés par des joints toriques en teflon massif. Ainsi l'eau n'est en contact avec l'air que pendant la phase de puisage à la source d'eau pure, et tous les matériaux sont en teflon, pyrex ou inox.

Les récipients ont été nettoyés avec de l'acide sulfochromique, plus tard remplacé par de l'eau régale (mélange d'acide nitrique et chlorhydrique), en suivant la procédure suivante :

- remplissage d'un dixième du récipient avec l'acide
- agitation pour que toute la surface soit mouillée et repos, plusieurs fois pendant 20 minutes
- triple rinçages rapides à l'eau ultra-pure, puis deux de 10 minutes au bain à ultra-sons avec de l'eau ultra-pure.

L'acide oxyde les impuretés organiques, ce qui permet leur solubilisation et évacuation. D'autre part, l'acide va casser les liaisons Si-O constituant le verre, ce qui enlève la couche superficielle de la surface. En reproduisant ces nettoyages, on va ainsi progressivement gommer la rugosité naturelle du verre.

Même dans des conditions optimales de conservation, l'eau se pollue rapidement (voir [44]). Pour conserver des conditions expérimentales optimales, nous utilisons donc de l'eau puisée et préparée juste avant chaque expérience.

Dégazage

L'erlenmeyer est rempli de 100 mL d'eau puis scellé, et connecté à une pompe sèche à membrane teflon (BOC Edwards D-Lab 10-8, vide limite 8 mbar, taux de pompage 10 L/min) avec un joint en teflon massif. La pompe est connectée en premier à un tube à vide en caoutchouc, et pour éviter que les vapeurs qui s'y condensent, ne retombent dans le récipient, un tube en U en inox est interposé entre le tube en caoutchouc et le récipient (voir Fig. 3.10). Enfin le récipient est plongé dans un bain à ultra-sons Transsonic T425/H. Pendant le dégazage, le récipient est pompé et agité par les ultra-sons en continu.

Il est à priori préférable de dégazer à chaud car la solubilité des gaz diminue avec la température (de l'ordre d'un facteur 1.6 entre 20 et 80°C). Mais l'augmentation de condensation à haute température obstrue les tuyaux et rend la pompe beaucoup moins efficace. L'eau est donc dégazée à température ambiante en thermalisant le bain avec un serpentin connecté à l'eau du robinet.

On peut distinguer plusieurs phases lors du dégazage. Pendant les premières

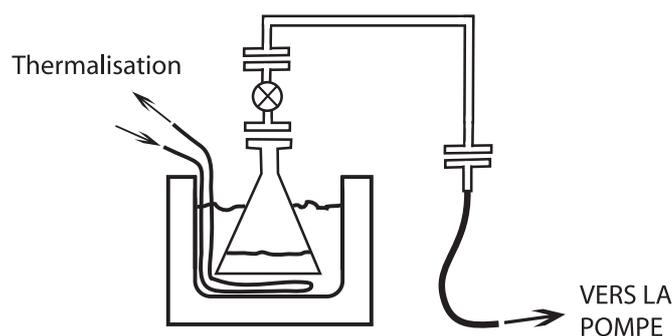


FIG. 3.10 – Schéma du montage pour le dégazage. Le récipient contenant l'eau est plongé dans un bain à ultra-sons thermalisé avec de l'eau du robinet. Le récipient est scellé avec une vanne selfa en inox et un joint en téflon massif. Le tuyau en caoutchouc figuré en noir fait la connexion avec la pompe à membrane. Le récipient est protégé du retour de l'eau condensée dans le tuyau en caoutchouc par un tube en U en acier inoxydable, représenté en noir et blanc.

minutes, des bulles se forment sur les parois de verre, provoquées par des rugosités sur la paroi qui emprisonnent des poches d'air qui enflent à cause de la dépression, puis qui se détachent lorsqu'elles ont atteint une taille suffisante. Ces bulles ont une taille millimétrique et il s'en crée quelques unes par seconde, sauf au tout début où une vingtaine peuvent apparaître d'un coup. Au fur et à mesure des nettoyages, la rugosité de la paroi est atténuée par l'attaque de l'acide. La paroi piège alors l'air moins efficacement et on observe moins ce type de bulles (voir au § 4.3.1 les impuretés de type 1).

Durant la deuxième phase les *bulles de paroi* disparaissent, tandis que des nuages de petites bulles (à chaque fois une centaine de bulles submillimétriques dans 1 cm^3) apparaissent dans le volume, au rythme au début d'environ un nuage par minute, pendant une vingtaine de minutes. Ces bulles sont sans doute créées aux ventres des vibrations ultra-sonores. Par la suite, les petites bulles dans le volume disparaissent, et il se forme de grosses bulles qui, lorsqu'elles explosent à la surface, ont un diamètre de l'ordre de la taille de la surface libre. Ces bulles sont peu fréquentes (moins d'une par minute), nous les attribuons à l'ébullition de l'eau.

Spectrométrie ultraviolette

Tous les matériaux en contact avec l'eau sont susceptibles de la polluer, c'est *l'effet récipient*, nous avons donc contrôlé le spectre ultra-violet de l'eau avec chacun des matériaux de la cellule. Pour cela, nous avons utilisé le spectromètre Kontron Instruments Uvikon 941, qui mesure l'absorption relative entre deux échantillons sur un scan de fréquence réglable de deux échantillons d'eaux dans des

cuvettes en quartz de 10 mm de large, avec un bouchon en teflon. La normalisation des absorptions des deux cuves remplies d'eau ultra pure est faite en les comparant entre elles sur la gamme de fréquence complète de l'appareil, c'est la BaseLine. Ensuite, on conserve une cuve avec de l'eau ultra-pure qui sert de référence, et on remplit l'autre avec l'eau dont on veut mesurer l'absorption relative. Le spectromètre est thermalisé à 25°C grâce à un bain thermostaté.

On dispose 50 mL d'eau ultra-pure dans un becher en pyrex de 100 mL, avec un échantillon du matériau à tester. Le becher est protégé de la poussière par une feuille d'aluminium, mais l'eau reste sous atmosphère. Le becher est ensuite chauffé à 80°C pendant 30 minutes avec un bain-marie, et refroidi avec une circulation d'eau du robinet. Une fois à température ambiante, on rince 3 fois la cuvette avec l'eau de l'échantillon puis on la remplit. Les résultats de l'absorption relative à l'eau ultra pure sont présentés Fig. 3.11.

On constate que les matériaux présents dans la cellule génèrent une absorption comprise entre le contrôle (un becher uniquement rempli d'eau) et l'acier inoxydable, à l'exception de la céramique qui est la matière la plus polluante. Tous les spectres d'absorption restent petits devant ceux du viton ou du caoutchouc.

Le dégazage est un phénomène brutal, susceptible de favoriser une pollution, nous avons également vérifié le spectre de l'eau avant et après dégazage (voir Fig. 3.11). On constate qu'il n'y a pas de trace de pollution et que l'eau dégazée absorbe moins les faibles longueurs d'ondes, cela peut être attribué à la disparition de l'oxygène qui absorbe dans cette gamme.

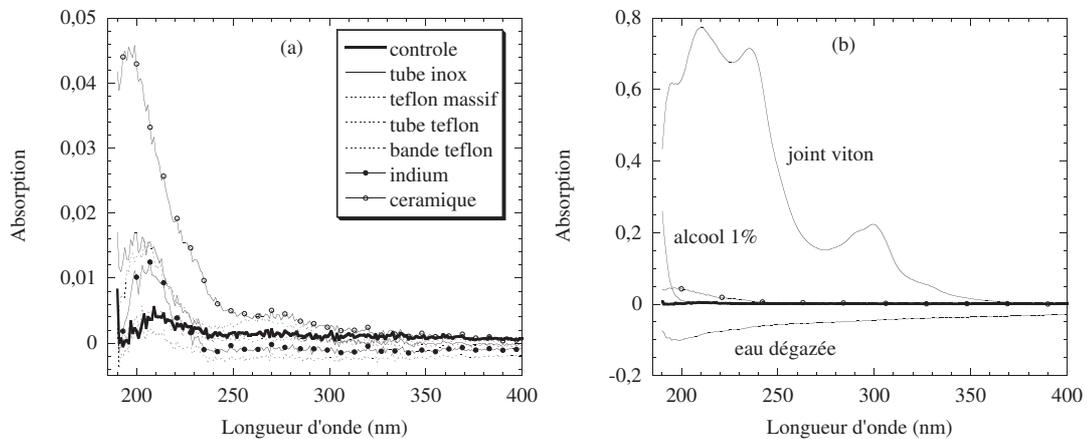


FIG. 3.11 – Fig. (a), spectres d'absorption des pollutions des matériaux de la cellule, plongés dans l'eau ultra-pure à 80°C pendant 30 minutes sous atmosphère. A l'exception de la céramique, les spectres sont compris entre le contrôle et le tube inox. Tous les spectres des matériaux de la cellule restent petits devant celui du viton (Fig. (b)). Le dégazage diminue l'absorption dans les faibles longueurs d'ondes, signe d'une disparition de l' O_2 .

3.2 Cavitation

Nous avons utilisé 3 méthodes de détection indépendantes (voir § 3.2.1), dont la corrélation est concluante. En étudiant la répartition des nucléations dans une série de mesure, on peut reconnaître leur caractère aléatoire (voir § 3.2.2). L'étude statistique des erreurs de mesure de V_{cav} et ξ donne le choix des paramètres d'acquisition d'une courbe en S. Enfin nous décrivons la procédure d'acquisition automatique d'une courbe en S (voir § 3.2.3).

3.2.1 Méthodes de Détection

Trois méthodes totalement indépendantes ont été utilisées pour détecter les bulles. L'une optique, et les deux autres acoustiques. Nous avons pu vérifier leur corrélation en les utilisant simultanément (voir Fig. 3.17 et Fig. 3.16), pour ne plus en utiliser qu'une seule, dans la cellule en pression (voir Fig. 3.7).

Une Méthode Optique : un faisceau laser au travers du point focal

La première méthode de détection utilisée profite d'un montage expérimental composé d'une cellule à fenêtres qui permet l'utilisation de techniques optiques. Le faisceau d'un laser HeNe est dirigé au travers du point focal par un trou pratiqué dans la céramique. Puis le faisceau est focalisé avec une lentille convergente et masqué au foyer image de la lentille par un écran de diamètre environ $100\mu\text{m}$ (voir Fig. 3.12). Une caméra CCD ou un photomultiplicateur est disposé derrière l'écran, à la position de l'image du point focal à travers la lentille.

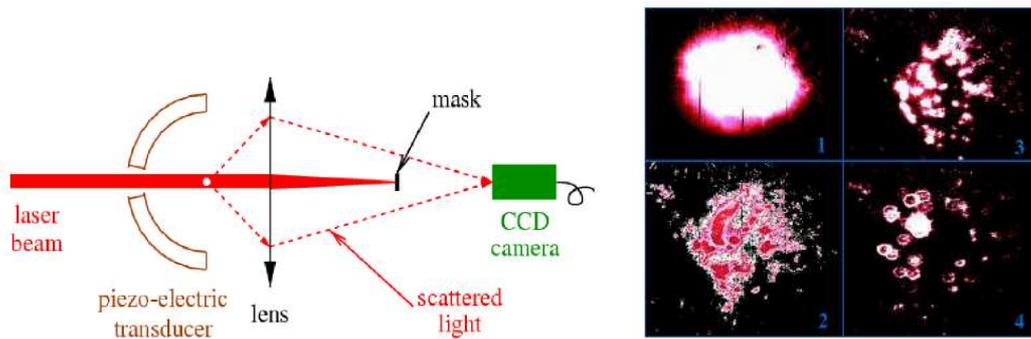


FIG. 3.12 – A gauche, illustration de la méthode optique. A droite, images du point focal aux différentes étapes de la nucléation. Image 1 : flash provoqué par la variation de densité dans le point focal, images 2, 3 et 4 : nucléation d'un nuage de bulles.

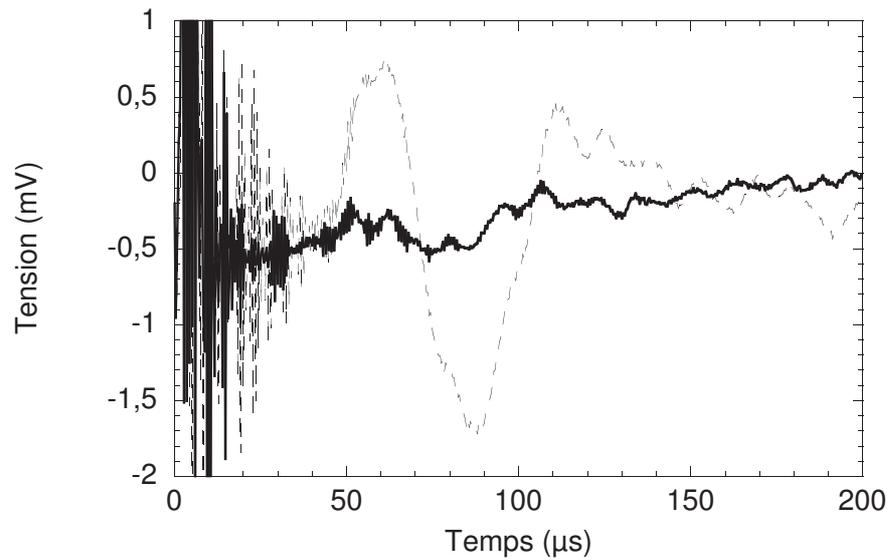


FIG. 3.13 – Détection de la cavitation avec le micro amplifié et filtré : la ligne continue (resp. hachurée) est le signal sans (resp. avec) de la nucléation.

Ainsi, sans excitation, le faisceau principal est complètement occulté par l'écran. Si on excite la céramique, une partie du faisceau est dévié par la modification de la densité dans le point focal puis refocalisé par la lentille mais n'est plus occulté par l'écran, ce que l'on peut observer avec la caméra. Ce signal génère un « flash » très reproductible. Lorsqu'il y a une nucléation, les bulles dévient également une partie du faisceau, que l'on peut distinguer du signal sans bulle par une méthode d'analyse. On peut ainsi observer les bulles avec la caméra (voir 3.12).

Méthode acoustique : résonance de la cellule

Cette méthode utilise la cavitation comme phénomène bruyant, aisément audible à l'oreille. Ces vibrations se font à des fréquences sonores et ultrasonores proches ce qui rend cette méthode délicate à utiliser car elle est sensible au bruit environnant. Ce sont des fréquences très différentes de la fréquence d'excitation (1 MHz). L'impulsion de quelques périodes crée un jet acoustique qui frappe la cellule et la fait résonner sur ses modes propres. D'autre part, la cavitation crée un bruit supplémentaire lors de la création ou de l'implosion de la bulle, qui est discernable du jet acoustique, voir Fig. 3.13. On peut donc mesurer ce son avec un micro. Nous avons utilisé plusieurs configurations. Un microphone commercial Sennheiser pour la voix, non amplificateur et de bande passante 40 à 18 kHz et un micro amplifié, fabriqué au laboratoire. Il est en série avec un filtre passe bande dont la fréquence de résonance est fixée sur la fréquence propre du mode de vibration du récipient, et d'un amplificateur opérationnel suiveur, afin d'adapter

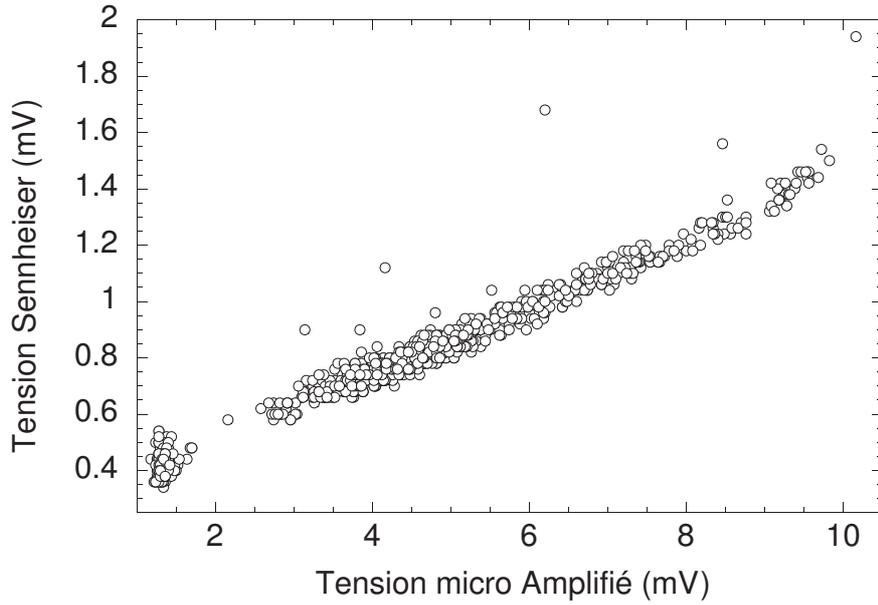


FIG. 3.14 – Acquisition simultanée des réponses des micros aux mêmes 1000 salves. On distingue deux groupes de points avec et sans cavitation, séparés par une gamme de tensions jamais atteintes. Il n'existe pas de désaccord de détection.

l'impédance de sortie du micro (2 k Ω) et l'impédance d'entrée du filtre (150 Ω). On justifie la corrélation entre les deux micros en les utilisant simultanément : on constate sur 1000 salves Fig. 3.14 qu'il n'existe pas de désaccord de détection.

Méthode Acoustique : L'Écho

Cette méthode est la principale utilisée pour détecter la nucléation. On a vu qu'une céramique mise sous tension verra son volume modifié. Inversement, lorsque la céramique est contrainte, par exemple avec une onde acoustique, elle génère un signal électrique. Or, lorsque le phénomène de cavitation apparaît, les bulles réfléchissent l'onde acoustique incidente qui revient en phase sur toute la surface du piézo-électrique. Donc, lorsqu'il existe des bulles, on observe un changement dans le signal de relaxation de la céramique (fig 3.15), à un temps $\tau_{cho} \sim \tau_b + 2\tau_{vol}$, avec :

- τ_b le temps du maximum de dépression dans la 1/2 période de nucléation,
- $\tau_{vol} = \frac{\text{rayon de la céramique}}{\text{vitesse du son dans le fluide}}$

La référence temporelle étant le début de la salve¹.

La relaxation sans bulle est très reproductible, nous pouvons donc l'enregistrer et nous en servir comme référence en la soustrayant de la relaxation à chaque

¹typiquement, nous avons respectivement dans l'eau : $2\tau_{vol} = 10.45\mu s$; τ_b dépendant du nombre de cycles et de la 1/2 période d'apparition de la nucléation

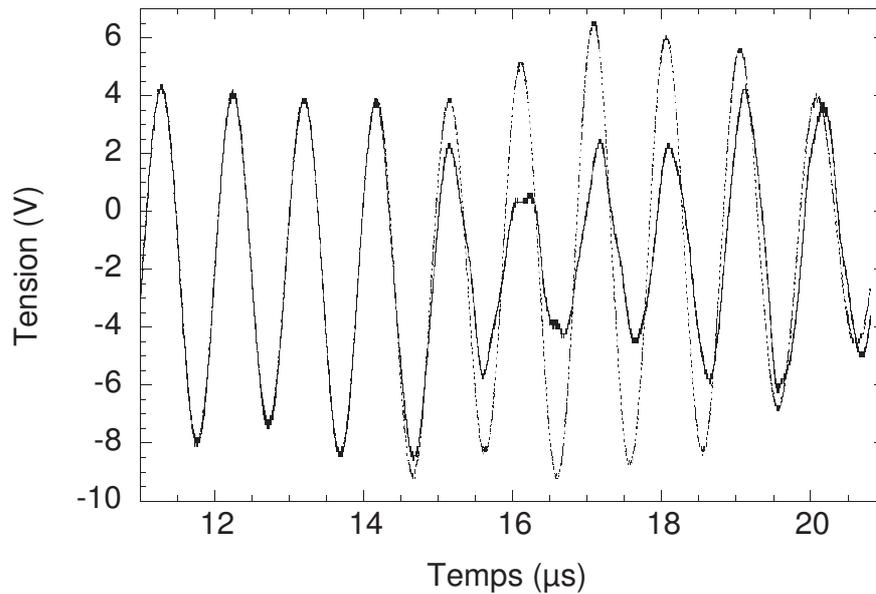


FIG. 3.15 – Signal de relaxation de la céramique après une excitation de 4 cycles. La ligne hachurée sans nucléation est très reproductible, la ligne continue est le signal lors d'une nucléation.

salve et en mesurant par exemple la tension crête à crête à partir du temps où l'on s'attend à observer le début de l'écho (voir § 3.2.1). En répétant un grand nombre N de fois la salve, on observe que les amplitudes mesurées se séparent en deux groupes parfaitement identifiables (voir Fig. 3.18 représentant un histogramme des amplitudes crête à crête mesurées sur $N = 1000$ salves). La cavitation provoque un changement d'amplitude dans le signal de relaxation suffisamment important pour s'extraire du bruit. On peut donc distinguer les deux situations, avec des bulles et sans bulle, séparées par des valeurs de la tension de la relaxation jamais atteinte.

Corrélation des méthodes de détection

On dispose donc de plusieurs moyens indépendants de détection de la cavitation. Nous pouvons les tester en vérifiant leur corrélation par une utilisation simultanée. Cela nous permet par la suite de ne plus utiliser que la détection par l'écho, plus simple à mettre en oeuvre que la méthode optique (pas besoin de fenêtres), et moins sensible au bruit environnant que la méthode de la résonance de la cellule.

Les résultats de la détection simultanée de la cavitation sont présentés Fig. 3.17 et Fig. 3.16. On constate qu'il existe une différence de détection sur 1000 salves entre les méthodes acoustiques, où le micro détecte une nucléation invisible

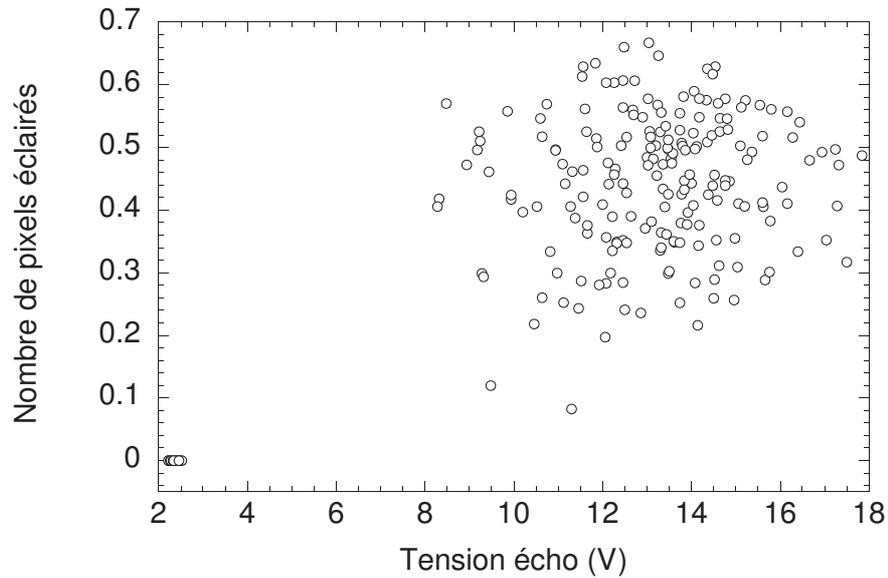


FIG. 3.16 – Corrélation des détections simultanées, avec les méthodes optiques et l'écho. On observe qu'il n'existe pas de désaccord sur 400 salves.

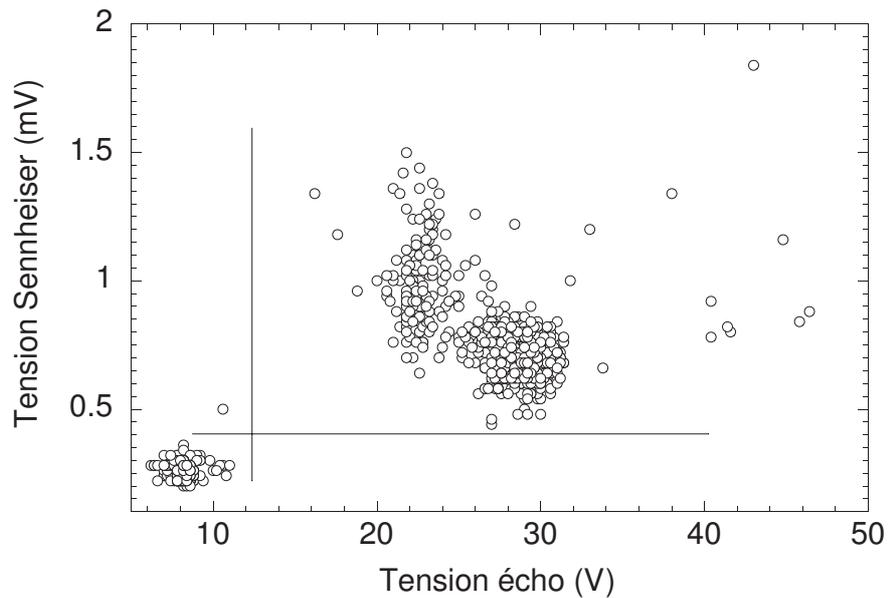


FIG. 3.17 – Corrélation des détections simultanées, avec les deux méthodes acoustiques. Le micro détecte une nucléation invisible avec la méthode de l'écho sur 1000 salves.

avec l'écho. Une raison possible de cette différence est la sensibilité du micro au bruit environnant, qui peut créer un artéfact de mesure. La corrélation entre les détections avec l'écho sur la céramique et l'image des bulles a été faite sur

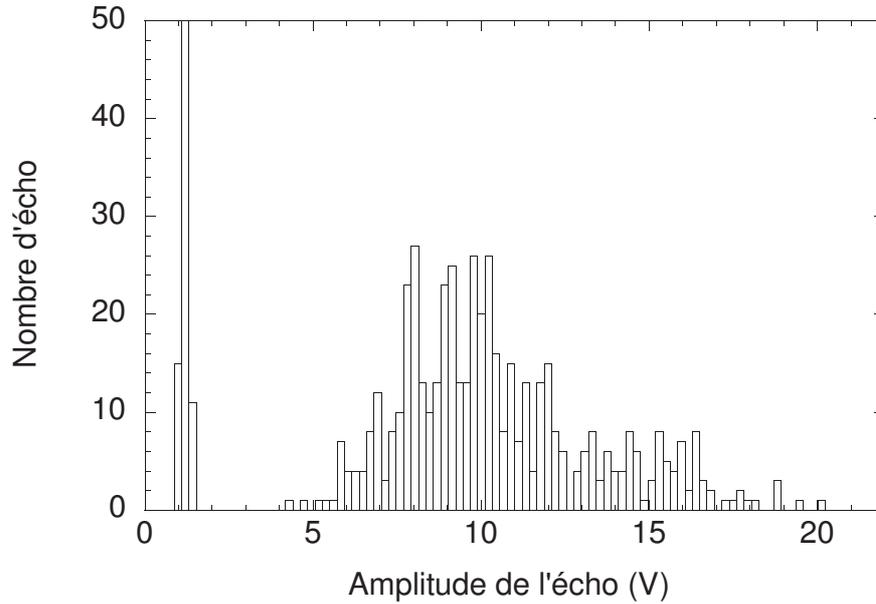


FIG. 3.18 – Histogramme de $N = 1000$ amplitudes crête à crête du signal de relaxation sur 100 niveaux, réalisé suivant la méthode décrite au § 3.2.3. Pour la clarté on a coupé le maximum (qui atteint 500 valeurs de l'écho sur un niveau). On remarque deux zones bien distinctes, séparées par une vingtaine de niveaux sans aucune mesure d'amplitude. Nous définissons V_{seuil} au milieu de cet espace. A gauche le signal de relaxation sans bulle très peu bruité, à droite l'ensemble des valeurs de l'écho avec cavitation.

400 salves. On ne relève aucune différence de détection sur cet échantillon. Les méthodes de détection sont donc bien corrélées. La détection de la cavitation peut donc être ramenée à une seule méthode, l'écho sur la céramique. Enfin on se limitera à l'étude d'événements dont la probabilité d'apparaître est supérieure à 0.1%.

Dans la suite la détection sera toujours faite avec la méthode de l'écho.

3.2.2 Statistiques

Un phénomène aléatoire

La cavitation est un phénomène aléatoire, c'est à dire qu'en répétant les salves, et en conservant les paramètres expérimentaux constants (pression, température et tension d'excitation), on peut observer ou non la cavitation (voir Fig. 3.18).

On peut vérifier le caractère aléatoire de la nucléation en étudiant la probabilité d'observer des bulles pendant deux salves différentes en fonction du nombre de salve compris entre elles. Ainsi, si la probabilité P_S de nucléation à chaque salve est indépendante des nucléations postérieures, et si on observe une nu-

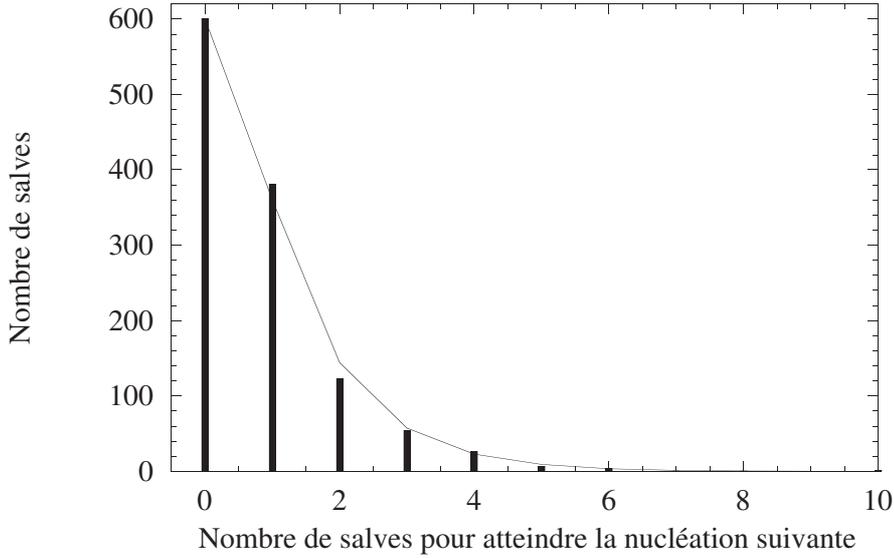


FIG. 3.19 – Histogramme du nombre de salves n pour atteindre la nucléation suivante, issue du même échantillon de points que la Fig. 3.18. $n=0$ correspond au nombre de nucléation dans l'échantillon. La ligne continue est le produit NP_n présenté dans le texte, de la probabilité de prédire le résultat de la série de n salves dans le cas d'une expérience dont toutes les salves sont indépendantes.

cléation pendant la salve α , la probabilité d'en observer au rang $\alpha + 1$ est le produit des deux probabilités, soit $P_1 = P_S^2$. De même, la probabilité de ne pas en observer au rang $\alpha + 1$, mais au rang $\alpha + 2$ s'écrit $P_2 = P_S(1 - P_S)P_S$. Plus généralement, la probabilité d'observer de la nucléation au rang $\alpha + n$ en partant de $\alpha + 1$ lors d'expériences indépendantes est la loi géométrique, que l'on écrit : $P_n^{geo} = P_S(1 - P_S)^{n-1}$. Ici nous posons comme condition supplémentaire qu'il existe de la nucléation au rang α , la probabilité totale est donc $P_{n \geq 1} = P_S P_n^{geo}$ et $P_0 = P_S$.

On a représenté, Fig. 3.19, un exemple d'histogramme obtenu en comptabilisant le nombre de salves pour atteindre la nucléation suivante, comparé avec la probabilité théorique multipliée par le nombre de salve, NP_n . On constate que la répétition de la nucléation se rapproche de la loi géométrique, nous pouvons donc conclure par l'indépendance des expériences successives.

Courbe en S

Nous reproduisons les salves acoustiques sans rien changer aux paramètres de contrôles (V_{RMS} , température, pression) et nous observons ou non aléatoirement de la nucléation. En excitant un grand nombre de fois la céramique, on peut donc déterminer une probabilité de nucléer. Nous appellerons *point* l'ensemble des *salves* répétées avec tous les paramètres constants. Nous modifions ensuite

la tension d'excitation et acquérons ainsi plusieurs points composés du même nombre de salves. Nous obtenons la dépendance de la probabilité de nucléation en fonction de la tension d'excitation. Grâce à l'automatisation de la mesure, nous pouvons acquérir un grand nombre de salves par points et de points et donc augmenter la précision. La Fig. 3.20 représente un exemple de mesure, réalisée avec 25 points de 1000 salves chacun, ajustés en utilisant l'Eq. 3.1 en double exponentielle. On constate que l'ajustement est excellent, il reproduit notamment la différence entre le pied évasé et la tête plus étroite. Nous en déduisons les paramètres libres de l'Eq. 3.1, la tension seuil V_{cav} , à 50% de probabilité et ξ la raideur de la courbe en S.

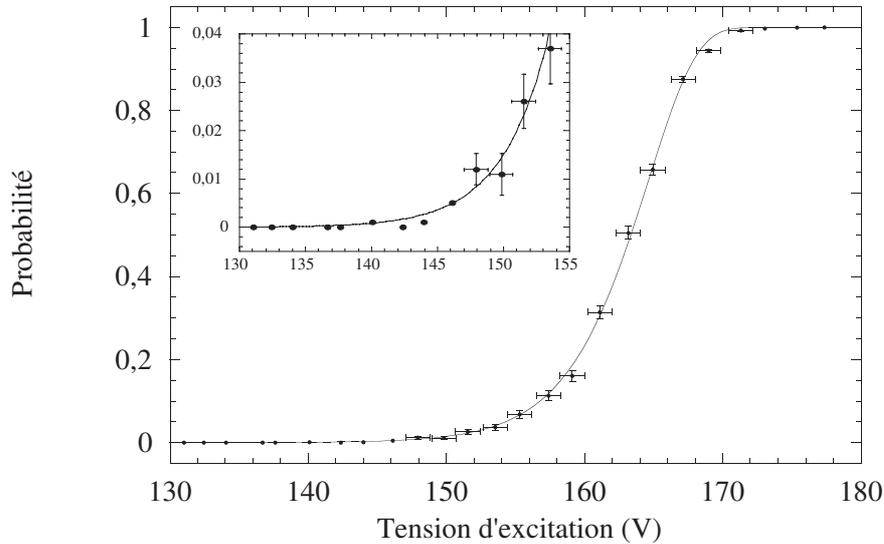


FIG. 3.20 – Probabilité d'observer de la cavitation en fonction de la tension d'excitation V_{RMS} à 20°C et 1.6 MPa. Les 25 points sont chacun composés de 1000 salves. L'ajustement est fait avec l'Eq. 3.1 qui donne $V_{cav} = 163.34 V$ et $\xi = 46.81$. L'erreur verticale est calculée avec la loi binomiale et l'erreur horizontale est l'écart type de la distribution des tensions d'excitation (voir § 3.2.2). La fenêtre représente un agrandissement des faibles probabilités. On remarque que la courbe en S atteint 0.

Loi binomiale et erreur sur V_{cav} et ξ

A une pression et température données, il existe deux sources d'erreur sur la mesure de P_{cav} et ξ : le bruit sur la tension d'excitation V_{RMS} et l'erreur statistique.

Nous mesurons V_{RMS} à chaque salve, ce qui nous donne accès à la moyenne et l'écart type σ_{RMS} pour chaque point de la courbe en S. L'erreur statistique vient du nombre fini N_b de salves pour mesurer la probabilité Σ , elle est donnée par la

loi binomiale :

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{N_b \Sigma (1 - \Sigma)} \quad (3.6)$$

avec $0 < \Sigma < 1$ pour que $\sigma \neq 0$. On a représenté Fig. 3.20 les bruits en tension et en probabilité sur chaque point d'une courbe en S typique.

Pour estimer le bruit sur V_{cav} et ξ , nous avons effectué des simulations numériques. En supposant que la cavitation est bien un phénomène aléatoire, et que la relation $\Sigma(V_{cav})$ est bien décrite par l'Eq. 3.1, avec les paramètres V_{cav}^0 et ξ^0 . Comme pour une courbe en S expérimentale, nous choisissons N_{pts} points de V_{RMS} entre V_{min} et V_{max} , composés de N_{slv} salves.

Pour chaque V_{RMS} , on crée une distribution gaussienne, de moyenne V_{RMS} et d'écart type σ_{RMS} les valeurs expérimentales. On prend au hasard une de ces valeurs que l'on appelle V_{RMS}^i . Pour chaque V_{RMS}^i , la nucléation a la probabilité $\Sigma^i(V_{RMS}^i)$ d'apparaître. Nous calculons Σ^i et comparons avec une valeur aléatoire prise entre 0 et 1. Si cette valeur est inférieure ou égale à Σ^i , nous comptons une nucléation. En reproduisant cette opération N_S fois puis en moyennant les V_{RMS}^i et le nombre de nucléations, nous obtenons un point de la courbe en S. Une fois que les N points sont calculés, nous les ajustons avec l'Eq. 3.1, et enregistrons les paramètres V_{cav} et ξ . Cette simulation est reproduite 1000 fois et nous en déduisons σ_{cav} et σ_{ξ} . Les résultats sont présentés dans le tableau 3.1.

$N_{pts} * N_{slv}$	$\langle V_{cav} \rangle$ V	σ_{cav} V	$\langle \xi \rangle$	σ_{ξ}
3x100	163.49	0.404	46.90	5.859
4x200	163.49	0.243	46.40	3.505
4x400	163.49	0.173	46.51	2.482
4x1000	163.49	0.108	46.25	1.553
13x400	163.47	0.135	46.31	1.428
13x1000	163.47	0.091	46.31	0.898

TAB. 3.1 – Les paramètres V_{cav} et ξ de cette simulation sont ceux de la Fig. 3.20, avec l'écart type typique $\sigma_{RMS} = 1$ V. Les tensions sont réparties à égale distance et sont choisies dans le cas où $N = 13$ (resp. $N = 4$ et $N = 3$) pour inclure les probabilités de 1 à 99%, (resp. de 20 à 80%).

On constate que les paramètres $N_{pts} = 4$ et $N_{slv} = 400$ donnent une précision de l'ordre de 1/1000 sur V_{cav} ce qui est satisfaisant, mais de seulement 5/100 pour ξ . Pour les mesures de V_{cav} nous allons utiliser le réglage 4x400, mais pour les mesures de ξ nous utiliserons le réglage 13x1000 qui donne une erreur de 2/100.

3.2.3 Acquisition d'une courbe en S

Les programmes d'acquisition et de contrôle (bain, thermostat ...) informatique sont écrits en Lab View 6.1. Nous utilisons des programmes réalisés par nos soins pour le contrôle du bain thermostaté ou de l'amplification du signal d'excitation et pour l'acquisition des écrans et mesures des oscilloscopes.

Plus particulièrement, nous allons décrire les étapes du programme d'acquisition d'une courbe en S, qui permet des mesures automatisées très longues. Des paramètres typiques de courbe en S sont de 4 points de 400 salves pour les mesures de V_{cav} , et 25 points de 1000 salves pour les mesures ξ avec des courbes en S fines (voir § 3.2.2), ce qui correspond respectivement à des durées de mesure de 15 minutes et 4h00, à une fréquence de répétition des salves de 1.75 Hz (voir § 3.3.2).

Pour la précision de la détection, nous utilisons différents réglages :

La cavitation est détectée par la méthode de l'écho, nous mesurons donc l'amplitude du signal de relaxation. Une référence sans bulle de la relaxation est enregistrée, et à chaque nouvelle salve nous mesurons la soustraction entre la référence et la relaxation, ainsi lorsqu'il n'y a pas de bulle, l'amplitude mesurée est quasiment nulle (voir Fig. 3.18). Cette méthode permet de définir une tension V_{seuil} , critère de détection de la cavitation. D'autre part, l'amplitude de la relaxation change avec V_{RMS} , la référence est donc modifiée en la multipliant par le rapport des tensions entre l'enregistrement et la nouvelle V_{RMS} .

Description du lancement et du déroulement de l'acquisition d'une courbe en S :

On contrôle la valeur du gain de l'amplificateur, et donc la tension d'excitation, grâce à une tension de contrôle (V_{cont}).

Le programme peut faire des mesures à différentes tensions de contrôles prédéterminées. Nous estimons tout d'abord la tension seuil, en réglant V_{cont} à 50% de nucléation. Nous réglons ensuite la première valeur de V_{cont} ainsi que le nombre de points désirés pour acquérir la portion de 20 à 80 % de la courbe en S (dans le cas d'une mesure de 4 points). Le programme acquiert alors une relaxation sans bulle pour la détection et ajuste V_{cont} à sa première valeur. Lors d'un changement de V_{cont} nous attendons 10 salves pour nous assurer de la stabilité de l'amplificateur.

Pour chaque salve, nous mesurons V_{RMS} , l'amplitude de la relaxation soustraite pour la détection et la pression dans la cellule thermostatée. Pour chaque point, nous calculons les moyennes et écarts types sur la tension d'excitation (σ_{RMS}), et sur la pression (σ_P), et la probabilité de nucléer à cette tension. Lorsque tous les points ont été mesurés, nous les ajustons avec l'Eq. 3.1, ce qui permet de déterminer précisément V_{cav} .

Le programme ajuste finalement la tension à V_{cav} , pour acquérir le signal d'excitation de la céramique, ainsi que le signal de relaxation avec et sans bulle.

V_{seuil} pour la détection de la nucléation est un paramètre que nous fixons pour toute l'acquisition à partir des valeurs de l'écho observées à 50% de nucléation. Cette valeur est très solide grâce à l'ajustement de la référence à V_{RMS} . Mais lors d'acquisition sur une large gamme de V_{RMS} , la tension seuil réelle peut varier suffisamment pour que V_{seuil} provoque des artefacts de mesure en détectant des nucléations inexistantes. C'est pourquoi, si le calcul de la probabilité est automatique pour chaque point, nous conservons également toutes les valeurs de l'écho que nous pouvons dépouiller en utilisant une V_{seuil} appropriée.

3.3 Caractérisation de la céramique

Grâce à des hydrophones à aiguille, nous pouvons cartographier le point focal de la céramique et mesurer le temps de vol (voir § 3.3.1). Nous calibrons également la céramique en établissant la relation $P(V_{RMS})$, ce qui donne une première mesure de la pression de cavitation. On caractérise la céramique par des résonances électrique et mécanique, ainsi que par un temps d'établissement au régime stationnaire, voir § 3.3.2, c'est le facteur de qualité. Enfin, il est important de connaître la dépendance de la nucléation à la fréquence de répétition pour que chaque salve soit aléatoire.

3.3.1 Étude à l'hydrophone

Pour caractériser et calibrer la céramique, nous avons utilisé des hydrophones piézo-électriques commerciaux à aiguille, de diamètre inférieur à la longueur d'onde (1.5 mm à 1 MHz), fabriqués par Precision Acoustics. Un capteur, de $9\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de diamètre $40\ \mu\text{m}$ (resp. 200) est monté sur la pointe d'une aiguille de $300\ \mu\text{m}$ (resp. 460) de diamètre. La surface sensible est en matériau piézo-électrique (PolyVinylidene Difluoride, PVdF) doré. Toute l'étude utilisant des hydrophones a été faite dans une cellule en inox montée sur platines micro-contrôles, sous atmosphère (voir montage Fig. 3.21).

Pour mesurer une relation entre la tension d'excitation et la pression au point focal, il faut s'assurer que l'hydrophone est situé au point qui maximise l'amplitude de pression pour une tension donnée. Cela est fait à chaque montage de l'hydrophone, grâce à une cuve en inox montée sur platines micro-contrôles sur les 3 axes, et en mesurant pour chaque position, la réponse de l'hydrophone à une même excitation. La précision des vis micro-métriques ($10\ \mu\text{m}$) est 4 fois plus petite que le diamètre du plus petit capteur ($40\ \mu\text{m}$).

Le capteur est très fragile : une seule nucléation sur sa surface peut la briser. Pour diminuer le risque de cavitation nous avons donc utilisé uniquement de

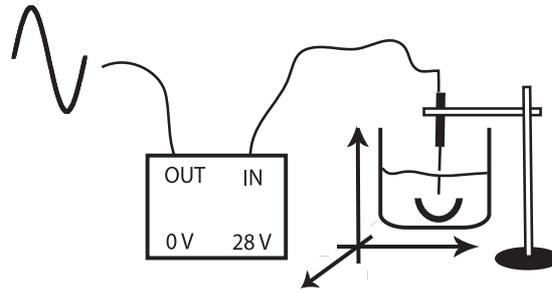


FIG. 3.21 – Schéma de montage pour l'étude du point focal avec les hydrophones à aiguille. La céramique est immergée dans une cuve fixée sur platines micro-contrôles dans les 3 axes. On positionne l'hydrophone au point focal en réglant la position de la cuve. Le signal de l'hydrophone est pré-amplifié avant d'être mesuré avec un oscilloscope.

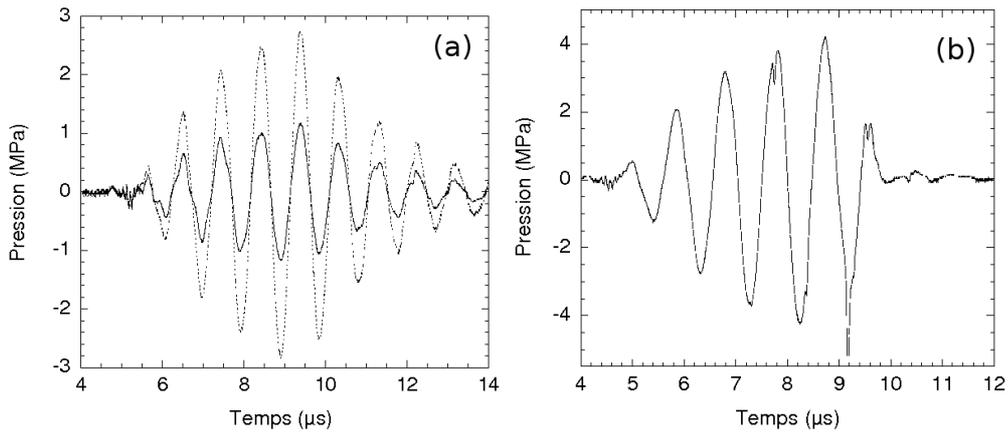


FIG. 3.22 – Réponse de l'hydrophone $40 \mu\text{m}$ à un signal d'excitation composé de 4 cycles, et : Fig. (a), pour deux tensions d'excitations : $1/20 V_{cav}$ (—) et $1/8 V_{cav}$ (···); Fig. (b), avec une forte distorsion à la tension $1/5 V_{cav}$, hypothétiquement générée par une nucléation sur la surface de l'hydrophone.

l'eau ultrapure ELGA (voir § 3.1.4) fraîchement dégazée, et nous avons travaillé autant que possible à des tensions de l'ordre du dixième de V_{cav} , notamment pour la recherche initiale du point focal. Pour cela, et pour contrôler une éventuelle dérive, nous mesurons V_{cav} au début et à la fin de chaque série de mesure, par acquisition d'une courbe en S (voir § 3.2.3), après avoir ôté l'hydrophone.

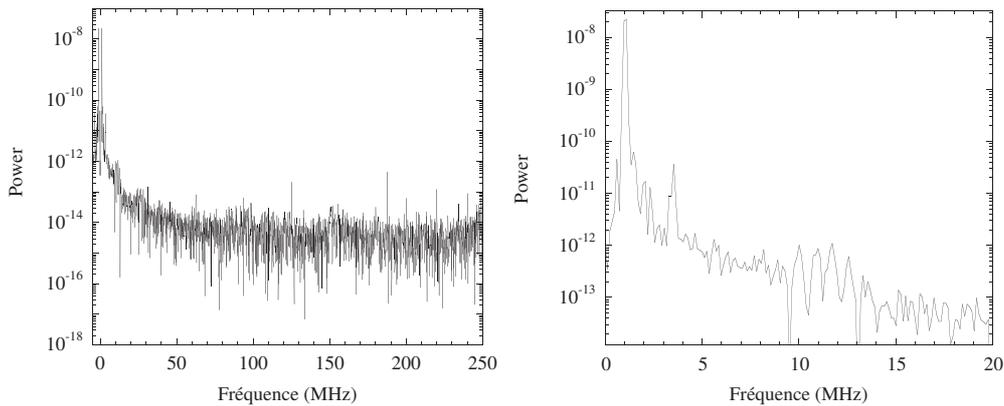


FIG. 3.23 – Analyse de Fourier rapide (FFT) de la réponse de l'hydrophone à une excitation de la céramique. La figure de droite représente l'ensemble des fréquences, on voit que le pic à 1.1 MHz est 10^6 fois plus grand que le signal au dessus de 20 MHz et qu'il n'y a de pic au delà. Sur la figure de droite, représentant la gamme 0 à 20 MHz de calibration des hydrophones, il existe un seul pic harmonique, à 3.5 MHz, et il correspond à 1/1000 de l'amplitude à la fréquence d'excitation de la céramique

Calibration

Les hydrophones sont calibrés en pression par le constructeur de 1 à 20 MHz par pas de 1 MHz, avec une incertitude de 14 %. Le spectre de l'hydrophone 200 μ est relativement plat, tandis que le 40 μ amplifie davantage les harmoniques.

Cependant, une analyse de transformation de fourier rapide (FFT) de la réponse de l'hydrophone (Fig. 3.23) montre un rapport de 1 pour 1000 entre le fondamental et le premier harmonique (resp. à 1.1 et 3.5 MHz). On peut donc négliger le poids relatif des harmoniques dans la conversion.

Pour calibrer la céramique avec un hydrophone, on établit la relation pression au point focal en fonction de la tension d'excitation, $P(V_{\text{RMS}})$. Typiquement, lorsque nous utilisons un hydrophone, nous montons la tension d'excitation jusqu'à atteindre $1/5$ de V_{cav} , au delà il est fréquent d'observer des distorsions de la réponse de l'hydrophone (voir Fig. 3.22). Ensuite on extrapole la pression jusqu'à la tension de cavitation. Ces distorsions peuvent avoir deux causes : soit, il s'agit de nucléation hétérogène sur la surface sensible, ce qui l'endommagerait irrémédiablement, soit il s'agit de non linéarité dans la réponse de l'hydrophone, bien qu'il soit en principe prévu pour des pressions supérieures à 20 MPa. Une étude a été faite jusqu'à 14 MPa, qui a conduit à la destruction du capteur.

Une dérive éventuelle est contrôlée en comparant les V_{cav} , mesurés par acquisition de courbes en S avant et après chaque série de mesures sur un hydrophone. Cette mesure a été faite avec une fonction d'excitation de 4 cycles (réglage série

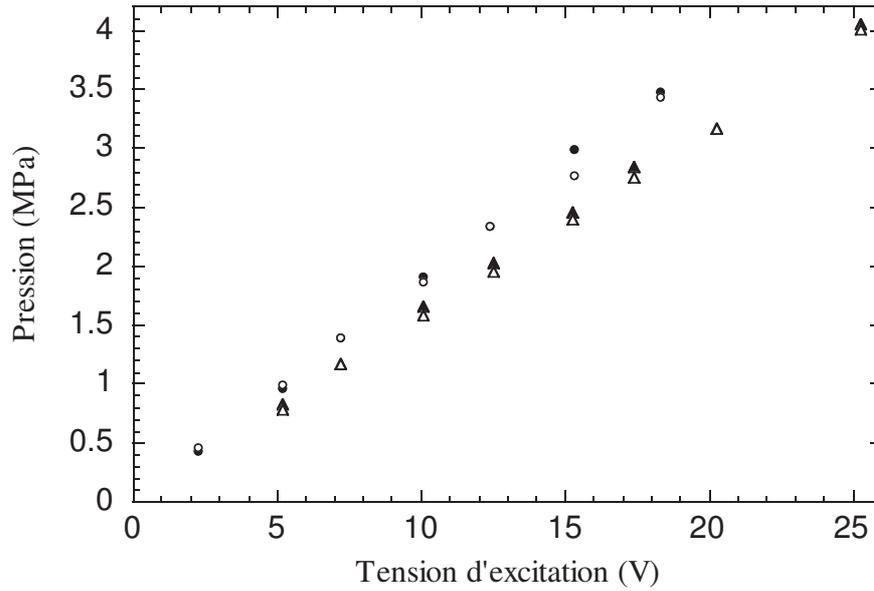


FIG. 3.24 – Calibration mesurée avec une excitation de 4 cycles à 1 MHz, avec les hydrophones 40 (cercles) et 200 μm (triangles). Les symboles pleins (resp. vides) correspondent aux pressions maximales (resp. minimales). Les pressions de cavitation associées sont présentées Tab. 3.2.

P_{cav} MPa	Hydrophones	
	200 μm	40 μm
Début	-24.1	-20.9
Fin	-24.5	-21.1
Moyenne	-24.3 ± 3.4	-21.0 ± 2.9

TAB. 3.2 – Pressions de Cavitation à 25°C, 0.1 MPa, extrapolées à partir des données de la Fig. 3.24 jusqu'aux tensions de cavitation mesurées avant et après les mesures de pression à l'hydrophone. Les résultats sont cohérents entre eux compte tenu de l'incertitude du gain donnée par le constructeur à 14%. La dérive est due au contact avec l'atmosphère de l'eau, principalement la dissolution de CO_2 qui change la conductivité de l'eau, et donc la tension nécessaire pour obtenir la même pression.

0, voir 4.1.1).

Les pressions de cavitation extrapolées à partir de ces tensions de cavitation sont présentées dans le tableau 3.2. Pour une comparaison avec la calibration par variation de la pression statique voir § 4.1.1.

Cartographie du champ acoustique

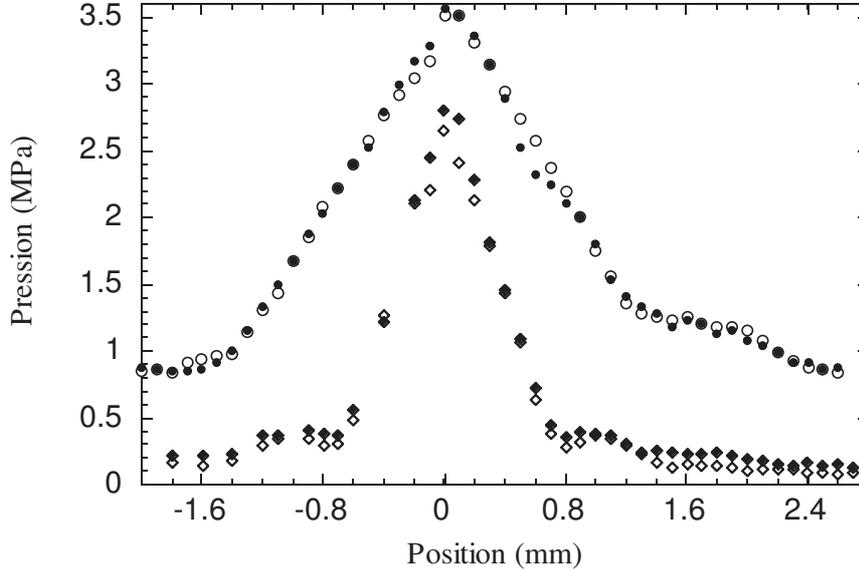


FIG. 3.25 – Champ acoustique mesuré avec une excitation d’un cycle, le long du plan équatorial (losanges), et le long de l’axe (cercles, décalés de +0.8 MPa pour la clarté). Les symboles pleins (resp. vides) correspondent aux pressions maximales (resp. minimales).

Un paramètre important est le volume expérimental lié à la taille de la tache focale. Nous avons cartographié le champ acoustique, en déplaçant l’hydrophone selon les axes longitudinal et transversal autour du point focal (voir Fig. 3.25), en utilisant une excitation d’un cycle. On constate que la focalisation (V_{foc}) est elliptique : plus allongée selon l’axe longitudinal ($a=3mm \sim 2\lambda$) que selon l’axe transversal ($b=1.5mm \sim \lambda$), donc :

$$V_{foc} = \frac{4}{3}\pi.a.b^2 = 3.5mm^3 \quad (3.7)$$

Cette géométrie particulière est due à la forme hémisphérique de la céramique. Dans le cas sphérique, on s’attend à ce que le champ acoustique s’écrive $\text{sinc}(kr)$, soit un volume focal sphérique, de rayon $\lambda/2$. En définissant le volume expérimental (V_{exp}) comme le volume où la pression atteint 99% de son maximum, on trouve :

$$V_{exp} = \frac{4}{3}\pi.a.b^2 = 2.1 \times 10^{-4}mm^3 \quad (3.8)$$

3.3.2 Tension et Fréquence

Résonances électrique et mécanique

Nous utilisons la céramique à sa résonance en épaisseur, construite pour être à 1 MHz, l'épaisseur devant être un nombre entier de demi-longueur d'onde. Pour des fréquences proches de la résonance, on représente un piézo-électrique comme un circuit RLC, représentant les paramètres mécaniques (masse et pertes mécaniques), en parallèle avec un condensateur représentant la capacité électrique du piézo-électrique.

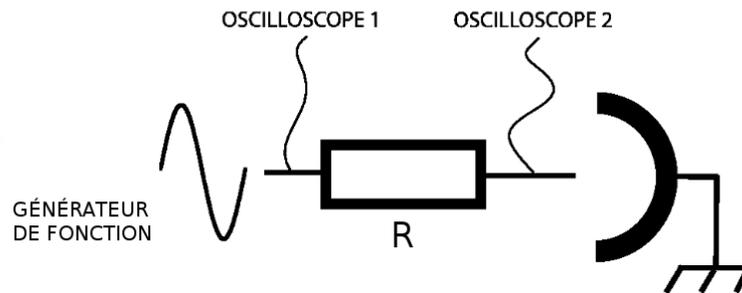


FIG. 3.26 – Schéma du montage de mesure de résonance électrique. Un Générateur de Fonction émet une sinusoïde de 500 mV d'amplitude en continu sur une résistance R et la céramique en série. R est tel que $R \gg Z_R$ (typiquement $R = 1\text{ k}\Omega$ et $Z_R \sim 20\ \Omega$). La tension est mesurée en 2 points et permet de remonter à l'impédance de la céramique, avec $Z_R = \frac{V_c}{V_R - V_c} R$

L'impédance électrique est mesurée à faible tension (500 mV d'amplitude) grâce à un montage générateur de courant, où une résistance grande devant celle de la céramique ($1\text{ k}\Omega \gg 10\ \Omega$) est disposée en série entre un Générateur de Fonction (GF) et la céramique (voir schéma 3.26). La fréquence du GF est ensuite ajustée pour trouver la résistance de la céramique la plus faible. Nous avons reproduit cette mesure avec la céramique immergée dans l'eau dans la cellule en pression, pour plusieurs pressions et températures, les résultats sont présentés Fig. 3.28. On constate que la résonance électrique est stable sur l'étendue de mesure en température et pression. L'impédance est réelle et vaut $Z_R = 23.5\ \Omega$ à $f_R = 1000\text{ kHz}$.

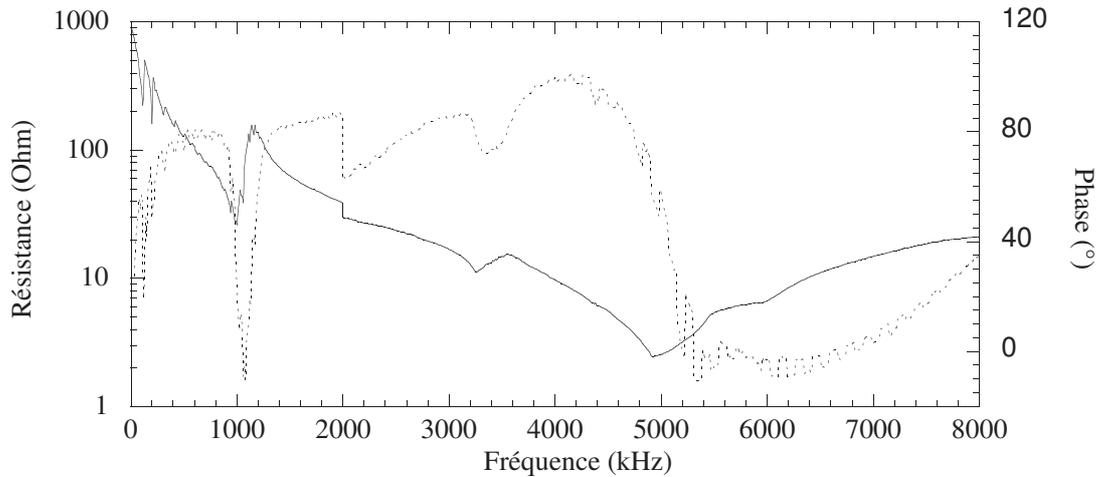


FIG. 3.27 – (a), impédance Z (ligne continue) et phase Φ (ligne pointillée) de la céramique de 0 à 8 MHz, mesurée à 11 bar et 0.1°C . Il apparaît une résonance marquée à 1 MHz.

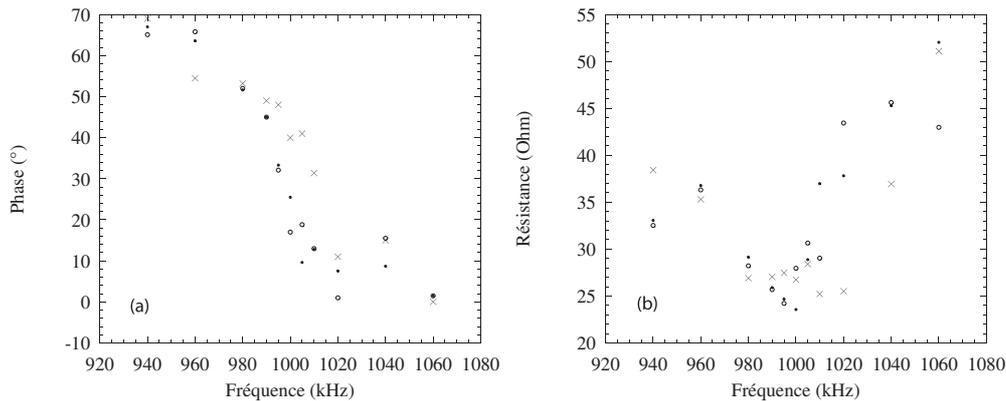


FIG. 3.28 – Fig. (a) phase et (b) impédance autour de la résonance pour plusieurs températures et pressions (\circ à P_{sat} 4°C , \bullet 90 bar 4°C et \times 120 bar 30°C). Z et Φ ne dépendent ni de la température ni de la pression dans la gamme étudiée. L'impédance à résonance est de $Z_R = 23.5 \Omega$ à $f_R = 1000 \text{ kHz}$, et elle est réelle car $\Phi_R = 0$.

L'amplitude de la vibration de la céramique est sensible à la fréquence d'excitation car nous travaillons à résonance. La tension seuil dépend donc de la fréquence d'excitation. En faisant varier cette fréquence pour plusieurs pressions et températures avec une fonction d'excitation de 4 cycles, et en mesurant systématiquement les tensions de cavitation associées, on constate que la résonance mécanique est légèrement plus élevée que la résonance électrique, à $Z_f = 1027$

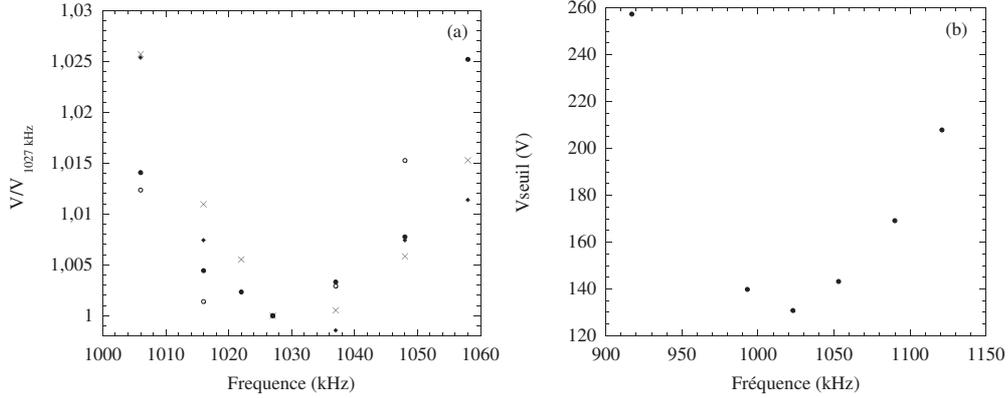


FIG. 3.29 – Fig. (a) $V_{\text{cav}}(f)$ avec 4 cycles normalisés par $V_{\text{cav}}(1027\text{kHz})_s$, \circ 5 bar et 30°C, \bullet 5 bar et 80°C, \times 40 bar et 30°C, \blacklozenge 80 bar et 80°C. Fig. (b), $V_{\text{cav}}(f)$ à 6cycles (20°C, 11 bar). On trouve la résonance mécanique à $Z_f = 1027\text{kHz}$, indépendante de la température, de la pression et du nombre de cycle.

kHz, et qu'elle ne dépend pas non plus ni de la température ni de la pression (voir Fig. 3.29). On montre également que sur la gamme 4 à 6 cycles, Z_f reste stable.

On se place donc à la résonance mécanique de la céramique, c'est à dire à son maximum d'efficacité et on utilisera la fréquence d'excitation $Z_f = 1025\text{kHz}$.

Facteur de qualité

Le facteur de qualité représente le temps, mesuré en nombre de cycles, d'établissement au régime stationnaire de la céramique. Il serait infini si le transducteur piézo-électrique était un résonateur parfait. En choisissant un mode d'oscillation pure, on obtient une enveloppe de montée exponentielle, que l'on peut écrire pour une salve de n cycles :

$$V_c(n) = \frac{e^{\pi/(2Q)}}{1 - e^{-2\pi n/Q}} V_{\text{cav}}^{\infty} \quad (3.9)$$

avec n le nombre de périodes dans la salve, V_{cav}^{∞} la tension seuil pour un nombre infini de cycles (c'est à dire en régime stationnaire) et $Q = 2\pi n_0$ le facteur de qualité. Nous ne tenons pas compte de la variation du temps expérimental τ_{exp} , si le régime permanent est atteint et que plusieurs cycles ont la même amplitude. En effet, la dépendance en temps est logarithmique (voir § 2.2.3) et nous n'utilisons que des salves composées d'un nombre de périodes tel qu'une seule des oscillations ne puisse nucléer, c'est à dire avant l'établissement du régime stationnaire. On a représenté Fig. 3.30 la relation $V_{\text{cav}}(n)$, qui donne $Q \sim 22$ en l'ajustant avec l'Eq. 3.9. D'autre part, nous voulons conserver la plus grande marge de puissance possible, et donc utiliser une salve dont l'amplitude est proche de celle du régime stationnaire. Nous choisisons donc n pour V_{cav} de la Fig. 3.30 où la courbure est

la plus prononcée, typiquement entre 4 et 6 cycles.

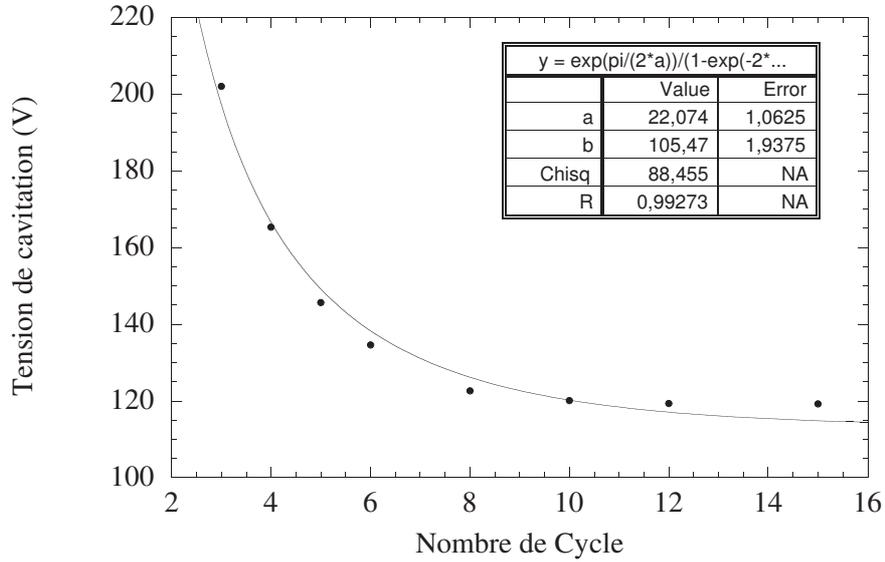


FIG. 3.30 – Tension seuil en fonction du nombre de cycle dans une salve, ajustée avec l'Eq. 3.9, on trouve $Q \sim 22$ et $V_{\text{cav}}^{\infty} \sim 105$; à gauche, la pente élevée traduit l'enveloppe exponentielle de l'excitation et à droite, la partie plate représente l'établissement du régime stationnaire

Fréquence de répétition

Nous avons testé la sensibilité de la nucléation à la période entre deux salves. Pour cela, nous avons acquis plusieurs courbes en S, en faisant varier la fréquence de répétition de la salve, f_{rep} , de 0.05 à 2 Hz. Les résultats sont présentés Fig. 3.31. On trouve $\Delta V_{\text{cav}} < 1\%$, donc la nucléation est indépendante de f_{rep} dans la gamme considérée. Pour diminuer le temps d'acquisition d'une courbe en S, nous utiliserons $f_{\text{rep}} = 1.75 \text{ Hz}$ dans la suite.

3.4 Calibration par la méthode de variation de pression statique

Une autre manière de calibrer la céramique consiste à mesurer la tension de cavitation pour différentes pressions statiques. En supposant que la pression de cavitation est indépendante de la pression statique, on écrit dans le cas où il n'existe pas de non-linéarité : $P_{\text{cav}} - P_{\text{stat}} = -k\rho V_{\text{cav}}$, soit :

$$P_{\text{stat}} = P_{\text{cav}} + k\rho V_{\text{cav}} \quad (3.10)$$

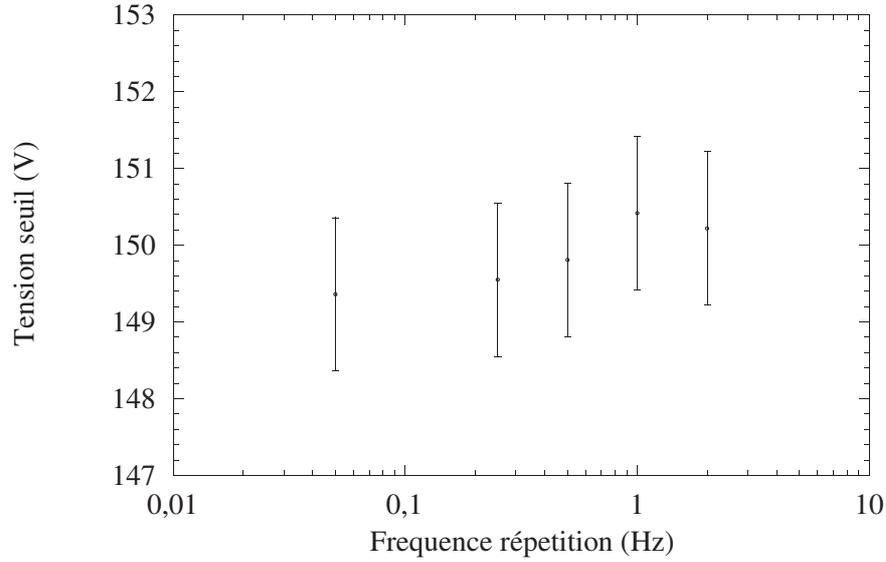


FIG. 3.31 – $V_{cav}(f_{rep})$ calculé à partir de courbe en S de 4 points, chacun composé de 400 salves. L’erreur représentée vient du bruit sur la tension. Le rapport entre les tensions minimum et maximum est inférieur à 1%. Il n’y a pas d’effet de la fréquence de répétition dans la gamme utilisée.

et ρ la masse volumique. Ainsi on obtient une relation linéaire entre P_{stat} , et V_{cav} , l’ordonnée à l’origine étant P_{cav} . Nous appellerons une *étude en pression* la mesure de $P_{stat}(\rho V_{cav})$ pour vérifier cette relation (voir Fig. 3.32).

Dans ce modèle nous ne tenons pas compte des non-linéarités. Pour de petites amplitudes, l’onde acoustique est sinusoïdale. Mais lorsque l’amplitude augmente, il faut tenir compte de la modification de la compressibilité du liquide, c’est à dire de la vitesse du son : lorsque la pression diminue, la vitesse du son aussi et la compressibilité augmente, allant jusqu’à diverger sur la ligne spinodale. Ainsi, une onde acoustique de grande amplitude n’est plus sinusoïdale. La partie détendue voit la compressibilité de l’eau augmenter : plus le liquide est détendu et plus il est difficile de diminuer encore la pression. Par conséquent, en régime non-linéaire, la partie détendue est plus évasée et atteint une pression minimale moins négative que dans le régime linéaire. Cet effet est d’autant plus marqué que la pression s’approche de celle la ligne spinodale. Au contraire, la partie de l’onde comprimée voit sa compressibilité augmenter : l’efficacité de l’excitation s’améliore avec la pression. La partie de l’onde comprimée est piquée et atteint une pression maximale plus élevée que dans le régime linéaire.

Pour une même pression statique, il faut employer une tension d’excitation plus grande pour atteindre la même pression minimale en présence de non-linéarités que dans le cas linéaire. Ce qui conduit à surestimer P_{cav} : la pression de cavitation mesurée par variation de la pression statique est une borne haute,

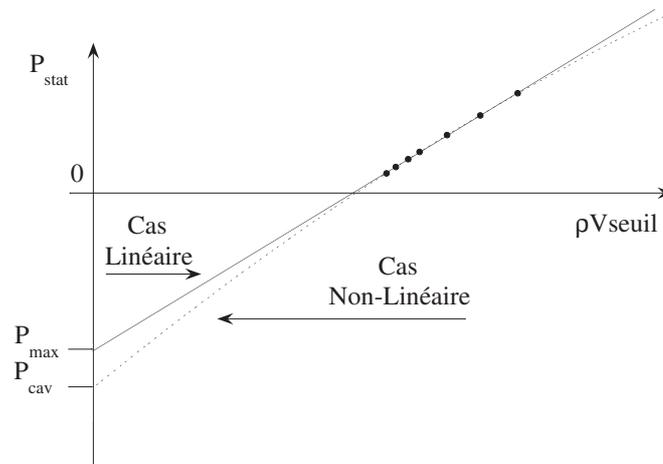


FIG. 3.32 – Illustration de la méthode de calibration par variation de la pression statique. Les données expérimentales (\bullet) sont ajustées linéairement ($—$) par la relation $P_{\text{stat}} = P_{\text{cav}} + k\rho V_{\text{cav}}$. L'extrapolation linéaire de P_{cav} correspond à la tangente de la relation $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ qui tient compte des effets non-linéaires (\cdots). Le modèle linéaire permet de mesurer une borne haute de P_{cav}

(voir Fig. 3.32).

Cet effet a été calculé [45] et mesuré dans l'hélium 4 [46] pour des pressions proches de la ligne spinodale. Ici, nous mesurons des pressions de cavitation qui apparaissent très au dessus de l'estimation théorique de la spinodale. Par conséquent, nous nous attendons à des effets non-linéaires petits. On trouvera § 4.1.1 une étude de la valeur de P_{cav} en fonction de la largeur de la gamme de pression statique utilisée pour l'extrapolation.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

Après avoir décrit les méthodes expérimentales utilisées (Chapitre 3), nous allons maintenant détailler les résultats obtenus pour la cavitation dans l'eau. Tout d'abord, nous présentons les valeurs de la pression de cavitation (voir § 4.1.1) : de l'ordre de -24 MPa, elles sont en accord avec les meilleures expériences précédentes, excepté celles sur les inclusions pour lesquelles $P_{\text{cav}} = -140$ MPa, proche des prédictions théoriques. Ceci nous conduit à nous interroger sur la reproductibilité de nos mesures (voir § 4.2) et sur l'influence d'éventuelles impuretés (voir § 4.3). Nous proposons enfin une explication possible pour réconcilier les différents résultats (voir § 4.4).

Sommaire

4.1	Cellule en Pression	68
4.1.1	Étude en Pression	68
4.1.2	Étude en Température	71
4.1.3	Comparaison des résultats avec les expériences antérieures	73
4.2	Reproductibilité de P_{cav}	74
4.2.1	Pendant une série	74
4.2.2	Séries successives avec l'eau ultra-pure ELGA	75
4.2.3	D'autres eaux	79
4.3	Impuretés et statistiques	83
4.3.1	Des impuretés de quels types?	83
4.3.2	Raideur ξ des courbes en S	86
4.3.3	$(\xi(P))_T$	88
4.3.4	D'autres eaux	88
4.3.5	Discussion sur la concentration des impuretés de Types 1 et 2	90
4.3.6	Sensibilité aux germes de nucléation.	92
4.4	Estimation de P_{spin} et incidence sur l'équation d'état	96

4.1 Cellule en Pression

On définit une série par l'ensemble des mesures faites sur le même échantillon d'eau, après son dégazage et le remplissage de la cellule. Nous présentons tout d'abord les résultats détaillés obtenus pour la première série, appelée *série 0* dans la suite, au cours de laquelle nous avons étudié de nombreuses valeurs de la pression statique P_{stat} et de la température T .

4.1.1 Étude en Pression

Mesure de la pression de cavitation

Pendant la série 0, nous avons extrapolé des pressions de cavitation pour 15 températures (de 0.1 à 80°C), à partir d'études en pressions, composées de 7 P_{stat} (1.1, 2.2, 2.9, 4, 6 et 8 MPa) chacun. Le signal d'excitation (4 cycles) et le schéma électrique sont semblables à ceux présentés au § 3.1.2.

On a représenté les études en pression pour un échantillon de températures Fig. 4.1. On constate que les points expérimentaux forment une ligne droite et sont bien reproduits par l'ajustement linéaire pour toutes les températures. La pente des ajustements augmente légèrement avec la température.

Estimation de l'erreur sur P_{cav}

Il existe deux sources d'erreur sur la mesure de V_{cav} , la première venant du bruit sur V_{RMS} , et la seconde des fluctuations de pression dues à la partie du système expérimental qui n'est pas dans le bain thermostaté (voir Fig. 3.7). Pour chaque V_{RMS} l'écart type est inférieur à 1% de la moyenne (voir Fig. 3.5). En utilisant les erreurs mesurées pour chacun des points, on peut déterminer l'incertitude sur les paramètres de l'ajustement linéaire $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ [47]. Ainsi, on trouve des erreurs sur P_{cav} comprises entre ± 0.3 MPa et ± 0.8 MPa (voir Fig. 4.3).

Linéarité de la relation $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ à haute pression

Les études en pressions présentées sont faites entre 1 et 8 MPa. Pour tester la linéarité de la focalisation de $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ dans cette gamme, nous avons acquis des points à plus haute pression statique (jusqu'à 18 MPa). La variation de volume permise par le soufflet est insuffisante pour atteindre ces pressions. La méthode employée consiste à, d'abord monter la pression avec le soufflet, puis à chauffer la cellule. Ainsi nous obtenons une thermalisation isochore, et pouvons atteindre des pressions plus élevées. Pour maximiser l'effet de la variation de pression avec la température, nous nous plaçons dans la partie haute de la gamme de température (70 et 80°C) où le coefficient de dilatation thermique est le plus grand. Les résultats sont présentés Fig. 4.2. Il apparaît un très léger

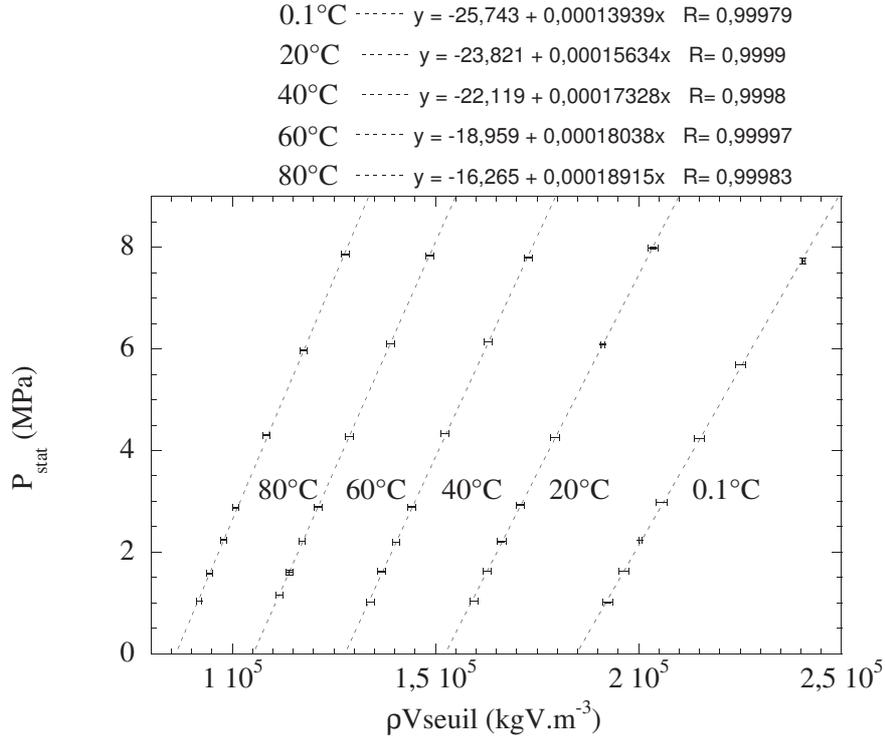


FIG. 4.1 – Études en pressions $P_{stat}(\rho V_{cav})$ de la série 0 pour quelques températures. Les lignes pointillées sont les ajustements linéaires des points expérimentaux, les erreurs expérimentales (sur la tension et sur la pression bien que parfois invisibles à cette échelle) sont représentées sur tous les points.

écart entre l'extrapolation des tensions de cavitation mesurées (V_{cav}^m) entre 1 et 8 MPa à haute pression et les mesures qui y sont faites (V_{cav}^e) : l'écart V_{cav}^m/V_{cav}^e est de 1.2% à 13.5 MPa à 70 et 80°C, et 2.5% à 18.1 MPa à 80°C. Cela conduit à des extrapolations avec des pentes moins fortes et donc des pressions de cavitation moins négatives de 0.9 MPa.

Il semble donc y avoir un effet non-linéaire d'amplitude réduite provenant de la focalisation ou de la courbure de l'équation d'état (voir § 3.4), produisant un écart de quelques pour-cent sur V_{cav} pour une variation de la pression statique de la même grandeur que la pression de cavitation. Ce résultat confirme la validité de la méthode de calibration par variation de la pression statique. Pour limiter notre sensibilité à cet effet, nous utiliserons pour l'extrapolation de P_{cav} l'ajustement linéaire des tensions de cavitation à basse pression : $1 < P_{stat}(MPa) < 8$.

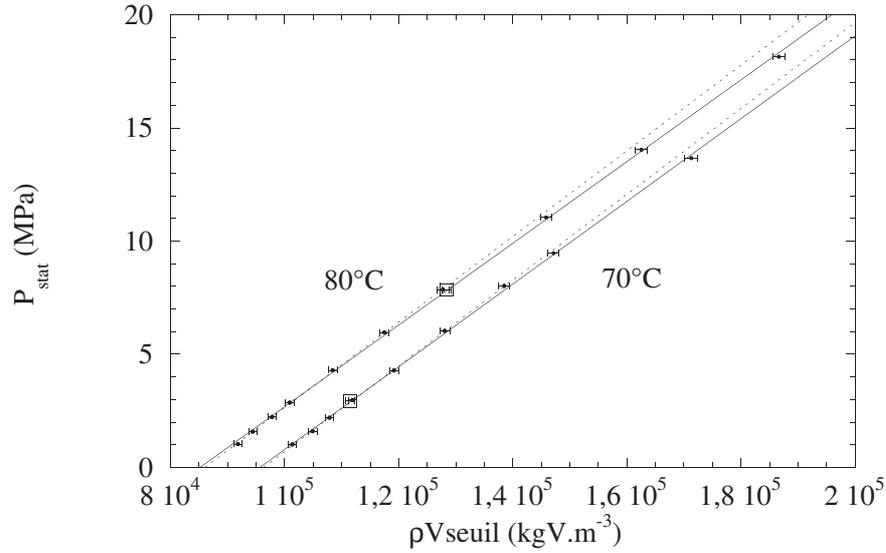


FIG. 4.2 – Pression statique en fonction de ρV_{cav} à 70 et 80°C. En pointillés, les ajustements linéaires avec les pressions de 1 à 8 MPa des études en pression. Les lignes continues sont les ajustements linéaires avec toutes les pressions supérieures à 1 MPa. Les extrapolations des pressions de cavitation sont de (ligne pointillée et continue) -18.249 et -17.474 à 70°C et -16.268 et -15.373 à 80°C. Les mesures sont faites depuis les basses pressions vers les hautes. Pour vérifier l'effet des hautes pressions, nous avons remesuré (carrés blancs) V_{cav} à 70 (3 MPa) et 80°C (8 MPa)

Comparaison des méthodes de calibration

La méthode de calibration par mesure directe de la pression au point focal avec les hydrophones à la température du laboratoire, donne (voir § 3.4) pour le 200 μm (resp. 40 μm) $P_{min} = -24.3 \pm 3.4 \text{ MPa}$ (resp. $P_{min} = -21.0 \pm 2.9 \text{ MPa}$). A 25°C, la méthode de pression par variation de la pression statique donne $P_{min} = -23.6 \pm 0.5 \text{ MPa}$.

Les deux méthodes donnent des valeurs très proches, compte tenu de l'incertitude de 14% sur les gains des hydrophones, ce qui valide la méthode de calibration par études en pressions. D'autre part, les mesures à l'hydrophone sont faites à des tensions éloignées de la tension de cavitation (typiquement $V_{cav}/4$), ce qui dans le cas de grands effets non-linéaires devraient conduire à surestimer la pression de cavitation (voir § 3.4). Obtenir un encadrement précis de la pression de cavitation mesurée par une étude en pression nous donne un argument supplémentaire en faveur de la faiblesse des effets non-linéaires.

Anomalies dans la mesure de V_{cav}

Nous avons observé deux anomalies dans les mesures de V_{cav} :
 Juste après le remplissage de la cellule, les premières mesures de V_{cav} sont différentes des mesures ultérieures. De plus, du bruit sur le signal de relaxation rend la détection de la nucléation difficile. Cet effet disparaît définitivement dès que la cellule est mise sous pression (typiquement $P_{stat} = 8$ MPa pendant 1/2 heure), ce qui peut être interprété de plusieurs manières :

- la céramique est faite d'un matériau poreux : l'eau peut y pénétrer si la pression extérieure l'y contraint. Or avant le remplissage la céramique est sèche, donc à la première mise en pression l'eau pénètre dans la céramique modifiant ses caractéristiques électriques et perturbant sa résonance.
- des bulles sur les électrodes peuvent modifier le couplage entre la céramique et l'eau, et perturber l'émission acoustique.
- des bulles en suspension peuvent perturber la focalisation. Elles seraient ensuite dissoutes par la mise sous pression.

La deuxième anomalie a un effet persistant : une fois que les histogrammes sont stabilisés, lorsque $P_{stat} < 1$ MPa les mesures de V_{cav} s'éloignent sensiblement du régime linéaire et forment un coude. Cet effet peut être interprété par :

- des germes qui dépendent de la pression statique. Mais ce cas est exclu par l'étude de la statistique de la nucléation aux pressions supérieures et inférieures à 1 MPa (voir § 4.3.3).
- des bulles coincées sur la surface ou dans les pores de la céramique : à basse pression elles sont suffisamment grandes pour gêner la focalisation mais lorsque la pression augmente, leur tailles (et donc leur effet) diminuent jusqu'à devenir trop petites pour être observables.

Mais les mesures de P_{cav} par études en pressions de P_{stat} sont très reproductibles et les données très bien reproduites par ajustement linéaire entre 1 et 8 MPa. On notera que la calibration de la céramique avec l'hydrophone est réalisée à 0.1 MPa mais à cette pression V_{cav} est proche de l'ajustement linéaire entre 1 et 8 MPa, ce qui atténue cet effet. D'autre part, les deux méthodes de calibration ont des estimations de P_{cav} cohérentes, ce qui confirme la confiance dans ces techniques.

Par conséquent, la méthode de calibration par études en pressions est solide, et nous n'effectuerons les études en pressions que pour $P_{stat} > 1$ MPa. Pour une étude quantitative et une discussion sur l'origine de ces anomalies voir l'Annexe A.

4.1.2 Étude en Température

En reproduisant des études en pressions à différentes températures, on obtient la dépendance en température de la pression de cavitation. Pour la série 0, nous

avons mesuré cette pression pour 15 températures, entre 0.1 et 80°C. Pour chaque température, la pression de cavitation est extrapolée à partir d'un cycle de 5 pressions de 1 à 8 MPa. Les résultats sont présentés Fig. 4.3, avec les mesures préliminaires faites avec une céramique à 1.3 MHz dans un environnement moins inerte : certaines soudures étaient en étain, des joints et des fils en cuivre et les passages étanches en Stycast. La pression statique était également contrôlée par un soufflet mais sa valeur maximale limitée à 3 MPa. D'autre part, le coude à basse pression n'ayant pas encore été détecté, P_{cav} est extrapolé à partir d'études composées de 4 pressions, de 0 à 3 MPa. Compte tenu de ces différences, l'accord est satisfaisant.

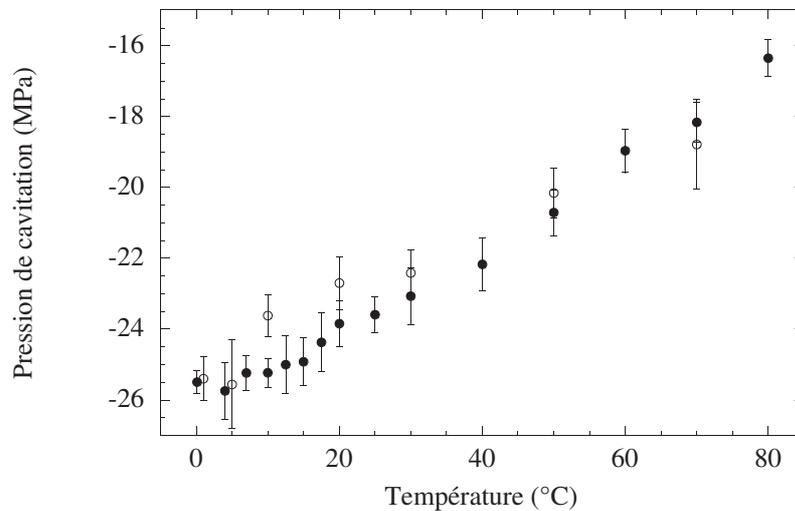


FIG. 4.3 – Pression de cavitation en fonction de la température, à 1 MHz (●, série 0) et 1.3 MHz (○, série préliminaire). L'incertitude sur P_{cav} est calculée telle que décrite au § 4.1.1.

Ces résultats sont issus de l'étude statistique de la répétition de milliers de mesures à des pressions négatives finement contrôlées. Il ne s'agit donc pas des valeurs *extrêmes* d'un groupe de mesures de pressions de cavitation, correspondant à une pénétration d'amplitude aléatoire dans l'espace métastable, mais de la mesure d'un seuil défini à une certaine probabilité de nucléer. Nos mesures améliorent donc radicalement la précision par rapport aux résultats antérieurs.

Les résultats obtenus montrent une variation de la pression de cavitation de -26.4 MPa à -16.5 MPa de 0.1 à 80°C. Il n'y a pas de minimum visible, ou, s'il existe, il est très peu marqué. Mais les pressions trouvées ($P_{\text{cav}} = -26$ MPa) sont très loin des valeurs prévues par Speedy et Stanley ($P_{\text{cav}} < -100$ MPa). Nous discuterons de cette différence dans la partie 4.1.3.

Double-métastabilité

Le prolongement des lignes d'équilibre liquide / Gaz (LG) et Liquide / Solide (LS) au delà du point triple génère une zone doublement métastable, par rapport à l'évaporation mais également par rapport à la solidification. Dans le cas de l'eau, la pente négative de la ligne LS (voir Fig. 2.1) rend cette zone accessible depuis la phase liquide stable. Henderson et Speedy [36] donnent les valeurs des pressions les plus négatives référencées dans cette région, de -19.5 MPa à 0°C et -8 MPa à -18°C. Nous rapportons ici des pressions plus négatives, mesurées lors d'une expérience préliminaire.

La ligne LS est très raide, de 4.9 MPa à -0.36°C, à 35.6 MPa à -2.80°C et -4.8 MPa à 0.34°C. Or nous devons empêcher l'eau de solidifier dans la cellule, la différence de densité entre le liquide et la glace élèverait fortement la pression, et risquerait de l'endommager. La pression maximale accessible de la cellule est de 9 MPa, aussi nous avons limité l'étude à une températures positive, 0.1°C et deux températures négatives, -0.3°C avec une étude en pression de 4 points (5, 6, 7 et 8.5 MPa) et -0.6°C avec un seul point à 8.5 MPa. Lors de cette expérience, l'extrapolation linéaire à 0.1 °C donne $P_{\text{cav}} = -24.2$ MPa, et à -0.3°C on trouve également $P_{\text{cav}} = -24.2$ MPa. A -0.6°C nous ne pouvons pas extrapoler de pression de cavitation. En première approximation, nous pouvons utiliser la pente obtenue à -0.3°C pour en déduire une pression de cavitation. Avec cette méthode, on trouve $P_{\text{cav}} = -24.3$ MPa.

4.1.3 Comparaison des résultats avec les expériences antérieures

Grâce à l'utilisation d'un piézo-électrique en forme d'hémisphère nous travaillons dans le volume de liquide, hors de l'influence des parois. La céramique est excitée à 1 MHz par salves ce qui permet d'atteindre un volume et un temps expérimental très petits : le rapport du volume expérimental et du temps expérimental ($V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$) est le plus petit de la littérature (voir Tab. 2.1) ce qui diminue la sensibilité à d'éventuelles impuretés, source de nucléation hétérogène. La précision sur l'excitation nous permet de pénétrer un grand nombre de fois à la même profondeur (pression négative) dans l'espace métastable. Nous établissons ainsi la relation statistique $\Sigma(P)$, bien ajustée par la théorie de la nucléation homogène (Eq. 3.1). Cela nous permet de définir un seuil à $\Sigma(P_{\text{cav}}) = 1/2$. La grande reproductibilité de nos résultats est mise en relief par la dispersion des mesures de pressions de cavitation des expériences antérieures, au point que parfois seule la valeur la plus négative de P_{cav} est rapportée. Enfin nous avons calibré la céramique par deux méthodes directes (sans utiliser d'extrapolation de l'équation d'état) et indépendantes dont les résultats convergent.

Ces améliorations expérimentales nous permettent d'atteindre la pression de cavitation la plus négative, à l'exception des estimations dans les inclusions (voir

§ 2.3.3). Plus généralement, on peut en effet observer que les P_{cav} se divisent en deux groupes (voir Fig. 2.5 et Tab. 2.1) largement séparés. Le premier est constitué uniquement de l'expérience menée dans les inclusions ($P_{\text{cav}} < -100$ MPa). Le deuxième est composé de *toutes* les autres expériences, dont la nôtre, où $P_{\text{cav}} > -30$ MPa. Pour expliquer cette différence, nous pouvons imaginer plusieurs possibilités :

1. La calibration de la céramique est fautive.
2. Les mesures de la série 0 sont dues à de la cavitation hétérogène.
3. L'estimation de la pression dans les inclusions par Zheng *et al.* [37] est erronée.

La céramique a été calibrée par deux méthodes indépendantes et convergentes : la variation de pression statique et la mesure directe de la pression au point focal avec des hydrophones à aiguille. Par conséquent, nous pouvons donc immédiatement exclure cette proposition.

Si nous observons de la cavitation hétérogène, nous vérifions que nos mesures sont bien reproductibles (voir § 4.2). Cela implique que des impuretés devraient être présentes dans *tous* nos échantillons d'eaux et mener à la même pression de cavitation modifiée. Nous cherchons à savoir quelles impuretés peuvent expliquer nos observations (voir § 4.3).

Dans la partie 4.4, on propose une explication pour l'éventuelle mauvaise estimation de la pression dans les inclusions, qui permette de réconcilier les expériences et la théorie.

4.2 Reproductibilité de P_{cav}

Lors de la série 0 nous avons vérifié la stabilité de la mesure de V_{cav} et de l'extrapolation de P_{cav} dans le temps (voir § 4.2.1). Nous avons reproduit ces mesures pour plusieurs séries avec de l'eau ultra-pure ELGA (voir § 4.2.2) puis avec des échantillons d'eaux ultra-pures d'une autre provenance et de l'eau minérale naturelle (voir § 4.2.3) : les extrapolations de P_{cav} sont très reproductibles. L'eau de chaque série est recueillie, ce qui nous permet de comparer son spectre d'absorption ultra-violet et celui de l'eau ultra-pure ELGA : la pollution reste faible même pendant de longues expériences.

4.2.1 Pendant une série

Reproductibilité et dispersion des pressions et tensions de cavitation

Une caractéristique des mesures de P_{cav} et V_{cav} est leur stabilité pendant la même série.

On a vu Fig. (4.2) que V_{cav} est insensible aux montées en pression même élevées (jusqu'à 18 MPa), à 70°C le rapport des V_{cav} est de 0.3 %, et de 0.4 % à

80°C. Or si nous étions sensibles à des impuretés se modifiant avec P_{stat} (comme des bulles de vapeur à la surface d'une impureté), nous devrions observer un effet sur V_{cav} .

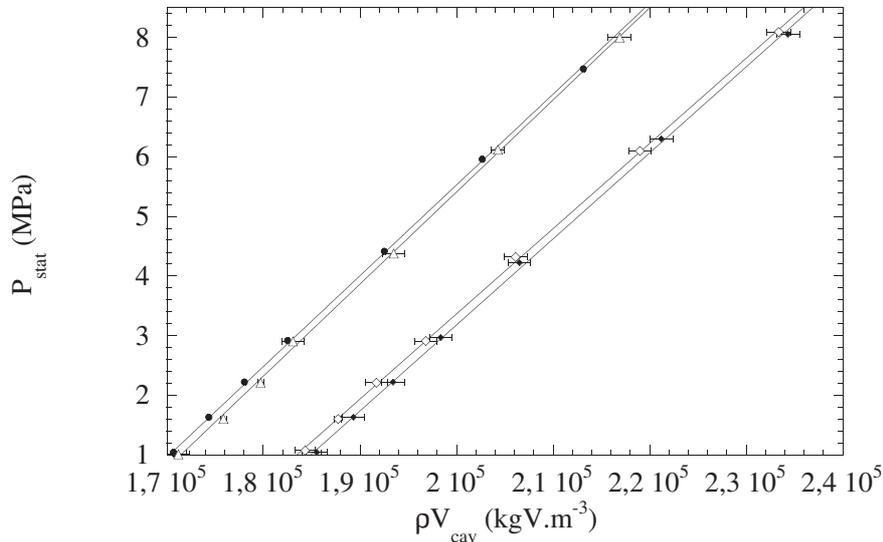


FIG. 4.4 – Tension de cavitation en fonction de la pression statique. On a représenté les mesures à 4°C (\diamond et \blacklozenge au bout de 9 jours) et à 12.5°C (\circ et \bullet après 4 jours). Les données sont ajustées linéairement (—), les extrapolations de P_{cav} donnent à 4°C -25.69 et -25.24 MPa, et à 12.5°C -24.96 et -25.51 MPa.

On a reproduit des études en pressions avec plusieurs jours d'intervalle. L'écart typique sur la mesure de V_{cav} est inférieur à 1% et sur l'extrapolation de P_{cav} de l'ordre de 1%. On a représenté (Fig. 4.4) deux études en pressions à 4°C, et à 12.5°C mesurées à 9 et 4 jours d'intervalles. Dans les deux cas la variation des V_{cav} est de l'ordre de 0.5%, menant à des P_{cav} moins négatifs d' $1/2$ MPa, soit 2.4%.

4.2.2 Séries successives avec l'eau ultra-pure ELGA

Répétition des séries

Nous avons également testé la reproductibilité des résultats pour 8 remplissages successifs de la cellule en utilisant l'eau ultra-pure ELGA. Pour chaque série, on mesure les pressions de cavitation pour 4 températures (0.1, 20, 40 et 80°C), avec des cycles de 5 pressions (1.1, 2.5, 4, 6 et 8 MPa).

Entre chaque série, la cellule est séchée et l'eau récupérée. Tout d'abord, on distille la plus grande partie de l'eau avec un flacon connecté à la cellule par des joints en teflon massif (voir schéma 3.7), et prévidé avec la pompe à membrane. Le flacon est nettoyé en suivant la procédure décrite au § 3.1.4. La cellule est chauffée à 80°C et le flacon plongé dans un bain de glace fondante. A ce stade

l'eau récupérée n'a pas été mise en contact avec l'atmosphère. On l'utilise pour mesurer le spectre d'absorption Ultra-Violet. Pour cela on remplit une cuve en quartz, au moment du remplissage l'eau est exposée pendant quelques secondes à l'air. La cellule est ensuite séchée et mise sous vide avec une pompe primaire à palettes, au travers d'un piège à azote pour bloquer une rétrodiffusion d'huile. La pompe avec son piège ont été remplacés par une pompe primaire sèche à spirale pour les dernières séries.

Les 8 séries n'ont pas toutes été faites suivant la même procédure. Nous avons utilisé 4 échantillons d'eaux successifs : échantillon α pour la série 1, β séries 2 et 3, γ séries 4, 5, 6 et 7 et δ série 8. Ces échantillons correspondent à des remplissages successifs du flacon de dégazage, dont la contenance est suffisante pour permettre plusieurs remplissages de la cellule. Le flacon est étanche et l'eau est conservée sous pression de vapeur saturante entre chaque remplissage. Le flacon a été simplement rincé à l'eau ultra-pure avant les remplissages α et β (le tout premier nettoyage pour la série 0 a été fait avec de l'eau régale), nettoyé avec de l'acide sulfochromique avant le remplissage γ et de l'eau régale avant le remplissage δ . Nous avons également fait varier la durée de dégazage entre les séries, voir Tab. 4.1.

échantillon		α	β		γ				δ
Nettoyage	R	UP	UP		acide sulfochromique				R
Série	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Dég. (h)	2 ⁰⁰	5 ³⁰	2 ⁰⁰	15 ³⁰	15 ⁰⁰	10 ⁰⁰	0 ⁰⁰	15 ⁰⁰	13 ⁰⁰
Cum. (h)	2 ⁰⁰	5 ³⁰	2 ⁰⁰	17 ³⁰	15 ⁰⁰	25 ⁰⁰	25 ⁰⁰	40 ⁰⁰	13 ⁰⁰

TAB. 4.1 – Conditions de préparation des quatre échantillons d'eau et de la série 0. Le flacon de remplissage est nettoyé avec de l'eau régale (R), de l'acide sulfochromique ou simplement rincé avec de l'eau ultra-pure (UP). On a indiqué les durées de dégazage ainsi que le cumul en heures avant chaque remplissage,

Comparaison des tensions de cavitation

On a représenté (Fig. 4.5) $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ entre 1 et 8 MPa à 20°C pour les 9 séries. On constate que les données expérimentales sont bien reproduites par l'ajustement linéaire. Il n'y a pas d'effet du vieillissement de l'eau dans le flacon de remplissage : les séries 4, 5, 6 et 7 ont des pentes identiques et leurs extrapolations de P_{cav} varient d'1 MPa ce qui est légèrement supérieur à la précision sur P_{cav} .

Les échantillons sont répartis par groupes : les séries appartenant au même échantillon donnent des droites $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ plus proches entre elles qu'avec les séries des autres échantillons. Or les pressions de cavitation (moyennées pour les échantillons β et γ) sont cohérentes : à 20°C, $P_{\text{cav}}^{\text{série0}} = -23.8$, $P_{\text{cav}}^{\alpha} = -22.8$, $P_{\text{cav}}^{\beta} = -23.8$, $P_{\text{cav}}^{\beta} = -24.05$, $P_{\text{cav}}^{\gamma} = -24.25$ et $P_{\text{cav}}^{\delta} = -24.6$ MPa. On peut

l'interpréter comme une légère variation de la conductivité entre les échantillons, faisant varier la pente et $V_{cav}(P_{stat})$.

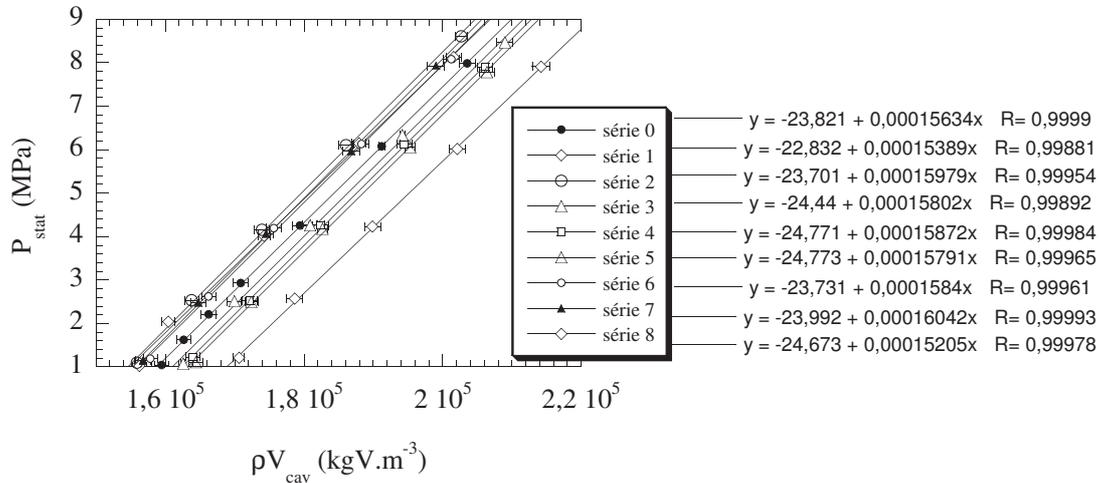


FIG. 4.5 – Tension de cavitation en fonction de la pression statique à 20°C de 1 à 8 MPa pour les séries de 0 à 8, ajustées linéairement.

Comparaison des pressions de cavitation

Les pressions de cavitation mesurées pendant les séries 0 à 8 sont présentées Fig. 4.6. On observe une dispersion de ± 1 MPa autour de la moyenne des P_{cav} à chaque température, sauf pour le premier point où l'écart atteint ± 1.7 MPa. Ces valeurs sont légèrement plus grandes que les barres d'erreur telles qu'elles sont calculées au § 4.1.1, entre ± 0.3 MPa et ± 0.8 MPa. La moyenne des P_{cav} varie entre -26 MPa à 0.1°C et -17 MPa à 80°C.

Détaillons à présent plus attentivement les résultats :

Pour observer la cavitation homogène il est souvent admis qu'il faut dégazer l'eau : les gaz dissous se comportant comme des germes de nucléation. Pour vérifier que dans notre expérience P_{cav} n'est pas sensible à la durée de dégazage, on peut comparer les résultats obtenus avec l'échantillon β . Celui-ci est dégazé deux fois : le premier (de 2 heures) est le plus court permettant un remplissage (série 2, voir § 3.1.3), le deuxième est de 15h30 (série 3). Les pressions de cavitation respectives sont très proches : $P_{cav} = -23.7$ et -24.4 MPa à 20°C. Ce résultat permet également de discuter d'un éventuel relargage d'impuretés pendant le dégazage : le verre étant « frotté » par les ultra-sons. Les P_{cav} étant très proches, nous pouvons exclure ce type d'impuretés, sauf si un dégazage de 2 heures est suffisant pour saturer l'échantillon. On trouvera, § 4.3, une discussion sur le type et la concentration d'éventuelles impuretés.

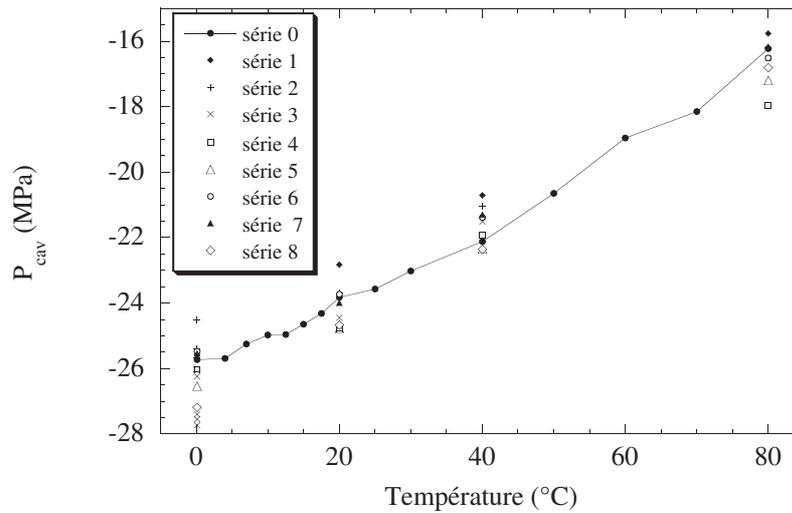


FIG. 4.6 – Pression de cavitation en fonction de la température pour les séries de 0 à 8, mesurée dans la cellule en pression. Les résultats sont peu dispersés : ± 1 MPa, sauf à 0.1°C où $P_{\text{cav}} = -26 \pm 1.7$ MPa.

Nous pouvons exclure un autre paramètre des causes éventuelles de nucléation hétérogène. Il peut exister sur la surface du verre des particules organiques, dont nous nous débarassons avec de l'acide. Un des deux acides employés pourrait ne pas oxyder suffisamment la surface et laisser des impuretés. Les échantillons β , χ et δ sont stockés dans de la verrerie nettoyée avec des acides différents ou simplement rincée. Les pressions de cavitation des premières séries de chaque échantillon à 20°C sont respectivement de -24.7 , -24.7 , 23.7 MPa. En conséquence, on peut conclure par l'indépendance de P_{cav} au type d'acide employé pour nettoyer la verrerie.

Spectres ultraviolets

L'eau de chaque série est recueillie après les mesures et nous pouvons mesurer les spectres relatifs (à l'eau ultra-pure) ultraviolets. Les résultats sont présentés Fig. 4.7. On constate sur tous les spectres la présence d'un maximum entre 190 et 240 nm. Si on compare ces spectres avec ceux obtenus pour les matériaux présents dans la cellule (voir Fig. 3.11), on peut attribuer cette pollution à la céramique. Or, les électrodes de la céramique lors de la série A (voir § 4.2.3) sont différentes de celles des autres séries, c'est donc le matériau piézo-électrique qui est responsable de la pollution.

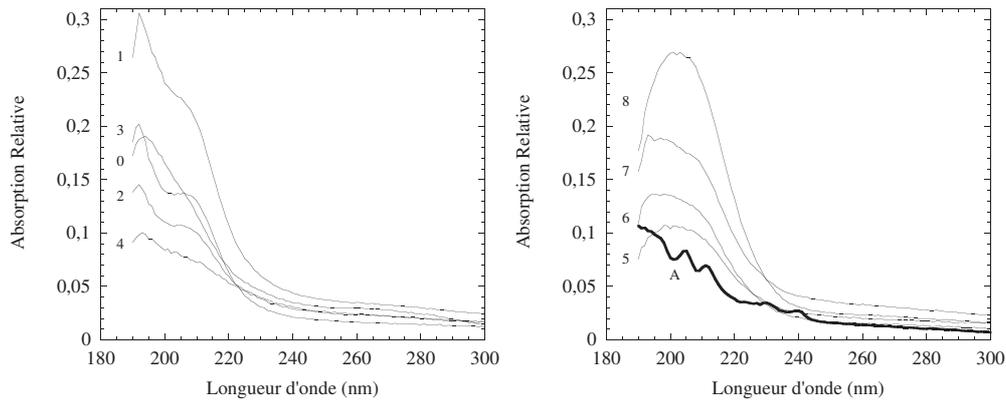


FIG. 4.7 – Spectres d’absorption ultraviolets pour les séries de 0 à 8 et A (la série A est décrite § 4.2.3), numérotées sur les figures. Les spectres présentent un maximum entre 190 et 240 nm, dû à la pollution du matériau piézo-électrique.

4.2.3 D’autres eaux

Une source éventuelle de pollution non détectée pourrait provenir soit d’une défaillance de l’appareil ELGA de filtration d’eau, soit du système employé lui même. Par exemple, les résines échangeuses d’ions pourraient relarguer des molécules ou des poussières. Pour comparer, nous avons utilisé des eaux d’origines différentes.

Électrodes de la céramique

L’utilisation intensive de la céramique a fini par endommager l’électrode en argent couvrant la face interne (voir Fig. 4.8). Les mesures au-delà de la série n°8 ne sont plus reproductibles. L’électrode se détachant de la surface, la résonance de la céramique est affectée, et atteindre la pression de cavitation nécessite de plus en plus de puissance. De plus, des fragments de l’électrode ont pu se retrouver en suspension amenant un bruit sur la relaxation et donc la détection après une série de mesures. Nous avons remplacé les électrodes commerciales en argent par des couches d’or réalisées en deux temps, une évaporation d’or fine (5000 Å) permettant d’obtenir une surface conductrice, recouverte ensuite par électrolyse. L’électrode d’or obtenue a une épaisseur d’1µm. Les mesures effectuées avec les nouvelles électrodes sont notées de A à C. La série A est une référence, elle a été reproduite suivant les mêmes conditions et avec la même eau que les séries de 0 à 8.

Les résonances mécaniques et électriques ont été remesurées dans cette nouvelle configuration, on trouve $Z_f = 1017$ kHz. Nous prendrons cette valeur dans la suite pour la fréquence d’excitation de la céramique.



FIG. 4.8 – A gauche, sur la photo de la céramique (20 mm de diamètre) on distingue un trou dans l'électrode face interne, après les 8 séries de mesures. A droite, photo de la céramique remontée sur le couvercle avec les nouvelles électrodes en or constituées d'une évaporation de 5000 Å, recouverte par un dépôt électrolytique d'environ $1\mu\text{m}$

Eau Sigma-Aldrich

Pour le premier essai, la série B, nous avons utilisé de l'eau produite industriellement. Nous avons choisi l'eau Sigma-Aldrich G CHROMASOLV (pure à 99.99%) pour chromatographie en phase liquide qui est produite en grande quantité. Elle est conservée dans une bouteille de verre fermée par un bouchon en plastique. En plus du dégazage préliminaire habituel, nous avons rincé la cellule et toute la verrerie employée avec l'eau Sigma. Les spectres obtenus avec cette eau sont représentés Fig. 4.10. Les pressions de cavitation sont présentées Fig. 4.9, comparées aux séries de références 0 et A. Les résultats sont dans les bornes d'erreur des deux séries de références.

En conclusion, les eaux ultra-pures ELGA (du laboratoire) ou Sigma-Aldrich mènent à des P_{cav} très proches, ce qui exclut une pollution de l'appareil du laboratoire. D'autre part, si la cavitation est hétérogène dans les deux cas, il faut que les impuretés soient de même nature pour qu'elles mènent aux mêmes pressions de cavitation.

Eau minérale Speyside GLENLIVET

Une autre eau utilisée est l'eau minérale naturelle Speyside GLENLIVET, dans la série C. Cette eau est filtrée naturellement et présente la particularité d'être embouteillée à la source sans aucun traitement ou manipulation. Elle est conservée dans une bouteille en verre fermée par une capsule en métal. C'est un paramètre important car l'eau conservée en bouteille plastique montre un spectre d'absorption UV élevé. Nous l'avons choisie parce qu'elle possède un résidu sec à 180°C de 58 mg/l, ce qui est faible pour une eau minérale. Composition donnée par le fabricant (mg/l) : Calcium 12; Magnésium 1.6; Potassium 0.7; Sodium

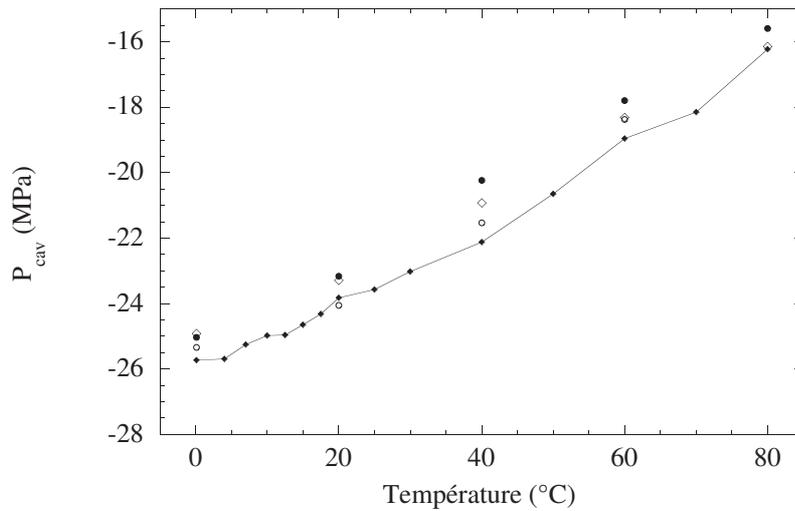


FIG. 4.9 – Pressions de cavitation en fonction de la température pour les séries A (○, eau ultra-pure ELGA), B (◇, eau ultra-pure Sigma-Aldrich) et C (●, eau minérale naturelle). La série 0 (—) a été ajoutée pour la comparaison. Les bornes d'erreur ne sont pas représentées pour une meilleure lisibilité, ce sont les mêmes que Fig. 4.3.

3.9 ; Chloride 5.0 ; Sulfate 4.0 ; Nitrate 1.0. Le ph à la source est de 7.7.

Pour extraire le résidu sec l'eau est distillée par nos soins. L'eau est disposée dans un ballon de 500 mL, connecté à une colonne à distiller, puis un condensateur et un erlenmeyer plongé dans de la glace fondante recueille l'eau distillée. Le ballon est chauffé à 130°C grâce à un bain d'huile de silicone. Toute la verrerie est nettoyée et rincée suivant la procédure décrite au § 3.1.4.

Pour une plus grande rapidité la distillation se fait normalement sous pression de vapeur, les raccords étant scellés avec de la graisse à vide. Pour éviter de mettre l'eau au contact de la graisse, nous avons d'abord opéré la distillation sous air, et ensuite procédé à un dégazage dans l'erlenmeyer. Ainsi l'eau n'est en contact qu'avec le pyrex des récipients et l'inox des raccords.

Les pressions de cavitation de cette série sont présentées fig 4.9. On trouve avec l'eau minérale des pressions dans la même gamme de ± 1 MPa que lors des séries faites avec l'eau ultra-pure ELGA, à 1 MPa au dessus de la moyenne des 9 premières séries.

On constate que les P_{cav} sont très proches même pour de l'eau contenant beaucoup de particules comme l'eau minérale. Nous ne sommes donc pas sensibles aux impuretés, même concentrées. En conséquence, nous pouvons définitivement conclure que la pression de cavitation mesurée n'est pas un artefact mais est un vrai effet. Si des impuretés existent et nous empêchent d'observer la nucléation homogène, c'est une pollution systématique, présente dans *toutes* les eaux que

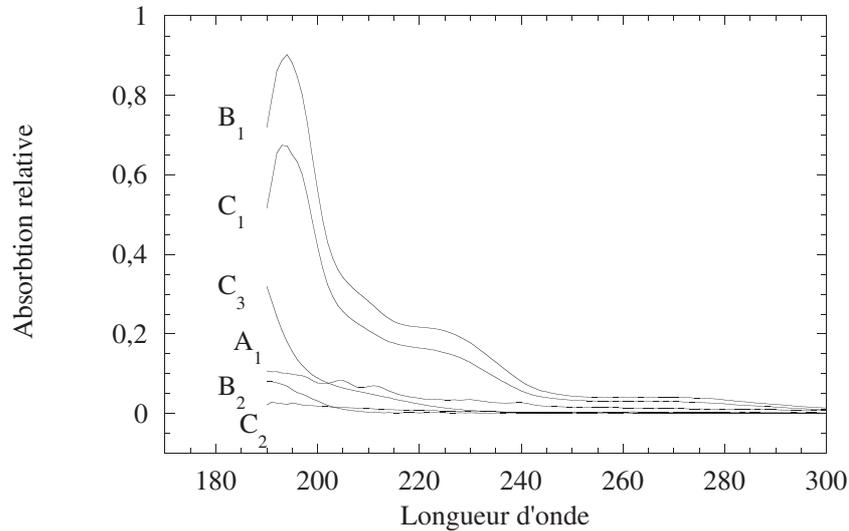


FIG. 4.10 – Spectres d’absorption UV pour les séries A, B et C. On a représenté les spectres de l’eau en sortie de la cellule (indiqués 1), de l’eau du flacon de remplissage (indiqués 2) et l’eau de la bouteille commerciale Sigma (indiqué 3). On observe des spectres de l’eau en sortie de la cellule plus marqués que pour les séries de 0 à 8.

nous avons utilisées.

Spectres ultraviolets

Nous avons comparé les spectres avant et après distillation, les résultats sont présentés Fig. 4.10. Les spectres en sortie de la cellule expérimentale pour les séries B et C sont plus pollués que les spectres mesurés avec les eaux des séries 0 à 8. On remarque que le pic d’absorption observé ($\lambda \sim 190$ nm) est le même que celui généré par la pollution de la céramique (voir Fig. 3.11). Par conséquent on attribuera cette pollution à la céramique.

Surfactants

Pour vérifier que les eaux ne sont pas polluées par la présence de surfactants nous avons mesuré les tensions de surface des eaux ultra-pures ELGA et SIGMA ainsi que celle de l’eau minérale après distillation, avec la méthode de Du Noüy.

On prend pour valeur de σ la lecture directe de l'appareil dont la calibration est garantie par le constructeur pour l'appareil neuf. Ici, les anneaux sont anciens, mais nous trouvons $\sigma = 24 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ dans l'éthanol, ce qui est proche de la valeur tabulée $\sigma = 22.3 \text{ mN.m}^{-1}$ compte tenu de la précision de l'appareil. On trouve pour toutes les eaux : $\sigma = 71 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ (voir Tab. 4.2).

Eau	Erlenmeyer	Distillée
Ultra-pure ELGA	71	71
Ultra-pure Sigma	71	71
Minérale Speyside	70	71

TAB. 4.2 – Tensions de surface à 25°C en mN.m^{-1} des différentes eaux utilisées, provenant de l'erlemeyer de remplissage et de la distillation de la cellule. L'erreur de mesure est de $\pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$. La valeur tabulée est de $\sigma = 71.9 \text{ mN.m}^{-1}$. Par comparaison, nous trouvons $\sigma = 24 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ (valeur tabulée $\sigma = 22.3 \text{ mN.m}^{-1}$) dans l'éthanol absolu.

En conclusion, nous ne détectons pas de surfactants dans les échantillons d'eaux utilisés. La différence entre la mesure de la pression de cavitation mesurée dans notre expérience et les valeurs attendues ne peuvent pas s'expliquer par une pollution macroscopique ou un artefact de mesure.

Si des impuretés sont présentes dans tous les échantillons d'eaux utilisés, nous pouvons discuter de leur nature et de leur concentration grâce à la statistique de la nucléation. Intéressons nous à présent à leur étude.

4.3 Impuretés et statistiques

4.3.1 Des impuretés de quels types ?

Une première hypothèse, est qu'il existe dans les échantillons d'eaux des impuretés qui abaissent la barrière d'énergie à franchir, nous les appellerons de type 1. Ces impuretés peuvent être des surfactants, qui abaissent le coût de création d'une interface liquide / vapeur. Un autre exemple serait des molécules dissoutes, qui introduisent des défauts dans le réseau des liaisons hydrogène. La structure de l'eau serait alors changée et ces molécules se comporterait comme des germes de nucléation.

On peut essayer de modéliser le rôle des impuretés par une tension de surface effective σ_{eff} . En conservant la valeur de $\Gamma_0 V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}$ défini au § 2.2.3 et avec l'Eq. 2.12, on trouve $\sigma_{\text{eff}} = 18.7 \text{ mN.m}^{-1}$ pour que $P_{\text{cav}} = -24 \text{ MPa}$. Cette valeur est très faible, par exemple pour l'éthanol $\sigma = 22.3 \text{ mN.m}^{-1}$. On a vu que la tension de surface des échantillons d'eaux utilisés est de 71 mN.m^{-1} . Ce résultat, donne

une indication sur le faible effet de ces impuretés dans les eaux utilisées. Cependant, la comparaison avec un paramètre macroscopique est limitée : il faut plutôt voir σ_{eff} comme la traduction de l'effet de l'impureté à l'échelle microscopique.

S'il existe des impuretés de type 1 dans le volume ce sont toujours les fluctuations thermiques qui font franchir la barrière d'énergie. Si ces impuretés ont une concentration de l'ordre du volume expérimental, il faut également faire intervenir leur probabilité de présence. Mais comme les données expérimentales sont bien ajustées par l'Eq. 3.1 avec P_{cav} moins négatif que les valeurs théoriques, on considère donc une concentration d'impuretés de type 1 menant à une énergie de barrière modifiée identique : $c_1 \gg 1/V_{\text{exp}}$. D'autre part, nous pouvons remarquer que les courbes en S fines (1000 salves par point) atteignent une probabilité nulle (voir Fig. 3.20), et lors d'une expérience particulière nous n'avons observé aucune nucléation en répétant 10^4 salves à $0.8P_{\text{cav}}$. Nous pouvons donc conclure qu'il n'existe pas d'impureté de type 1 avec une barrière d'énergie modifiée encore inférieure, ou alors en concentration indétectable par notre méthode.

Un autre type d'impuretés a un effet déterministe sur la nucléation. A chacune est associée une pression seuil P_{seuil} au delà de laquelle la nucléation est certaine, nous les appellerons de type 2. Ces impuretés peuvent être des bulles de vapeur emprisonnées dans un relief d'une particule ou dans une grosse molécule organique hydrophobe (voir Fig. 4.12). Ces bulles peuvent rester à l'équilibre pendant un temps long, même si le liquide dans lequel elles sont plongées est au dessus de la pression de vapeur, en raison de la courbure de l'interface liquide / vapeur. Ainsi on peut estimer avec la loi de Laplace le rayon de courbure d'une telle bulle, si $P_{\text{cav}} = -25$ MPa alors $R_b = 2\sigma/P_{\text{cav}} = 5.8$ nm.

Toutefois, quand on atteint l'échelle du nanomètre, la forme des bulles piégées sur des parois hydrophobes peut s'écarter d'une calotte sphérique : des expériences de microscopie à force atomique ont mis en évidence des nanobulles en forme de crêpes irrégulières (rayon de courbure de 100 nm pour une hauteur de 20-30 nm) [48]. La forme serait alors déterminée par les forces piégeant la ligne de contact plutôt que par la tension de surface, et la pression du gaz moins élevée (rayon de courbure plus grand), ce qui explique la durée de vie plus grande de ces bulles. De telles nanobulles pourraient expliquer la longueur de glissement de l'ordre de 100 nm observée dans des expériences de nanorhéologie sur des surfaces hydrophobes [49].

Ici, ce ne sont pas les fluctuations thermiques qui font nucléer une bulle, mais la présence d'une impureté avec P_{seuil} moins négatif que la pression minimum P_{min} atteinte au point focal : la courbe de probabilité dépend donc de la distribution d'impuretés. Il y a nucléation s'il existe une impureté telle que $P_{\text{seuil}} > P_{\text{min}}$ dans le volume compris entre P_{seuil} et P_{min} (voir Fig. 4.12) : ce volume est donc différent de V_{exp} , il varie comme λ^3 . Si on appelle c_2 la concentration en impuretés de type 2, leur distribution en terme de P_{seuil} s'écrit $dc_2/dP_{\text{seuil}} = n_2(P_{\text{seuil}})$.

En conséquence, la probabilité de nucléer est la probabilité d'observer une

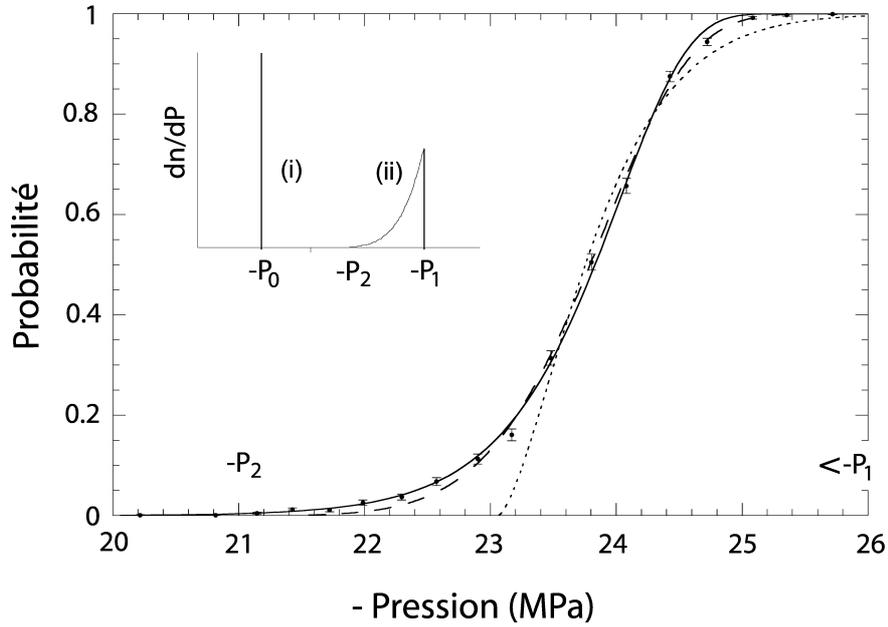


FIG. 4.11 – Probabilité de cavitation en fonction de la pression au point focal, ajustée (—) avec l’Eq. 2.17, les points expérimentaux sont les mêmes que Fig. 3.20, les tensions d’excitation sont converties en pressions avec l’Eq. 4.2. L’encart montre deux distributions d’impuretés étudiées en fonction de leur P_{seuil} : (i) est monodisperse avec $P_{\text{seuil}} = P_0$, (ii) est polydisperse en loi de puissance avec $P_2 < P_{\text{seuil}} < P_1$. On voit que l’on ne peut pas ajuster correctement les données expérimentales avec une distribution monodisperse. Il faut pour cela adopter une distribution plus complexe, comme la proposition (ii).

impureté telle que $P_{\text{min}} < P_{\text{seuil}}$ dans le volume $V(P_{\text{min}}, P_{\text{seuil}})$ soit :

$$\Sigma(P_{\text{min}}) = \int n_2(P_{\text{seuil}}) dP_{\text{seuil}} V(P_{\text{min}}, P_{\text{seuil}}) \quad (4.1)$$

Dans le cas d’impuretés monodisperses en grande concentration, on montre (Fig. 4.11) que la relation $\Sigma(P)$ attendue est inconciliable avec les données expérimentales. Pour les ajuster, il est nécessaire d’adopter une distribution d’impuretés avec des P_{seuil} différents et avec des concentrations de l’ordre de $c_2 = 1/\lambda^3 \ll 1/V_{\text{exp}}$ (voir Fig. 4.11). Pour le détail des calculs, voir notre article [39].

En conclusion, la probabilité de nucléer dépend de la probabilité de présence d’une impureté uniquement avec le type 2. En observant la raideur ξ des courbes en S dans les différentes eaux nous pouvons discuter de la présence et du comportement des hypothétiques impuretés. De plus, en faisant varier λ , il est possible

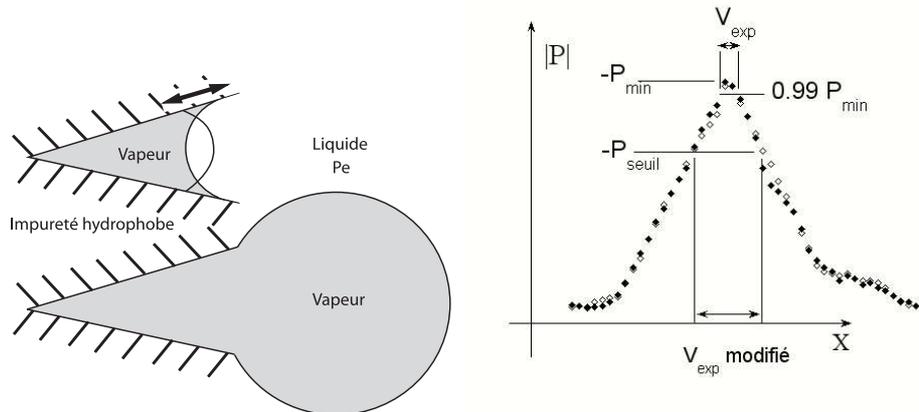


FIG. 4.12 – A gauche, illustration d’une bulle de vapeur piégée dans le relief d’une impureté. La bulle peut exister indéfiniment, maintenue à l’équilibre sous pression de vapeur (P_{sat}) par l’interface concave. Lorsque la pression extérieure (P_e) diminue, l’interface modifie son rayon de courbure jusqu’à devenir convexe si $P_e < P_{\text{sat}}$ et se met en mouvement quand l’angle de contact atteint l’angle de recul. Si P_e est suffisamment négatif l’interface sort du relief : la bulle « explose ». A droite, illustration du volume expérimental modifié en présence d’une impureté de type 2 : celle-ci nucléera si elle se trouve dans le volume compris entre P_{seuil} et P_{min} .

de distinguer les types 1 et 2.

4.3.2 Raideur ξ des courbes en S

Nous avons mené une étude sur la dépendance en pression et en température de la raideur ξ des courbes en S. Jusqu’ici nous avons présenté la détermination de V_{cav} , pour laquelle des courbes en S de 4 points composés de 400 salves (voir § 3.2.2) sont suffisantes. La précision nécessaire dans l’acquisition des courbes en S est plus importante dans la mesure de ξ , que dans la mesure de V_{cav} . Les courbes en S typiques pour cette étude (nous les appellerons *S fines*) sont composées de 25 points de 1000 salves, ce qui représente 4 heures à 1.75 Hz, contre 15 minutes pour les courbes en S classiques. C’est pourquoi ce réglage n’a pas été utilisé pour toutes les courbes acquises, mais seulement pour cette étude.

Pendant la durée de l’expérience, la pression, la température et la tension d’excitation doivent rester stables. Une partie du montage expérimental se situe à l’extérieur du bain thermostaté, et est donc sensible aux variations de température du laboratoire. Cela n’a pas d’influence sur la température de la cellule, qui reste parfaitement stable, mais la stabilité de la pression dépendra de ces fluctuations de température (voir § 3.1.3). L’acquisition de la pression se fait à chaque

salve, et nous vérifions systématiquement sa stabilité. Un exemple est donné au tableau 4.3, on constate que la pression ne varie que de quelques pour-cent. L'amplificateur et donc le signal d'excitation est stable sur de longues durées (voir § 3.1.2).

Influence du sens d'acquisition des courbes en S

Nous avons testé l'influence sur la probabilité de nucléation du sens d'acquisition d'une courbe en S, depuis et vers les basses probabilités. La figure 4.13 représente les acquisitions immédiatement successives de deux courbes en S précises, chaque point est composé de 1000 salves. On constate qu'il n'y a pas d'effet du sens d'acquisition ni sur la tension de cavitation ni sur la raideur.

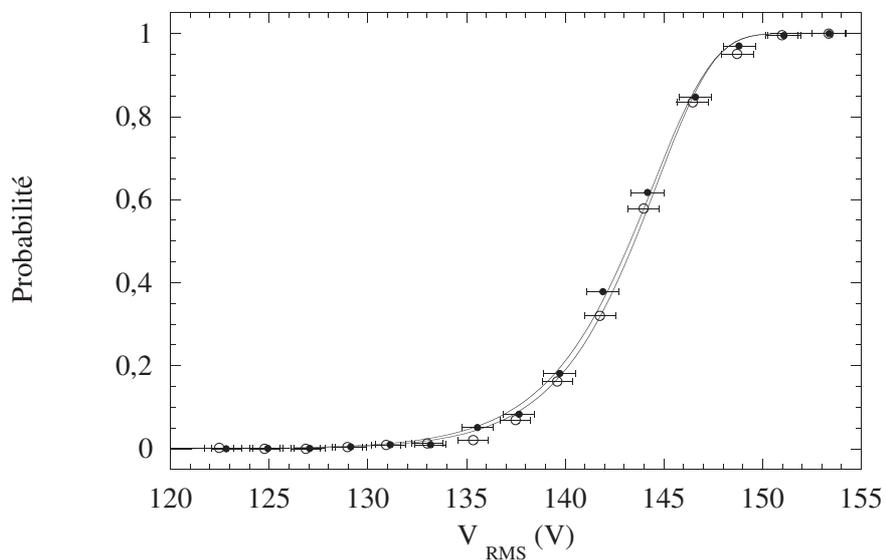


FIG. 4.13 – Acquisitions successives de deux courbes en S, la première en augmentant la tension (\bullet), la deuxième en la diminuant (\circ). Les données expérimentales sont ajustées avec l'Eq. 3.1. On trouve $V_{cav} = 143.5$ V et $\xi = 48.7$ pour la montée, $V_{cav} = 143.3$ V et $\xi = 46.5$ pour la descente. On constate que la tension de cavitation ne dépend ni du sens d'acquisition, ni du passage à haute probabilité.

Dans le cas d'impuretés chimiques (de type 1), la répétition ne doit rien changer à la statistique de la nucléation. Au contraire, dans le cas d'impuretés mécaniques (de type 2), chaque nucléation diminue la quantité de gaz emprisonné par la rugosité de la surface de l'impureté (voir Fig. 4.12). Si le nombre de nucléations est suffisamment important, l'anfractuosités se vide totalement et le seuil de cavitation augmente brusquement, comme cela a été observé par Bremond *et al.* [50] et [51]. Entre les acquisitions des seuils des deux courbes en S, des bulles nucléent sur plusieurs milliers de salves en continu. S'il existait des impuretés la

probabilité de nucléer lors de la descente devrait être perturbée . Or V_{cav} et ξ lors de la montée et de la descente sont cohérents. Il n'y a donc pas d'effet des hautes probabilités, ce qui donne un argument en faveur de l'absence d'impuretés de type 2.

4.3.3 $(\xi(P))_T$

Pour comparer les raideurs des courbes en S obtenues à des pression différentes, nous devons les normaliser par une grandeur commune. On a vu que la relation $P_{stat}(\rho V_{cav})$ est linéaire, ce qui veut dire que, pour une température, les tensions de cavitation correspondent toutes à la même pression de cavitation, ou autrement dit que P_{cav} est indépendant de P_{stat} . Ainsi, nous pouvons comparer les S fines obtenues à différents P_{stat} en les normalisant par P_{cav} . On a alors une conversion de V_{RMS} en la pression minimum (P_{min}) atteinte dans la salve à la tension V_{RMS} :

$$P_{min} = P_{stat} + (P_{cav} - P_{stat}) \frac{V_{RMS}}{V_{cav}} \quad (4.2)$$

avec V_{cav} calculé en ajustant la courbe donnant la probabilité de cavitation en fonction de V_{RMS} avec l'Eq. 3.1. On peut à présent déterminer la raideur ξ , à partir de l'ajustement avec l'Eq. 2.17 (où ξ s'écrit avec l'Eq. 2.18) de $\Sigma(P_{min})$ extrait de $\Sigma(V_{RMS})$.

Lors de la série 0, nous avons mesuré des courbes en S fines pour 4 pressions (0.5, 1, 1.6 et 5.5 MPa) à 4°C. Les résultats sont présentés Fig. 4.14, et les valeurs de ξ correspondantes ainsi que leurs précisions sont dans le tableau 4.3. Les pressions de cavitation sont les mêmes par construction, mais on constate que la raideur est très stable lorsque la pression varie. Ceci démontre l'indépendance de la statistique de la cavitation devant la pression statique. Donc s'il existe des impuretés, leur comportement n'est pas lié à P_{stat} .

On remarque par ailleurs que $\xi \sim 90$, ce qui est plus petit que la valeur prévue dans le modèle à paroi mince ($\xi_{TWA} \sim 45$, Eq. 2.19)

On a vu qu'il existait une anomalie dans la mesure de $P_{stat}(\rho V_{cav})$ lorsque $P < 1$ MPa. S'il existe des germes de nucléation présents uniquement pour $P < 1$ MPa, nous devrions observer des pentes différentes dans les courbes en S à cette pression. Or, nous observons que la statistique et la mesure de ξ à 0.5 MPa sont cohérentes avec les mesures aux autres pressions. Cela permet d'exclure toute présence de germe de nucléation ayant un effet dans le volume expérimental lorsque $P < 1$ MPa et modifiant la relation $P_{stat}(\rho V_{cav})$ (voir § 4.1.1 et Annexe A).

4.3.4 D'autres eaux

Nous avons vu que les pressions de cavitation des différentes eaux (ELGA, Sigma et Glenlivet voir Fig. 4.9) sont cohérentes. Mais nous avons également

P_{stat} (MPa)			$\langle \sigma_{RMS} \rangle$	ξ	χ^2
moyenne	min.	max.			
0.48	0.45	0.51	0.14	45.2 ± 1.3	3.6
1.04	1.01	1.06	0.19	44.7 ± 1.1	2.6
1.60	1.58	1.62	0.26	44.0 ± 1.8	6.6
5.57	5.56	5.58	0.054	43.3 ± 1.2	3.1

TAB. 4.3 – résultats des ajustements des courbes en S fines mesurées à 4°C pour 4 pressions statiques P_{stat} . P_{stat} est mesuré pour chaque salve (1000 par points) et ensuite moyenné. On remarque la faible dispersion de P_{stat} avec les valeurs minimum et maximum. $\langle \sigma_{RMS} \rangle$ est la moyenne des écart-types de V_{RMS} , calculés pour chaque V_{cont} .

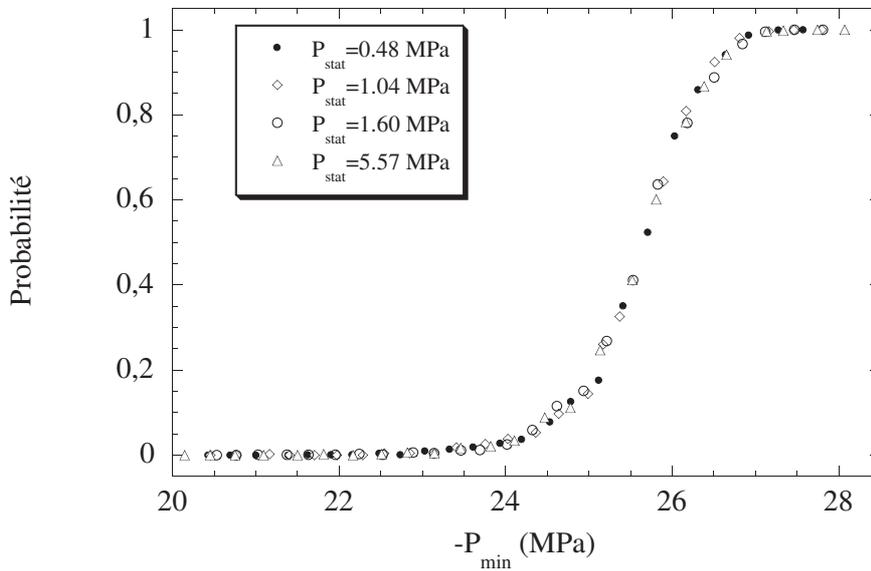


FIG. 4.14 – Probabilité de nucléer en fonction de la pression minimale P_{min} , convertie de V_{RMS} avec l'Eq. 4.2, mesuré à 4°C pour 4 pressions. Chaque point est composé de 1000 salves. Par construction $\Sigma(P_{cav}) = 1/2$ est identique pour chaque courbe. La valeur de ξ pour chaque ajustement figure Tab. 4.3. L'accord entre les courbes est excellent.

étudié la statistique de la cavitation. Pour chaque eau, on acquiert une courbe en S fine, à $T=20^\circ\text{C}$ et $P_{stat} = 1.6$ MPa. Les résultats sont présentés Fig. 4.15.

Les statistiques sont très proches dans chaque eau : les raideurs sont dans les bornes d'erreur définies dans le tableau § 3.1. Si nous observons de la nucléation hétérogène, les impuretés sont présentes dans ces trois eaux, à la même concentration et menant à la même pression de cavitation modifiée.

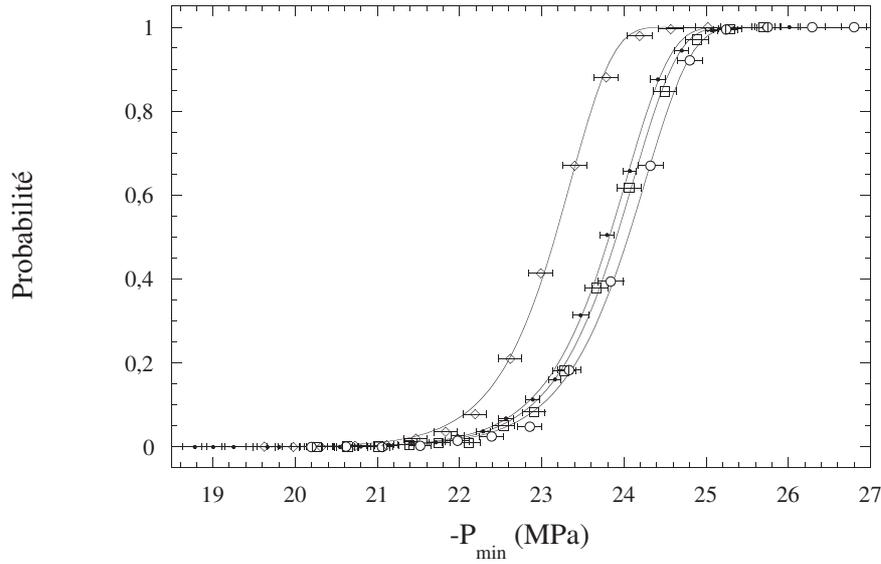


FIG. 4.15 – Probabilité de nucléer en fonction de la pression au point focal, pour les séries 0 (●), A (○), B (□) et C (◇). Les données ont été mesurées à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $P_{\text{stat}} = 1.6 \text{ MPa}$. Les V_{RMS} sont converties avec l'Eq. 4.2, à partir de leurs V_{cav} et P_{cav} respectifs. Les données sont ajustées (—) avec l'Eq. 2.17, et donnent des raideurs très proches : resp. $\xi = 43.6$; 42.8 ; 43.7 et 44.8

4.3.5 Discussion sur la concentration des impuretés de Types 1 et 2

S'il existe des impuretés, comment faire la distinction entre les types 1 et 2?

Lorsqu'on augmente la fréquence d'excitation de la céramique, on réduit le volume et le temps expérimental. Dans l'hypothèse d'impuretés de type 1 très concentrées, cela ne doit avoir que peu d'influence (logarithmique, voir § 2.2.3) sur P_{cav} et ξ . Au contraire, dans l'hypothèse du type 2, la probabilité de nucléer serait très dépendante du volume compris entre P_{\min} et P_{seuil} : leur concentration doit être de l'ordre de $1/\lambda^3$. Dans ce cas, la probabilité de nucléer serait dépendante de la probabilité de présence des impuretés dans le volume expérimental. Ainsi, en augmentant la fréquence d'excitation on doit pouvoir distinguer entre les types 1 et 2.

Lors d'une expérience préliminaire, nous avons utilisé une céramique avec une autre fréquence de résonance : 1.3 MHz au lieu de 1 MHz. Le rapport $(\lambda_{1.0}/\lambda_{1.3})^3$ est alors modifié d'un facteur 2.2, et on s'attend à une variation du même ordre pour la pente (voir [39]) ce qui est assez important pour être détecté par des courbes en S fines. Nous savons déjà grâce aux études en pression que les P_{cav} sont proches, voir Fig. 4.3, et nous avons constaté aussi la similitude des ξ . Mais

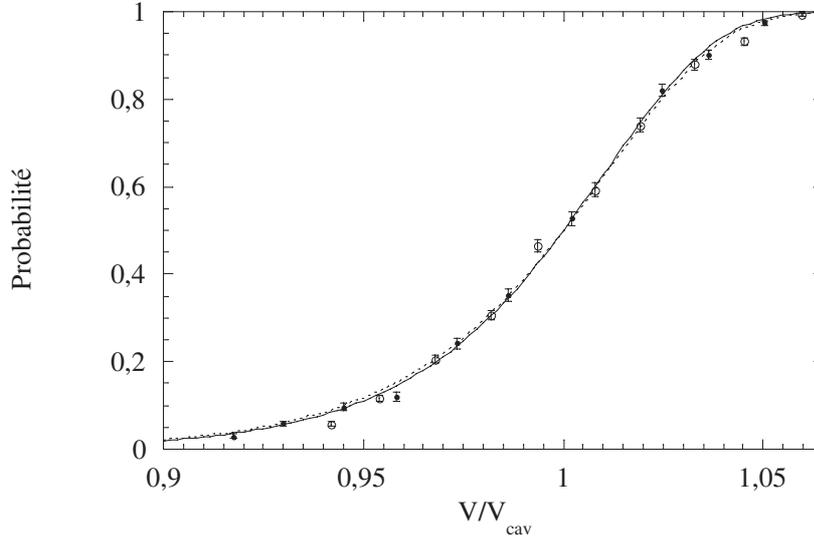


FIG. 4.16 – Probabilités de nucléer en fonction de V/V_{cav} à 1 MHz (\circ) et 1.3 MHz (\bullet) ajustées avec l'Eq. 3.1, (resp. \cdots et $—$). La probabilité de chaque point est mesurée sur 1000 salves.

ces mesures n'ont pas été faites dans le même échantillon d'eau, et ce pourrait être une coïncidence. Pour nous assurer du contraire, nous avons réalisé l'expérience suivante : dans un cristalliseur en pyrex ouvert sur l'atmosphère, nous avons successivement acquis deux courbes en S précises. La première utilisant la céramique résonnant à 1 MHz, la deuxième avec la céramique à 1.3 MHz. Les résultats sont présentés Fig. 4.16, les courbes en S sont normalisées par V_{cav} en supposant que les P_{cav} sont identiques dans les deux cas. On constate qu'il n'y a pas d'effet de la variation de λ : les pentes sont identiques. Ce résultat exclut les impuretés de type 2.

En utilisant les mêmes arguments (voir le début du paragraphe), l'égalité des pentes justifie à posteriori que la concentration des impuretés de type 1, si elles existent, est nécessairement grande devant le volume focal.

Annexe B nous décrivons l'observation de la nucléation pour des fréquences largement plus élevées. Une étude a même été menée à 3.45 MHz ($(\lambda_1/\lambda_{3.45})^3 = 41$, soit $(V\tau)_{3.45} = 103(V\tau)_{1.0}$), impliquant malheureusement la destruction d'une électrode de la céramique. Cette expérience donne confiance en la solidité des résultats observés à 1.3 MHz, mais en raison des réserves décrites en Annexe, ne permet pas d'utiliser directement ces résultats pour la discussion.

Par conséquent, si la nucléation que nous observons est hétérogène, c'est en raison de la présence d'impuretés de type 1, dont la concentration doit être très supérieure au volume expérimental. Nous avons donc une limite basse pour la concentration : $c_b = 2.2(1/V_{\text{exp}})_{1.0} \sim 10.5 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-3}$ calculée pour $f=1.3 \text{ MHz}$. D'autre part, ces impuretés doivent être présentes dans *toutes* les eaux que nous avons utilisées. Enfin, l'absence de nucléation dans les *queues* des courbes en S indique qu'il n'existe pas d'impuretés avec des énergies de barrière plus petites, sauf si leur concentration est très inférieure à c_b .

On a vu au § 4.3.3 que la valeur expérimentale de ξ est plus faible qu'attendue (45 au lieu de 90). Mais ξ ne dépend pas de σ , donc modéliser l'effet de ces impuretés avec σ_{eff} ne suffit pas à expliquer cette faible valeur. En revanche, il est possible de donner un encadrement de la concentration de ce type d'impuretés. Dans le cas de la nucléation hétérogène, le préfacteur Γ_0 n'est plus donné par l'Eq. 2.11 car la concentration de germe critique ne dépend plus de la taille du germe critique ($1/(4/3\pi R_c^3)$ voir § 2.2.3) mais de la concentration en impuretés dans le volume expérimental, c_1 :

$$\Gamma_0 = c_1 \frac{kT}{h} \quad (4.3)$$

Avec l'Eq. 2.19, on calcule Γ_0 en utilisant la valeur expérimentale de ξ . Ce qui donne à 0.1°C , $c_1 = 1.5 \times 10^8 \text{ mm}^{-3}$ et $\sigma_{\text{eff}} = 15.0 \text{ mN.m}^{-1}$, et à 80°C $c_1 \sim 7.9 \times 10^5 \text{ mm}^{-3}$ avec $\sigma_{\text{eff}} \sim 11.3 \text{ mN.m}^{-1}$. Ces résultats sont cohérents avec la borne basse $c_b = 10.5 \times 10^3 \text{ mm}^{-3}$. Cependant, nous n'avons pas d'explication pour la dépendance de ξ et donc de c_1 en température.

4.3.6 Sensibilité aux germes de nucléation.

Si nous discutons de la nature et de la concentration en impuretés, celles ci demeurent hypothétiques. Au lieu de minimiser les germes de nucléation présents dans l'eau, nous pouvons étudier la sensibilité de notre méthode en augmentant leur concentration en utilisant de l'eau « sale » : de l'eau du robinet et de l'eau ultra-pure saturée avec des gaz de différentes solubilités.

Eau du robinet

Nous n'observons pas de dépendance de la pression de cavitation en fonction de l'origine et de la qualité de l'eau, qu'elle soit ultra-pure ou minérale. Pour tester la sensibilité aux impuretés de notre méthode, nous avons utilisé de l'eau du robinet. Cette expérience a été menée dans un cristallisateur sous atmosphère, protégé de la poussière par une feuille d'aluminium. Nous avons utilisé une céramique à 1 MHz, plongée successivement dans de l'eau ultra-pure ELGA, puis de

l'eau du robinet. L'eau du robinet est beaucoup plus conductrice que l'eau ultra-pure. La conséquence est qu'il faut utiliser une tension plus élevée pour atteindre la même pression au point focal. Pour minimiser cet effet, nous avons verni les électrodes de la céramique. Malgré tout, $V_{\text{cav}} = V(\Sigma = 1/2)$ est toujours différent dans les deux eaux. Pour la comparaison on normalisera les courbes en S par leurs V_{cav} respectifs. Pour chaque échantillon d'eau, on acquiert une courbe en S précise (1000 salves par points). Les résultats sont présentés Fig. 4.17. Les basses

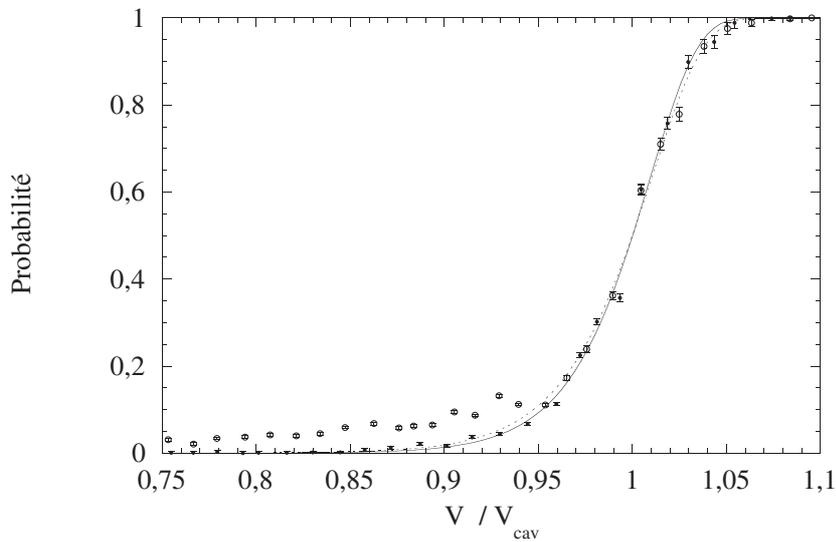


FIG. 4.17 – Probabilité de nucléer en fonction de V/V_{cav} , dans l'eau ultra-pure (\bullet) et dans l'eau du robinet (\circ), ajustées avec l'Eq. 3.1 (resp. — et \cdots), à partir de $V/V_{\text{cav}} > 0,96$. On trouve respectivement $\xi = 39,1$ et $\xi = 35,8$. Chaque point est composé de 1000 salves. Contrairement à l'eau ultra-pure, il existe dans l'eau du robinet des impuretés avec un seuil de cavitation inférieur à P_{cav} , provoquant des nucléations dans la queue de la courbe en S. Malgré la sensibilité de notre méthode à ces impuretés à basse probabilité, les pentes à $\Sigma = 1/2$ sont cohérentes.

probabilités sont très différentes entre les deux échantillons : l'eau ultra-pure a une queue qui rejoint 0 en étant très bien ajustée par la théorie de la nucléation homogène, tandis que l'eau du robinet a une queue irrégulière, qui n'atteint jamais 0 sur la gamme étudiée. Cela veut dire que nous sommes sensibles aux impuretés présentes dans l'eau du robinet. Pourtant, les pentes autour V_{cav} sont très proches, c'est à dire que les impuretés ont une concentration trop faible pour

affecter la pente dans l'eau du robinet. Par conséquent, soit le rapport $V\tau$ (voir § 2.2.3) est suffisamment petit pour observer la nucléation homogène même dans l'eau sale, soit il existe des impuretés de types très différents : certaines sont diluées avec des pressions de cavitation peu négatives et peuvent être extraites par les méthodes connues de purification de l'eau ; et d'autres de type 1 en grande concentration, que l'on n'a jamais réussi à extraire, qui sont présentes, identiques (menant à la même pression de cavitation modifiée) et avec la même distribution dans *tous* les échantillons d'eaux testés.

Eau Gazée

On peut se demander si des gaz dissous peuvent jouer le rôle d'impuretés de type 1 : les molécules dissoutes faisant apparaître des germes de nucléation. Nous avons testé la sensibilité de notre expérience à ces impuretés en mesurant V_{cav} dans de l'eau ultra-pure saturée en gaz. Nous avons utilisé de l'hélium, de l'azote et de l'acétylène, ce qui représente une large gamme de solubilités dans l'eau : $He = 0.67 \times 10^{-3}$ mole/L, $N_2 = 1.139 \times 10^{-3} = 1.7He$ et $C_2H_2 = 76.7 \times 10^{-3} = 106He$. Nous avons fait cette étude dans une cellule en pyrex, semblable à celle utilisée pour la distillation de la cellule en pression (voir Fig. 3.7). La cellule est fermée par une vanne SELFA, et scellée par un joint en teflon. Elle est connectée à une pompe à membrane pour pouvoir dégazer l'eau et un manomètre à aiguille. Un raccord fermé par une vanne permet d'injecter le gaz. La céramique est suspendue 20 mm au dessus du fond de la cellule au bout d'une tige filetée vissée sur le couvercle, face interne vers le bas, dans une carcasse identique à celle utilisée dans la cellule en pression. La céramique est vernie pour minimiser les effets de la variation de conductivité induite par la dissolution du gaz. Pour solubiliser le gaz plus rapidement nous avons utilisé un agitateur magnétique dont le barreau est enrobé de teflon. Enfin, la cellule est thermalisée en la plongeant dans un bain marie.

Le mode opératoire est le suivant : la cellule nettoyée et sèche est remplie d'eau ultra-pure. L'eau est ensuite dégazée en pompant à 40°C et en faisant tourner l'agitateur pendant 2h00. Lors du dégazage, une bulle de vapeur est piégée face interne. On retourne la cellule pour l'extraire. Une fois la cellule thermalisée (à 27°C), on acquiert une courbe en S sous pression de vapeur dans l'eau dégazée. L'eau est ensuite saturée en gaz à 1 bar, le processus est accéléré en provoquant de la convection en faisant tourner l'agitateur. Une fois l'eau à l'équilibre, on acquiert une courbe en S. Les résultats sont présentés Fig. 4.18. On constate que la variation de V_{cav} n'est que de 1.2% entre l'eau ultra-pure dégazée et l'acétylène, plus de 60 fois plus soluble dans l'eau que l'azote. Ces résultats confirment l'insensibilité de notre méthode aux germes de type gaz dissous.

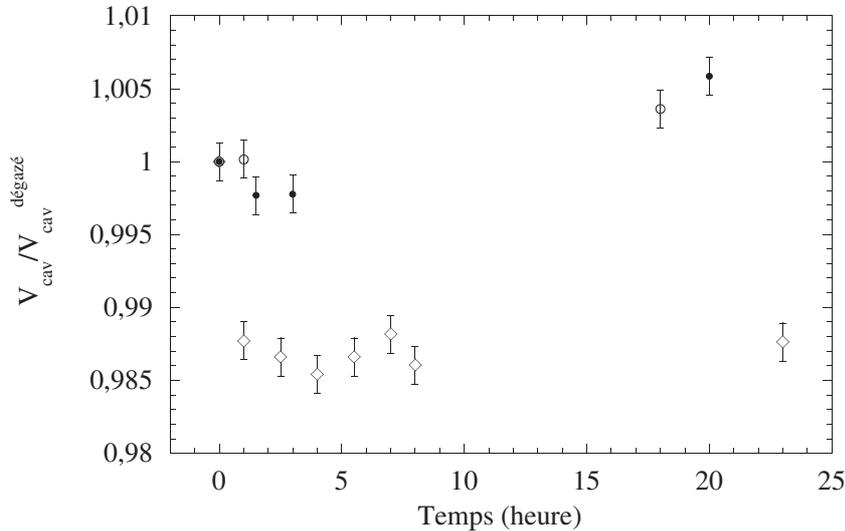


FIG. 4.18 – $V_{cav}^{dégazé} / V_{cav}$ de l'eau ultra-pure saturée en gaz sous 1 bar en fonction du temps normalisé par V_{cav} de l'eau ultra-pure dégazée sous pression de vapeur (représenté à $t = 0$), pour l'hélium (o), l'azote (●) et l'acétylène (◇). La variation maximum de V_{cav} , pour l'acétylène, est de 1.2%.

Discussion

Il est remarquable que les expériences mesurant les pressions de cavitation les plus négatives (à l'exception des inclusions) soient très proches, alors qu'elles utilisent des méthodes et des eaux différentes (voir § 2.3). Si le modèle de nucléation hétérogène sur des impuretés de type 1 très concentrées est la cause de la différence de P_{cav} entre nos mesures et celles des inclusions, on doit en conclure que *toutes ces expériences* sont sensibles à la même impureté et dans les mêmes conditions que nous.

Dans l'étude sur les inclusions, Angell *et al.* ont remarqué que la nucléation n'apparaissait pas toujours bien définie : les inclusions remplies à haute température (plus de 400°C) nucléent toutes à des températures proches, tandis que les inclusions remplies à plus basse température nucléent dans une plus large gamme de températures. La raison avancée est que les hautes températures détruisent d'éventuels surfactants. Ainsi, dans les inclusions remplies à haute température on observerait toujours la cavitation homogène. Mais il existe des échantillons qui, bien que remplis à basse température, présentent certaines

inclusions qui ne nucléent qu'à des pressions estimées inférieures à -100 MPa. Donc la concentration de ces impuretés est de l'ordre d'une par inclusion, soit $c_0 = 1/4.2 \times 10^{-6} = 2.4 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$ (voir Tab. 2.1). Cette valeur est supérieure au seuil de sensibilité de notre expérience ($10.5 \times 10^3 \text{ mm}^{-3}$), mais également de toutes les autres expériences, aucune d'entre elles n'ayant un volume expérimental aussi petit ou une température de préparation de l'eau supérieure à 400°C.

Pour tester cette hypothèse, il serait intéressant de préparer l'eau à haute température, en utilisant un autoclave. Malheureusement, nous ne pouvons plonger la céramique dans un tel bain, sa température de Curie étant de 300°C. Il faudrait alors la repolariser après chauffage. Mais il est possible de préparer l'eau et ensuite de remplir une cellule. Nous avons fait une expérience préliminaire en utilisant un autoclave. L'eau est chauffée et pressurisée jusqu'à 450°C et 25 MPa pendant une dizaine de minutes pour remplir une cellule de pyrex comme celle utilisée pour les gazages. Mais nous n'avons pas observé d'effet concluant.

4.4 Estimation de P_{spin} et incidence sur l'équation d'état

Les inclusions sont utilisées pour une expérience de refroidissement isochore. Elles sont remplies et scellées à haute température, ce qui fixe ρ , puis l'eau est mise sous tension en refroidissant l'inclusion, jusqu'à observer une nucléation. Le paramètre physique mesuré est donc la température. La pression s'en déduit par une extrapolation de l'équation d'état aux pressions largement négatives. Alvarenga *et al.* [38] ont mesuré la différence de vitesse du son c avant et après la nucléation, et trouvent également $P_{\text{cav}} < -100 \text{ MPa}$. Mais là encore la pression est estimée à partir d'une extrapolation de l'équation d'état (voir § 2.3.3). Pour s'assurer définitivement de la pression atteinte à une température, il faudrait connaître l'équation d'état, en mesurant deux paramètres simultanément, par exemple P et ρ ou c et ρ .

Au § 4.3 nous avons considéré dans quelle mesure nos résultats et ceux des inclusions pouvaient s'expliquer par la présence d'impuretés. Une explication alternative est que l'extrapolation de l'équation d'état aux pressions largement négatives soit fautive. Cela implique une brusque variation des grandeurs thermodynamiques, ce qui est possible si la ligne spinodale est moins négative que prévue. Pour rendre cohérentes toutes les données expérimentales, et en supposant que nous observons la nucléation homogène, nous pouvons estimer la pression spinodale P_{spin} à partir de nos mesures. A partir de l'Eq. 2.13, on a :

$$E_b(P_{\text{cav}}) = kT \ln \left(\frac{\Gamma_0 V \tau}{\ln 2} \right) \sim 44.4 kT \quad (4.4)$$

avec pour $\Gamma_0 V \tau$ la valeur du § 2.2.3. On peut aussi écrire la dérivée de la barrière

4.4. ESTIMATION DE P_{SPIN} ET INCIDENCE SUR L'ÉQUATION D'ÉTAT 97

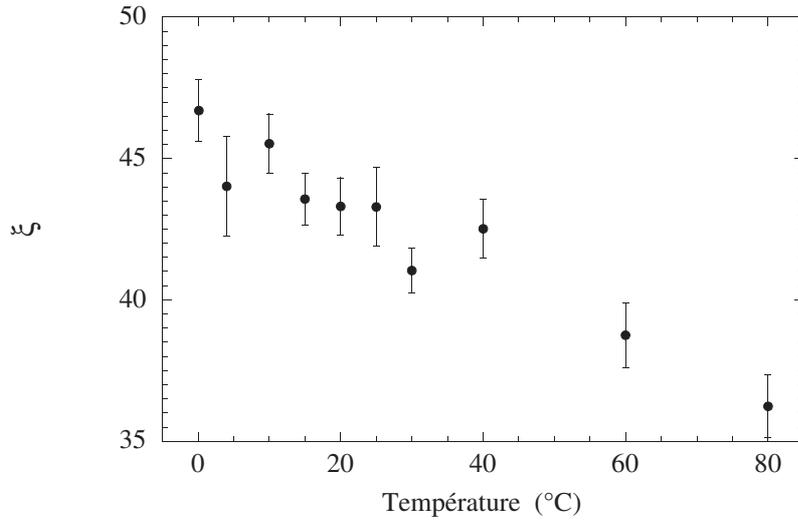


FIG. 4.19 – Raideur ξ des courbes en S fines (23 points de 1000 salves chacun) en fonction de la température, mesurées lors de la série 0 et pour $P_{\text{stat}}=1.6$ MPa.

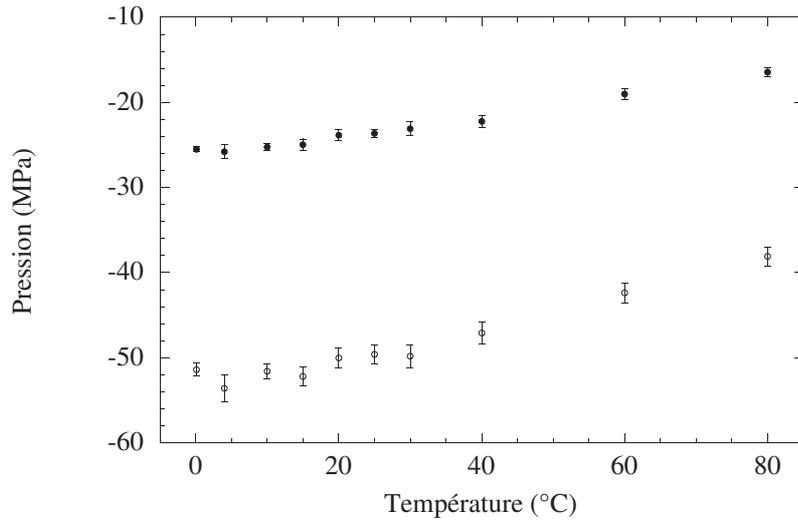


FIG. 4.20 – Estimation de la ligne spinodale (○) en fonction de la température, dans l'hypothèse où nous observons la nucléation homogène, extrapolée à partir de P_{cav} (●) et ξ mesurés au cours de la série 0

d'énergie à partir de l'Eq. 2.18 :

$$\left(\frac{\partial E_b}{\partial P} \right)_{P_{\text{cav}}} = - \frac{\xi k T}{P_{\text{cav}}} \quad (4.5)$$

Par définition la barrière d'énergie s'annule à la spinodale. On peut donc en

connaissant ξ extrapoler linéairement E_b et estimer P_{spin} . Lors de la série 0 nous avons mesuré systématiquement en plus de P_{cav} (voir Fig. 4.3) une courbe en S précise à $P=1.6$ MPa pour toutes les températures. On a représenté $\xi(T)$ Fig. 4.19. En utilisant ces valeurs on peut déduire la ligne spinodale (Fig. 4.20).

Cette ligne spinodale est déduite de la ligne de cavitation, nous trouvons donc des pressions beaucoup moins négatives que les prévisions (-50 MPa au lieu de -200 MPa à 300 K). Ce résultat surprenant n'est cependant pas irréaliste, compte tenu des incertitudes sur l'extrapolation de l'équation d'état aux pressions très négatives et sur le potentiel inter-moléculaire utilisé dans les simulations de dynamique moléculaire.

Chapitre 5

D'autres liquides

Nous avons cherché à mesurer la limite de métastabilité dans d'autres liquides, dans une large gamme de tensions de surfaces et donc de pressions de cavitation théoriques. Nous avons choisi Le chloroforme ($0.36\sigma_{\text{eau}}$) et l'éthanol ($0.30\sigma_{\text{eau}}$) dont les pressions de cavitation ont déjà fait l'objet d'une mesure, et le Diméthyl SulfOxyde (DMSO, $2/3\sigma_{\text{eau}}$) dont l'étude est particulièrement intéressante car sa tension de surface est élevée, sa densité (1.1) est proche de celle de l'eau et c'est une molécule polaire. Dans un premier temps, nous allons décrire les paramètres expérimentaux (voir § 5.1), et dans un deuxième temps, nous décrirons les résultats et les comparerons à la théorie et aux autres expériences (voir § 5.2).

Sommaire

5.1	Méthodes	99
5.1.1	Conditions expérimentales	99
5.1.2	Dégazage et remplissage	101
5.2	Résultats	102
5.2.1	Éthanol	102
5.2.2	Chloroforme	102
5.2.3	DMSO	103
5.3	Conclusion	105

5.1 Méthodes

5.1.1 Conditions expérimentales

Pour faire cette étude, nous avons utilisé de l'éthanol absolu pur à 99.8% (Carlo Erba, pour analyse), du chloroforme pur à 99.9% (Sigma-Aldrich Chromasolv, pour chromatographie en phase liquide) et du DMSO Sigma-Aldrich pur à 99.5%. Chaque liquide provenant d'une bouteille neuve.

Liquide	f_0 kHz	C	S	P_{stat} MPa
Eau	1017	4	4-400	1-8
DMSO	1027	4	3-300	0-8
Chloroforme	1017	4	5-200	0-2
Éthanol	1000	8	5-200	0-3

TAB. 5.1 – Comparaison des paramètres expérimentaux pour chaque liquide. f_0 est la fréquence de résonance de la céramique dans le liquide, C le nombre de cycles de l'excitation, S la statistique des courbes en S (nombre de points - nombre de salves par point), et P_{stat} la gamme des pressions statiques utilisés pour l'extrapolation de P_{cav} .

Liquide	Formule	σ mN.m ⁻¹	ρ kg.m ⁻³	P_{vap} Pa	$-P_{\text{cav}}^{\text{th}}$ MPa	$-P_{\text{cav}}^{\text{exp}}$ MPa	α	μ Debye
Eau	H ₂ O	72.73	998.21	2985	178	23.82	0.133	1.85
DMSO	(CH ₃) ₂ OS	42.92	1100.4	57	84.3	21.1	0.250	3.96
Chlor.	CHCl ₃	27.16	1489.2	22000	42.4	22.4	0.528	1.01
Eth.	C ₂ H ₅ OH	22.31	785.2	8000	31.6	17.9	0.566	1.69

TAB. 5.2 – Comparaison des différents liquides étudiés à 20°C. ρ est donné à 0.1 MPa. $P_{\text{cav}}^{\text{th}}$ est déduite de l'Eq. 2.12 et des valeurs de σ . $\alpha = P_{\text{cav}}^{\text{exp}}/P_{\text{cav}}^{\text{th}}$, μ est le moment dipolaire. La pression de vapeur est indiquée pour T=20°C.

Pour les trois liquides, nous utilisons un signal d'excitation à la fréquence de résonance de la céramique dans le liquide (voir Tab. 5.1), répété à la fréquence de $f_{\text{rep}} = 1.75$ Hz. On utilise le même schéma électrique d'adaptation d'impédance entre l'amplificateur et la céramique que pour l'eau (voir Fig. 3.5).

Dans le cas où la focalisation est linéaire, on peut écrire l'amplitude de l'oscillation de pression $\Delta P = P_{\text{stat}} - P_{\text{cav}}$ nécessaire pour atteindre la cavitation [45] par :

$$\Delta P(P_{\text{stat}}, T) = 2R_t \sqrt{\frac{\pi f_0 Q}{MR}} \rho(P_{\text{stat}}) V_{\text{cav}}^{\infty}(P_{\text{stat}}, T) \quad (5.1)$$

avec R_t le rayon de la céramique, Z_f sa fréquence de résonance, M sa masse, R son impédance à résonance, Q le facteur de qualité (voir § 3.3.2), ρ sa densité et V_{cav}^{∞} la tension de cavitation correspondant à une salve de durée infinie.

Si on néglige les variations de f_0 , Q et R (voir Eq. 5.1), on peut comparer les tensions de cavitation dans deux liquides (1) et (2) aux mêmes pression et température par :

$$\frac{V_{\text{cav}}^{(2)}}{V_{\text{cav}}^{(1)}} = \frac{\rho^{(1)}}{\rho^{(2)}} \frac{P_{\text{cav}}^{(2)}}{P_{\text{cav}}^{(1)}} \quad (5.2)$$

l'efficacité de la céramique dépend alors uniquement de la masse volumique du liquide. Or, la densité de l'éthanol est plus petite que celle de l'eau (voir Tab. 5.2) et bien que nous atteignons des P_{cav} moins négatives dans l'éthanol que dans l'eau, le signal d'excitation est composé de 8 cycles pour s'affranchir des distorsions. Le chloroforme et le DMSO sont plus denses que l'eau, et leurs études ont été faites à 4 cycles (voir Tab. 5.1).

5.1.2 Dégazage et remplissage

L'éthanol et le chloroforme ne sont pas dégazés en raison de leurs pressions de vapeur très élevées qui les rend trop volatils pour être pompés (voir Tab. 5.1). Pour remplir la cellule en pression, nous la prévidons avec une pompe primaire à palettes au travers d'un piège à azote, et balayons avec le liquide de remplissage : nous faisons entrer une petite quantité de liquide, que nous pompons. Cette opération est répétée trois fois, la pression résiduelle (de l'ordre de 10^{-3} mbar) n'est alors quasiment plus composée que de vapeur d'éthanol ou de chloroforme. Après le remplissage, les dernières bulles de vapeur sont liquéfiées par compression. Le DMSO est dégazé (pendant 3h00, suivant la méthode décrite au § 3.1.4) dans le flacon de remplissage préalablement nettoyé à l'eau régale et rincé à l'eau ultra-pure, voir § 3.1.4. La cellule prévidée, est ensuite remplie.

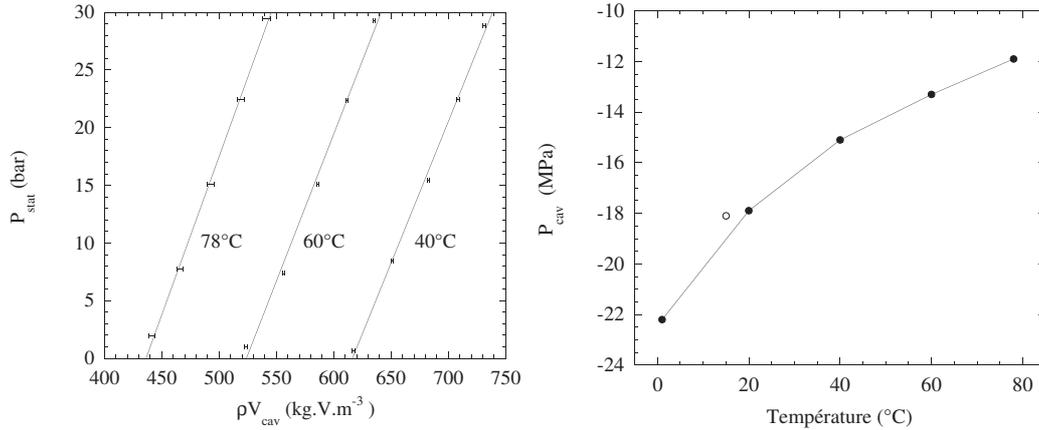


FIG. 5.1 – Résultats des mesures dans l'éthanol. A gauche, pression statique en fonction de la tension de cavitation, sur la gamme 0 à 3 MPa pour trois températures. Les données expérimentales sont bien reproduites par l'ajustement linéaire (—). L'erreur horizontale est l'écart type de la distribution des tensions d'excitation. L'erreur verticale est l'écart type de la distribution de la pression pour chaque P_{stat} . A droite, pression de cavitation en fonction de la température dans notre expérience (○), comparée à la mesure de Ohde [52] utilisant la méthode du vase de Berthelot (●). Les résultats expérimentaux sont cohérents, mais sont éloignés de la pression de cavitation théorique de -31 MPa.

5.2 Résultats

5.2.1 Éthanol

Nous avons fait la mesure de P_{cav} dans l'éthanol dans la première cellule en pression, où P_{stat} est limité à 3 MPa (voir § 4.1.2). Ainsi les cycles en pression sont composés de 5 P_{stat} régulièrement espacés entre 0 et 3 MPa. La température de vaporisation de l'éthanol est $T_b = 78.4^\circ\text{C}$ lorsque $P=0.1$ MPa, par conséquent nous nous sommes limités à une température expérimentale de 78°C .

On détermine ρ aux pressions et températures qui nous intéressent avec l'équation $(\partial\rho/\partial P)_T = 1/c$ et c la vitesse du son, et les valeurs tabulées dans les Hand-Books. On a représenté, Fig. 5.1, $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ pour quelques températures, et $P_{\text{cav}}(T)$ comparé avec les résultats de Ohde *et al.* [52], obtenus dans une expérience de vase de Berthelot (voir § 2.3.3). Nous obtenons une pression de cavitation légèrement plus négative, mais éloignée de la théorie.

5.2.2 Chloroforme

La série de mesures avec le chloroforme a également été effectuée dans la première cellule en pression. Cette expérience a dû être interrompue car le chloroforme dissolvait les passages électriques en Stycast. De plus, en raison d'une fuite,

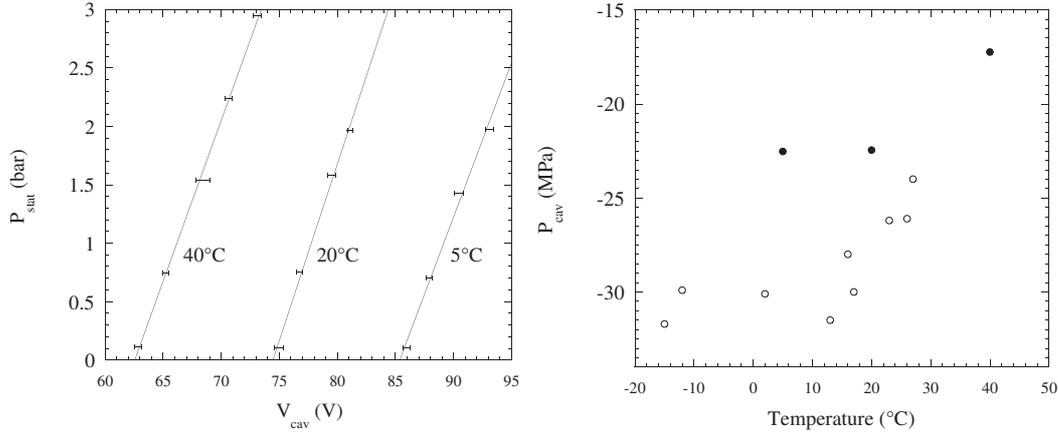


FIG. 5.2 – Résultats des mesures dans le chloroforme. A gauche, pression statique en fonction de la tension de cavitation, sur les gammes 0 à 2 (5 et 20°C) et 0 à 3 MPa (40°C). Les données expérimentales sont bien reproduites par l’ajustement linéaire (—). A droite, pression de cavitation en fonction de la température (●), comparée aux résultats de Briggs [53] dans un capillaire tournant (○).

les pressions supérieures à 2 MPa n’ont pas toujours pu être atteintes. Ainsi les cycles de pression ne sont composés que de quatre P_{stat} également répartis de 0 à 2 MPa, pour 5 et 20°C, et de 0 à 3 MPa pour 40°C. Les températures explorées et les pressions de cavitation extrapolées sont présentées Fig. 5.2 et comparés aux résultats de Briggs [53], avec la méthode de centrifugation (voir § 2.3.1), dans la gamme de température -15 à 27°C.

On détermine la masse volumique à 20 et 25°C par une équation du type $v(P) = v_0(1 - a(T)P + b(T)P^2 - c(T)P^3)$ avec les coefficients a , b et c tabulés Ref. [54]. Les données aux températures inférieures et supérieures manquent, mais il apparaît que ρ varie de 0.19% à 20°C et de 0.13% à 25°C dans la gamme 0 à 3 MPa. Par conséquent, nous ne tiendrons pas compte pour le chloroforme de ρ dans les extrapolations de la pression de cavitation.

Comme dans l’éthanol, les résultats expérimentaux sont cohérents mais éloignés de la théorie. Les mesures de Briggs sont plus négatives, mais on retrouve l’inflexion autour de 20°C et compte tenu des problèmes décrits l’accord est satisfaisant.

5.2.3 DMSO

L’étude de $P_{\text{cav}}(T)$ dans le DMSO a été faite dans la seconde cellule en pression qui peut atteindre 8 MPa, pour des températures de 20 à 80°C par pas de 10°C. La température expérimentale minimale est de 20°C, car la température de fusion du DMSO est $T_m = 18.5^\circ\text{C}$ sous 0.1 MPa. On détermine ρ à toute température et pression par une équation de type $v(P) = v_0 + a(T)P + b(T)P^2$ dont les coefficients

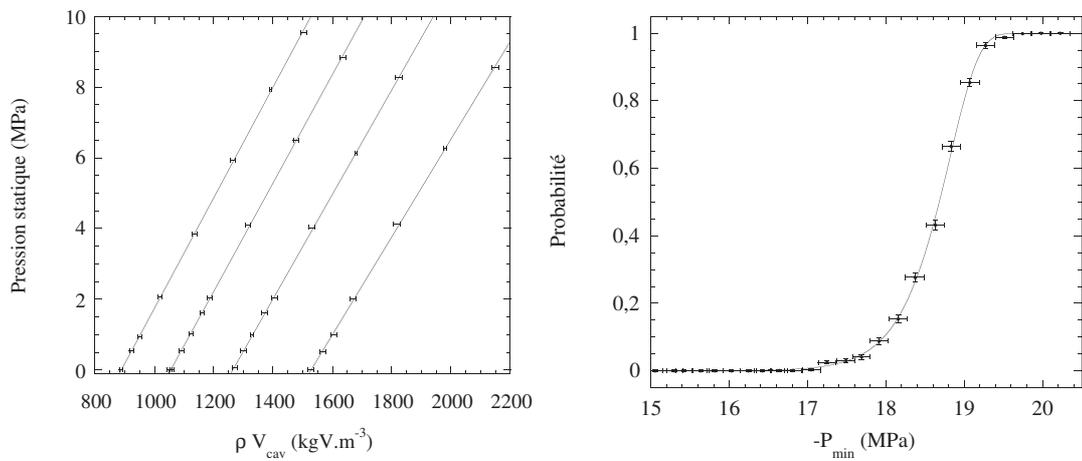


FIG. 5.3 – Résultats des mesures dans le DMSO. Fig. (a), pression statique en fonction de la tension de cavitation, pour (de gauche à droite) $T=80, 60, 40$ et 20°C . Les données expérimentales sont ajustées linéairement (—) de 0 à 8 MPa. On trouvera les paramètres des ajustements Tab. 5.3. Fig. (b), courbe en S fine (25 points de 1000 salves chacun) mesurée à $T=40^\circ\text{C}$ et $P=1.6$ MPa. La tension d'excitation est convertie en pression avec l'Eq. 4.2, puis les données sont ajustées avec l'Eq. 2.17 et $P_{cav} = -18.68$ MPa lorsque $T=40^\circ\text{C}$. On trouve $\xi = 49.72$. L'erreur verticale est calculée avec la loi binomiale et l'erreur horizontale est l'écart type des tensions d'excitation (voir § 3.2.2)

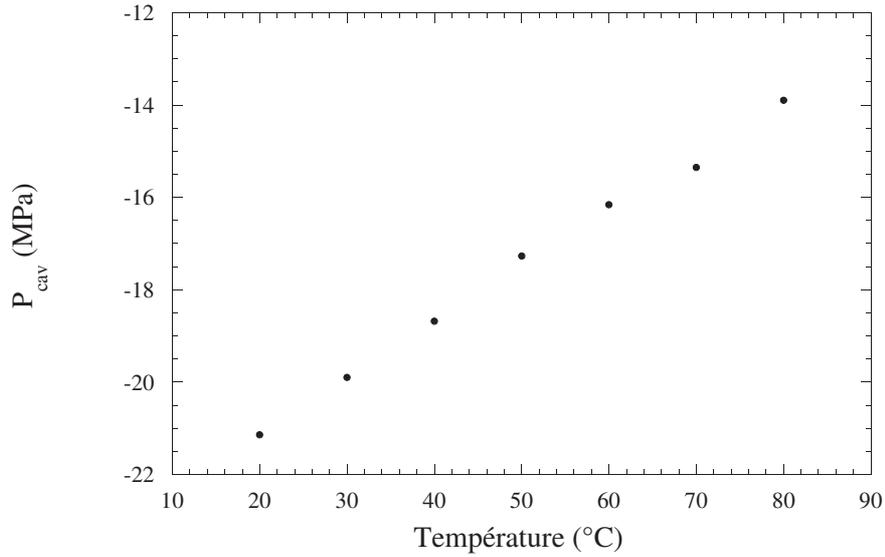


FIG. 5.4 – Pression de cavitation dans le DMSO en fonction de la température.

tabulés [55] sont ajustés aux données expérimentales [55] puis extrapolés aux températures qui nous intéressent. Les résultats $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ sont présentés Fig. 5.3 et leurs ajustements Tab. 5.3. On constate que les données expérimentales sont bien reproduites par l'ajustement linéaire. D'autre part, le coude à $P < 1$ MPa n'est plus détecté. Par conséquent, les ajustements linéaires des données expérimentales sont prolongés jusqu'à 0 MPa.

Nous avons mesuré une courbe en S fine (40°C, 1.6 MPa) composée de la moyenne de la statistique de 25 points de 1000 salves chacun. On retrouve une dépendance de la probabilité de nucléation à la pression minimum dans l'onde en double exponentielle : les données expérimentales sont bien ajustées par l'Eq. 2.17. D'autre part, lorsque P_{min} est moins négatif, la probabilité atteint 0.

La pression de cavitation pour toutes les températures explorées est présentée Fig. 5.4.

Température (°C)	20	40	60	80
$-P_{\text{cav}}$ (MPa)	21.14	18.68	16.16	13.90
Pente ($\times 10^6$)	138	148	153	156

TAB. 5.3 – Paramètres des ajustements linéaires de $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ de la Fig. 5.3.

5.3 Conclusion

Nos mesures de la pression de cavitation dans l'éthanol et le chloroforme sont cohérentes avec les résultats de Ohde (vase de Berthelot) et de Briggs (centrifuge-

gation) mais pas avec les valeurs théoriques.

Nous avons vu dans l'eau que la calibration de la céramique est fiable : les mesures de la pression de cavitation avec l'hydrophone et la méthode de pression statique sont convergentes (voir § 4.1.1), il n'existe donc pas d'artefact de mesure qui génère une mauvaise estimation de P_{cav} .

Pour expliquer ce désaccord, on peut invoquer la même explication que pour l'eau : soit il existe des impuretés communes à toutes les expériences qui déclenchent la nucléation hétérogène, soit il faut reconsidérer les équations d'états pour prendre en compte la proximité de la spinodale.

Dans le cas de l'eau, l'hypothèse sur l'équation d'état était également nécessaire pour réinterpréter les résultats des inclusions (voir § 4.4). Dans le cas des autres liquides, aucune expérience ne s'approche des prédictions théoriques. On peut donc également envisager une autre explication : la théorie serait erronée. Par exemple, on peut imaginer que la valeur de la tension de surface à utiliser pour calculer la barrière d'énergie soit plus faible que la valeur mesurée à l'équilibre liquide / vapeur, étant donné les grands écarts à l'équilibre, et les tailles microscopiques des noyaux critiques de nucléation ($R = \frac{2\sigma}{\Delta P}$, soit quelques nanomètres, voir § 4.3.1).

Chapitre 6

Conclusion

Nous avons réalisé une étude de la limite de métastabilité de l'eau sous tension entre 0 et 80°C, avec une méthode acoustique. Une céramique piézo-électrique hémisphérique focalise une onde ultra-sonore loin de toute paroi et dans un volume et un temps expérimental très petits : le paramètre $V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$ est le plus petit de la littérature, ce qui diminue la sensibilité à d'éventuelles impuretés, sources de nucléation hétérogène (voir Chap. 3). Cette technique a déjà été utilisée dans l'hélium, mais l'est pour la première fois dans l'eau. Elle permet de générer une variation de pression finement contrôlée et de la reproduire un grand nombre de fois. On peut ainsi pénétrer l'espace métastable (à pression négative) et établir la relation statistique de la nucléation $\Sigma(V)$, qui est très bien ajustée par le modèle théorique dans le cas de la nucléation homogène, et définir un seuil à $\Sigma(V_{\text{cav}}) = 1/2$. La reproductibilité et la précision de cette mesure constituent une amélioration expérimentale majeure (voir § 4.2). En effet, la dispersion dans les mesures des expériences antérieures est très élevée, et souvent, seule la pression de cavitation la plus négative est donnée (voir Chap. 2).

La céramique est calibrée par deux méthodes indépendantes, en mesurant directement la pression dans le point focal à l'aide d'hydrophones à aiguille et en extrapolant l'ajustement linéaire de la relation $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ expérimentale. Les deux méthodes mènent à la même pression de cavitation. Nous trouvons une variation de la pression de cavitation de -26.4 à -16.5 MPa de 0.1 à 80°C sans minimum marqué (voir § 4.1.2). Nous atteignons la pression la plus négative à l'exception des estimations dans les inclusions ($P_{\text{cav}} = -140$ MPa à T=45°C), seule expérience qui s'approche de la pression de cavitation théorique ($P_{\text{cav}} = -178$ MPa à 20°C dans le modèle à paroi mince).

La très grande reproductibilité des pressions de cavitation et de la statistique dans les différentes eaux, ultra-pures et minérale, démontre que nous observons un réel effet. Soit nous observons de la cavitation homogène, soit toutes les eaux que nous avons utilisées sont polluées par les mêmes impuretés dans la même gamme de concentration et menant à la même pression de cavitation modifiée.

Dans l'hypothèse où nous observons de la cavitation hétérogène, l'étude de la statistique de la nucléation peut nous renseigner sur la nature des impuretés mises en jeu (voir § 4.3). Les courbes en S mesurées ne dépendent pas de la fréquence, ce qui exclut des impuretés déterministes (mécaniques). Pour expliquer nos résultats, il faut faire appel à des impuretés de type chimique, qui abaissent la barrière d'énergie de nucléation; la raideur mesurée pour les courbes en S , nous permet d'estimer leur concentration : de $7.9 \times 10^5 \text{ mm}^{-3}$ à 0.1°C , à $1.5 \times 10^8 \text{ mm}^{-3}$ à 80°C . Cela est légèrement supérieur à l'estimation de la concentration d'impuretés dans les inclusions, $c = 2.4 \times 10^5 \text{ mm}^{-3}$.

Une explication alternative est que l'équation d'état aux pressions très négatives n'ait pas la forme attendue, et que son extrapolation depuis les pressions positives soit erronée. Par conséquent, la pression de cavitation estimée dans les inclusions à partir de la densité ne serait pas valable. Pour réconcilier les résultats expérimentaux entre eux et avec la théorie, et en supposant que nous observons de la nucléation homogène, nous donnons une estimation de la pression de ligne spinodale à partir de nos mesures. On trouve dans cette hypothèse $P_{\text{spin}} = -52 \text{ MPa}$ à 0.1°C (voir § 4.20). Un tel comportement de l'eau sous tension aurait des implications pour notre compréhension de sa structure. En particulier, cela conduirait à modifier les paramètres des simulations de dynamique moléculaire, qui donnent $P_{\text{spin}} \sim -200 \text{ MPa}$ (voir § 4.4).

Pour s'assurer définitivement de la forme de l'équation d'état aux pressions très négatives, il faudrait mesurer la densité et la vitesse du son dans le point focal. La réflexion d'un faisceau laser à l'extrémité d'un hydrophone à fibre optique pourrait donner accès à l'indice de l'eau, donc à sa densité, et la vitesse du son pourrait être mesurée par diffusion Brillouin.

Des études préliminaires dans d'autres liquides (voir Chap. 5) donnent des résultats en accord avec les mesures existantes, et en désaccord avec la théorie de paroi mince, mais dans une moindre mesure que pour l'eau. Là aussi, on peut invoquer un comportement inattendu des équations d'état à pression négative. En l'absence de mesures proches des valeurs théoriques, on peut aussi remettre en question la validité des hypothèses des modèles de nucléation (par exemple l'utilisation de la valeur macroscopique de la tension de surface liquide / vapeur à l'équilibre).

L'étude des liquides à pression négative mérite d'être approfondie, elle est fondamentale pour notre compréhension de leur structure et de la transition liquide / vapeur.

Bibliographie

- [1] Rosenfeld D. and Woodley W. L., Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5 °C *Nature*, 2000, **405**, 440
- [2] Gaitan D. F., Crum L. A., Church C. C., *et al.*, Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1992, **91**, 3166.
- [3] Thomas J. L., Forterre Y., Fink M., Boosting sonoluminescence with a high-intensity ultrasonic pulse focused on the bubble by an adaptive array. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, (1-4).
- [4] Holbrook N. M., Burns M. J. et Fields C. B., Negative xylem pressures in plants : a test of the balancing pressure technique. *Science*, 1995, **270**, 1193.
- [5] Pockman W. T., Sperry J. S. et O’Learly J. W., Sustained and significant negative water pressure in xylem. *Nature*, 1995, **378**, 715.
- [6] Donny F., Mémoire sur la cohésion des liquides et sur leur adhérence aux corps solides. *Ann. Chim. Phys.*, 1846, **16**, 167.
- [7] Cwilong B. M., Sublimation in a wilson chamber. *Proc. R. Soc. A*, 1947, **190**, 137.
- [8] Debenedetti P. G., Supercooled and glassy water. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2003, **15**, R1669, et références incluses.
- [9] Debenedetti P. G., Metastable Liquids. Concept and Principles. *NJ, Princeton University Press*, 1996.
- [10] Speedy R.J., Stability limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 982.
- [11] Caupin F. et Balibar S., Cavitation pressure in liquid helium. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 064507.
- [12] Taborek P., Nucleation in emulsified supercooled water. *Phys. Rev. B*, 1985, **32**, 5902
- [13] Poole P. H., Sciortino F., Essmann U. et Stanley H. E., Spinodal of Liquid Water. *Nature* , 1992, **360**, 324.

- [14] Yamada M., Mossa S., Stanley H. E. et Sciortino F., Interplay between time-temperature transformation and the liquid-liquid phase transition in water. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 195701.
- [15] Kurita R et Tanaka H., Kinetics of the liquid-liquid transition of triphényl phosphite. *Phys. Rev. B*, 2006, **111**, 2647.
- [16] Mishima O. et Stanley H. E., Decompression-Induced Melting of Ice IV and the Liquid-Liquid Transition in Water. *Nature*, 1998, **392**, 164.
- [17] Zanotti J.-M., Bellissent-Funel M.-C. et Chen S.-H., Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water. *Europhys. Lett.*, 2005, **71**, 91.
- [18] Truskett T. M. et Debenedetti P. G. *et al.*, A single-bond approach to orientation-dependent interactions and its implications for liquid water. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 2647.
- [19] Sastry S., Sciortino F., Limits of stability of the liquid phase in a lattice model with water-like properties. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 9865.
- [20] Caupin F., Liquid-vapor interface, cavitation, and the phase diagram of water. *Phys. Rev. E*, 2005, **71**, (1-5).
- [21] Cahn J. W. et Hilliard J. E., Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial energy. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 258.
- [22] Kell G. S., Early observations of negative pressures in liquids. *Am. J. Phys.*, 1983, **51**, 1038.
- [23] Caupin F. et Herbert E., cavitation in water : a review. *C. R. Physique*, 2006, **7**, 1000-1017.
- [24] Reynolds O., *Mem. Manchr. Lit. Phil. Soc.*, 1878, **17**, 159.
- [25] Briggs L. J., Limiting negative pressure in water. *J. App. Phys.*, 1950, **21**, 721.
- [26] Cochard H., A technique for measuring xylem hydraulic conductance under high negative pressures *Plant. Cell and Environment*, 2002, **25**, 815.
- [27] Boteler J. M. et Sutherland R. L., Tensile failure of water due to shock wave interaction. *J. App. Phys.*, 2004, **96**, 6916.
- [28] Wurster C., öhler M. K, Pecha R., Eisenmenger W., Suhr D., Irmer U., Brümmer F. et Hülser D., Negative pressure measurements of water using the glass fiber optic hydrophone. *Proceedings of the 1st World Congress on Ultrasonics, Berlin, 1995*, edited by J. Herbertz (Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 1995), Part 1, p. 635.

- [29] Greenspan M. and Tschiegg C. E., Radiation-induced acoustic cavitation; apparatus and some results. *J. Res. Nat. Bur. Stand. C*, 1967, **71**, 299.
- [30] Berthelot M., Sur quelques phénomènes de dilatation forcée des liquides. *Ann. Chim. Phys.*, 1850, **30**, 232.
- [31] Jones W. M., Overton G. D. N. et Trevena D. H., Tensile strength experiments with water using a new type of Berthelot tube. *J. Phys. D : App. Phys.*, 1981, **14**, 1283.
- [32] Hiro K., Ohde Y. et Tanzawa Y., Stagnations of increasing trends in negative pressure with repeated cavitation in water/metal Berthelot tubes as a result of mechanical sealing. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 2003, **36**, 592.
- [33] Meyer J., Zur kenntnis des negativen druckes in flüssigkeiten. *Abh. dt. Buns. Ges.*, 1911, **6**, 1.
- [34] Evans A., A transparent recording Berthelot method. *J. Phys. E :Sci. Instr.*, 1979, **12**, 276.
- [35] Henderson S. J. et Speedy R. J., Temperature of maximum density in water at negative pressure. *J. Phys. Ch.*, 1987, **91**, 3062.
- [36] Henderson S. J. et Speedy R. J., A Berthelot-Bourdon tube method for studying water under tension. *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 1980, **13**, 778.
- [37] Zheng Q., Durben D.J., Wolf G.H. et Angell C.A., Liquids at Large Negative Pressure : Water at the Homogeneous Nucleation Limit. *Science*, 1991, **254**, 829.
- [38] Alvarenga A. D., Grimsditch M. et Bobnar R. J., Elastic properties of water under negative pressure. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 8392.
- [39] Herbert E., Caupin F., et Balibar S., Cavitation pressure in water. *Phys. Rev. E*, 2006, **74**, 041603 (1-22).
- [40] Nissen J. A., Bodegom E., Brodie L. C., and Semura J. S., Tensile strength of liquid ^4He . *Phys. Rev. B*, 1984, **40**, 6617.
- [41] Pettersen M. S., Balibar S., Maris H. S., Experimental investigation of cavitation in superfluid ^4He *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 12062-12070.
- [42] NIST Chemistry WebBook, Thermophysical Properties of Fluid Systems, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [43] ELGA LabWater, <http://www.elgalabwater.com/>
- [44] Bangham A. D. et Hill M. W., Distillation and storage of water. *Nature*, 1972, **237**, 408.

- [45] Appert C., Tenaud C., Chavanne X., Balibar S. et Caupin F., Non-linear effects and shock formation in the focusing of a spherical acoustic wave. *Eur. Phys. B*, 2003, **35**, 531.
- [46] Chavanne X., Balibar S., Caupin F., Appert C. et d'Humières D., Optical measurement of the non-linear focusing of sound in liquid helium 4. *J. Low Temp. Phys.*, 2002, **126**, 643.
- [47] Press W .H., Flannery B. P., Teukolsky S. A. et Vetterling W. T., *Numerical Recipes in pascal*. Cambridge, Mass : Cambridge University Press, 1989.
- [48] Tyrell J. W. G., Attard P., Images of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces and Their Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 176104.
- [49] Cottin-Bizonne C., Jurine S., Baudry J., Crassous J., Restagnom F. et Charlaix E., Nanorheology : An investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces. *Eur. Phys. J. E*, 2002, **9**, 47.
- [50] Bremond N., Arora M., Ohl C-D et Lohse D., Cavitation on surfaces. *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, **17**, S3603.
- [51] Bremond N., Arora M., Ohl C-D et Lohse D., Controlled multi-bubble surface cavitation. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 224501.
- [52] Ohde Y., Watanabe H., Hiro K., Motoshita K. et Tanzawa Y., Raising of negative pressure to around -200 bar for some organic liquids in a metal Berthelot tube. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 1993, **26**, 1188.
- [53] Briggs L.J., The limiting negative pressure of acetic acid, benzene, Aniline carbon tetrachloride and chloroforme. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 970.
- [54] Burkat R. K. et Richard A. J., Low pressures studies of the isothermal compressibilities and specific volumes of organic liquids. *J. Chem. Thermodynamics*, 1975, **7**, 271.
- [55] Fuchs A. H., Ghelfenstein M. et Szwarc H., Melting curve and pressure-volume-temperature data of liquid dimethyl sulfoxyde up 150 MPa. *J. Chem. Eng. Data* , 1980, **25**, 206.

Annexe A

Anomalies

Nous allons à présent décrire deux problèmes apparus lors des études en pressions : un bruit temporaire sur le signal de nucléation, corrélé avec une variation de la tension de cavitation à pression statique constante juste après le remplissage, et une anomalie dans la mesure de la tension de cavitation en dessous d'1 MPa.

Non reproductibilité temporaire des mesures au remplissage

Cet effet apparaissant pendant les premières mesures des premiers cycles, nous allons les décrire en détails, ainsi que le remplissage.

Avant le remplissage avec de l'eau dégazée, la cellule est pompée avec une pompe primaire au travers d'un piège à azote et thermalisée à la température du maximum de densité (4°C), la cellule et la céramique sont donc sèches. L'eau à température ambiante (25°C) et à pression de vapeur saturante coule ensuite dans la cellule (écoulement gravitaire, voir Fig. 3.7 et différence de pression entre les pressions de vapeurs à 4°C et 25°C) dont la vanne est fermée après quelques minutes. Il faut noter qu'un mauvais dégazage ou un mauvais vide de la cellule ne permettent pas un remplissage complet : des bulles d'air peuvent alors subsister longtemps. Dans ce cas, on ne peut modifier la pression dans la cellule, la différence de volume induite par le soufflet étant compensée par la grande compressibilité du gaz.

Les premières mesures de tension de cavitation représentées Fig. A.1 sont effectuées en augmentant puis en diminuant la pression par étapes entre la pression de vapeur saturante et 8 MPa. Il apparaît que la relation $P_{stat}(\rho V_{cav})$ n'est jamais la même au tout début que dans la suite de l'expérience, les mesures ultérieures étant par ailleurs très reproductibles (voir § 4.2). D'autre part, il est difficile d'obtenir un seuil correct (une amplitude de l'écho au delà de laquelle on détecte de la cavitation), l'écho étant très bruité.

Pour supprimer cet effet, nous maintenons l'eau à 8 MPa pendant typiquement une demi-heure. Ainsi les seuils, les histogrammes et les courbes en S deviennent

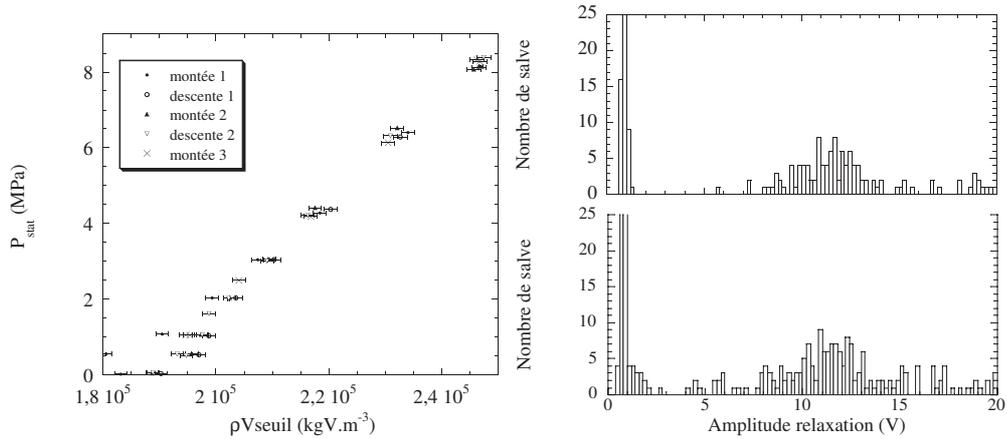


FIG. A.1 – A gauche $P_{stat}(\rho V_{cav})$ pendant les premiers cycles après le remplissage. A droite, comparaison d’histogrammes, l’un bruité (inférieur) car obtenu juste après le remplissage avant la première montée en pression et l’autre (supérieur) juste après

reproductibles quelle que soit la pression. De même, les mesures de la tension de cavitation deviennent reproductibles, et les points successifs aux mêmes pressions sont cohérents.

Anomalie des tensions de cavitation à pression statique inférieure à 1 MPa

Un autre problème rencontré porte sur le comportement de la relation $P_{stat}(\rho V_{cav})$ à basse pression (inférieure à 1 MPa). Indépendamment de la variation de V_{cav} décrite plus haut et une fois les histogrammes stabilisés, on constate l’existence d’un coude, permanent et reproductible. Ce coude a une forme (voir Fig. A.2) caractéristique, avec une courbure maximum autour de 0.5 MPa, et une queue à 0 MPa qui tend à retourner vers l’ajustement linéaire. A basse température, il est entièrement du côté droit de l’ajustement linéaire, ce qui veut dire qu’il faut exciter davantage la céramique pour atteindre la pression de cavitation à partir de la même pression statique que dans le cas linéaire. A mesure que la température augmente, la courbure maximum se rapproche de l’ajustement linéaire et la queue du coude passe à gauche du cas linéaire.

Pour vérifier la reproductibilité de la forme du coude, nous avons vérifié qu’il ne dépendait pas du nombre de cycles dans le signal d’excitation, et qu’il était toujours présent quel que soit le nombre d’études en pressions effectuées pendant une série. Nous avons également effectué des études en pressions en montant puis en descendant la pression, en ayant entre les deux laissé l’eau reposer plusieurs heures à 8 MPa, sans observer de variation ou d’hystérésis dans sa forme.

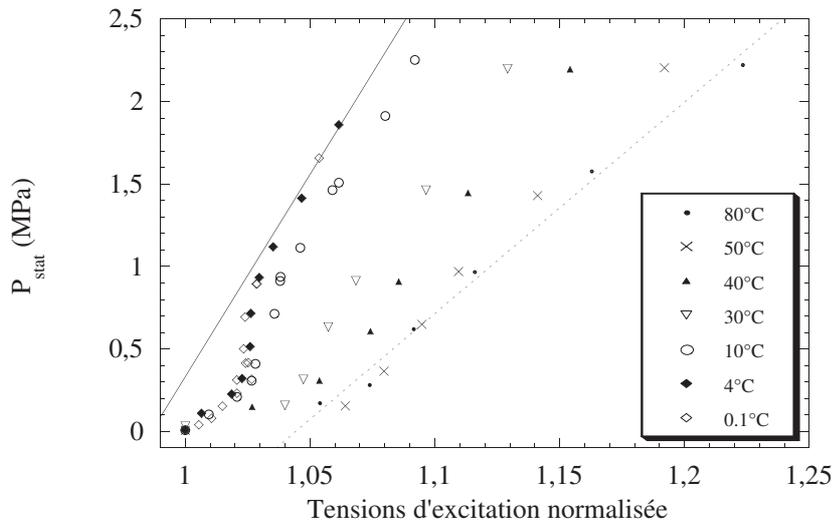


FIG. A.2 – Pression statique en fonction de la tension de cavitation normalisée par V_{cav} à $P=0$, pour différentes températures. La ligne pointillée (resp. continue) est l’ajustement linéaire à 80°C (resp. 0.1°C) des pressions entre 1 et 8 MPa. Les coudes sont visibles lorsque la pression est inférieure à 1 MPa. On constate que le maximum de la courbure du coude autour de 0.5 MPa à 0.1°C a tendance à se déplacer vers des pressions inférieures lorsque la température augmente. Ainsi $V_{cav}(P \sim 0.5 \text{ MPa})$ se rapproche de l’ajustement linéaire, tandis que $V_{cav}(P \sim 0 \text{ MPa})$ s’en éloigne.

Au § 4.1.1 nous avons postulé l’origine de cette anomalie : la résonance de la céramique serait modifiée par des bulles sur la surface de l’électrode ou dans les pores. Une explication alternative serait que la pression de cavitation ou la pente de $P_{stat}(\rho V_{cav})$ soit dépendante de la pression statique : si, lorsque $P < 1 \text{ MPa}$, la relation

$$P_{cav} = P_{stat} - k\rho V_{cav} \quad (\text{A.1})$$

est toujours vérifiée, cela implique que la pente ou que P_{cav} dépend de P_{stat} . On peut exclure une variation de la pente : les pertes radiatives augmentent avec la pression (ρc augmente) donc la pente devrait diminuer. Or, à basse température, on observe que la céramique est plus efficace lorsque la pression augmente.

P_{cav} peut-il dépendre de la pression statique ?

Si la pente est indépendante de la pression statique, on peut déduire une pression de cavitation de chaque tension de cavitation, en utilisant la pente de l’ajustement linéaire de $P_{stat}(\rho V_{cav})$ entre 1 et 8 MPa. On a représenté, Fig. A.3, P_{cav} , extrapolé de l’Eq. A.1, en fonction de $P_{stat}(\rho V_{cav})$ pour 0.1, 40 et 80°C . On observe qu’à haute température P_{cav} devient plus négatif lorsque P_{stat} augmente ; mais cela n’est plus vrai à basse température : P_{cav} n’est plus monotone et devient moins

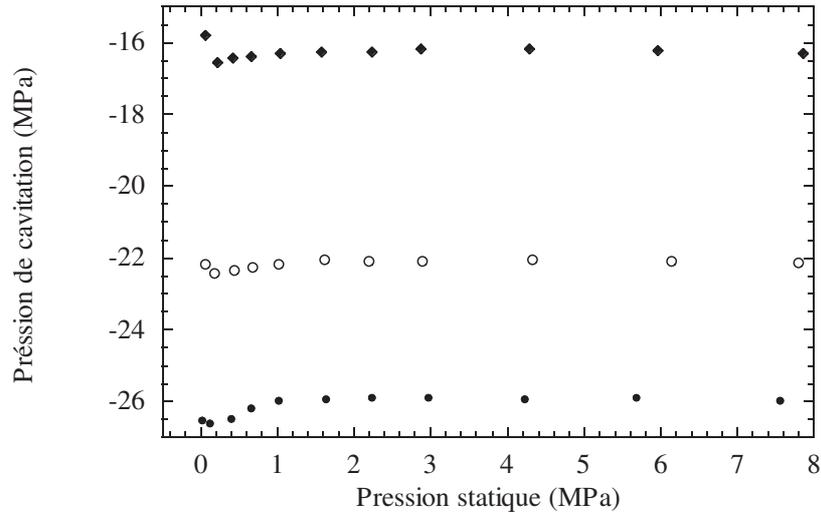


FIG. A.3 – Pression de cavitation, en fonction de la pression statique P_{stat} , déduite de l'Eq. A.1 et en supposant la pente constante, égale à sa valeur donnée par l'ajustement linéaire de $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ entre 0 et 8 MPa, pour trois températures : 0.1°C (●), 40°C (○) et 80°C (◆). On rappelle les pressions de cavitation extrapolées entre 1 et 8 MPa : resp. -25.9, -22.1 et -16.2 MPa.

négatif lorsque P_{stat} augmente.

S'il existe des bulles dans le liquide, leurs rayons diminuent avec la pression, et on s'attend à ce que P_{cav} soit plus négatif à plus haute pression statique. Il est difficile de concilier le minimum de P_{cav} à 0.1°C avec la présence de ce type d'impuretés. De plus, on a vu au § 4.3.3 que la statistique de la cavitation était indépendante de P_{stat} . Par conséquent, la présence de germes de nucléation modifiant la relation $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ à $P_{\text{stat}} < 1$ MPa est peu vraisemblable.

Annexe B

Cavitation à haute fréquence

Cavitation à 3.5 MHz

Pour minimiser le rapport $V\tau$, nous avons essayé d'atteindre les fréquences les plus élevées. Nous avons vu Fig. 3.28 qu'il existe un minimum local de l'impédance à 3.2 MHz, où $Z_R = 10 \Omega$. La phase s'infléchit mais ne s'annule pas. La résonance mécanique (voir Fig. B.2) est décalée à 3.45 MHz. A cette fréquence, le volume expérimental est modifié par le rapport des longueurs d'onde à 1 et 3.45 MHz. Le temps expérimental dépend lui aussi de la fréquence, donc $(V\tau)_{3.5} \sim (\lambda_1/\lambda_{3.5})^4 = 141$.

On a vérifié avec l'hydrophone que la fréquence dans le point focal est bien de 3.45 MHz (voir Fig. B.1) et que la tâche focale est trois fois moins large qu'à 1 MHz. On a représenté une détection typique à cette fréquence Fig. B.5, et une courbe en S précise typique Fig. B.3. On remarque que la courbe en S est bien ajustée par l'Eq. 3.1 pour les basses probabilités, mais elle est perturbée à haute probabilité. c'est peut être l'effet de la destruction de l'électrode par des échos très violents et très fréquents à haute probabilité.

Étude en pression à 3.5 MHz

Après avoir mesuré la résonance mécanique de la céramique à 3.45 MHz, Fig. B.2, nous avons mesuré la pression de cavitation simultanément pour les deux fréquences 1 et 3.45 MHz. Pour cela, nous mesurons la relation $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ entre 0 et 8 MPa, en acquérant successivement les tensions de cavitation à 1 puis à 3.45 MHz pour chaque pression statique. Les résultats sont présentés Fig. B.2 et Fig. B.4.

On a vu § 2.2.3 que la sensibilité de P_{cav} à $\Gamma_0 V\tau$ est faible (logarithmique) dans le cas homogène, mais forte (voir § 4.3.1) dans le cas hypothétique de la présence d'impuretés mécaniques. Nous avons accès ici à une variation de $V\tau$ bien plus élevée que dans la première étude à 1 et 1.3 MHz (voir § 4.3.5). Malheureusement, pendant cette série la pression de cavitation a beaucoup dérivé. Après démontage nous avons constaté que l'électrode, face interne, de la céramique était percée

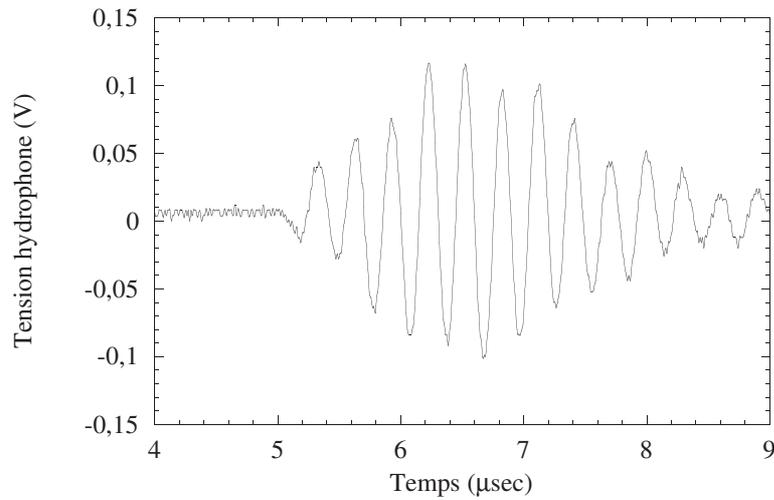


FIG. B.1 – Signal de l'hydrophone au point focal avec un signal d'excitation à $f = 3.3$ MHz. Ces mesures sont faites avec une céramique à 1 MHz différente de celle de l'étude en pression. Sa résonance à haute fréquence est légèrement inférieure. La fréquence de la réponse de l'hydrophone est la même que celle de l'excitation.

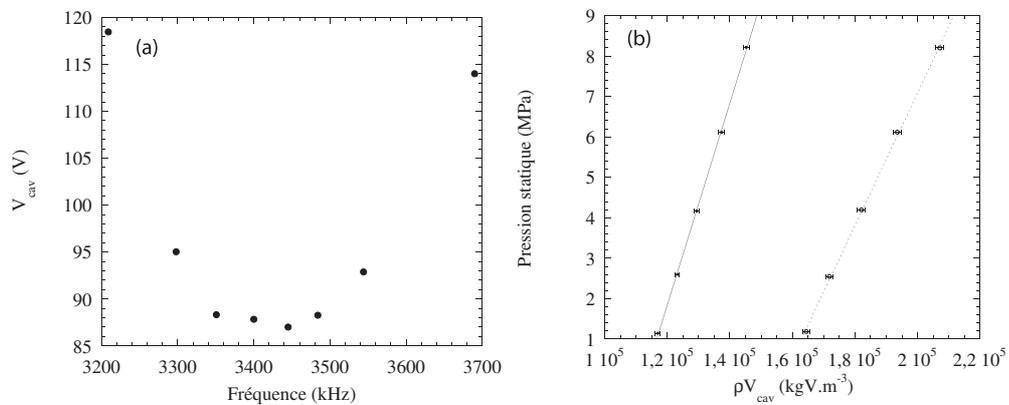


FIG. B.2 – Fig. (a), la résonance mécanique à haute fréquence est à $Z_f = 3.45$ MHz. Fig (b), pression de cavitation en fonction de la température, à 1 MHz (\circ) et 3.45 MHz (\bullet).

(voir Fig. 4.8). La simultanéité de la mesure de V_{cav} aux deux fréquences est un argument en faveur de la fiabilité de la comparaison des pressions de cavitation. Mais nous ne savons quels ont été exactement les effets de la destruction de l'électrode, aussi nous n'utilisons pas ces résultats dans la discussion.

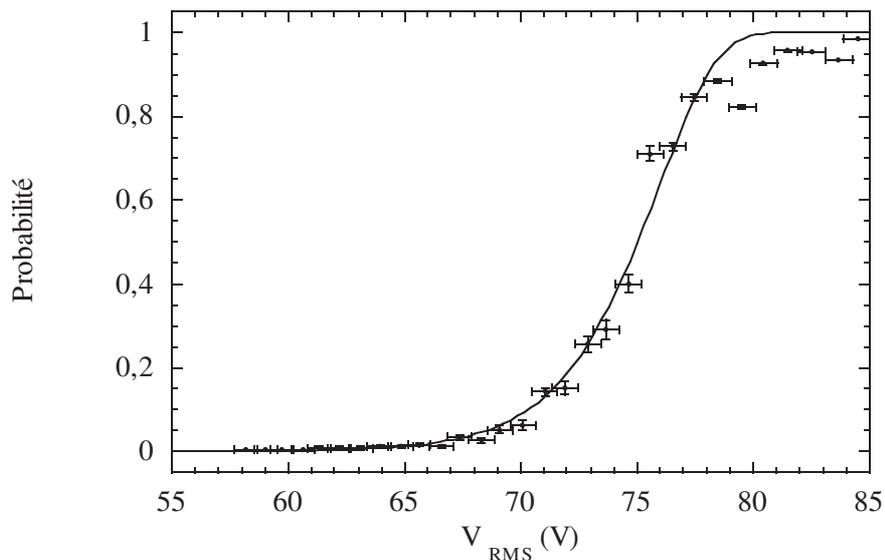


FIG. B.3 – Probabilité de nucléer en fonction de la tension d’excitation à 3.45 MHz, 1.6 MPa et 40°C. Chaque point est composé de 1000 salves. On observe deux parties : $\Sigma < 1/2$ est bien ajusté par l’Eq. 3.1, mais dans le haut de la courbe en S la probabilité est inférieure aux valeurs attendues. L’erreur horizontale est l’écart type de la distribution des tensions d’excitation, l’erreur verticale est calculée à partir de la loi binomiale (voir § 3.2.2).

Cavitation à 12 MHz

Nous avons mené des expériences à des fréquences plus élevées. Malheureusement, l’amplificateur ne fournit alors plus suffisamment de puissance pour atteindre des probabilités de nucléer élevées. Nous pouvons tout de même rapporter un signal de nucléation mesuré à la fréquence de 12 MHz (voir Fig. B.5). On constate que le signal de nucléation est à la fréquence de 1 MHz, ce que l’on peut interpréter de la façon suivante : la bulle en s’effondrant émet une onde de choc. Celle-ci frappe la surface de la céramique, qui résonne dans son mode fondamental à 1 MHz.

L’étude à très haute fréquence de la cavitation permet d’atteindre des $V\tau$ très petits : à 12 MHz, il est $(\lambda_1/\lambda_{12})^4 \sim 20700$ fois plus petit qu’à 1 MHz, soit $V\tau \sim 10^{-15} \text{ mm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$: ce résultat ouvre la possibilité de l’étude de la nucléation à très haute fréquence.

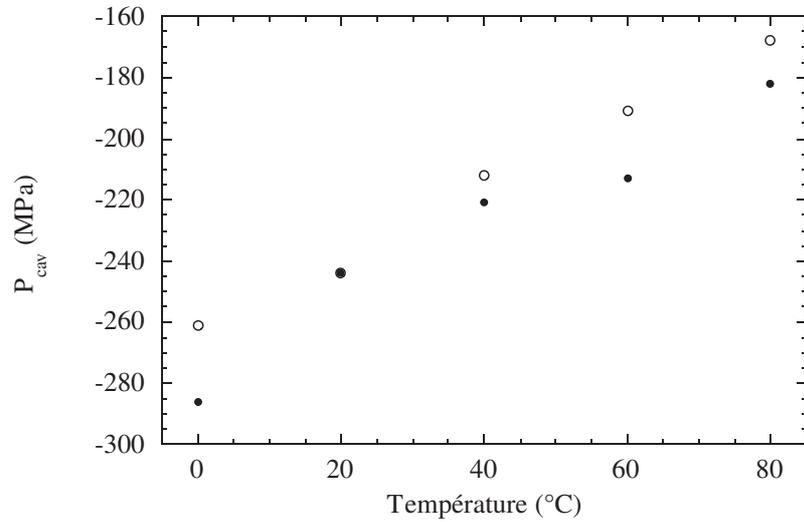


FIG. B.4 – Comparaison des pressions de cavitation mesurées à 1 MHz (○) et 3.45 MHz (●).

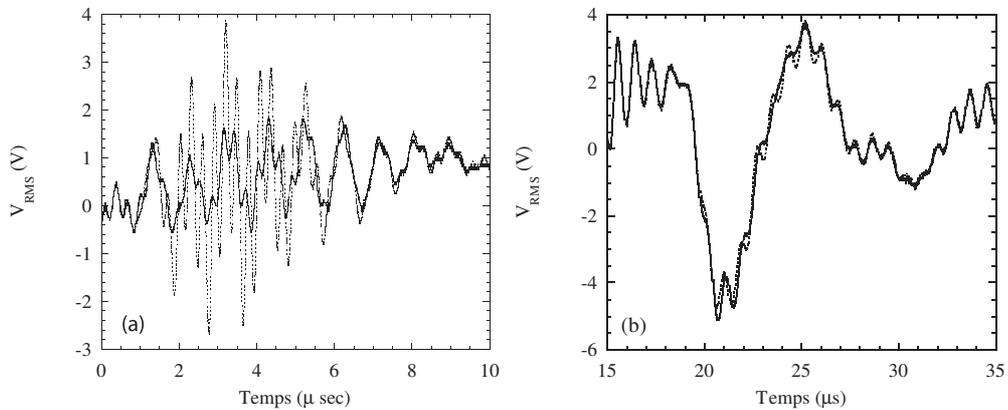


FIG. B.5 – Cavitation à haute fréquence. On a représenté les signaux de relaxation de la céramique avec (\cdots) et sans bulle ($—$). Fig (a), détection d'une bulle à 3.45 MHz. Fig (b), détection d'une nucléation à 12 MHz. On constate dans ce dernier cas que le signal de nucléation est de faible amplitude, et sa fréquence est de 1 MHz.

Tout liquide peut être surchauffé ou détendu au delà de sa courbe d'ébullition. Il est dans un état métastable, jusqu'à ce qu'une bulle de vapeur apparaisse, c'est le phénomène de cavitation. L'étude de la limite de métastabilité renseigne sur la cohésion du liquide et sur son équation d'état. Le cas de l'eau est spécialement intéressant : des théories concurrentes prédisent des variations en température de cette limite qualitativement différentes : monotone (la pression de cavitation augmente avec la température), ou avec un minimum. Nous mettons l'eau sous tension à l'aide d'une onde ultrasonore, émise par une céramique piézo-électrique hémisphérique. L'onde est focalisée pendant une courte durée et dans un petit volume loin de toute paroi, ce qui minimise l'influence d'éventuelles impuretés. Nous obtenons des résultats très reproductibles, permettant de mesurer la statistique de cavitation et de définir précisément son seuil dans différents types d'eaux. La céramique est calibrée de deux manières : avec des hydrophones à aiguille, et avec une méthode basée sur la variation de la pression statique du liquide. Les deux méthodes sont en accord et donnent une pression de cavitation monotone de -26 MPa à 0°C à -16 MPa à 80°C. Cela fait partie des pressions les plus négatives observées dans l'eau mais reste loin de la valeur théorique attendue (environ -120 MPa) et observée dans une seule expérience (Zheng *et al.*, 1991, Science 254, 829). Nous discutons les causes possibles de ce désaccord : il peut être du soit à la présence d'impuretés, dont nous discutons la nature et la concentration, soit à une courbure inattendue de l'équation d'état aux pressions très négatives.

Any liquid can be superheated or stretched beyond its boiling curve. It will then remain in a metastable state, until a vapor bubble appears : this is the cavitation phenomenon. The study of the metastability limit gives information about the cohesion of the liquid and its equation of state. The case of water is of special interest ; indeed competing theories predict qualitatively different temperature variations of the stability limit : either monotonic (the cavitation pressure increase with temperature), or with a minimum. We have stretched water with an ultrasonic wave, generated by a hemispherical piezoelectric ceramic, during a short time and a small volume, far from any wall, which reduces the effect of impurities. We obtain very accurate and reproducible results, allowing us to study in details the statistic of cavitation and to define a cavitation threshold. The ceramic was calibrated using two independent methods : needle hydrophones, and a method based on the variation of the static pressure. Both of them lead to the same result. We find a monotonically increasing cavitation pressure, from -26 MPa at 0°C to -16 MPa at 80°C. These values are among the most negative reported, but far away from the values expected theoretically (-120 Mpa), and observed only once (Zheng *et al.*, 1991, Science 254, 829). We discuss the possible origin of this discrepancy : it can be due either to the presence of impurities in the liquid, whose nature and concentration we discuss, or to an unexpected change in the equation of state of water at large negative pressures.