



HAL
open science

Modélisation expérimentale du transfert de masse en croissance cristalline par des méthodes électrochimiques en présence d'ultrasons

Nouhayla El Ghani

► **To cite this version:**

Nouhayla El Ghani. Modélisation expérimentale du transfert de masse en croissance cristalline par des méthodes électrochimiques en présence d'ultrasons. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEI037 . tel-03102915

HAL Id: tel-03102915

<https://theses.hal.science/tel-03102915>

Submitted on 7 Jan 2021

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.



N°d'ordre NNT : 2020LYSEI037

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'INSA Lyon

Ecole Doctorale N° 162
Mécanique, Energétique, Génie civil et Acoustique (MEGA)

Spécialité de doctorat : Mécanique des Fluides

Soutenue publiquement le 05/06/2020, par :
Nouhayla EL GHANI

**Modélisation expérimentale du transfert de
masse en croissance cristalline par des
méthodes électrochimiques en présence
d'ultrasons**

Devant le jury composé de :

Gradeck, Michel	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA	Rapporteur
Mezrhab, Ahmed	Professeur, Université Mohammed 1 ^{er} , LME	Rapporteur
Béra, Jean-Cristophe	Professeur, Université Claude Bernard Lyon I, LabTau INSERM	Président
Bailliet, Hélène	Maître de Conférences, Université de Poitiers, Institut Pprime	Examinatrice
Mojtabi, Abdelkader	Professeur des universités, Université Paul Sabatier, IMFT	Examineur
Botton, Valéry	Professeur, INSA Lyon, LMFA	Directeur de thèse
Miralles, Sophie	Maître de Conférences, INSA Lyon, LMFA	Co-encadrante
Ter-Ovanessian, Benoit	Maître de Conférences, INSA Lyon, Mateis	Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche scientifique de longue haleine est le fruit d'un long parcours que je n'ai pas traversée toute seule, un parcours dont je suis fière. Je tiens donc à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance aux personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

C'est à Valéry Botton mon directeur de thèse, et Sophie Miralles ma co-encadrante, que s'adressent mes premiers remerciements. J'aimerai vous exprimer ma vive reconnaissance pour votre confiance, votre bienveillance et vos encouragements qui m'ont été indispensables pour l'accomplissement de ce travail. Depuis mon arrivée, votre soutien et vos conseils avisés m'ont permis de progresser, scientifiquement et humainement, et de forger la personne que je suis devenue aujourd'hui.

Pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'attention avec laquelle ils ont relu et évalué ce manuscrit, je tiens à exprimer mes chaleureux remerciements aux rapporteurs Ahmed Mezrhab et Michel Gradeck. Je remercie vivement l'ensemble des membres du jury : Jean-Cristophe Béra, président, Abdelkader Mojtabi et Hélène Bailliet, examinateurs, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté envers mes travaux de thèse et leurs échanges enrichissants. Vos questions pertinentes et vos remarques judicieuses ont permis d'approfondir et d'enrichir sensiblement les problématiques abordées.

Pour son humilité et son aide inestimable, tout particulièrement sur les simulations et les aspects numériques, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Daniel Henry. Votre rigueur et vos interventions toujours très pertinentes ont grandement contribué à l'avancement de ce travail.

Cette thèse pluridisciplinaire m'a permis d'entreprendre plusieurs collaborations fructueuses. Notamment avec Sabrina Marcelin et Benoît Ter-ovanessian du laboratoire MATSIS. Merci à vous de m'avoir initiée à l'électrochimie analytique et de m'avoir accompagnée pour la mise en place des mesures expérimentales sans hésiter à mettre à ma disposition tout le matériel nécessaire.

Un grand merci à Gilles Despeaux et Emmanuel Le Clézio de l'Institut d'Électroniques et des Systèmes. Merci pour votre disponibilité, rigueur et amabilité. Cette collaboration est à la base de développements prometteurs.

I would also like to express my deep gratitude to Sven Eckert and Dirk Rübiger from HZDR Dresden. Thank you for your availability, for the discussions and the scientific advice. Your expertise has led to significant advances in the conception of the galinstan experience.

Je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble des permanents du LMFA pour leurs conseils et leur aide éminent toujours avec bienveillance et bonne humeur. Je pense, en particulier, à Séverine Millet, Simon Dagois-Bohy, Cédric Marmonier, Ahmed Telali et Alexandre Azouzi avec qui j'ai pu échanger à de nombreuses occasions.

Une pensée bien méritée à la tendre Nadira Matar. Un grand merci pour ton accueil, ta bienveillance et pour tous les bons moments qu'on a partagés ensemble.

Cette aventure mémorable n'aurait pas été la même sans l'ensemble des doctorants que j'ai pu côtoyer au laboratoire. Virgile, Clément, Armando, Hossein, Tom, Gabriel, Lorris... Merci pour la convivialité et la bonne ambiance à l'intérieur et à l'extérieur des couloirs du LMFA. Je vous souhaite à tous une bonne continuation dans vos projets personnels et professionnels.

Je tiens à remercier mes co-bureau, mes compagnons de route et amis : Djibrilla, Idir et Abdessamed. Ce fût un vrai plaisir de vous connaître et de partager ce bout de chemin ensemble.

Ma reconnaissance s'adresse également à ma chère famille,
À ma douce mère, la plus affectueuse des mamans et qui sans doute serait la plus fière de ce travail.

À mon cher père, mon exemple dans la vie, celui qui m'a inculqué l'amour de la Science. Tu as toujours cru en moi même qu'on j'y croyais moins. Merci pour ton soutien, ta confiance et ta grande affection.

À mon cher frère Amine et ma chère soeur Lamyaa. Merci de votre amour inconditionnel et votre soutien inépuisable.

À la mémoire de ma chère sœur Yousra.

Trouvez dans ce travail un modeste témoignage de mon affection, ma gratitude et mon attachement le plus profond.

À mes chers amis, je vous exprime mon affection et ma gratitude pour les bons moments passés ensemble, nos aventures, nos folies, votre amitié et votre support.

Ces remerciements ne seraient complets sans citer ma deuxième famille, celle que j'ai choisie. Yassine, merci pour ton amour, ta patience et ton soutien depuis dix belles années.

RÉSUMÉ

Le brassage acoustique présente une alternative prometteuse pour l'amélioration des procédés de purification pendant la solidification du silicium photovoltaïque. Dans cette étude, on s'intéresse à la caractérisation de l'efficacité d'un brassage par *acoustic streaming* pour favoriser la ségrégation. Nous avons développé une approche expérimentale originale basée sur des démonstrateurs en eau des phénomènes présents lors de la solidification. Cette démarche s'appuie sur une analogie entre d'une part la diffusion solutale des impuretés à travers la couche limite, au niveau du front de solidification pendant le processus de croissance cristalline dans les fours de solidification, et d'autre part la diffusion des ions à travers la couche limite à la surface de l'électrode dans une cellule électrochimique. En effet, l'application des méthodes d'électrochimie analytique (polarographie), nous a permis de caractériser le transfert de masse au voisinage d'une paroi et de son amélioration par un jet impactant généré par une source acoustique continue au sein du fluide. La cohérence des résultats expérimentaux avec des simulations hydrodynamiques a été également examinée. En vue d'étendre les résultats obtenus dans l'eau à d'autres fluides notamment les métaux en phase liquide, on présente, dans la dernière partie de ce manuscrit, les différents paramètres de similitude permettant une description complète de l'expérience en fonction du fluide choisi : la géométrie, l'acoustique et l'hydrodynamique. Nous présenterons ensuite, le cas particulier d'un dispositif expérimental utilisant du galinstan.

Mots clés : transfert de masse, couche limite solutale, *acoustic streaming*, technique électrochimique, polarométrie, solidification dirigée.

ABSTRACT

Acoustic streaming presents a promising stirring technology in order to improve photovoltaic silicon purification during the solidification process. In the present study, we focus on the characterization of the efficiency of acoustic stirring to enhance segregation phenomena. We present an original experimental approach based on water demonstrators of the phenomena present during solidification. This approach is based on an analogy between on the one side the solute diffusion of impurities through the boundary layer, near the solidification front during the crystal growth process in solidification furnaces, and on the other side the diffusion of ions in an electrochemical cell on the surface of the electrode. We used analytical electrochemistry methods (polarography) to accurately characterize the solute boundary layer in the vicinity of the electrodes. Furthermore, we report the evolution of mass transfer in the presence of an impacting jet generated by a continuous acoustic source within the fluid. The consistency of the experimental results with hydrodynamic simulations was also examined. In order to extend the results obtained in water to other fluids, notably metals in the liquid phase, we present, in the last part of this manuscript, the different parameters allowing a complete description of the experiment for a particular fluid: geometry, acoustics and hydrodynamics parameters. We eventually present, an experimental device in Galinstan.

Key words: mass transfert, solute boundary layer, acoustic streaming, electrochemical technique, polarometry, directional solidification.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	xiii
Nomenclature	xv
1 Contexte et motivations	1
1.1 Contexte économique et environnemental	1
1.1.1 Augmentation de la consommation de l'énergie	1
1.1.2 Les enjeux de la société actuelle	3
1.2 Énergies primaires propres	3
1.2.1 Énergie solaire thermique	5
1.2.2 Énergie solaire photovoltaïque	5
1.3 Contexte Silicium	5
1.3.1 Silicium photovoltaïque	5
1.3.2 Purification du silicium photovoltaïque	6
1.3.3 Cristallisation des plaques	7
1.3.3.1 Le procédé de solidification de Czochralski (Cz) - Silicium monocristallin	7
1.3.3.2 Le procédé de solidification directionnelle - Silicium multicristallin	9
1.4 Conclusion et problématique	10
2 État de l'art	13
2.1 Solidification du SI-PV et ségrégation des impuretés	14
2.1.1 Ségrégation d'impuretés lors de la solidification dirigée	15
2.1.1.1 Diagramme de phase	15
2.1.1.2 Couche limite solutale et bilan à l'interface	17
2.1.1.3 Lien entre la ségrégation et le cisaillement à l'interface solide liquide	20
2.1.2 Techniques de brassage	21
2.2 Description et modélisation du phénomène d' <i>acoustic streaming</i>	22
2.2.1 Premières observations	22
2.2.2 Modèle linéaire de propagation acoustique	23
2.2.2.1 Pression sur l'axe acoustique	25

2.2.2.2	Intensité et puissance acoustique - définitions	27
2.2.3	Écoulement généré par l' <i>acoustic streaming</i>	27
2.2.3.1	Configuration jet droit - Loi d'échelles	28
2.2.3.2	Impédances acoustiques et lois de réflexion	30
2.2.3.3	Configuration d'un jet réfléchi sur une paroi	32
2.2.4	Modélisation numérique d'écoulement d' <i>acoustic streaming</i>	33
2.3	Techniques électrochimiques	36
2.3.1	Principe de l'électrochimie analytique et les modes de transports	37
2.3.2	Voltamétrie à balayage linéaire	37
2.3.3	Polarographie	38
2.3.3.1	Chronoampérométrie	39
2.3.3.2	Voltamétrie sur électrode tournante	40
2.3.3.3	Caractérisation d'un écoulement par les méthodes électrochimiques	41
2.3.4	Électrochimie en présence d'ultrasons	42
2.3.5	Spectroscopie d'impédance électrochimique	43
2.3.6	Conclusion	44
3	Dispositif expérimental et méthodes	47
3.1	Introduction	47
3.2	Configuration et géométrie	50
3.3	La cellule électrochimique	51
3.3.1	L'électrode de référence	52
3.3.2	Contre électrode	53
3.3.3	Électrode de travail	53
3.3.4	La solution	57
3.3.4.1	Évolution de la concentration	59
3.3.4.2	Le coefficient de diffusion	59
3.3.5	Le potentiostat	61
3.4	La chaîne acoustique	64
3.4.1	La source acoustique	64
3.4.2	Alimentation électrique et chaîne de mesure	65
3.4.3	Le système de guidage Laser pour le repérage de l'axe acoustique	67
3.5	Conclusion	70
4	Transfert de masse à la paroi en présence d'<i>acoustic streaming</i> - méthodes électrochimiques	71
4.1	Introduction	72
4.2	Modélisation de l'équation de transport en régime de diffusion pure	72
4.2.1	Modèle analytique en diffusion pure	72
4.2.1.1	Cas d'une électrode de taille infinie	74
4.2.1.2	Cas d'une électrode circulaire	76
4.2.1.3	Conclusion	77
4.2.2	Modélisation numérique en régime diffusionnel pur	77
4.2.2.1	Électrodes symétriques (cas test)	79
4.2.2.2	Électrodes circulaires	81
4.2.2.3	Évolution de la diffusion en fonction du rayon de l'électrode	83

4.3	Analyse des résultats expérimentaux sans forçage acoustique	88
4.3.1	Estimation du rayon effectif des électrodes	88
4.3.2	Étude aux temps longs	90
4.3.2.1	Modèle convecto-diffusif (Amatore et al.)	92
4.3.2.2	Étude de la convergence des courants limites aux temps longs	94
4.4	Transfert de masse en présence d' <i>Acoustic Streaming</i>	96
4.4.1	Évolution du courant limite sous l'influence d'un brassage acous- tique	96
4.4.2	Adimensionnalisation et transfert de masse	98
4.4.3	Lois d'échelles expérimentales	102
4.4.4	Caractérisation numérique de l'écoulement	104
4.4.5	Cohérence des données expérimentales avec les calculs numé- riques du taux de cisaillement à la paroi	106
4.5	Conclusion	109
5	Vers les métaux liquides	110
5.1	Introduction	110
5.2	Similitude eau/métaux liquides	111
5.2.1	Nombres sans dimension - cas général	111
5.2.2	Passage de l'eau aux métaux liquides	113
5.3	Application de l'étude de similitude au galinstan	114
5.3.1	Rapports des nombres sans dimensions	114
5.3.2	Retour aux paramètres dimensionnels dans le cas du galinstan . .	115
5.3.3	Étude de l'atténuation des ondes acoustiques dans le galinstan . .	116
5.3.4	Caractérisation de la vitesse	117
5.3.5	Conception de l'expérience en galinstan	118
5.3.6	Mesures préliminaires	120
5.4	Source acoustique haute fréquence $f = 23MHz$	122
5.4.1	Technologie de la source prototype de face avant en Aluminium .	123
5.4.2	Validation du transducteur prototype avec face avant en Aluminium	123
5.4.2.1	L'amplitude de pression	123
5.4.2.2	Caractérisation expérimentale du jet dans l'eau	124
5.5	Conclusion	126
	Conclusion générale & perspectives	128
	A Électrode de référence	132
	B Mesures de la concentration	134
	Références bibliographiques	136

LISTE DES FIGURES

1.1	Évolution de la consommation électrique mondiale entre 1973 et 2016 (source : IEA 2018).	2
1.2	Evolution de la consommation mondiale de l'énergie primaire entre 1965 et 2015 (Dudley et al., 2018)	3
1.3	Evolution de la production primaire d'énergies renouvelables par filière, en France (Arion et al., 2018)	4
1.4	Répartition mensuelle de l'irradiation annuelle globale horizontale en France (source : Centre Observation, Impacts, Energie (OIE) MINES ParisTech-ACOFI).	4
1.5	Cartographie du photovoltaïque en France en 2018 (Courtel et al., 2018) .	6
1.6	Chaîne de fabrication des modules photovoltaïques à partir du silicium purifié (source : Perrier 2019).	7
1.7	Schémas de la technique de tirage Czochralski pour la croissance de lingot monocristallin à partir de la masse fondue (Kononets, 2014).	8
1.8	Structure interne d'un four de croissance cristalline (Li et al., 2018). . . .	9
1.9	Four industriel ECM produisant des lingots de section carré (90x90cm) type G6 d'un poids de 450 à 600 Kg (CEATech)	10
2.1	Schéma du procédé de purification par solidification dirigée. Le gradient de température vertical imposé initie la solidification du bas vers le haut. Les impuretés sont moins solubles dans la phase solide du Silicium, elles sont ainsi rejetées au niveau du front de solidification vers la phase liquide.	14
2.2	Diagramme de phase typique d'un alliage binaire (Massalski, 1992) : L la phase liquide, $\alpha + \beta$ la phase solide mélangeant la phase solide du composé A (α) et la phase solide de B (β).	16
2.3	Diagramme de phase simplifié d'un alliage binaire fortement dilué. Les deux droites rouge et bleue représentent la linéarisation théorique dans l'hypothèse d'un alliage faiblement concentré où C_S^I et C_L^I sont les concentrations à l'interface des impuretés dans phase solide et liquide respectivement.	16
2.4	Profils de concentration du soluté dans les phases liquide et solide dans le cas d'un régime de diffusion pure.	19
2.5	Distribution axiale du soluté dans le solide et le liquide au cours de la solidification : (a) en régime convectif, (b) en régime convecto-diffusif. . .	19

2.6	Comparaison des différentes études liant le paramètre convecto-diffusif Δ caractérisant l'épaisseur de couche limite δ et le paramètre B caractérisant la contrainte de cisaillement γ à l'interface liquide solide.	21
2.7	Géométrie utilisée pour dériver le champ acoustique d'un transducteur plan circulaire.	24
2.8	Profil longitudinal de l'amplitude de la pression acoustique calculée par l'intégrale de Rayleigh (2.17) sur l'axe acoustique d'une source circulaire plane ($f = 2\text{MHz}, \alpha_{ac} = 0.1\text{m}^{-1}$ dans l'eau).	25
2.9	Amplitude du champ de pression acoustique dans le plan horizontal Oxy passant par l'axe du faisceau acoustique pour une source de fréquence 2 MHz et de diamètre $d_s = 28$ mm, plongée dans l'eau (Moudjed, 2013) . . .	27
2.10	Configuration expérimentale utilisée dans la cadre de la thèse de Moudjed (2013) afin de caractériser l'écoulement dans le champ lointain. La cuve est remplie en eau déminéralisée et le transducteur est introduit en incidence normal.	29
2.11	Profils expérimentaux longitudinaux de la vitesse axiale moyenne $\overline{u_e}$ sur l'axe acoustique ($f = 2$ MHz), pour les puissances acoustiques de 1.4, 2.8, 4.2 et 5.6W en champ proche (a) et en champ lointain (b) $x = 0$ correspond à la surface du transducteur (Moudjed, 2013).	29
2.12	Observation des lois d'échelle en champ proche (2.32) et en champ lointain (2.33) avec différentes études expérimentales antérieures (Moudjed, 2013).	30
2.13	A l'interface entre les deux milieux d'impédances acoustiques : Z_1 et Z_2 . Une partie du faisceau incident (θ_1) est réfléchi (θ_r) et l'autre partie est transmise soit par ondes transverses ($\theta_{2,T}$) soit par ondes longitudinales ($\theta_{2,L}$).	31
2.14	Champ de vitesse expérimental par mesures PIV dans le plan Oxy passant par l'axe du faisceau acoustique se réfléchissant sur une paroi. $P_{ac} = 2W$; la région A correspond au jet incident, B à la zone d'impact, C au jet pariétal principal, D au jet réfléchi et E au second jet pariétal (Moudjed et al., 2016).	33
2.15	Comparaison de la vitesse longitudinale le long de l'axe du jet incident (trait continu) et du jet réfléchi (trait discontinu) issu du modèle numérique de Moudjed et al. (2016) en comparaison avec les vitesses d'un jet droit (présentées en points) de Moudjed et al. (2014) et Kamakura et al. (1996). La ligne noire correspond à la loi d'échelle en racine (2.32).	34
2.16	La démarche suivie pour mettre on œuvre de la modélisation numérique.	35
2.17	Champ de pression acoustique dans le plan horizontal Oxy avec une réflexion sur la paroi latérale. La partie du haut de la figure correspond au domaine réel et la partie du bas au domaine fictif. Le champ acoustique est composé de trois parties : le faisceau incident (région 1), le faisceau réfléchi (région 3) et la zone de réflexion correspondant à l'intersection de ces deux faisceaux (région 2).	36
2.18	Courbe de polarisation $i - E$ en réponse à un balayage linéaire pour un système rapide (a) et un système lent (b).	38
2.19	Schéma de principe de l'électrode à goutte de mercure tombante (Hau-chard, 2008).	39

2.20	Principe de la méthode électrochimique et formation de la couche limite solutale (b) au niveau de l'interface de l'électrode de taille l et schématisation du champ de vitesse (a).	41
2.21	Modèle électrique de Randles et le diagramme de Nyquist de l'impédance complexe caractérisant les phénomènes à l'interface de l'électrode au contact de l'électrolyte (Gabrielli, 1998).	44
2.22	Principe de la démarche d'identification des processus se déroulant à une interface électrochimique pour retrouver le modèle électrique équivalent (Gabrielli, 1998).	44
3.1	Schéma représentant le phénomène de migration des impuretés à l'interface liquide/solide lors de la solidification du Si-PV (à gauche) et le mouvement des ions à la surface d'une électrode lors des réactions d'oxydoréduction dans une cellule électrochimique (à droite), on représente la concentration des réducteurs sur la cathode.	49
3.2	Vue schématique de côté du montage expérimental. La cuve est composée de deux cellules séparées, la cellule de droite contient l'eau et la source acoustique, elle même orientée vers la plaque supérieure de la cellule de droite représentant la cellule électrochimique siège des différents protocoles expérimentaux.	50
3.3	Schéma de principe du dispositif expérimental pour l'application des méthodes d'électrochimie analytique. Cette cellule est composée de trois électrodes (EV, ERéf et CE) plongée dans une solution électrolytique contenant les espèces électroactives.	51
3.4	Vue schématique (à gauche) et photo (à droite) de la demi-électrode de référence (couramment désignée par électrode de référence) en calomel saturé utilisé pour contrôler le potentiel à l'électrode de travail. A 25°C, son potentiel est : $0,241V/EHS$	52
3.5	Photo de la contre électrode en graphite de dimensions 195x60mm maintenue au fond de la cuve par un support en PVC.	53
3.6	Disposition des électrodes au niveau de la plaque amovible en verre placée au dessus de la cuve.	55
3.7	L'évolution du montage des électrodes. (a) Photo de la première plaque : Elle compte 7 électrodes de travail noyées à l'Araldite dont les connexions électriques sont assurées par des fils de cuivre soudés. Ce montage a été utilisé pour justifier la faisabilité du protocole expérimental et repérer ses faiblesses (b) Photo de la plaque finale : en plus des 7 électrodes présentes sur la première plaque, nous avons ajouté l'électrode 0 à l'extérieur de l'écoulement. On a également remplacé les soudures par un montage fileté et l'Araldite par un vernis de blocage.	56
3.8	Schéma représentant les différentes conditions d'implantation des électrodes de travail sur la plaque amovible. Les électrodes sont fixées par un vernis de blocage de manière à affleurer la paroi. Les connexions électriques sont assurées par des tiges en cuivre rigides. Chaque électrode activée est séparée de la précédente par un écart $L > 27mm$	56

3.9	Profil de rugosité normal de l'électrode 4 réalisé sur une longueur de $l_c = 0.8$ mm après le surfacage final contrôlé par profilométrie tactile au moyen du critère statistique R_a (3.3) représentant l'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne.	57
3.10	Courbe d'intensité-potential typique du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} issue des mesures voltamétriques à balayage linéaire (voir paragraphe 2.3.2). La solution électrolytique (voir tableau 3.3) est au contact d'une électrode circulaire en platine de rayon $r_e = 1.5$ mm. On distingue deux domaines : le premier domaine correspond à la réduction cathodique ($I < 0$) et le second, au domaine anodique ($I > 0$). En fonction du potentiel appliqué, deux régimes sont possibles : le régime cinétique et le régime de diffusion. Nous nous intéressons uniquement à ce deuxième régime, tout particulièrement dans le domaine anodique. La zone colorée en rose correspond à la réduction du couple de l'eau.	58
3.11	Variations spectrales UV-visible du ferrocyanure Fe^{2+} et du ferricyanure Fe^{3+} . La longueur d'onde donnant un maximum (pic) correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule. Le premier pic constaté sur la courbe bleue correspond à la molécule de l'eau.	60
3.12	Spectre UV-visible de l'évolution de l'absorbance du ferricyanure Fe^{3+} de la solution électrolytique étudiée ($\lambda_{Fe^{3+}} : 264$ nm).	60
3.13	Évolution de la concentration du ferricyanure Fe^{3+} sur une vingtaine de jours. La concentration varie très peu pendant une campagne de mesures, l'écart étant de 1.4%.	60
3.14	Evolution du coefficient de diffusion du ferri- (Fe^{3+}) et ferrocyanure (Fe^{2+}) en fonction de la température en se basant sur la loi de Stokes-Einstein (3.5).	61
3.15	Représentation schématique du circuit du potentiostat. Le potentiel est imposé entre l'EV et la CE, il est ensuite corrigé <i>via</i> l'amplificateur de contrôle pour réguler la tension de consigne imposée à l'EV par rapport à la référence. Cette valeur est mesurée au niveau de l'électromètre. Aussi, le courant I_c qui circule entre la CE et l'EV est mesuré au niveau du convertisseur I/U	62
3.16	Cartographie du champ de l'amplitude de la pression acoustique expérimentale dans le plan horizontal passant par l'axe du transducteur (Moudjed, 2013)	64
3.17	Photo et schéma du transducteur piézo-composite <i>ImasonicTM</i> (Moudjed, 2013) de diamètre nominal 29mm et de fréquence 2MHz.	65
3.18	Photo du système d'orientation de la source.	65
3.19	Photo du montage électronique pour la génération des ultrasons.	66
3.20	Le montage final de la source acoustique et la visée Laser pour le positionnement de l'axe acoustique par rapport aux électrodes de travail. Le système de visée Laser coulisse sur la tige de la source. Pour l'orientation de la source acoustique, la position de la tige de visée Laser est réglée par rapport à la bague de serrage. Elle est ensuite translatée vers le haut avant l'émission du faisceau acoustique.	67
3.21	La photo du montage final de la source acoustique et la visée Laser (à gauche) et le schéma descriptif de l'ensemble des composants de la ligne de la visée Laser. L'assemblage des différents composants est réalisé sur table.	68

3.22	Support de guidage de visée Laser. La patte de fixation permet le déplacement de la visée Laser le long de la tige de la source. Deux unités linéaires à vis sont utilisées pour régler finement la position de la tige Laser-miroir selon les axes y et z par rapport à la tige de la source.	68
3.23	Alignement du Laser et de l'axe du faisceau acoustique du transducteur piézométrique par des mesures de champs de pression par hydrophone. . .	69
3.24	Cartographie du champ d'amplitude de pression acoustique mesuré par hydrophone dans le plan longitudinal passant par l'axe acoustique.	70
4.1	Courbe chronoampérométrique typique en régime anodique : (a) Le potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à la référence ECS (Electrode Calomel Saturé), (b) La réponse en courant enregistrée en fonction du temps (Chronoamperogramme).	73
4.2	Évolution du courant selon différents modèles analytiques en fonction du temps, d'une substance consommée par électrolyse en régime de diffusion pure. En ligne discontinue, les modèles en régime permanent pour une électrode de rayon $r_e = 1.5\text{mm}$ (Saito, 1968) et Cater et <i>al.</i> . En ligne continue, modèles en résolution temporelle pour une électrode infinie (Cottrell, 1902) et pour une électrode circulaire de $r_e = 1.5\text{mm}$ (Soos et Lingane, 1964).	78
4.3	Géométrie et maillage utilisés pour la résolution numérique de l'équation de transport dans le régime de la diffusion plane.	79
4.4	Profil de concentration normalisé \bar{C} en régime permanent tracé sur la hauteur de la cuve dans le cas de la diffusion plane. Le flux est constant sur les parois définies par $z = 0$ et $z = h$, traduisant des électrodes symétriques de grandes tailles.	81
4.5	Géométrie et maillage utilisés pour le cas d'une électrode circulaire de rayon $r_e = 1.5\text{cm}$ placée au niveau de la paroi supérieure $z = h = 155\text{mm}$ ($\bar{C}_h = 0$). La contre électrode est modélisée par la paroi inférieure ($\bar{C}_0 = 1$). 82	82
4.6	Étude de sensibilité au maillage : Évolution du courant numérique en fonction du maillage et sa comparaison aux modèles analytiques.	83
4.7	La distribution du champ de concentration dans une cavité parallélépipédique (260mm, 182mm, 155mm), l'électrode de travail est modélisée par un disque de diamètre 3cm.	84
4.8	À gauche les iso-contours de concentration dans la section transversale de la cuve (\vec{y}, \vec{z}) pour une électrode circulaire de diamètre $d_e = 3\text{cm}$, et à droite un zoom au niveau de l'électrode.	85
4.9	La distribution de concentration dans la cuve (260mm, 182mm, 155mm) avec une électrode de diamètre $d_e = 3\text{mm}$ et le maillage autour de cette électrode. Les variations de concentration sont confinées au voisinage de l'électrode, lieu d'un fort gradient de concentration.	85
4.10	Les iso-contours de concentration autour d'une électrode de diamètre $d_e = 3\text{mm}$ dans le plan transversal (\vec{y}, \vec{z}). Les irrégularités des iso-contours sont dues au maillage.	86
4.11	Les iso-contours de concentration au voisinage d'une micro-électrode de diamètre $d_e = 100\mu\text{m}$ dans le plan transversal (\vec{y}, \vec{z})	86
4.12	Les résultats numériques de la distribution de la concentration autour d'une électrode circulaire $d = 3\text{mm}$	87

4.13 Régimes de diffusion au voisinage de l'électrode, le trait discontinu schématise la limite de la couche de diffusion, les flèches représentent les directions du flux de diffusion.	87
4.14 Variation du courant analytique (Saito, 1968) et numérique (Comsol) en fonction de la taille de l'électrode modélisée par un disque sur la paroi supérieure.	88
4.15 Représentation logarithmique d'une courbe de chronoampérométrie pour une électrode de rayon $r_e = 1.5mm$, soit une surface de $7mm^2$. La zone centrale, transitoire, correspond au régime de Cottrell avec une évolution en $t^{-0.5}$ (La ligne représente une droite de pente -0.5).	89
4.16 Profil de chronoampérométrie : la portion orange de la courbe correspond au régime de diffusion pure auquel on applique l'ajustement par le modèle de Cottrell. La plage de temps sur laquelle la loi $t^{-0.5}$ varie dépend légèrement de l'électrode considérée.	91
4.17 Estimation du rayon final par le modèle de Cottrell (4.39) sur une série de 18 mesures pour les huit électrodes étudiées expérimentalement.	91
4.18 Évolution du courant suivant l'équation de Saito (4.18) et suivant l'équation de Soos (4.22) en régime diffusionnel pour une électrode d'un rayon de $1.5mm$ et l'évolution du courant dans le cadre de l'expérience.	92
4.19 Diagramme de zone de prédominance des trois modes de transport de masse selon la taille de l'électrode et le temps d'électrolyse, (a) correspond à une transition directe entre les différents régimes (2) : la convection, (3) : la diffusion plane et (3) : la diffusion radiale. (b) Estimation de la contribution des différents régimes, désignée par la zone (1), à hauteur de 10% (Amatore <i>et al.</i> , 2010).	94
4.20 Réponse chronoampérométrique pour un temps total $t_1 = 500s$ en bleu et pour un temps total $t_2 = 1500s$ en orange. La valeur du courant limite sur différents intervalles temporels du plateau pour le profil en orange est présentée en incrustation.	95
4.21 Le courant normalisé par la valeur du courant limite au plateau de diffusion en absence d'ondes acoustiques et à une puissance acoustique $P = 1W$. Le courant limite est atteint d'autant plus rapidement que l'écoulement est fort.	96
4.22 Rappel de la configuration expérimentale. À gauche, une vue de côté du dispositif expérimental dans le plan Oxz passant par l'axe acoustique. Le faisceau est orienté vers les électrodes disposées sur la plaque supérieure (plan Oxy) représentée à droite.	97
4.23 Courbes chronoampérométriques au niveau de l'électrode E0 (placée à l'extérieur de la zone de réflexion) pour 9 puissances acoustiques : $P = [0, 8]W$	98
4.24 Courbes chronoampérométriques au niveau de l'électrode E2 (placée au centre de la zone de réflexion) pour 9 puissances acoustiques : $P = [0, 8]W$	99
4.25 Évolution du courant limite en fonction de la puissance acoustique pour chaque électrode. Les barres d'erreurs quantifient les oscillations autour de la valeur moyenne au niveau du plateau (pour conserver la clarté de la figure les barres d'erreurs des électrodes E4 et E6 ne sont pas représentées).	100

4.26	Évolution du nombre de Sherwood (Sh) au niveau de l'électrode E0 (hors faisceau) et de l'électrode E2 (centre de la zone d'impact) en fonction de la puissance imposée.	101
4.27	Évolution du courant en fonction de la puissance imposée pour les électrodes situées sur l'axe du faisceau acoustique	101
4.28	Évolution du transfert de masse (Sh) en fonction du forçage acoustique quantifié au moyen d'un nombre de Grashoff acoustique (Gr_{ac}). $Gr_{ac} = 0$ correspond à un forçage nul. La valeur nulle des abscisses $Gr_{ac} = -\varepsilon'$ correspond à $Sh = 1$, régime de diffusion pure.	103
4.29	Carte des iso-valeurs de la force acoustique normalisée par la force acoustique maximale (de 0 à 100% avec un pas de 10%) à la paroi. Les cercles rouges représentent les positions des électrodes présentées dans l'expérience.	105
4.30	Norme de la vitesse dans le plan Oxz passant par l'axe du faisceau acoustique, pour les trois puissances acoustiques suivantes : (a) $P_{ac} = 2.27W$, (b) $P_{ac} = 4.54W$ et (c) $P_{ac} = 5.67W$	106
4.31	Évolution de la contrainte de cisaillement γ_{num} , calculée numériquement à la paroi en fonction de la puissance acoustique, pour différentes électrodes.	107
4.32	Cohérence du taux de cisaillement expérimental et le taux de cisaillement numérique, en considérant la loi de Levêque(4.63) pour les électrodes : E1, E2 et E3.	108
4.33	Courant limite obtenu expérimentalement en fonction du taux de cisaillement calculé numériquement pour les électrodes étudiées. En traits pleins et en tirets la tendance en $\gamma^{1/3}$	109
5.1	Schéma à l'échelle de la configuration en galinstan issue de l'étude de similitude avec l'expérience en eau.	116
5.2	Conception finale de l'expérience en galinstan. La cuve est séparée en deux compartiments par une pièce prismatique en Aluminium : à gauche la zone d'investigation dont les dimensions sont issues de l'étude de similitude et à droite la zone de dissipation des ondes acoustiques conçues pour piéger le faisceau jusqu'à son atténuation.	118
5.3	Schéma explicatif de la technique de mesure UDV : (a) l'écoulement est dans une conduite circulaire (pour illustration), la sonde est placée à l'extérieur à un angle θ de la normale à la paroi. L'adaptation acoustique est assurée par un gel interposé entre la sonde et la paroi ; (b) profil de l'écho ; (c) profil de vitesse sur l'axe de la sonde.	119
5.4	Conception finale de l'expérience en galinstan. Deux sondes (2A, 2B) sont positionnées de part et d'autre de la source acoustique permettant de mesurer la vitesse axiale au point $x_2 = 28.94mm$. Trois sondes ($i = 1, 3$ et 4) sont placées sur chacune des parois latérales de la cuve qu'on note (iA, iB) afin de mesurer la projection de la vitesse axiale sur l'axe des sondes de mesure \vec{n}_i aux points : $x_1 = 17.6mm$, $x_3 = 47.82mm$ et $x_4 = 69.98mm$	120
5.5	Montage expérimental dans le galinstan lors des tests (août 2016). La source acoustique est de diamètre 5mm et de fréquence 10MHz (non optimale en raison de contraintes expérimentales), les mesures sont effectuées par des sondes de fréquence 4MHz.	121

5.6	(a) Profil de vitesse sur l'axe de la sonde 3 obtenu pour le transducteur $f = 10\text{MHz}$ à une puissance $P_{ac} = 1\text{W}$; le champ proche L_f est de 23mm. (b) L'amplitude de l'écho ; au-delà de 220mm le pic observé est dû à la présence d'une paroi.	122
5.7	Schéma du transducteur de diamètre nominal 5mm et de fréquence 23Mhz développé au laboratoire EIS.	123
5.8	Champ acoustique théorique longitudinal sur l'axe de la source acoustique ($d_s = 5\text{mm}, f = 23\text{MHz}$) calculé par l'intégrale de Rayleigh, dans l'eau (ligne continue bleue) et dans le galinstan (ligne continue rouge). La ligne noire discontinue représente la valeur théorique de la longueur de Fresnel dans l'hypothèse d'atténuation négligeable ($L_f = 97.1\text{mm}$). . .	124
5.9	Champ de vitesse axiale mesuré par PIV dans le plan horizontal Oxy passant par l'axe du transducteur ($d_s = 5\text{mm}, f = 23\text{MHz}$) pour trois puissances acoustiques : (a) $P_{ac} = 0.2\text{W}$, (b) $P_{ac} = 0.4\text{W}$ et (c) $P_{ac} = 0.6\text{W}$. .	125
5.10	L'évolution de la vitesse sur l'axe de la source acoustique (0 à $2.77L_f$) mesurée expérimentalement par PIV et représentée par des points : rouges pour $P_{ac} = 0.2\text{W}$, verts $P_{ac} = 0.4\text{W}$ et bleus $P_{ac} = 0.6\text{W}$. En ligne discontinue la pression acoustique normalisée par la pression acoustique maximale le long de l'axe acoustique. La droite rouge correspond à la longueur de Fresnel théorique ($L_f = 97.1\text{mm}$)	126
5.11	Variation temporelle de la vitesse axiale instantanée en champ lointain à $x = 1.73L_f = 168\text{mm}$	127
B.1	Schéma du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible. Un échantillon de la solution est placé dans la cuvette ($l_0 = 1\text{cm}$), le spectrophotomètre mesure la quantité de lumière absorbée pour différentes longueurs d'onde $\lambda \in [200, 800]\text{nm}$	134

LISTE DES TABLEAUX

1.1	La répartition géographique de la consommation électrique mondiale en 2016 Source IEA Edition 2018 (source : IEA 2018)	2
2.1	Le coefficient de diffusion (D) et le coefficient de ségrégation (k) rapportés de la thèse de Chatelain (2016) * ainsi que le nombre de Schmidt $Sc = \frac{\nu}{D}$ traduisant le rapport de la viscosité cinématique et du coefficient de diffusion des impuretés contenues dans la phase liquide du silicium en fusion ($T = 1700K$).	17
2.2	Les paramètres de différents milieux permettant l'identification des angles de réflexion totale dans le montage expérimental (cf. Chap 3).	31
2.3	La réponse voltamétrique des électrodes en présence de convection forcée (* : écoulement laminaire en conduite), ω vitesse de rotation de l'électrode et u la vitesse de l'écoulement (Brett et al., 1993).	41
2.4	La dépendance du transfert de masse ($Sh = \frac{Kl}{D}$) en présence d'un écoulement caractérisé par le nombre de Reynolds ($Re = \frac{ul}{\nu}$) pour des fluides dont le nombre de Schmidt $Sc = \frac{\nu}{D}$ est supérieur à 1000 (* désigne les lois obtenues par analogie à des études de transfert de masse).	45
3.1	Analogie entre le phénomène de ségrégation des impuretés lors de la solidification du Si-PV et le transfert d'ions dans une cellule électrochimique.	49
3.2	Contrôle de l'état de surface des électrodes de travail après resurfaçage au moyen de la rugosité arithmétique R_a (3.3) et la valeur du diamètre physique de chaque électrode mesuré par un pied à coulisse numérique.	57
3.3	Composition de la solution électrolytique de ferri-ferro cyanure de potassium pour un volume de 2L. Pour remplir la cuve on effectue 4 préparations de 2L, soit un volume total de 8L.	59
4.1	Les paramètres du maillage optimal utilisé pour les simulations numériques (Comsol) dans le cas d'une électrode circulaire.	83
4.2	Exposants α_i des lois algébriques : $Sh_{E_i} - 1 = a_i(Gr_{ac} + \epsilon')^{\alpha_i}$ appliquées aux résultats expérimentaux présentés sur la figure 4.28.	104
4.3	Exposants α_i des lois algébriques : $\gamma_{num} = a_i P^{\alpha_i}$ appliqués aux résultats numériques présentés dans la figure 4.28.	107
5.1	Les propriétés de l'eau et du galinstan à température ambiante ($T = 293$ K) et du silicium en phase liquide à $T = 1700$ K.	114

5.2 Rapports des différents paramètres pour respecter la similitude entre le démonstrateur en eau et les expériences en métal liquide, à savoir le galinstan à température ambiante (25°C) et le silicium en fusion (1500°C). 115

5.3 Paramètres dimensionnels de l'expérience en galinstan à la suite de l'étude de similitude avec l'expérience en eau. 116

5.4 Vitesses sur l'axe des sondes acoustiques pour $P_{ac} = 0.86W$ et la vitesse résultante sur l'axe du transducteur de diamètre 5mm et de fréquence 22MHz, estimée par conservation du nombre de Reynolds et en utilisant les lois d'échelles (voir paragraphe 2.2.3.3), aux points : $x_1 = 17.6\text{mm} \simeq 0.35L_f$, $x_2 = 28.94\text{mm} \simeq 0.57L_f$, $x_3 = 47.82\text{mm} \simeq 0.95L_f$ et $x_4 = 69.98\text{mm} \simeq 1.4L_f$ 119

5.5 Évaluation du coefficient d'atténuation α_{ac} pour la source de fréquence $f = 23\text{MHz}$ (équation 5.20) dans l'eau et dans le galinstan à température ambiante. ¹Kinsler *et al.* (1999), ^{2,3}Moudjed (2013). 124

NOMENCLATURE

Caractéristiques de la cuve

h	hauteur dans la direction Oz (hauteur de la solution)
L	longueur dans la direction Ox
l	largeur dans la direction Oy
x	position longitudinale
(x, y, z)	variables d'espace respectivement dans les directions Ox , Oy et Oz

Propriétés physiques du fluide

μ	viscosité dynamique	$Pa.s$
η	viscosité volumique	$Pa.s$
ν	viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ρ	masse volumique	$kg.m^{-3}$
c	célérité du son	$m.s^{-1}$

Caractéristiques acoustiques

d_s	diamètre du transducteur	m
r_s	rayon du transducteur	m
f	fréquence des ultrasons	Hz
α_{ac}	coefficient d'atténuation acoustique	m^{-1}
R_{ac}	rayon du faisceau acoustique	m
f_{ac}	force acoustique	$N.m^{-3}$
I_{ac}	intensité acoustique	$W.m^{-2}$
P_{ac}	puissance acoustique	W
p_{ac}	pression acoustique	Pa
u_{ac}	vitesse acoustique	$m.s^{-1}$
U_{ac}	amplitude de la vitesse acoustique	$m.s^{-1}$
Z	impédance acoustique	$Pa.s.m^{-1}$
λ	longueur d'onde de l'onde acoustique	m
k	nombre d'onde	m^{-1}
L_f	longueur de Fresnel	m
θ_{diff}	demi-angle au sommet du cône de diffraction	$degré$
$\eta_{transducteur}$	rendement électrique du transducteur	

Électrochimie

$d_e = 2r_e$	diamètre d'une électrode	m
A	surface d'une électrode	m^2
α_i	coefficient de transfert de charge de l'espèce (i)	$m.s^{-1}$
k_i	vitesse de transfert des charges de l'espèce (i)	$m.s^{-1}$
K_i	coefficient de transfert de matière de l'espèce (i)	$m.s^{-1}$
M_i	masse molaire de l'espèce électroactive (i)	$Kg mol^{-1}$
C_i	concentration molaire en espèce électroactive (i)	$mol m^{-3}$
C_i^0	concentration molaire en espèce électroactive (i) à la surface de l'électrode	$mol m^{-3}$
C_i^∞	concentration molaire en espèce électroactive (i) dans le bain (loin de l'électrode)	$mol m^{-3}$
D_i	coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (i)	$m^2 s^{-1}$
E_{eq}	potentiel d'équilibre du couple Ox/Red	V
E^0	potentiel standard du couple Ox/Red	V
η	surtension $E - E^0$	V
i	courant électrique	A
I_{lim}	courant limite de diffusion	A
j	densité de courant	$A m^{-2} s^{-1}$
J_i	densité de flux massique d'une espèce électroactive (i)	$mol.m^{-2}.s^{-2}$
K	coefficient de transfert de matière	$m s^{-1}$
n	nombre d'électrons échangés	
U	différence de potentiel	V
P	pression	bar
γ	coefficient d'activité	
R_a	rugosité arithmétique	m
l_c	longueur analysée	m
A_{max}	coefficient d'absorption maximale d'un site moléculaire	
I_v	quantité de lumière absorbée	J
a	taille d'une particule	m
R	résistance électrique	Ω
Z_W	impédance de Warburg	Ω
σ_W	coefficient de Warburg	$\Omega.s^{-\frac{1}{2}}$
ε_λ	coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution	

Caractéristiques de l'écoulement

R_j	rayon du jet hydrodynamique	m
u_e	vitesse de l'écoulement	$m.s^{-1}$
$G = \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right _{z=0}$	gradient de vitesse à la paroi	s^{-1}
$\gamma = \mu G$	contrainte de cisaillement	Pa

Ségrégation et solidification

δ	épaisseur de la couche limite solutale	m
Δ	paramètre convecto-diffusif	
β	coefficient de dilatation thermique	K^{-1}
κ	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
C_p	chaleur spécifique	$J.Kg^{-1}.K^{-1}$
T_i	température de fusion de l'élément i	K
k, k_{eff}	coefficient de partage, coefficient de ségrégation effectif	—
V_I	vitesse d'avancement du front de solidification	$m.s^{-1}$
C_S, C_L	concentration des impuretés en phase solide et en phase liquide	$mol.m^{-3}$
C_S^I, C_L^I	concentration des impuretés en phase solide et en phase liquide à l'interface	$mol.m^{-3}$
$C_L^\infty = C_0$	concentration des impuretés en phase liquide loin de l'interface	$mol.m^{-3}$
D_S, D_L	diffusivité des impuretés en phase solide et en phase liquide	$m^2.s^{-1}$

Nombres adimensionnels

Sh	Nombre de Sherwood
Gr	Nombre de Grashof
Sc	Nombre de Schmidt
Re	Nombre de Reynolds
B	paramètre adimensionnel de ségrégation

Constantes

e	Charge électrique élémentaire	$1.602.10^{-19}$	C
F	Constante de Faraday	96485	$C.mol^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	8.314	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1.380649.10^{-23}$	$J.K^{-1}$

Abréviations

$Si-PV$	Silicium Photovoltaïque
EV	Électrode de travail
CE	Contre électrode
$Eréf$	Électrode de référence
EHS	Électrode standard à hydrogène
ECS	Électrode au calomel saturé
SWR	Standing Wave Ratio, taux d'onde stationnaire

CHAPITRE 1

CONTEXTE ET MOTIVATIONS

Sommaire

1.1	Contexte économique et environnemental	1
1.1.1	Augmentation de la consommation de l'énergie	1
1.1.2	Les enjeux de la société actuelle	3
1.2	Énergies primaires propres	3
1.2.1	Énergie solaire thermique	5
1.2.2	Énergie solaire photovoltaïque	5
1.3	Contexte Silicium	5
1.3.1	Silicium photovoltaïque	5
1.3.2	Purification du silicium photovoltaïque	6
1.3.3	Cristallisation des plaques	7
1.3.3.1	Le procédé de solidification de Czochralski (Cz) - Silicium monocristallin	7
1.3.3.2	Le procédé de solidification directionnelle - Silicium multicristallin	9
1.4	Conclusion et problématique	10

1.1 Contexte économique et environnemental

1.1.1 Augmentation de la consommation de l'énergie

La forte croissance économique mondiale et l'accroissement de la population mondiale ont été accompagnés d'une hausse de consommation en énergie dans tout type d'activités industrielles, domestiques et pour la création de la valeur. Cette hausse a été mesurée à plus de 119,2% entre l'année 1990 et 2016¹. La consommation en électricité à l'échelle globale a atteint plus de 23107 TWh (figure 1.1), montrant une évolution de 2,9% seulement entre 2015 et 2016. Cette voracité énergétique est due principalement à l'émergence de nombreux pays considérés de nos jours comme les nouvelles forces économiques. L'exemple même de la Chine et l'Inde classées respectivement deuxième et

1. IEA (2018), "World Energy Investment 2018", IEA, Paris <https://www.iea.org/reports>

En TWh	2016	Part en 2016	Evolution 2015-2016	Evolution 1990-2016
Asie et Océanie	11313,00	49,0%	+5,2%	+363,1%
dont : Chine	5899,00	25,5%	+6,3%	+917,1%
Japon	1012,00	4,4%	+0,6%	+22%
Inde	1216,00	5,3%	+7,5%	+410,1%
Australie	243,00	1,1%	+1,7%	+66,4%
Amérique du Nord	5043,00	21,8%	+0,6%	+44,6%
dont : Etats-Unis	4148,00	18,0%	+0,5%	+41,8%
Canada	538,00	2,3%	-0,9%	+20%
Europe	4956,00	21,5%	+1,3%	+17,1%
dont : Union européenne	3071,00	13,3%	+0,9%	+24,6%
dont : Allemagne	573,00	2,5%	+0,0%	+8,7%
Espagne	256,00	1,1%	+0,8%	+86,9%
France	478,00	2,1%	+1,5%	+37,3%
Italie	326,00	1,4%	+5,2%	+38,7%
Royaume-Uni	330,00	1,4%	-0,3%	+7,5%
CEI	1571,00	6,8%	+1,29%	-8,45%
Amérique Centre et Sud	1031,00	4,5%	-0,2%	+146,1%
dont : Brésil	520,00	2,3%	-0,6%	+138,5%
Afrique	706,00	3,1%	+1,44%	+146%
dont : Afrique du Sud	225,00	1,0%	-1,3%	+44,1%
MONDE	23 107,00	100%	+2,9%	+111,9%

TABLE 1.1 – La répartition géographique de la consommation électrique mondiale en 2016 Source IEA Edition 2018 (source : [IEA 2018](#))

5^{ème} puissances économiques mondiales¹. Cette croissance économique est accompagnée d'une croissance record en termes de consommation énergétique. En effet la Chine a atteint un record de 917,1% d'évolution et l'Inde de 410,1% (Tableau 1.1). Par ailleurs les statistiques ont montré que la Chine, les États unis et l'Inde représentent presque la moitié de la consommation mondiale. La France quant à elle représente 2,1% de la consommation mondiale durant l'année 2016, en réalisant une évolution de 37,7% entre 1990 et 2016.

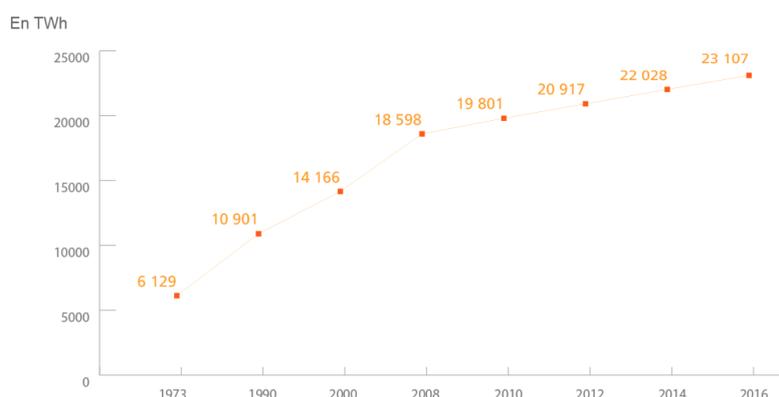


FIGURE 1.1 – Évolution de la consommation électrique mondiale entre 1973 et 2016 (source : [IEA 2018](#)).

1. IMF (2019), "World Economic Outlook 2019", <https://www.imf.org/en/publications>

1.1.2 Les enjeux de la société actuelle

Certes la croissance et l'évolution de la consommation énergétique accompagnent l'Homme dans la création de la valeur autour de lui, mais elles posent des difficultés quant à leurs sources d'approvisionnement et leurs effets sur l'écologie. La figure 1.2 résume les différentes sources d'énergie primaire consommée en 2017. Le pétrole est la source la plus utilisée avec 34,2% du total suivie par le gaz et le charbon dont les poids respectifs sont 23,4% et 27,6%. De ce fait, on constate que la production mondiale d'énergie primaire est basée sur 3 combustibles fossiles dont les ressources (non renouvelables) exploitées depuis des siècles, finiront par s'épuiser un jour. En effet, en 2008, les réserves énergétiques mondiales d'énergies non renouvelables (fossiles et uranium) ont été estimées à 965 milliards de tonne d'équivalent pétrole (tep), soit 85 ans d'exploitation. Au rythme de consommation actuel ces sources fossiles disparaîtront comme suit : le Pétrole disparaîtra dans 54 ans, le Gaz d'ici 63 ans, le Charbon dans 112 ans et l'Uranium dans un siècle¹.

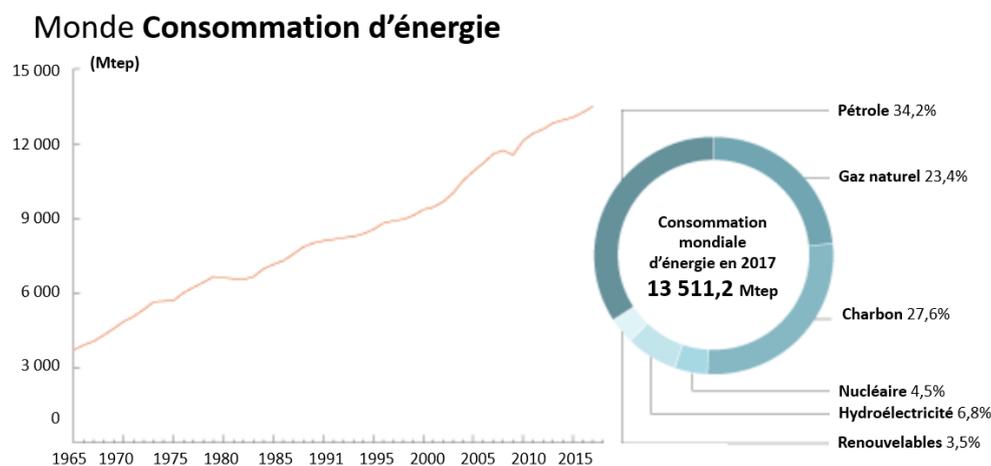


FIGURE 1.2 – Evolution de la consommation mondiale de l'énergie primaire entre 1965 et 2015 (Dudley *et al.*, 2018)

La production de l'énergie finale étant basée principalement sur des combustibles et connaissant une augmentation considérable dépassant toutes les prévisions, les émissions à effets de serre sont donc repartiées à la hausse.

1.2 Énergies primaires propres

La hausse de la consommation énergétique et les émissions à effet de serre ont généré beaucoup de problèmes environnementaux et une dégradation considérable des écosystèmes. Alertées par les conséquences désastreuses de cette crise environnementale et les problèmes engendrés par cette dépendance énergétique, les différentes puissances économiques se sont orientées vers d'autres sources d'énergie pérennes. En France, les énergies renouvelables constituent la quatrième source d'énergie primaire en 2016, derrière le nucléaire (41,2 %), les produits pétroliers (28,3 %) et le gaz (15,5 %). La figure 1.3 résume les différentes filières d'énergies renouvelables présentes en France (Arion *et al.*, 2018).

1. EDF (2015), "L'épuisement des ressources", <https://www.edf.fr/groupe-edf>

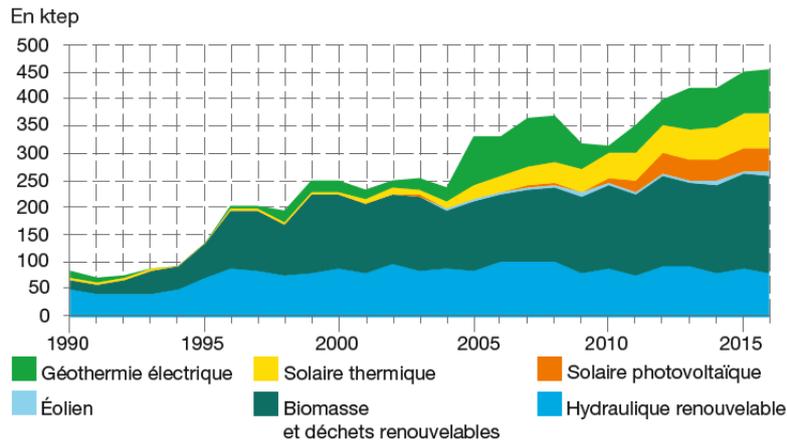


FIGURE 1.3 – Evolution de la production primaire d’énergies renouvelables par filière, en France (Arion *et al.*, 2018)

L’énergie solaire est une alternative prometteuse. Son utilisation permet de réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre et la production des déchets toxiques. De même pour les autres énergies renouvelables qui réalisent une croissance significative lors des dernières années, mesurée à 69% entre 1990 et 2016 en France (figure 1.3).

Nous nous intéressons tout particulièrement à l’énergie solaire. Le soleil est une source d’énergie inépuisable à l’échelle humaine, son flux de rayonnement apporte de la chaleur et de la lumière qui est estimé à 10000 fois la consommation de l’homme et d’une espérance de vie entre 5 et 10 Milliards d’années (Hoskin, 1996). Cette source intermittente rayonne en continue sur toute la planète. Concernant la France, l’irradiation solaire annuelle globale horizontale est en moyenne de 1274 kWh/m²; cette moyenne annuelle varie de 1645 kWh/m² en Provence-Alpes-Côte d’Azur à 1089 kWh/m² en Nord-Pas-de-Calais et connaît des variations en fonction de la période annuelle (figure 1.4). Par ce fait l’énergie solaire est une source d’énergie attrayante mais peu développée du fait des surfaces gigantesques dont on aurait besoin pour convertir le rayonnement solaire en énergie couvrant les besoins de l’habitat et de l’industrie. A cet effet on peut distinguer deux méthodes d’exploitation des rayons solaires : énergie solaire thermique, et énergie solaire photovoltaïque. Cette dernière sera le sujet de ce qui suit et sera abordée avec plus de détails.

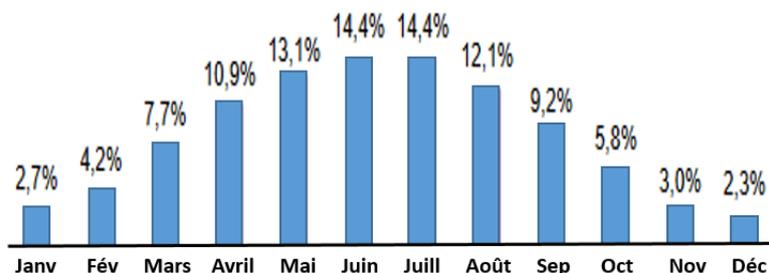


FIGURE 1.4 – Répartition mensuelle de l’irradiation annuelle globale horizontale en France (source : Centre Observation, Impacts, Energie (OIE) MINES ParisTech-ACOFI).

1.2.1 Énergie solaire thermique

L'énergie solaire thermique désigne l'utilisation de l'énergie générée par le rayonnement solaire afin de chauffer un fluide calorifique et convertir cette énergie reçue par le fluide en énergie utilisée directement (le chauffage par exemple), ou indirectement en générant de la vapeur d'eau nécessaire à la création d'énergie électrique. Le fonctionnement de cette énergie se base sur des capteurs solaires qui transforment le rayonnement solaire en chaleur.

1.2.2 Énergie solaire photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque utilise également le soleil comme source d'énergie dont les rayons sont transformés directement en énergie électrique grâce à des panneaux photovoltaïques généralement à base de silicium. Il existe plusieurs types d'installation photovoltaïque. Notamment, les installations sur site isolé couvrant les besoins électriques d'une structure sans être connectée au réseau. L'exemple même des petites installations utilisées pour alimenter les panneaux d'éclairage public et les horodateurs. Par ailleurs, il existe un deuxième type, ce sont les installations dites "raccordées réseaux" ou "étatique" dont l'énergie électrique produite par les capteurs photovoltaïques est envoyée pour être revendue sur le réseau de distribution. Cette énergie est produite dans de vastes centrales photovoltaïques situées dans des zones géographiques à fort potentiel principalement dans le Sud de la France (figure 1.5).

1.3 Contexte Silicium

1.3.1 Silicium photovoltaïque

La production des cellules photovoltaïques en silicium cristallin est un processus complexe en plusieurs étapes. Le coût de production varie énormément d'une étape à l'autre. En effet, à l'heure actuelle, l'approche industrielle dominante pour la fabrication des plaquettes de silicium pour les applications photovoltaïques est la fabrication et la découpe de gros lingots de silicium. Les opérations de sciage génèrent beaucoup de pertes de silicium brut chose qui se répercute sur le prix de la plaquette finale. Afin de relever ce défi, plusieurs nouveaux procédés de croissance cristalline sont développés ou optimisés spécifiquement pour ce besoin afin de réduire autant que possible les pertes en améliorant la qualité du matériau requise pour l'industrie photovoltaïque. Afin d'être efficace et rentable, l'optimisation de ces processus de production de silicium doit garantir une bonne qualité cristalline, une taille optimale pour réduire les pertes de découpe et des propriétés homogènes sur tout le lingot.

De nos jours, deux procédés de solidification majeurs sont utilisés pour la production de lingots de silicium PV. Le procédé de solidification de Czochralski et le procédé de solidification directionnelle décrits succinctement dans les paragraphes suivants. Quelques nouveaux procédés prometteurs sont également en cours de développement, par exemple des méthodes de germination pour silicium (Jouini *et al.*, 2012; Gu *et al.*, 2012; Guerrero *et al.*, 2014) et des méthodes sans contact pour le silicium (Nakajima *et al.*, 2012a).

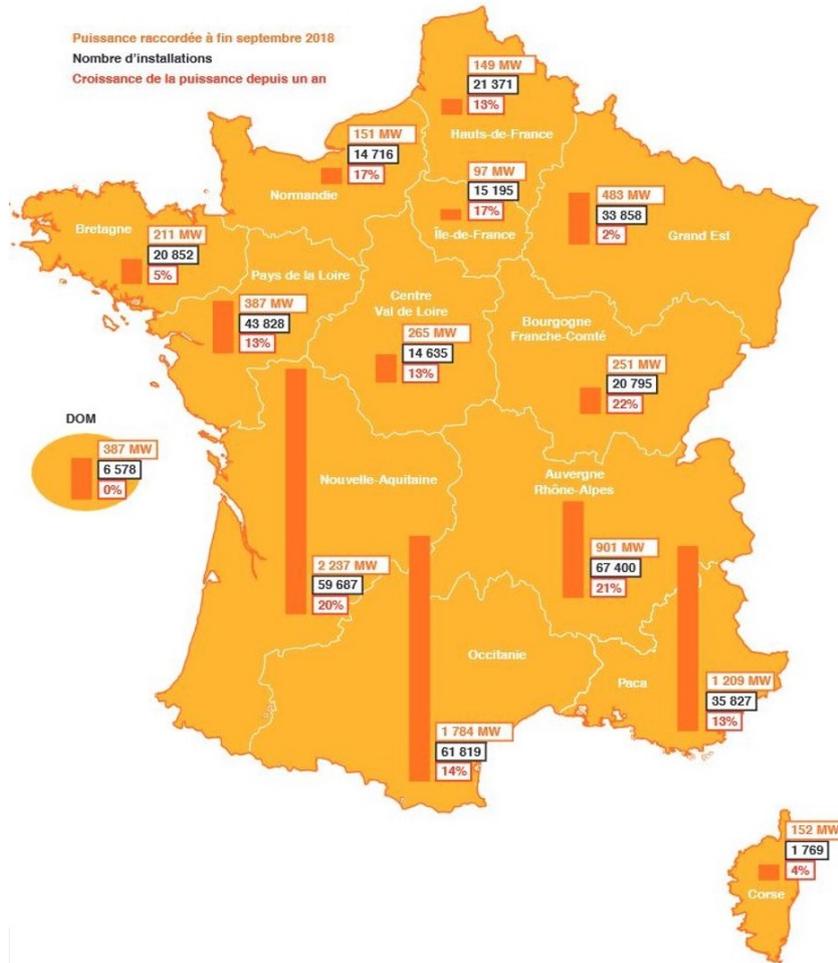


FIGURE 1.5 – Cartographie du photovoltaïque en France en 2018 (Courtel *et al.*, 2018)

1.3.2 Purification du silicium photovoltaïque

L'énergie électromagnétique du rayonnement solaire est convertie en énergie électrique par des capteurs photovoltaïques (photopiles) grâce au principe de l'effet photovoltaïque découvert par Becquerel en 1839. Les cellules photovoltaïques sont élaborées à base de matériaux semi-conducteurs appartenant au groupe IV de la classification périodique comme le Silicium ou à base d'alliages comme *CIGS* (Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium), *AsGa* (Arséniure de Gallium), ou *CdTe* (Cadmium-Tellurure). Pour des raisons de coût, de rendement et de toxicité, le silicium est le matériau utilisé principalement pour les applications photovoltaïques. En effet, le silicium est un matériau abondant sur la croûte terrestre (25%) sous forme d'oxyde nommé la Silice SiO_2 . La silice est réduite dans un four à arc électrique pour obtenir du silicium Si suivant l'équation suivante :



La purification dans un four à arc permet d'obtenir un Si pur à 98%-99%. A l'issue de cette étape le silicium est toujours trop riche en impuretés métalliques ($10^{18} - 10^{19}$ atomes/ cm^3) et en impuretés dopantes difficiles à retirer comme le bore et le phosphore. La présence des dopants en quantité importante réduit l'efficacité et le rendement des cellules. En effet, à partir d'un certain seuil (10^{18} atomes/ cm^3) les plaques deviennent inutilisables.

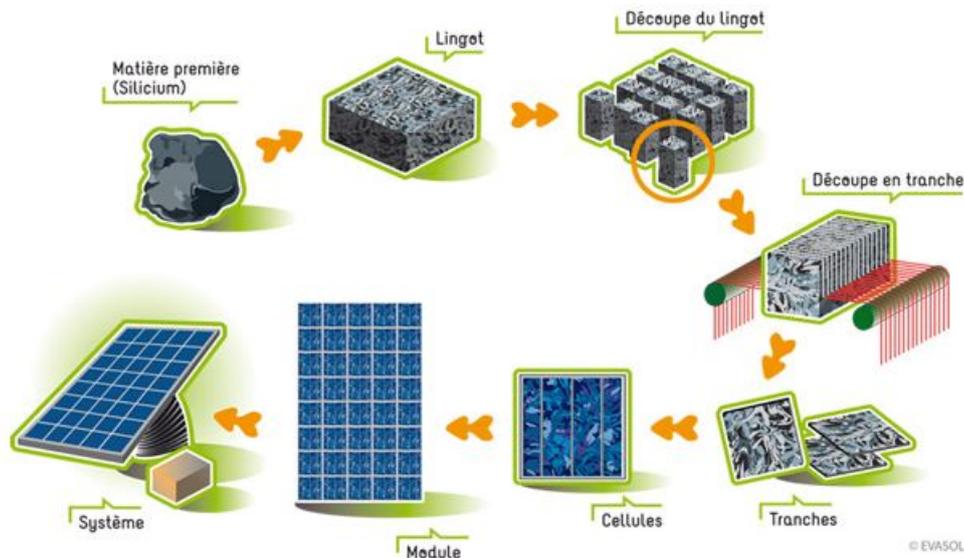


FIGURE 1.6 – Chaîne de fabrication des modules photovoltaïques à partir du silicium purifié (source : Perrier 2019).

Le silicium de grade métallurgique est ensuite purifié pour obtenir le silicium de grade solaire. Plusieurs procédés ont été développés, notamment la **purification par voie gazeuse** en appliquant des traitements chimiques sous forme d'une distillation. Ce traitement est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un silicium d'une extrême pureté 99,99999% (impuretés $< 10^{-9}$ ppm). Ce procédé se base sur des réactions nécessitant une température très élevée (1100°C) et un protocole induisant des coûts importants. Ce procédé est utilisé principalement dans le domaine de l'électronique (SIEMENS).

La **purification en phase liquide** est l'une des voies les plus envisagées pour obtenir un silicium de qualité solaire. En procédant par attaque acide qui élimine de façon efficace plusieurs métaux comme : *Al*, *Ca*, *Fe*, *Ti*, mais élimine très peu le bore, le carbone et le phosphore. Le traitement chimique par plasma inductif permet de volatiliser le bore contenu dans le silicium.

Les traitements par cette voie pour des lingots de 10kg ont permis l'obtention de cellules d'un rendement supérieur à 12% mais ce type de procédé présente un problème au niveau du coût (Delannoy, 2012).

Finalement, dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à la **purification du silicium métallurgique par solidification dirigée**. Le phénomène de ségrégation 2.1.1 survient naturellement pendant la solidification directionnelle et s'intègre dans les procédés de cristallisation, cette technique permet un passage direct du Si métallurgique au silicium photovoltaïque (PV) en combinant cristallisation et purification. Par la suite nous nous intéressons à l'influence de l'introduction d'un brassage supplémentaire à la purification du silicium PV par ségrégation en croissance dirigée.

1.3.3 Cristallisation des plaques

1.3.3.1 Le procédé de solidification de Czochralski (Cz) - Silicium monocristallin

En 1916, Jan Czochralski, un chimiste polonais, développa une nouvelle méthode de synthèse de rubis. Il s'agit d'une méthode rapide et efficace pour produire des pierres

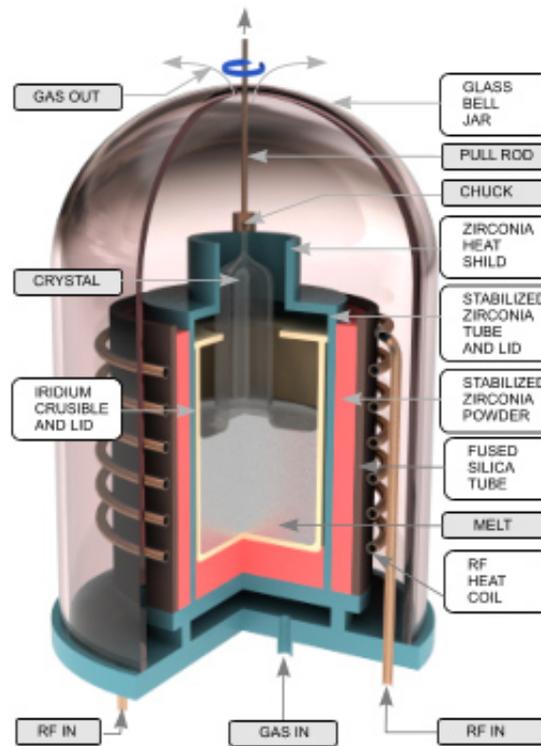


FIGURE 1.7 – Schémas de la technique de tirage Czochralski pour la croissance de lingot monocristallin à partir de la masse fondue (Kononets, 2014).

presque parfaites à partir d'une masse fondue. Lorsqu'elles sont taillées en pierres précieuses, les pierres sont si claires qu'elles ressemblent à des imitations de verre.

Selon le récit, Czochralski a découvert sa méthode en plongeant accidentellement son stylo dans un creuset d'étain en fusion plutôt que dans son encrier. Il sortit son stylo pour découvrir qu'un mince fil de métal solidifié était suspendu à la plume. Il remplaça la plume par un capillaire et vérifia que le métal cristallisé était un monocristal. Ses expériences ont produit des monocristaux d'un millimètre de diamètre et jusqu'à 150 centimètres de long (Czochralski, 1918). En 1950, G.K. Teal et J.B. Little de Bell Labs aux États-Unis ont utilisé cette méthode pour faire croître des cristaux simples de germanium, ce qui a ensuite conduit à leur production à grande échelle pour des applications semi-conductrices.

Aujourd'hui, la méthode Czochralski est utilisée pour fabriquer du rubis, du saphir, du spinelle, du grenat d'yttrium-aluminium (YAG), du grenat de gadolinium-gallium (GGG) et de l'alexandrite. Les ingrédients en poudre sont fondus dans un creuset en platine, iridium, graphite ou céramique. Un germe du cristal est attaché à une extrémité d'une tige en rotation. Ce germe est mis en contact avec la masse fondue dans le creuset. La tige est ensuite lentement tirée. Le cristal grossit au fur et à mesure que la graine tire le matériau de la masse fondue. En raison de la tension superficielle de la masse fondue, le cristal reste en contact avec le matériau fondu et continue de croître jusqu'à ce que la masse fondue soit épuisée. Les cristaux formés avec cette méthode peuvent être très gros, plus de 50 millimètres de diamètre et un mètre de long avec un degré de pureté élevé.

L'efficacité des cellules solaires est un critère crucial pour promouvoir l'évolution du

marché du PV. Les rendements de cellules solaires les plus élevés sont obtenus avec une tranche monocristalline à faible densité de défauts et à faible taux de contamination. De plus, il est également hautement souhaitable d'obtenir une qualité homogène à travers tout le lingot, ce qui est plus faisable pour les lingots monocristallins que pour les lingots polycristallins.

1.3.3.2 Le procédé de solidification directionnelle - Silicium multicristallin

Une grande partie des lingots de silicium multicristallin est produite par solidification dirigée. Le processus de fabrication consiste à faire fondre une charge de silicium polycristallin de grade solaire dans un creuset en quartz. Une fois que la masse est fondue et homogénéisée, le processus de solidification est réalisé en imposant un gradient de température qui permet d'extraire la chaleur par le fond du creuset. En conséquence, la solidification commence par le bas. Le processus de solidification contrôlée peut être réalisé en retirant progressivement le creuset de la zone chaude vers le bas, tandis que la chaleur est extraite de la base du creuset ; ou, plus souvent, le creuset reste dans une position fixe tandis que les résistances de chauffage latérales sont déplacées vers le haut.

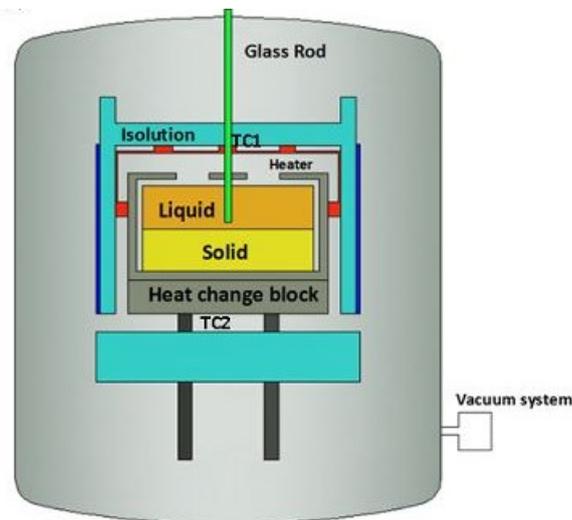


FIGURE 1.8 – Structure interne d'un four de croissance cristalline (Li *et al.*, 2018).

Le cas idéal de solidification totalement directionnelle devrait avoir un flux de chaleur purement axial pour assurer une interface de solidification horizontale stable empêchant une cristallisation indésirable à partir des parois latérales du creuset. Cependant, la cristallisation n'est pas parfaitement unidirectionnelle dans les fours commerciaux car il est techniquement difficile d'empêcher les fuites de chaleur des parois du creuset. Les procédés de solidification directionnelle présentent l'avantage de produire de gros lingots de silicium polycristallin pouvant atteindre 850 kilogrammes par cycle de 60 à 70h. Le lingot final obtenu à partir de ces procédés prend la forme des creusets (parallélépipédique), ce qui limite, dans une certaine mesure, les pertes de découpe. Un lingot typique a approximativement une section horizontale de $1000 \times 1000 \text{ mm}^2$ et une hauteur d'environ 20-25cm.

Le procédé de solidification directionnelle offre une alternative moins coûteuse à la cristallisation en Cz, cependant, la qualité cristalline est inférieure. En effet, le procédé de solidification directionnelle produit des lingots multi-cristallins. Les lingots obtenus

sont généralement soumis à un risque de contamination élevé. Le contact solide direct entre le lingot et le creuset introduit des impuretés qui contribuent en outre à la baisse des performances du dispositif (Nakajima *et al.*, 2012b). Les lingots présentent une zone de contamination typique tout autour des bords latéraux. Cet effet de diffusion d'impuretés est visible sur la section transversale d'un lingot multicristallin. Ces zones sont découpées et refondues.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'amélioration du procédé de solidification dirigée en introduisant une technique de brassage originale (2.1.2) afin d'homogénéiser le bain fondu et d'augmenter par conséquent la qualité de la solidification.

1.4 Conclusion et problématique

Les procédés de cristallisation de silicium prennent une place importante dans le marché du solaire photovoltaïque. Ils subviennent aux besoins en approvisionnement grâce à la mise en place de technologies tenant compte des aspects financiers de l'élaboration du silicium de suffisamment bonne qualité, ainsi que des connaissances scientifiques nécessaires à la bonne compréhension des différents phénomènes physiques. Une des pistes envisagée est l'utilisation de techniques de brassage efficace. Nous nous intéressons au brassage par *acoustic streaming*, dont l'objectif est l'introduction des ultrasons dans les fours de solidification du silicium photovoltaïque, afin d'optimiser le processus de purification du Silicium cristallin tout en réduisant les coûts de production. En effet, l'introduction d'un brassage efficace dans la charge de Silicium fondu au cours de la solidification améliorerait en particulier la ségrégation des impuretés à l'interface solide/liquide et par conséquent la qualité de lingot final.

La caractérisation de l'amélioration du transfert de masse par brassage acoustique *in situ* est difficilement réalisable, à cause de l'opacité du fluide, des conditions thermiques extrêmes et du nombre d'accès restreint dans les fours (exemple de fours industriel figure 1.9).



FIGURE 1.9 – Four industriel ECM produisant des lingots de section carré (90x90cm) type G6 d'un poids de 450 à 600 Kg (CEATech)

Une possibilité serait l'étude *post-mortem* du lingot, néanmoins le lien avec les détails de l'écoulement s'avèrerait complexe. **Cette étude se positionne donc en amont des**

procédés de solidification, en se focalisant sur des expériences en eau, sans changement de phase, afin de modéliser d'une part les écoulements générés par la propagation d'ondes acoustiques ultrasonores et d'autre part l'influence de ce type d'écoulement sur le transfert de masse en paroi *via* des techniques électrochimiques.

Dans ce cadre, les problématiques principales de ce manuscrit sont les suivantes :

- **De quelle manière un écoulement d'*acoustic streaming* dans une gamme fréquentielle de l'ordre du Mégahertz, à des puissance modérées, améliore-t-il le transfert de masse à une interface solide liquide ?**
- **La présence d'un faisceau acoustique, sous-jacent à l'écoulement a-t-il une influence sur le transfert de masse ?**
- **Les résultats sont-ils transposables dans un bain de semi-conducteur tel que le silicium en fusion ou d'autres alliages métalliques ? Autrement dit la similitude entre les études en eau et en métal liquide rend-elle réaliste l'introduction d'un brassage acoustique pour l'amélioration des procédés industriels de solidification ?**

L'objectif de ce travail de thèse est de faire le lien entre le cisaillement à l'interface liquide/solide accessible à la fois expérimentalement et numériquement et le coefficient de transfert de masse pertinent pour la ségrégation, mais moins accessible. Nous proposons un modèle basé sur l'analogie entre le mouvement des impuretés au niveau du front de solidification et le mouvement des ions solubles dans un liquide au contact d'une électrode. Nous avons ainsi amélioré le dispositif expérimental développé au LMFA ([Moudjed, 2013](#)) en introduisant des mesures électrochimiques à température ambiante dans une solution transparente et conductrice. Mesurer directement le transfert de masse à la paroi rend le dispositif encore plus représentatif de la réalité du procédé de croissance cristalline. Cette approche permet ainsi de déterminer les paramètres utiles pour améliorer les moyens de modélisation de ce procédé multi-physiques dans un four d'échelle décimétrique tout en considérant les phénomènes présents dans la couche limite de concentration d'échelle micrométrique.

Ce rapport présente une synthèse des travaux effectués dans le cadre de cette thèse en vue de modéliser la ségrégation par des méthodes électrochimiques et de suivre son évolution dans un régime de convection forcée généré par les forces acoustiques. Dans le premier chapitre nous avons présenté le contexte général ainsi que les motivations de cette étude. Dans le chapitre 2 nous allons dans un premier temps présenter la ségrégation, les modèles analytiques de couche limite solutale, le phénomène d'*Acoustic Streaming* et les bases des techniques électrochimiques. Nous décrirons au chapitre 3 le dispositif expérimental en eau utilisé ainsi que les méthodes introduites pour l'étude des phénomènes de transfert de masse. Les résultats expérimentaux sont ensuite exposés au chapitre 4. Finalement, nous allons présenter au chapitre 5 l'étude de similitude permettant l'extrapolation des résultats en eau dans les métaux liquides.

CHAPITRE 2

ÉTAT DE L'ART

Sommaire

2.1	Solidification du SI-PV et ségrégation des impuretés	14
2.1.1	Ségrégation d'impuretés lors de la solidification dirigée	15
2.1.1.1	Diagramme de phase	15
2.1.1.2	Couche limite solutale et bilan à l'interface	17
2.1.1.3	Lien entre la ségrégation et le cisaillement à l'interface solide liquide	20
2.1.2	Techniques de brassage	21
2.2	Description et modélisation du phénomène d'<i>acoustic streaming</i>	22
2.2.1	Premières observations	22
2.2.2	Modèle linéaire de propagation acoustique	23
2.2.2.1	Pression sur l'axe acoustique	25
2.2.2.2	Intensité et puissance acoustique - définitions	27
2.2.3	Écoulement généré par l' <i>acoustic streaming</i>	27
2.2.3.1	Configuration jet droit - Loi d'échelles	28
2.2.3.2	Impédances acoustiques et lois de réflexion	30
2.2.3.3	Configuration d'un jet réfléchi sur une paroi	32
2.2.4	Modélisation numérique d'écoulement d' <i>acoustic streaming</i>	33
2.3	Techniques électrochimiques	36
2.3.1	Principe de l'électrochimie analytique et les modes de transports	37
2.3.2	Voltamétrie à balayage linéaire	37
2.3.3	Polarographie	38
2.3.3.1	Chronoampérométrie	39
2.3.3.2	Voltamétrie sur électrode tournante	40
2.3.3.3	Caractérisation d'un écoulement par les méthodes électrochimiques	41
2.3.4	Électrochimie en présence d'ultrasons	42
2.3.5	Spectroscopie d'impédance électrochimique	43
2.3.6	Conclusion	44

2.1 Solidification du SI-PV et ségrégation des impuretés

Les lingots de silicium multicristallins à base de silicium massif sont largement utilisés pour les applications photovoltaïques. La solidification directionnelle en creuset est l'une des méthodes adoptées pour la cristallisation de silicium multi-cristallin ; au moyen du phénomène de ségrégation, la purification du lingot solidifié peut être également accomplie. La solidification directionnelle peut se faire de deux manières équivalentes :

- Le creuset est translaté dans le four à une vitesse constante tout en maintenant un gradient de température fixe.
- Le creuset est fixe et le silicium initialement fondu est refroidi par le bas pour initier le phénomène de solidification.

Le gradient de température est soigneusement contrôlé afin de maîtriser la vitesse de progression du front de solidification et de favoriser la croissance d'une structure cristalline de haute qualité. En effet, un choix optimal du gradient de température favorise une croissance presque unidirectionnelle des grains en minimisant les contraintes thermiques et le risque de formation de défauts comme les dislocations, dans le lingot solidifié. Ces défauts impactent les performances électriques des cellules solaires. Cette technique permet la production de plaquettes de silicium de bonne qualité mais le processus encore très lent génère un coût assez élevé. Cela freine la vulgarisation des panneaux solaires à grandes échelles. Nous envisageons l'utilisation d'un brassage acoustique pour favoriser la ségrégation tout en réduisant la durée des processus actuels. Cela contribuera à l'augmentation de l'efficacité économique du procédé de solidification par croissance cristalline.

Nous allons dans cette section présenter les différents phénomènes physiques intervenant lors de la solidification dirigée, tout particulièrement le phénomène de ségrégation, ainsi que les différents brasseurs étudiés dans la littérature.

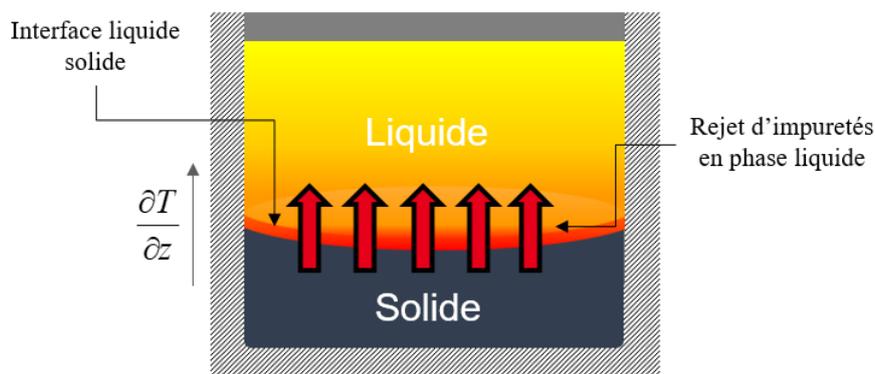


FIGURE 2.1 – Schéma du procédé de purification par solidification dirigée. Le gradient de température vertical imposé initie la solidification du bas vers le haut. Les impuretés sont moins solubles dans la phase solide du Silicium, elles sont ainsi rejetées au niveau du front de solidification vers la phase liquide.

2.1.1 Ségrégation d'impuretés lors de la solidification dirigée

La charge de silicium fondue peut être assimilée à un alliage métallique très faiblement concentré. Le passage de la phase liquide à la phase solide des alliages binaires implique principalement deux phénomènes de transport : le transfert de chaleur et le transfert de masse. Le transfert de chaleur est lié aux conditions thermiques appliquées (gradient de température) et au phénomène de changement de phase, plus particulièrement au rejet de la chaleur latente au niveau de la frontière de solidification et son évacuation par conduction et convection à travers le solide et le liquide. Le transfert de masse est lié à la répartition du soluté (les impuretés dans le cas du Silicium) entre la phase liquide et la phase solide. Ce second est dû à la différence de solubilités des impuretés entre les phases liquide et solide. Cela implique que la composition du solide formé est différente de celle du liquide. Le diagramme de phase permet de suivre la composition du mélange en fonction de la température. Pour le cas du Silicium, l'ensemble de ces impuretés sont plus solubles dans la phase liquide que solide ce qui induit, au niveau du front de solidification, un rejet des solutés dans la phase liquide. Une couche limite solutale est ainsi formée au voisinage du front de solidification.

2.1.1.1 Diagramme de phase

Lors d'un changement d'état du mélange, l'énergie du système évolue vers l'état le plus stable. Considérons le cas de la solidification. Le diagramme des phases représente graphiquement les différentes phases d'un mélange et permet de suivre l'évolution de la composition de ce dernier selon la température à une pression donnée, dans l'hypothèse de cet équilibre thermodynamique.

La figure 2.2 présente le diagramme type d'un mélange binaire avec un point eutectique. La courbe rouge définit, pour une composition donnée, la température de solidification à partir de laquelle les premiers cristaux solides commencent à se former. Cette courbe porte le nom du *liquidus*. Le *solidus* est représenté sur la même figure par la courbe bleue. Ce dernier délimite les températures en-dessous desquelles tout le mélange est solide. Le *solidus* et le *liquidus* permettent de définir respectivement la concentration de la phase solide et de la phase liquide en fonction de la température du mélange à une pression donnée.

En fonction de la composition du mélange, deux scénarios sont possibles. Si le mélange ne contient initialement qu'un seul élément (A ou B) ou si sa composition correspond à un mélange eutectique (le point E), le mélange se comporte comme un métal pur. Les deux phases coexistent au niveau des points de fusion (T_A, T_B) au dessous desquels tout le métal est solidifié. Le point eutectique (T_E) traduit l'équilibre entre trois phases : la phase liquide et les deux phases solides α et β .

Si la concentration initiale du mélange ne correspond à aucun de ces trois points particuliers, le chemin de solidification passe par un état intermédiaire où solide et liquide coexistent avec des compositions dépendantes de la température.

Pour les alliages faiblement concentrés on peut assimiler les courbes liquidus $T_L(C)$ et solidus $T_S(C)$ à des droites (figure 2.3) de pente m_L et m_S respectivement.

$$T_L(C) = T_A - m_L C \quad (2.1)$$

$$T_S(C) = T_A - m_S C \quad (2.2)$$

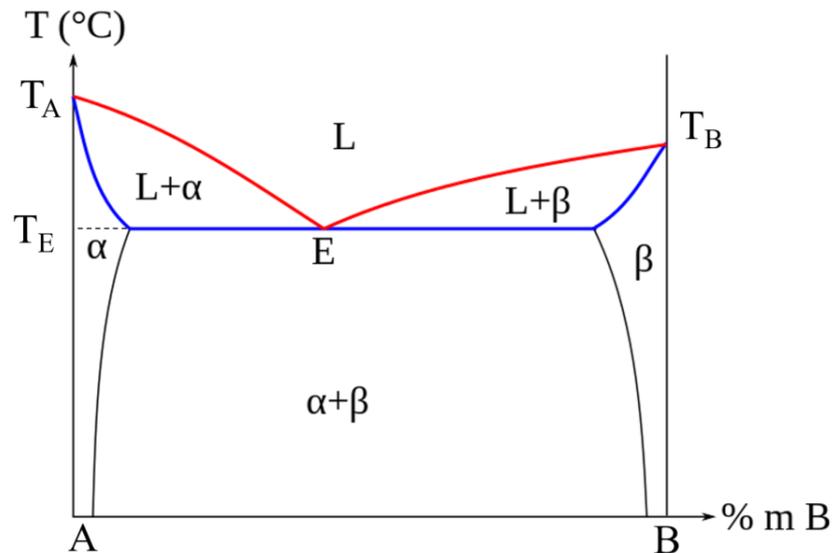


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase typique d'un alliage binaire (Massalski, 1992) : L la phase liquide, $\alpha + \beta$ la phase solide mélangeant la phase solide du composé A (α) et la phase solide de B (β).

Considérons un mélange en fusion de composition initiale C_0 . En baissant la température en dessous de la limite définie par le *liquidus*, les conditions d'équilibre thermodynamique permettent l'initialisation de la solidification. L'alliage est à l'état semi-solide plus stable que les phases liquides et solides considérées séparément. La concentration de la phase liquide C_L^I et la phase solide C_S^I sont définies respectivement par l'intersection de l'isotherme avec le *liquidus* et le *solidus*.

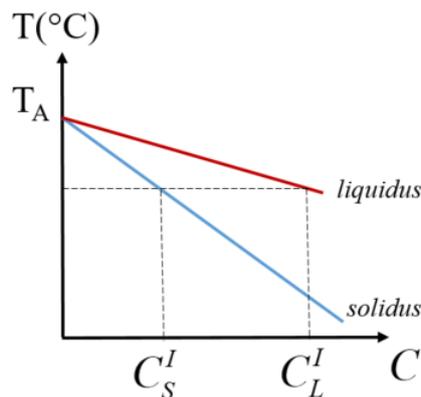


FIGURE 2.3 – Diagramme de phase simplifié d'un alliage binaire fortement dilué. Les deux droites rouge et bleue représentent la linéarisation théorique dans l'hypothèse d'un alliage faiblement concentré où C_S^I et C_L^I sont les concentrations à l'interface des impuretés dans phase solide et liquide respectivement.

La solubilité du soluté est plus importante dans la phase liquide que dans la phase solide formée, on définit alors un coefficient de partage (k) qui représente le rapport entre

Impuretés	D^* (m^2s^{-1})	k^*	Sc
Al	6.8×10^{-8}	2×10^{-3}	4.71
B	1.2×10^{-8}	8×10^{-1}	27.6
C	7.6×10^{-8}	7×10^{-2}	4.21
Ga	3.6×10^{-8}	7.85×10^{-3}	8.89
Fe	8.0×10^{-8}	8×10^{-6}	4.00
In	8.2×10^{-8}	4.1×10^{-4}	3.90
P	2.3×10^{-8}	3.32×10^{-1}	13.9

TABLE 2.1 – Le coefficient de diffusion (D) et le coefficient de ségrégation (k) rapportés de la thèse de [Chatelain \(2016\)](#)* ainsi que le nombre de Schmidt $Sc = \frac{\nu}{D}$ traduisant le rapport de la viscosité cinématique et du coefficient de diffusion des impuretés contenues dans la phase liquide du silicium en fusion ($T = 1700\text{K}$).

la solubilité du solide et du liquide à une température donnée :

$$k = \frac{C_S^I}{C_L^I} = \frac{m_L}{m_S} \quad (2.3)$$

Le coefficient de ségrégation k caractérise le partage de soluté entre la phase liquide et la phase solide au niveau du front de solidification. Dans le cas des alliages métalliques faiblement concentrés, le coefficient de partage est inférieur à 1 ($k < 1$), donc lors de la solidification d'un liquide ayant une concentration d'impuretés C_L^I , seule une partie de ces impuretés ($C_S^I = kC_L^I$) sera incorporée dans la phase solide qui se forme, tandis que le reste sera rejeté dans la phase liquide restante. Le tableau 2.1 donne quelques valeurs typiques pour certaines impuretés, couramment considérées, contenues dans le Silicium photovoltaïque en fusion (D le coefficient de diffusion, k le coefficient de partage et $Sc = \frac{\nu}{D}$ le nombre de Schmidt).

2.1.1.2 Couche limite solutale et bilan à l'interface

Le soluté en excès est rejeté vers la phase liquide. La capacité de la phase liquide à transporter ce soluté loin de l'interface joue donc un grand rôle sur l'évolution de la composition du solide formé. Par ailleurs, la croissance du solide après la germination implique un déplacement de l'interface liquide/solide. Dans le cas simple d'une interface plane, la croissance est caractérisé par une vitesse V_I . Par conséquent, le soluté en excès est rejeté par le solide formé dans la phase liquide au niveau d'une couche limite solutale d'épaisseur δ (2.4) formée près de l'interface solide/liquide (figure 2.4).

$$\delta = \frac{C_L^I - C_L^\infty}{-\left. \frac{\partial C_L}{\partial z} \right|_I} \quad (2.4)$$

Pendant la solidification, la phase liquide est assimilée à un domaine semi-infini de concentration $C_L^\infty = C_0$, le soluté s'accumulant dans la couche limite solutale est évacué au moyen de deux modes de transport principaux : **la diffusion** et **la convection**.

Dans le cas asymptotique où la convection dans le bain liquide est très faible, le transport du soluté est assuré principalement par **diffusion pure** (figure 2.4). Dans un cas idéal

monodimensionnel, l'équation de transport dans la phase liquide peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante (2.5)

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + V_I \frac{\partial C_L}{\partial z} \quad (2.5)$$

où D et C_L représentent respectivement le coefficient de diffusion et la concentration dans la phase liquide et V_I la vitesse d'avancement du front de solidification. L'équation de conservation de la masse (2.6) permet de définir la condition limite (2.7) de la concentration des impuretés dans la phase liquide à $z = 0$, z étant la normale au front de solidification.

$$D_S \frac{\partial C_S}{\partial z} \Big|_I - D \frac{\partial C_L}{\partial z} \Big|_I = (C_L^I - C_S^I) \vec{V}_I \cdot \vec{z} \quad (2.6)$$

$$D \frac{\partial C_L}{\partial z} \Big|_I = -V_I C_L^I (1 - k) \quad (2.7)$$

La solution de ce problème en régime permanent permet la caractérisation du profil de concentration du soluté dans la phase liquide (2.8).

$$C_L(z) = C_0 + C_0 \left(\frac{1 - k}{k} \right) \exp^{-\frac{z V_I}{D}} \quad (2.8)$$

Au niveau de l'interface (I), selon l'équation 2.8, la concentration dans le liquide est égale à $\frac{C_0}{k}$. Cette concentration en soluté dans le liquide diminue avec la distance à l'interface de solidification jusqu'à C_0 , formant ainsi une couche limite solutale d'épaisseur δ .

$$\delta = \frac{D}{V_I} \quad (2.9)$$

On peut alors calculer la concentration incorporée dans la phase solide au moyen du coefficient de partage k (2.3). On voit que la concentration du soluté dans le solide est constante et est égale à C_0 . Néanmoins, une phase transitoire (Tavernier, 2018) permet à la concentration incorporée dans le solide d'évoluer de kC_0 à C_0 (figure 2.4).

Dans le cas asymptotique opposé, la **convection** est si intense que le mélange est parfait et la concentration est homogène dans toute la phase liquide ($\delta \rightarrow 0$). L'équation de Scheil-Gulliver (Kurz et Fisher, 1992) permet de déterminer la concentration du soluté dans la phase solide formée en fonction de la fraction solidifiée f_s :

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \quad (2.10)$$

$f_s = \frac{z}{L}$ avec L la hauteur totale du lingot solidifié.

Nous nous intéressons particulièrement dans ce travail à l'étude des phénomènes de ségrégation en présence d'un régime de convection forcée. Un brassage par les ondes acoustiques permettra donc une meilleure homogénéisation de la phase liquide, en réduisant au maximum l'épaisseur de la couche limite afin d'atteindre idéalement le régime

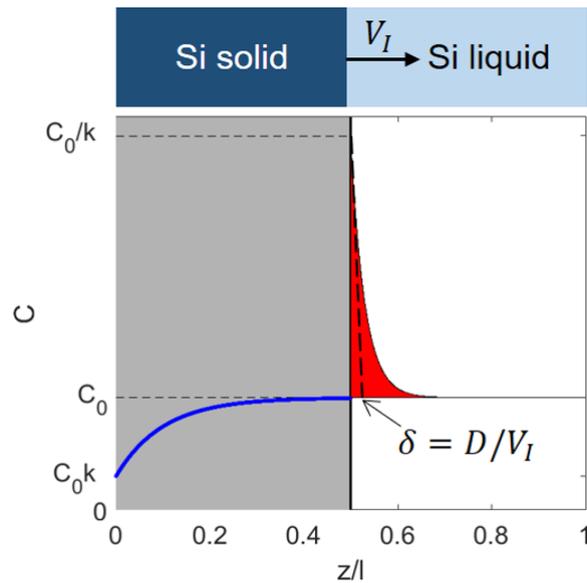


FIGURE 2.4 – Profils de concentration du soluté dans les phases liquide et solide dans le cas d'un régime de diffusion pure.

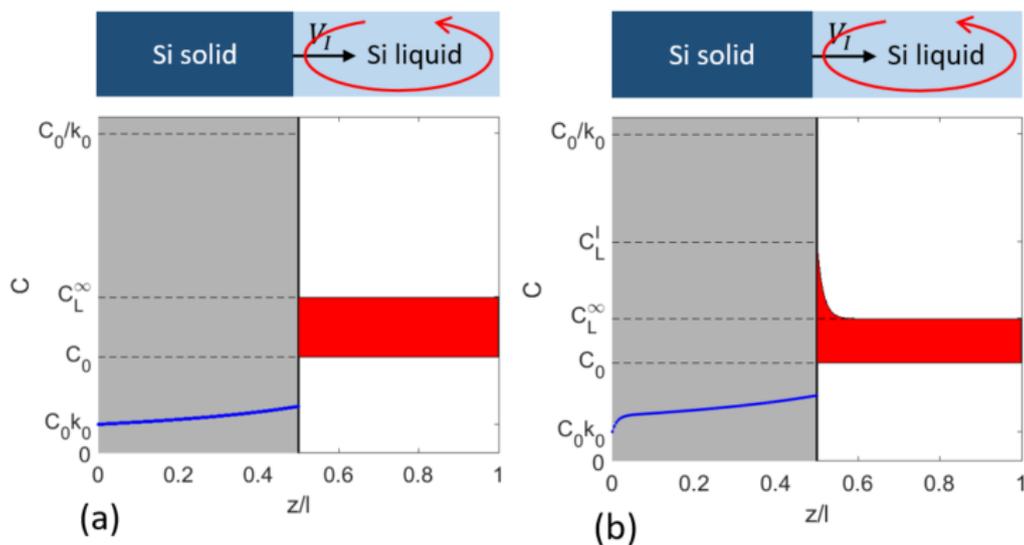


FIGURE 2.5 – Distribution axiale du soluté dans le solide et le liquide au cours de la solidification : (a) en régime convectif, (b) en régime convecto-diffusif.

théorique décrit par la loi de *Scheil-Gulliver*. Dans les faits, le transport du soluté dans le bain liquide est réalisé simultanément par diffusion et par convection, c'est le régime **convecto-diffusif**. [Wilson \(1978\)](#) a défini un paramètre convecto-diffusif Δ (2.11) pour considérer simultanément l'apport des deux régimes.

$$\Delta = \frac{\delta V_I}{D} = \frac{C_L^I - C_L^\infty}{C_L^I(1-k)} \quad (2.11)$$

On peut interpréter ce paramètre (2.11) comme l'épaisseur de couche limite solutale

δ normalisée par sa valeur dans le cas du régime de diffusion pure.

Dans le cas plus général, on peut réécrire l'équation (2.10) à l'aide d'un coefficient de ségrégation effectif, k_{eff} :

$$k_{eff} = \frac{C_S^I}{C_L^\infty} = \frac{k}{1 - (1 - k)\Delta} \quad (2.12)$$

Dans le cas purement diffusif, $\Delta = 1$, le coefficient de ségrégation effectif $k_{eff} \rightarrow 1$. La concentration du soluté incorporée dans le solide atteint la concentration initiale C_0 . Au contraire, lorsque l'effet de la convection dans le liquide dépasse de manière significative l'effet de la diffusion, Δ devient petit et le coefficient de ségrégation effectif k_{eff} tend vers le coefficient de partage k . On retrouve le modèle de *Scheil-Gulliver* (2.10).

2.1.1.3 Lien entre la ségrégation et le cisaillement à l'interface solide liquide

Le modèle analytique basé sur le paramètre convecto-diffusif Δ traduit l'influence de la convection dans la phase liquide sur la ségrégation. Néanmoins, la définition du paramètre Δ nécessite une bonne estimation de l'épaisseur de la couche limite solutale δ et par conséquent la caractérisation de l'écoulement présent dans la phase liquide. [Garandet et al. \(1990\)](#) ont présenté une approche basée sur une analyse en ordres de grandeur permettant d'estimer l'épaisseur de la couche limite solutale δ en régime laminaire dans des configurations de solidification directionnelle (Czochralski et Bridgman horizontales). Cela permet de s'affranchir d'une modélisation numérique souvent très longue et coûteuse en raison de l'aspect multi-physique et multi-échelles de la configuration étudiée. Plus tard, l'effet des écoulements convectifs, allant de laminaire à entièrement turbulent, sur la ségrégation des solutés a été simulé numériquement pour le cas d'une cavité 2D entraînée ([Garandet et al., 2012](#); [Chatelain et al., 2017](#)). D'autres études ont été également proposées pour faire le lien entre la contrainte de cisaillement et l'évolution de la couche limite solutale, notamment [Delannoy \(2012\)](#), dans une configuration de Couette et [Chatelain et al. \(2018\)](#) en introduisant un agitateur mécanique. La figure 2.6 résume le paramètre convecto-diffusif obtenu pour les études citées en fonction du nombre sans dimension B , basé sur la contrainte de cisaillement γ à l'interface liquide/solide.

$$B = \frac{\gamma D^2}{\mu V_I^3 L} \quad (2.13)$$

Les premières études ([Garandet et al., 2012](#); [Chatelain et al., 2015](#)) prédisaient deux régimes asymptotiques, $\Delta \propto 1$ dans le cas quasi-diffusif (très faibles B) et $\Delta \propto B^{-1/3}$ dans le cas fortement convectif ($B > 1$). Néanmoins, une décroissance plus forte était observée dans diverses expériences et simulations. [Chatelain et al. \(2017\)](#) ont expliqué cette décroissance par l'influence du transport turbulent dans la couche limite à fort B et ont mis en évidence une asymptote en $\Delta \propto B^{-1/2}$. Ainsi, pour une vitesse d'interface V_I et une diffusivité D données, on s'attend donc à observer trois régimes pour l'épaisseur dimensionnelle de couche limite :

- $\delta = \frac{V_I}{D}$ pour une convection négligeable,
- $\delta \propto \gamma^{-1/3}$ pour une convection intermédiaire,

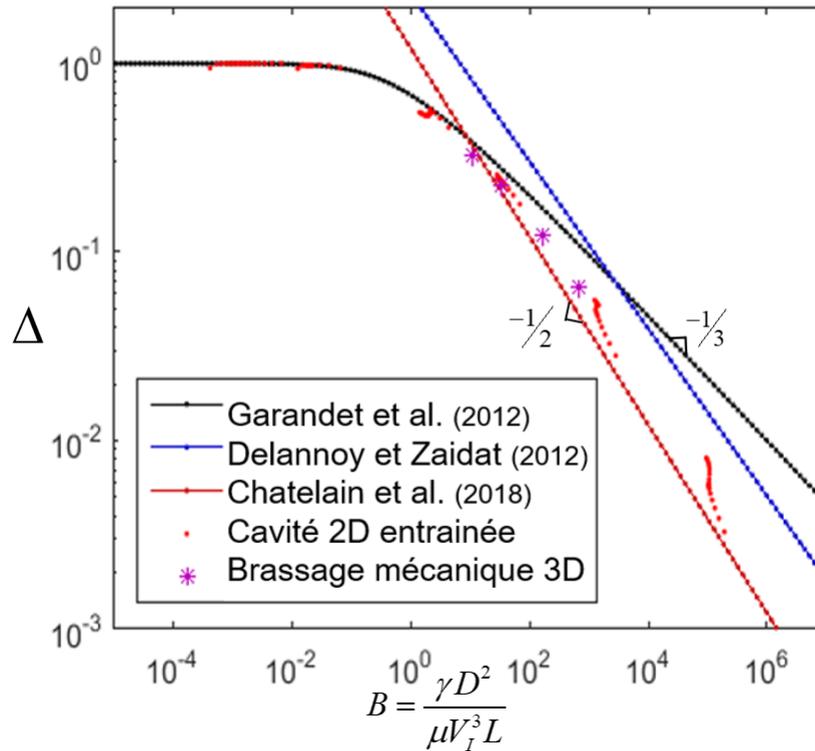


FIGURE 2.6 – Comparaison des différentes études liant le paramètre convecto-diffusif Δ caractérisant l'épaisseur de couche limite δ et le paramètre B caractérisant la contrainte de cisaillement γ à l'interface liquide solide.

- $\delta \propto \gamma^{-1/2}$ pour une convection très intense.

2.1.2 Techniques de brassage

Avec l'augmentation des dimensions des lingots de silicium multicristallin obtenus par solidification directionnelle, il est nécessaire de proposer de nouvelles méthodes permettant d'optimiser la répartition des impuretés dans la masse fondue. Comme évoqué dans la partie précédente, la convection joue un rôle important pour l'amélioration du phénomène de ségrégation au niveau du front de solidification.

L'introduction d'un système de brassage, tel que le brassage mécanique, électromagnétique ou par ultrasons dans le bain fondu pour les procédés de solidification directionnelle a fait l'objet de plusieurs études.

L'utilisation d'un **agitateur mécanique**, modélisé de manière simplifiée par un cylindre en rotation a été étudié numériquement par [Dumitrica et al. \(2012\)](#), néanmoins son modèle ne prend pas en considération le phénomène de la ségrégation à l'interface de solidification. Ce type de brassage a été également étudié au moyen de simulations numériques et d'expériences en eau par [Chatelain et al. \(2018\)](#). Son modèle corrèle la répartition des impuretés sur le front de solidification avec l'hydrodynamique. En effet, l'écoulement est d'abord calculé numériquement et il est ensuite couplé à une simulation de transport de soluté dans une approximation quasi-stationnaire (c'est-à-dire avec une hauteur de liquide constante).

Un brassage mécanique permet une agitation intense et une bonne homogénéisation du liquide, néanmoins sa mise en œuvre implique plusieurs contraintes, notamment le choix du matériau de l'agitateur et le retrait progressif de ce dernier en fonction de l'avancement du front de solidification. Une étude expérimentale a été réalisée dans un four de solidification directionnelle type G2 où un dispositif d'agitation mécanique est introduit dans une charge de 60 Kg de silicium fondu (Jouini, 2013).

Le brassage électromagnétique est également utilisé dans l'industrie afin d'optimiser les procédés de solidification dirigée, tout particulièrement le procédé de tirage Czochralski. Contrairement à un brassage mécanique, le brassage électromagnétique permet l'intensification du champ de convection sans risque de contamination du bain fondu. En effet, une agitation par champ magnétique est possible dans le silicium en raison de sa conductivité électrique à l'état liquide. Un champ magnétique génère ainsi un courant électrique dans la masse fondue et par conséquent une force proportionnelle à l'intensité du champ magnétique, c'est la force de Lorentz. Différents types de champs magnétiques tels que les champs magnétiques glissants (TMF), tournants (RMF) ou alternatifs (AMF) (Rudolph, 2008; Yesilyurt *et al.*, 2004; Dropka *et al.*, 2013) ont été simulés numériquement pour étudier leurs impacts sur la distribution des impuretés et la stabilité de l'interface pendant la solidification directionnelle du silicium multicristallin (Tanasie *et al.*, 2011; Dadzis *et al.*, 2013). Des études expérimentales ont aussi été menées, notamment à Grenoble (Cablea, 2015). Quoique le brassage magnétique présente une solution non invasive, ses effets restent limités aux zones de proche paroi ce qui freine son utilisation pour le cas des creusets de grande taille.

Nous nous intéressons dans le cadre de ce travail au **brassage par ultrasons**, c'est le phénomène d'*Acoustic Streaming*. Cette technologie présente plusieurs avantages, tout particulièrement son aspect très peu intrusif et l'absence d'une partie mobile. Un suivi de du front de solidification en temps réel peut être également développé, ce qui présentera un moyen de diagnostic pertinent dans les fours industriels.

Les récents essais d'introduction d'ultrasons dans du silicium en fusion, sur la base de brevets déposés conjointement par notre équipe et une équipe du CEA-INES renforcent le réalisme de cette piste de recherche.

Les gammes de paramètres utilisés jusqu'à présent pour agir sur l'écoulement et la solidification dans les études à vocation sidérurgique mettent en jeu des phénomènes physiques différents : il s'agit typiquement d'ultrasons de relativement basse fréquence (quelques kHz) et de forte puissance (quelques kW) pour générer des effets de cavitation au détriment de la cohérence du faisceau acoustique en termes de propagation (Absar *et al.*, 2017; Lebon *et al.*, 2019). Les possibilités offertes par l'utilisation d'ultrasons à relativement hautes fréquences (quelques MHz) et faible puissance (quelques W) n'ont pas encore fait l'objet d'études poussées. Contrairement aux régimes basses fréquences, le faisceau acoustique reste cohérent sur une grande longueur et permet donc d'agir en profondeur dans le bain fondu ou encore de mettre à profit d'éventuelles réflexions du faisceau sur les parois du creuset.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de contribuer à la caractérisation de l'efficacité d'un brassage par ultrasons (MHz) pour améliorer les phénomènes de transfert de masse à l'interface liquide solide.

2.2 Description et modélisation du phénomène d'*acoustic streaming*

2.2.1 Premières observations

L'écoulement généré par des ondes acoustique a été d'abord découvert par [Faraday \(1837\)](#) dans la première moitié du XIX^{ème} siècle. Au moyen d'une plaque vibrante et d'une fine poudre blanche, il a pu observer la formation de tourbillon dans l'air à proximité de la plaque. D'autres scientifiques se sont intéressés à la modélisation de ce phénomène, notamment [Nyborg \(1953\)](#) et [Lighthill \(1978\)](#).

Deux configurations sont souvent distinguées en fonction de l'échelle à laquelle l'écoulement est observé par rapport à la longueur d'onde sonore et à l'interaction possible des ondes acoustiques avec les parois :

- La configuration de Rayleigh-Schlichting : la taille d'observation longitudinale est de l'ordre de quelques longueurs d'onde. Une paroi réfléchissante est opposée à la source acoustique générant des ondes stationnaires dans le fluide. L'écoulement créé dans les couches limites acoustiques d'épaisseur $\delta_{ac} = \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}}$ entraîne un écoulement au cœur du domaine. Cet écoulement est observé sous forme de recirculations dont l'échelle caractéristique correspond à la demi-longueur d'onde du champ acoustique de pulsation ω .
- La configuration d'Eckart : la taille longitudinale du domaine d'observation est bien supérieure à la longueur d'onde acoustique. Un faisceau acoustique d'intensité suffisamment élevée génère ainsi un jet dans le sens de la propagation des ondes. Le faisceau acoustique généralement de diamètre petit par rapport aux dimensions de la cavité interagit peu avec les parois latérales, de sorte qu'aucune couche limite acoustique n'est présente dans le problème.

Dans le présent travail, nous nous intéressons uniquement à la seconde configuration. Nous allons d'abord rappeler les notions d'acoustique. Nous décrirons ensuite le phénomène de propagation des ondes acoustiques ainsi que le champ hydrodynamique résultant dans l'eau. Enfin, nous présenterons le cas particulier d'un faisceau acoustique réfléchi sur une paroi générant un écoulement plus complexe. C'est en effet ce dernier cas que nous considérons tout au long du présent manuscrit.

2.2.2 Modèle linéaire de propagation acoustique

Le phénomène d'*acoustic streaming* produit un écoulement résultant de la propagation et de l'atténuation d'une onde sonore dans un fluide. Pour le décrire mathématiquement, il faut modéliser la propagation acoustique et l'hydrodynamique. Historiquement, plusieurs modèles ont vu le jour prenant en compte un couplage fort ou faible entre ces 2 physiques. Sans reprendre en détails ces théories, on peut évoquer plusieurs approches. Un modèle a été proposé par [Kuznetsov \(1971\)](#) et [Aanonsen et al. \(1984\)](#). Ce modèle très complet prend en compte la contribution de la diffraction, l'atténuation et les effets non linéaires du champ de pression décrit par l'équation de Khokhlov-Zabolotskaya-Kuznetsov (KZK). Par ailleurs, d'autres modèles plus simples impliquant un couplage faible mais suffisant pour la description de l'écoulement ont été proposés. Notamment, le modèle de [Nyborg \(1953\)](#) décrit l'*acoustic streaming* comme une perturbation d'ordre 2 du champ de vitesse, de pression et de masse volumique. Le développement, puis le moyennage des

équations de Navier-Stokes pour un fluide compressible permettent l'identification d'une force acoustique moyenne, issue du terme d'inertie. Ce modèle, valable pour les faibles vitesses, devient insuffisant dès lors que l'on introduit une puissance acoustique modérée ou élevée comme c'est le cas dans ce manuscrit. Lighthill (1978) a ensuite repris le travail de Nyborg en conservant la même approche, mais identifie la force acoustique comme un terme source analogue à un tenseur de Reynolds. Il faut cependant rajouter à ces approches des ingrédients de modèles de propagation acoustique permettant de décrire l'évolution de la pression dans le fluide en couplant les équations acoustiques et hydrodynamiques.

Le modèle linéaire de propagation acoustique auquel nous nous intéressons, prend en compte la diffraction du faisceau acoustique et l'atténuation. Le transducteur est caractérisé par le modèle de vibration harmonique d'un piston plan d'amplitude U_{ac} et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (Blackstock, 2001) dont chaque point émet une onde de pression sphérique atténuée supposée égale à :

$$p_{ac} = \rho c U_{ac} e^{j\omega t} e^{-j\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-\alpha_{ac} r} \quad (2.14)$$

avec \vec{r} (figure 2.7) la position d'un point du milieu de propagation des ondes $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ (l'origine correspond au centre de la source) et α_{ac} , le coefficient d'atténuation des ondes acoustiques.

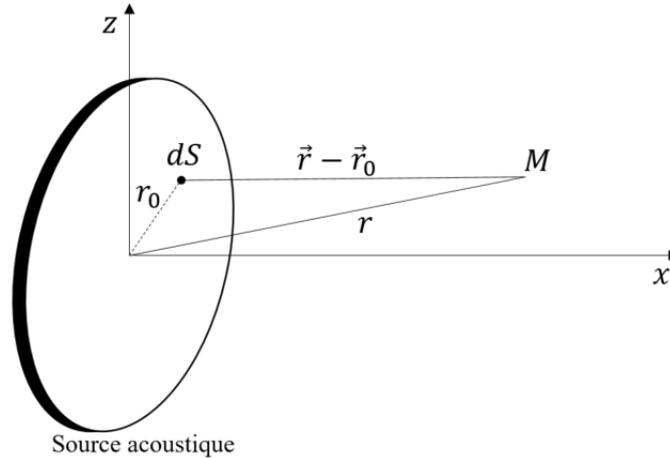


FIGURE 2.7 – Géométrie utilisée pour dériver le champ acoustique d'un transducteur plan circulaire.

La vibration du transducteur dans un fluide de densité ρ , génère un champ de pression d'amplitude p_{ac} qui peut être décrit par l'intégrale de Rayleigh qui modélise le transducteur comme la superposition de sources ponctuelles vibrant en phase et à la même amplitude :

$$p_{ac}(x, y, z) = \frac{jk\rho c U_{ac}}{2\pi} \int \frac{e^{-j\vec{k} \cdot |\vec{r} - \vec{r}_0|} e^{-\alpha_{ac} r}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} dS \quad (2.15)$$

avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ le nombre d'onde et r_0 la position de la source ponctuelle considérée sur la face circulaire du piston plan ($r_0 = [0, r_s]$). On note $p_{ac,max} = \rho c U_{ac}$ l'amplitude de pression sur la source.

Les sources ponctuelles interfèrent en fonction du point de l'espace auquel on calcule leurs contributions faisant apparaître plusieurs régions le long de la direction de propagation de l'onde. L'intégrale de Rayleigh peut être calculée analytiquement par l'intermédiaire de fonctions de Bessel ou résolue numériquement.

2.2.2.1 Pression sur l'axe acoustique

Il est souvent utile et plus aisé de calculer l'expression de l'intégrale de Rayleigh sur l'axe acoustique défini par $y = z = 0$ et de représenter le profil de pression acoustique sur cet axe ($r = x$). Dans l'eau, aux fréquences étudiées dans ce manuscrit \sim MHz, la contribution de l'atténuation est très faible et peut être négligée dans un premier temps pour le calcul du champ de pression acoustique.

$$p_{ac}(x, y = 0, z = 0) = 2\pi j \frac{p_{ac,max}}{\lambda} \int_0^{r_s} \frac{e^{-jk\sqrt{x^2+r^2}}}{\sqrt{x^2+r^2}} r dr \quad (2.16)$$

$$p_{ac}(x, y = 0, z = 0) = -p_{ac,max} j \left[e^{-jk\sqrt{r_s^2+x^2}} - e^{-jkx} \right] \quad (2.17)$$

Après calcul, la norme de la pression sur l'axe est :

$$\|p_{ac}(x, y = 0, z = 0)\| = 2p_{ac,max} \left| \sin \left(\frac{k}{2} \left(\sqrt{r_s^2+x^2} - x \right) \right) \right| \quad (2.18)$$

La figure (2.8) illustre le profil longitudinal de la pression acoustique sur l'axe du transducteur. On peut alors définir 2 zones par le comportement de la fonction sinus en fonction de la valeur de son argument :

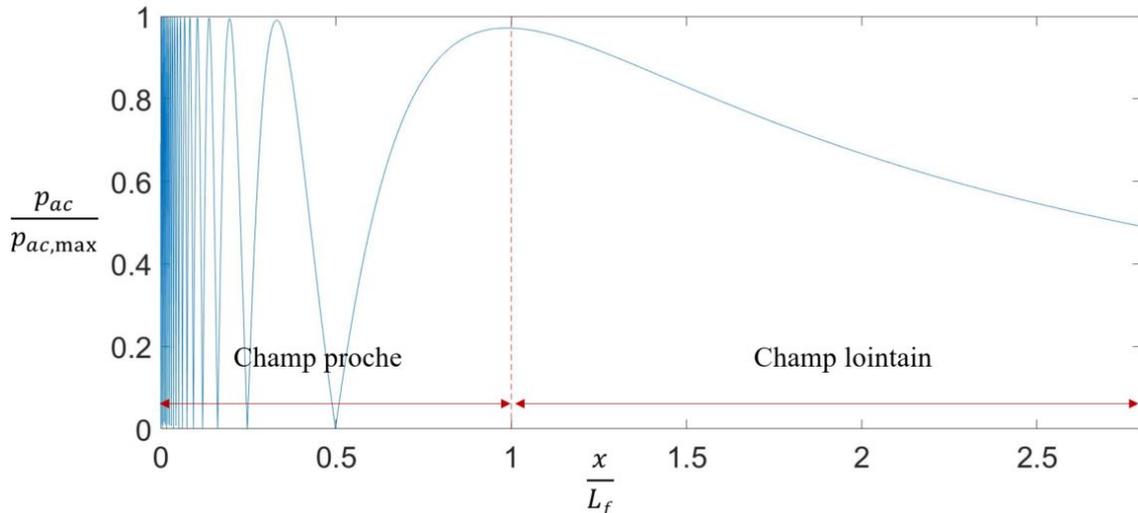


FIGURE 2.8 – Profil longitudinal de l'amplitude de la pression acoustique calculée par l'intégrale de Rayleigh (2.17) sur l'axe acoustique d'une source circulaire plane ($f = 2\text{MHz}$, $\alpha_{ac} = 0.1\text{m}^{-1}$ dans l'eau).

- Le champ proche de longueur L_f (aussi désigné par la zone de Fresnel) comporte des oscillations rapides entre 0 et $p_{ac,max}$ de la pression acoustique. La position en x

des zéros correspond aux zéros de la fonction $\sin\left(\frac{k}{2}\left(\sqrt{r_s^2 + x^2} - x\right)\right)$ et ces zéros sont d'autant plus rapprochés à proximité de la source acoustique.

Les maximums sont obtenus quand le sinus vaut 1. La position du dernier maximum est donnée par la relation :

$$x_n = \frac{r_s^2}{\lambda} - \frac{\lambda}{4} \quad (2.19)$$

qui est souvent approximée par :

$$L_f = \frac{d_s^2}{4\lambda} \quad (2.20)$$

pour des longueurs d'onde petites devant le diamètre du transducteur (d_s). La distance entre le centre du transducteur et la position du dernier maximum de pression est communément appelée Longueur de Fresnel, notée L_f .

- Le champ lointain ou la zone de Fraünhofer définie au-delà du dernier maximum de l'amplitude de pression. Dans cette zone, la pression acoustique sur l'axe n'oscille plus et décroît en $\frac{1}{x}$ lorsqu'on s'éloigne de la source. Le diamètre du faisceau acoustique dans cette zone augmente en effet en raison de **la diffraction**. Nous pouvons donc assimiler le faisceau acoustique dans le champ lointain à un cône avec θ_{diff} le demi-angle au sommet :

$$\theta_{\text{diff}} = \arcsin\left(1.22 \frac{\lambda}{d_s}\right) \quad (2.21)$$

A noter que pour des fréquences ultrasonores de l'ordre du MégaHz, les longueurs d'onde $\lambda = \frac{c}{f}$ dans l'eau ($c = 1480 \text{m.s}^{-1}$) sont généralement inférieures à un millimètre alors que le diamètre des sources dans l'eau est de quelques centimètres, la zone de champ proche est donc souvent bien plus longue que le diamètre de la source et l'angle de diffraction est très faible.

Bien qu'elle influe peu sur la cartographie du champ de pression, **l'atténuation** (5.3.3) est néanmoins un paramètre essentiel à la génération d'un écoulement par propagation des ondes acoustiques. Le coefficient d'atténuation acoustique α_{ac} à l'intérieur d'un liquide est la somme de trois termes (Nasch *et al.*, 1994) :

- un terme lié à la viscosité dynamique μ ,
- un terme lié à la viscosité volumique η ,
- un terme lié aux effets thermiques,

Pour un fluide comme l'eau le terme lié aux effets thermiques est négligeable devant celui lié à la viscosité dynamique. La difficulté pour estimer le coefficient d'atténuation provient de l'estimation de la viscosité volumique (Moudjed, 2013). On introduit la grandeur $N = \frac{\alpha_{ac}}{f^2}$ dépendant uniquement des propriétés du fluide. Dans le cadre de ce travail nous considérons l'estimation proposée par Kinsler *et al.* (1999) : $N = \frac{\alpha_{ac}}{f^2} = 250 \cdot 10^{-16} \text{s}^2 \text{m}^{-1}$, en cohérence avec la valeur mesurée et rapportée dans les tableaux de Kaye et Laby¹.

1. <http://www.kayelaby.npl.co.uk/>

La figure 2.9 illustre le champ de pression acoustique mesuré expérimentalement par hydrophone (Chap. 3). Nous remarquons des fortes variations d'amplitude de pression représentatives de la complexité du faisceau acoustique dans le champ proche. Dans le champ lointain, la diffraction est également constatée par la forme d'un cône traduisant l'élargissement du faisceau acoustique.

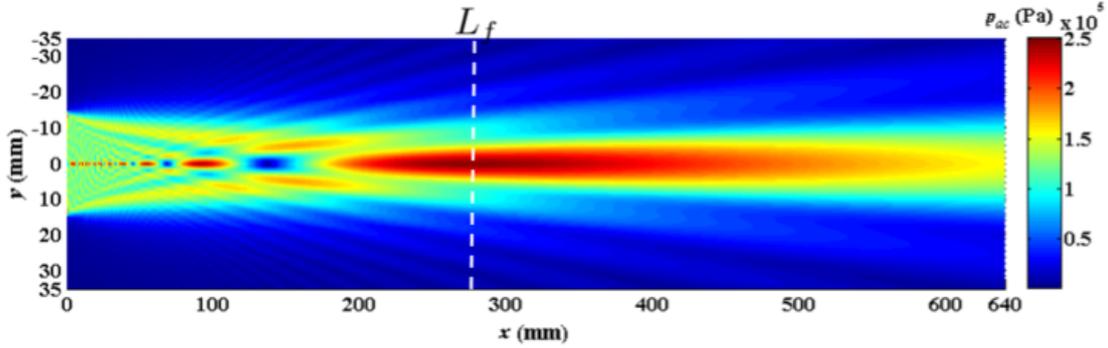


FIGURE 2.9 – Amplitude du champ de pression acoustique dans le plan horizontal Oxy passant par l'axe du faisceau acoustique pour une source de fréquence 2 MHz et de diamètre $d_s = 28$ mm, plongée dans l'eau (Moudjed, 2013)

2.2.2.2 Intensité et puissance acoustique - définitions

L'intensité acoustique est définie par $I_{ac} = \frac{1}{T} \int p_{ac} u_{ac} dt$ soit, avec la relation $p_{ac} = \rho c u_{ac}$ valable pour une onde plane, l'expression s'écrit : $I_{ac} = \frac{1}{T} \int \rho_0 c u_{ac}^2 dt$ avec $u_{ac} = U_{ac} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) e^{-\alpha_{ac} x}$

$$I_{ac} = \frac{1}{2} \rho_0 c U_{ac}^2 e^{-2\alpha_{ac} x} \quad (2.22)$$

La puissance acoustique est définie comme l'intégrale de l'intensité sur la surface du transducteur :

$$P_{ac} = \int \int I_{ac} r dr d\theta = 2\pi \int_0^{r_s} I_{ac} r dr \quad (2.23)$$

Cette grandeur globale constituera le paramètre de contrôle des expériences entreprises dans le cadre de ce travail de thèse.

2.2.3 Écoulement généré par l'*acoustic streaming*

Pour rendre compte des observations expérimentales sur les amplitudes de vitesse mesurées, nous rappelons le modèle proposé par Moudjed (2013) précédant le présent travail. L'approche proposée est légèrement différente de celle de Nyborg (1953) et Lighthill (1978) qui font un développement perturbatif des champs et qui identifient les termes d'ordre 2 comme le forçage acoustique. Ici, il s'agit d'une séparation en échelle de temps des variables de pression et de vitesse.

La décomposition en échelles de temps consiste à décomposer les variables du problème en une partie acoustique, notée par l'indice (ac), variant rapidement, et une partie *streaming* correspondant à l'écoulement, notée par l'indice (e), et qui varie très lentement par rapport à la partie acoustique. La partie acoustique est supposée périodique avec une moyenne nulle sur une période $T = \frac{1}{f}$. Dans la suite la moyenne est identifiée par $\overline{(\cdot)}$. En raison des variations lentes de l'écoulement, la valeur instantanée d'une variable du *streaming* est considérée égale à sa moyenne sur une période acoustique T et la moyenne d'une variable acoustique est supposée nulle ($\overline{u_{ac,i}} = 0$).

$$\begin{aligned} u_i &= u_{ac,i} + u_{e,i} \\ p &= p_{ac} + p_e \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dans les liquides, la perturbation du volume et par conséquent de la masse volumique au passage de l'onde acoustique (ρ_{ac}) est négligeable devant la masse volumique d'équilibre (ρ_e) qui est ainsi égale à celle du fluide. En moyennant sur le temps, l'équation de conservation de la masse, on obtient (2.25) :

$$\overline{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_j)}{\partial x_j}} = \frac{\partial \overline{u_{e,j}}}{\partial x_j} = 0 \quad (2.25)$$

Finalement, l'équation de la conservation de la quantité de mouvement pour un fluide incompressible moyennée dans le temps après décomposition a pour formulation :

$$\rho \left(\frac{\partial \overline{u_{e,i}}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\rho u_{e,i} u_{e,j}}}{\partial x_j} \right) + \rho \frac{\partial \overline{u_{ac,i} u_{ac,j}}}{\partial x_j} = -\frac{\partial \overline{p_e}}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 \overline{u_{e,i}}}{\partial x_j^2} \quad (2.26)$$

On peut ainsi définir un terme de forçage acoustique $\overline{f_{ac,i}}$ couplant le champ acoustique et le champ hydrodynamique :

$$\overline{f_{ac,i}} = -\rho \frac{\partial \overline{u_{ac,i} u_{ac,j}}}{\partial x_j} \quad (2.27)$$

Si on considère l'hypothèse d'une onde plane progressive et sinusoïdale atténuée se propageant sur l'axe x , la vitesse acoustique est définie par :

$$\begin{aligned} u_{ac,x}(x, y, z, t) &= U_{ac}(y, z) e^{-\alpha_{ac} x} \cos(2\pi f t - kx) \\ u_{ac,y}(x, y, z, t) &= u_{ac,z}(x, y, z, t) = 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

avec U_{ac} l'amplitude de la vitesse acoustique à la source. La force acoustique s'écrit ainsi sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \overline{f_{ac,x}} &= \rho \alpha_{ac} U_{ac}^2 e^{-2\alpha_{ac} x} \\ \overline{f_{ac,y}} &= \overline{f_{ac,z}} = 0 \end{aligned} \quad (2.29)$$

L'équation (2.22) permet de relier la force acoustique f_{ac} à l'intensité acoustique :

$$\overline{f_{ac,x}} = \frac{2\alpha_{ac}}{c} I_{ac} \quad (2.30)$$

Cette force volumique est présente dans le fluide le long du faisceau acoustique. Ces dépendances spatiales sont comprises dans l'expression de I_{ac} , qui est elle même proportionnelle au carré de l'amplitude de pression acoustique représentée sur la figure 2.9.

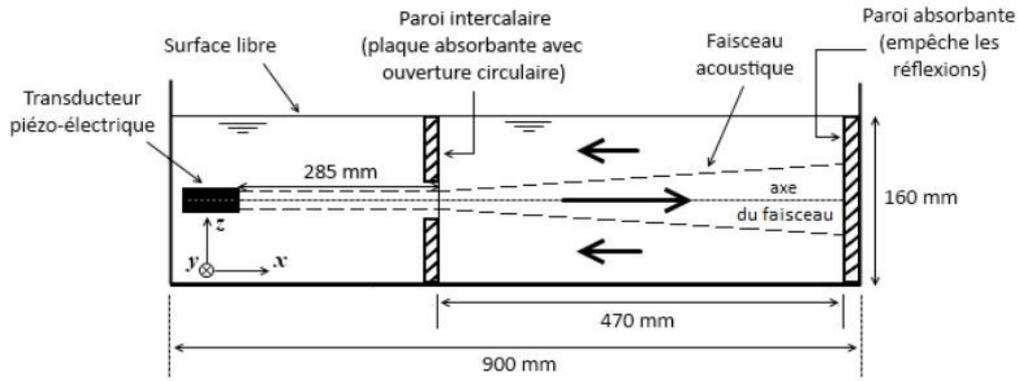


FIGURE 2.10 – Configuration expérimentale utilisée dans la cadre de la thèse de Moudjed (2013) afin de caractériser l'écoulement dans le champ lointain. La cuve est remplie en eau déminéralisée et le transducteur est introduit en incidence normale.

2.2.3.1 Configuration jet droit - Loi d'échelles

L'installation expérimentale utilisée dans le cadre de ce travail est basée sur le dispositif expérimental ASTRID (*Acoustic STReaming Investigation Device*, figure 2.10) mis en place lors de la thèse de Moudjed (2013). Son travail a permis la caractérisation de l'écoulement généré par les ondes acoustiques à la fois expérimentalement et numériquement. Dans cette configuration d'un jet droit, le faisceau se propage dans le volume fluide, éventuellement jusqu'à une paroi absorbante, évitant la réflexion du faisceau acoustique. On rappelle ici les résultats essentiels développés dans la thèse de Moudjed (2013) basés sur des mesures du champ de vitesse dans un plan contenant l'axe acoustique et sur un raisonnement en ordre de grandeur. L'écoulement d'*acoustic streaming*, décrit par l'équation de conservation de quantité de mouvement (2.31), est dû principalement aux effets inertiels, visqueux et au forçage acoustique.

$$\frac{\partial u_{e,i}}{\partial t} + u_{e,i} \frac{\partial u_{e,i}}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_i}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_{e,i}}{\partial x_j^2} + \frac{1}{\rho} f_{ac,i} \quad (2.31)$$

La figure 2.11 illustre l'évolution de la vitesse axiale pour différentes puissances. Le champ proche est caractérisé par une accélération très forte par rapport au champ lointain. En effet, deux comportements de la vitesse le long de l'axe acoustique sont distingués :

- Dans les premiers centimètres, l'accélération et donc les effets inertiels sont dominants. Équilibrer le terme d'inertie avec la force acoustique permet d'estimer la vitesse sur l'axe du transducteur dans cette zone en fonction du forçage acoustique

$$u_e \propto \sqrt{\frac{2\alpha_{ac} P_{ac}}{\rho c \pi R_{ac}^2}} x \quad (2.32)$$

montrant que la vitesse caractéristique de l'écoulement est proportionnel à $\sqrt{P_{ac}}$.

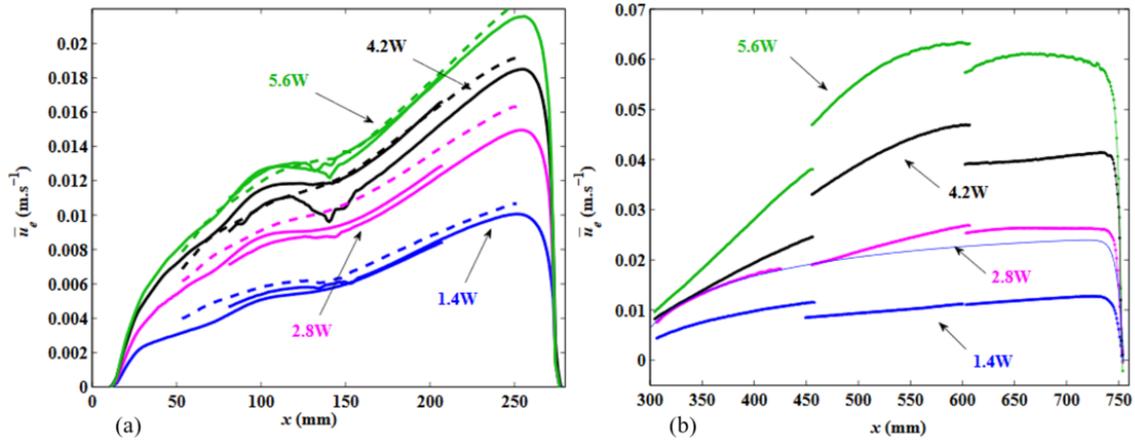


FIGURE 2.11 – Profils expérimentaux longitudinaux de la vitesse axiale moyenne \bar{u}_e sur l'axe acoustique ($f = 2$ MHz), pour les puissances acoustiques de 1.4, 2.8, 4.2 et 5.6W en champ proche (a) et en champ lointain (b) $x = 0$ correspond à la surface du transducteur (Moudjed, 2013).

- Loin du transducteur, les effets d'inertie deviennent négligeables devant les effets visqueux. On a alors un équilibre entre la force visqueuse et la force acoustique permettant d'identifier la loi (2.33) en champ lointain :

$$u_e \propto \frac{2\alpha_{ac}P_{ac}}{\mu c \pi} \quad (2.33)$$

Cette loi, valable dans l'approximation où le rayon du jet est équivalent à celui du faisceau ($R_{jet} \simeq R_{ac}$), montre que la vitesse caractéristique de l'écoulement est proportionnelle à P_{ac} . Ce comportement est attendu à partir d'une certaine distance :

$$x_{lim} \propto \frac{8\pi}{1.22^2} \frac{\mu^2 f}{\alpha_{ac} \rho P_{ac}} \quad (2.34)$$

Ces deux lois d'échelle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature et décrivent correctement l'écoulement de la configuration étudiée dans ce travail.

2.2.3.2 Impédances acoustiques et lois de réflexion

Lorsque le faisceau acoustique est orienté de manière à impacter une paroi en incidence oblique, les angles de réflexion/réfraction peuvent être déterminés selon les lois de Snell-Descartes, analogues aux lois d'optique.

$$\frac{\sin \theta_1}{v_{L,1}} = \frac{\sin \theta_2}{v_{L,2}} \quad (2.35)$$

avec θ_1 et θ_2 les angles d'incidence et de réfraction (transmission) et $v_{L,1}$, $v_{L,2}$ les vitesses de propagation longitudinales dans le milieu incident (liquide) et le milieu dans lequel se propage les ondes transmises (solide). La proportion d'énergie réfléchi lors du passage entre deux milieux dépend de leurs impédances acoustiques et des vitesses de propagations de l'onde.

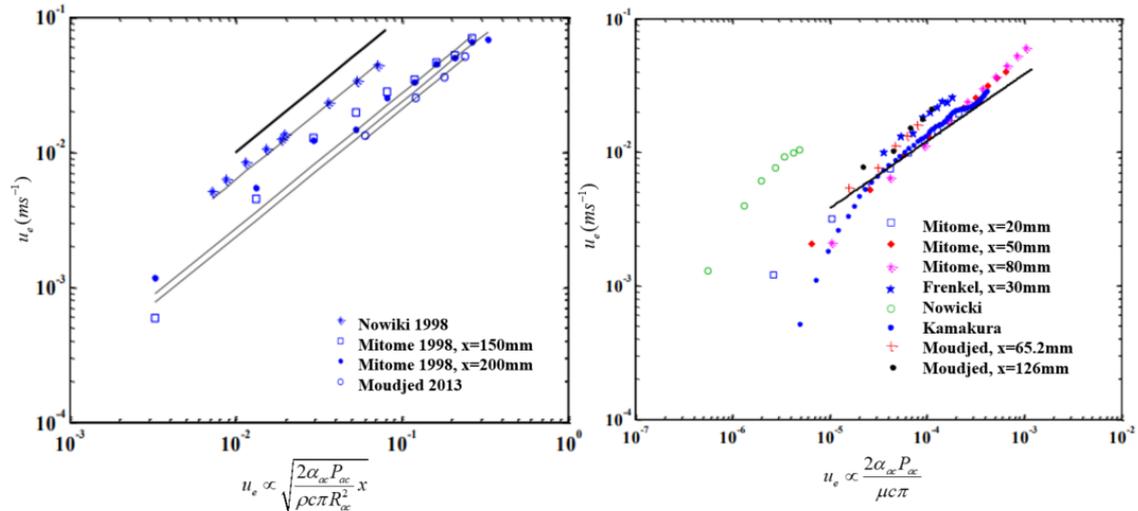


FIGURE 2.12 – Observation des lois d'échelle en champ proche (2.32) et en champ lointain (2.33) avec différentes études expérimentales antérieures (Moudjed, 2013).

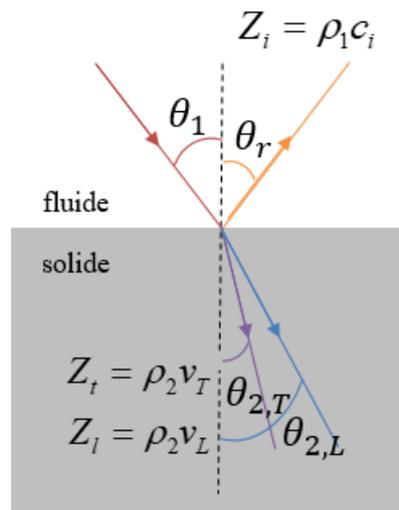


FIGURE 2.13 – A l'interface entre les deux milieux d'impédances acoustiques : Z_1 et Z_2 . Une partie du faisceau incident (θ_1) est réfléchi (θ_r) et l'autre partie est transmise soit par ondes transverses ($\theta_{2,T}$) soit par ondes longitudinales ($\theta_{2,L}$).

L'impédance acoustique d'un milieu est définie comme le produit de la masse volumique et de la célérité du son dans ce milieu : $Z = \rho c$.

Dans les liquides les ondes sonores se propagent longitudinalement selon une vitesse notée $c = v_{L,1}$. Dans les solides, il existe en revanche deux modes de propagation : onde transverse (onde de cisaillement) et onde longitudinale (figure 2.13). Par ailleurs, ces deux modes ont des vitesses de propagation v_T et v_L généralement de valeurs différentes (tableau 2.2).

Afin d'éviter la transmission d'ondes longitudinales dans le milieu 2 et par conséquent

Milieu	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Vitesse longitudinal v_L (m.s ⁻¹)	Vitesse transversal v_T (m.s ⁻¹)	Impédance acoustique $Z = \rho v_L$ (kg.m ⁻² .s ⁻¹)
Eau	1000	1480		1.4x10 ⁶
Verre (pyrex)	2320	5640	3280	13.1x10 ⁶
Platine	21400	3260	1730	69.7x10 ⁶

TABLE 2.2 – Les paramètres de différents milieux permettant l'identification des angles de réflexion totale dans le montage expérimental (cf. Chap 3).

assurer une réflexion totale du faisceau acoustique, il faut : $\frac{\sin \theta_1}{v_{L,1}} > \frac{1}{v_{L,2}}$, soit :

$$\sin \theta_{\text{lim}} = \frac{v_{L,1}}{v_{L,2}} \quad (2.36)$$

avec θ_{lim} l'angle limite, au-dessus duquel ($\theta_1 > \theta_{\text{lim}}$), il y a réflexion totale.

- A l'interface eau (*i*), verre (*t*) :

➤ Ondes longitudinales :

$$\sin \theta_{\text{lim}} = \frac{1480}{5640}, \theta_{\text{lim}} = 15.2^\circ \quad (2.37)$$

➤ Ondes transversales :

$$\sin \theta_{\text{lim}} = \frac{1480}{3280}, \theta_{\text{lim}} = 26.8^\circ \quad (2.38)$$

- A l'interface eau (*i*), platine (*t*) :

➤ Ondes longitudinales :

$$\sin \theta_{\text{lim}} = \frac{1480}{3260}, \theta_{\text{lim}} = 27.0^\circ \quad (2.39)$$

➤ Ondes transversales :

$$\sin \theta_{\text{lim}} = \frac{1480}{1730}, \theta_{\text{lim}} = 58.8^\circ \quad (2.40)$$

On peut définir un coefficient de réflexion R et de transmission T en intensité au passage du milieu 1 vers le milieu 2 :

- En incidence normale :

$$R = \left(\frac{Z_{2,L} - Z_1}{Z_{2,L} + Z_1} \right)^2, T = \frac{4Z_{2,L}Z_1}{(Z_{2,L} + Z_1)^2} \quad (2.41)$$

- En incidence oblique :

$$R = \left(\frac{Z_{2,L} \cos \theta_1 - Z_1 \cos \theta_{2,L}}{Z_{2,L} \cos \theta_1 + Z_1 \cos \theta_{2,L}} \right)^2, T = 1 - R \quad (2.42)$$

Lorsque l'onde incidente arrive à un angle $\theta_1 > \theta_{\text{lim}}$, la réflexion est totale ($R = 1$) et toute l'intensité acoustique est réfléchie.

2.2.3.3 Configuration d'un jet réfléchi sur une paroi

Les écoulements d'*acoustic streaming* générés avec un transducteur unique donnent lieu à des champs de vitesse essentiellement dans la direction de propagation. Afin d'étudier des géométries plus complexes d'écoulements visant un brassage en volume, notamment à une interface solide/liquide, une ou plusieurs réflexions du faisceau acoustique sur les parois de la cuve ou du creuset peuvent être mises à profit. La présente section est dédiée à la description de l'hydrodynamique et de l'acoustique dans le cas d'une réflexion du faisceau acoustique, comme cela sera le cas dans notre dispositif expérimental présenté au chapitre 3.

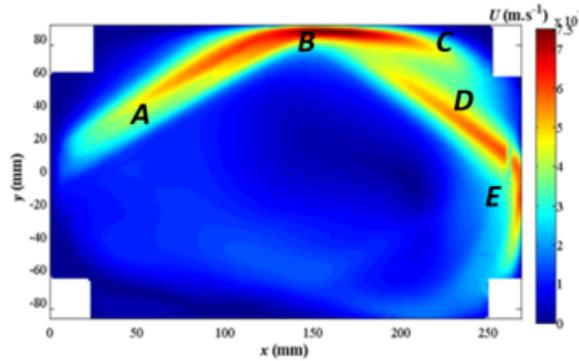


FIGURE 2.14 – Champ de vitesse expérimental par mesures PIV dans le plan Oxy passant par l'axe du faisceau acoustique se réfléchissant sur une paroi. $P_{ac} = 2W$; la région A correspond au jet incident, B à la zone d'impact, C au jet pariétal principal, D au jet réfléchi et E au second jet pariétal (Moudjed *et al.*, 2016).

La figure 2.14 montre des structures particulières qu'on peut décomposer en cinq zones. Le jet incident (zone A) légèrement décalé par rapport à l'axe de "tir" acoustique. En effet, le jet est décalé vers la paroi de réflexion. Sur cette paroi au niveau de la zone de réflexion, l'écoulement atteint le maximum de vitesse. Cela est dû à l'accumulation continue de quantité de mouvement que subissent les particules fluides depuis le début du jet incident jusqu'à cette zone d'impact. Dans cette configuration, la vitesse est de l'ordre du centimètre par seconde pour des puissances acoustiques de quelques watts. On distingue l'apparition d'un jet le long de la paroi qui ne correspond à aucun forçage acoustique ; l'origine de ce jet est donc inertiel et par la suite il sera désigné comme un jet pariétal. Ensuite, un jet réfléchi est généré par les ultrasons réfléchis sur la paroi. Finalement, au niveau de la paroi absorbante on reconnaît un second jet pariétal de même origine que celui de la zone C.

Les lois d'échelles présentées dans la section 2.2.3.1 ont été appliquées à la fois au jet incident et au jet réfléchi.

Une mise à l'échelle appropriée permet de tracer sur la même figure 2.15, les profils de vitesse obtenus pour différentes configurations (jet droit et jet réfléchi). En effet, l'équilibre entre la force acoustique et le terme d'inertie lié à l'accélération de l'écoulement le long du jet, donne la loi d'échelle suivante sur l'axe du faisceau (x compté à partir de la paroi correspondant à l'"origine" du jet considéré) :

$$u \propto \sqrt{\frac{2f_{ac,max}}{\rho d_s} x^2} \quad (2.43)$$

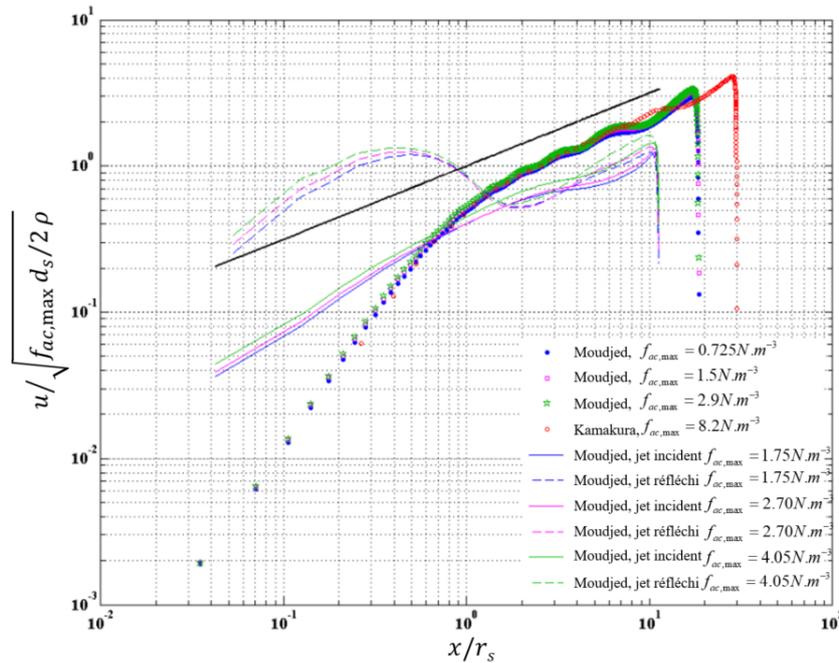


FIGURE 2.15 – Comparaison de la vitesse longitudinale le long de l’axe du jet incident (trait continu) et du jet réfléchi (trait discontinu) issu du modèle numérique de Moudjed *et al.* (2016) en comparaison avec les vitesses d’un jet droit (présentées en points) de Moudjed *et al.* (2014) et Kamakura *et al.* (1996). La ligne noire correspond à la loi d’échelle en racine (2.32).

Un bon accord est observé globalement le long du jet incident et du jet réfléchi. L’augmentation brusque pour $x < r_s$, dans le cas du jet réfléchi est dû à la complexité des phénomènes présents dans la zone d’impact. Par conséquent, un faisceau ultrasonore réfléchi sur une paroi peut générer un écoulement considérable qui peut affecter de manière significative les phénomènes de transfert dans un grand nombre de procédés.

2.2.4 Modélisation numérique d’écoulement d’*acoustic streaming*

Afin d’explorer des paramètres plus étendus inaccessibles expérimentalement et étudier des configurations d’écoulements de plus en plus complexes, des simulations numériques d’*acoustic streaming* ont été développées au laboratoire.

Les modèles développés dans l’équipe reposent sur deux types de méthodes numérique :

- simulations à l’aide d’un logiciel de mécanique des fluides numérique destiné à l’ingénieur (CFD),
- simulations à l’aide d’un logiciel maison basé sur les méthodes spectrales.

Les 2 approches reposent sur les mêmes raisonnements quant à la prise en compte de la force acoustique générant l’écoulement. Une présentation détaillée des techniques numériques sortent du cadre de ce manuscrit. Cependant, les différentes étapes sont présentées sur la figure 2.16.

Dans le cas du logiciel pour l’ingénieur StarCCM+, le maillage est créé directement sous StarCCM+. Il est ensuite raffiné en fonction de la géométrie étudiée : jet droit ou

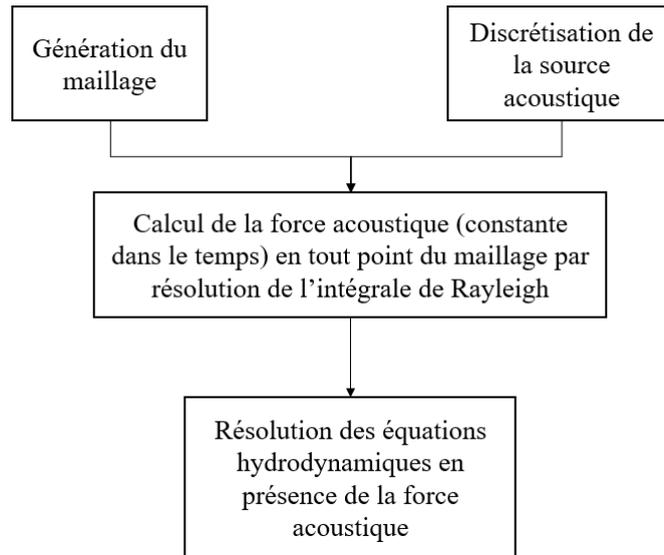


FIGURE 2.16 – La démarche suivie pour mettre on œuvre de la modélisation numérique.

réfléchi. La source acoustique est ensuite discrétisée en plusieurs sources ponctuelles afin de calculer la pression acoustique en tout point du maillage par résolution de l'intégrale de Rayleigh (2.17), le calcul est fait sous Matlab. La pression acoustique maximale a une valeur imposée $p_{ac,max} = \rho c U_{ac}$ en tout point de la source pour un forçage donné. La force acoustique est évaluée dans tout le volume étudié par la relation suivante :

$$f_{ac} = \frac{\alpha_{ac} p_{ac}^2}{\rho c^2} \quad (2.44)$$

En considérant que le problème est linéaire, la variation de la puissance acoustique est accomplie au moyen d'un facteur multiplicatif sur la valeur de la force. Ceci présente un gain de temps considérable en évitant le recalcul de l'intégrale de Rayleigh. La force acoustique est ensuite considérée comme une force volumique classique pendant la résolution des équations de l'écoulement.

L'avantage du logiciel commercial de CFD est sa souplesse d'utilisation et la variété de géométries envisageables. Cependant le temps de calcul sur des maillages fins peut devenir rédhibitoire.

Dans le cas des méthodes spectrales, développées par Daniel Henry au LMFA, ce code utilise des éléments spectraux avec un schéma semi-implicite en temps (Launay *et al.*, 2019). Les méthodes spectrales quant à elles sont bien précises notamment en proche paroi où le maillage est naturellement plus fin. Des difficultés de mise en place peuvent apparaître pour des géométries complexes.

Pour reproduire numériquement un écoulement issu d'une ou plusieurs réflexions du faisceau acoustique sur une paroi, il faut adapter l'étape du calcul de la force acoustique (figure 2.17). Le champ de pression du faisceau réfléchi est calculé en considérant une source fictive symétrique de la source réelle par rapport à la paroi sur laquelle a lieu la réflexion. Le chemin acoustique ainsi parcouru est pris en compte et par conséquent l'atténuation de l'amplitude du faisceau au cours de sa propagation également.

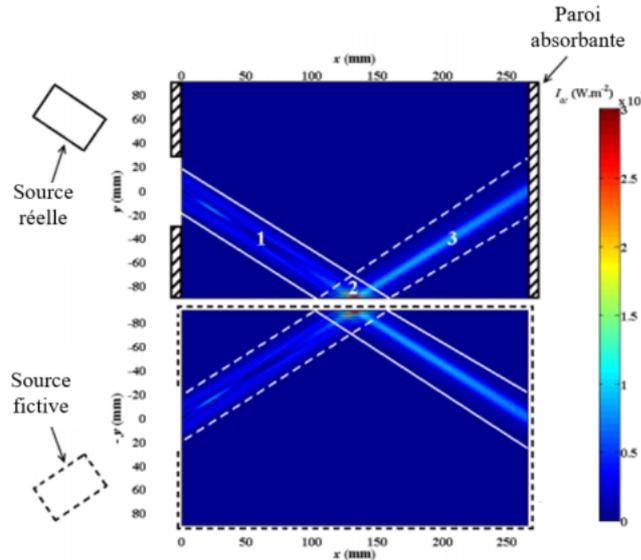


FIGURE 2.17 – Champ de pression acoustique dans le plan horizontal Oxy avec une réflexion sur la paroi latérale. La partie du haut de la figure correspond au domaine réel et la partie du bas au domaine fictif. Le champ acoustique est composé de trois parties : le faisceau incident (région 1), le faisceau réfléchi (région 3) et la zone de réflexion correspondant à l'intersection de ces deux faisceaux (région 2).

Remarque

Les résultats des simulations numériques par les différentes méthodes présentées dans cette partie sont en bon accord avec les mesures expérimentales du champ de vitesse des écoulements d'*acoustic streaming*. Le passage de l'expérience au modèle numérique nécessite néanmoins un calage de l'amplitude maximum de la force acoustique calculée numériquement.

En effet, dans les expériences, le paramètre de contrôle est la puissance électrique délivrée au transducteur. La non maîtrise du rendement du transducteur η rend la connaissance précise de la valeur de la puissance acoustique effectivement transmise au fluide impossible. Voir la discussion de Moudjed (2013) qui a essayé de caractériser le rendement du transducteur utilisé pour les expériences présentées dans le chapitre 4. Déjà en 2013, il a été noté que le rendement du transducteur peut varier légèrement avec le vieillissement de celui-ci.

$$P_{ac} = \eta P_{elec} \quad (2.45)$$

La valeur numérique de f_{max} est donc ajustée par un facteur multiplicatif permettant l'obtention de résultats quantitatifs comparables à ceux mesurés expérimentalement par PIV.

2.3 Techniques électrochimiques

Par la suite, nous nous intéressons à la caractérisation expérimentale de l'influence de l'*acoustic streaming* sur le transfert de masse pariétal. Néanmoins, peu de techniques

expérimentales sont adaptées à ce type de mesures. Globalement, deux méthodes se distinguent ; l'anémomètre à film chaud permettant le suivi des transferts thermiques et les méthodes d'électrochimie analytique capables de décrire l'évolution du champ de concentration. Pour ce travail, nous avons opté pour les méthodes électrochimiques aussi connues par l'appellation des techniques polarographiques.

Ces méthodes expérimentales sont basées sur les propriétés de diffusion des composants chimiques, spécifiquement les espèces électroactives (Nernst, 1904). L'application des méthodes d'électrochimie analytique pour accéder à la caractérisation de l'écoulement est due principalement aux travaux fondateurs de Reiss et Hanratty (1963a) et Hanratty et Campbell (2017). Ces méthodes ont été utilisées depuis, pour décrire le transfert de masse dans un fluide en présence d'un écoulement ou aussi estimer le frottement pariétal (Lebouche et Cognet, 1967). Pour la présente étude, nous travaillons avec ces méthodes pour estimer le transfert de masse.

2.3.1 Principe de l'électrochimie analytique et les modes de transports

Les systèmes électrochimiques se composent d'un milieu conducteur des ions : l'électrolyte en contact avec des conducteurs électroniques : les électrodes. L'interface électrode/électrolyte est siège de phénomènes associés aux transferts des charges résultant des réactions d'oxydoréduction (2.46).



En fonction des réactions présentes à proximité des électrodes on distingue l'anode et la cathode respectivement sièges d'une réaction d'oxydation et de réduction. L'équilibre est défini à courant nul et correspond à la valeur du potentiel spécifié par la loi de Nernst (2.47) en fonction de la concentration en solution du couple considéré (C_{Ox}, C_{Red}) :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (2.47)$$

où E^0 est le potentiel standard du couple redox considéré, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday. Le potentiel fourni par Nernst est une donnée thermodynamique. Parfois le potentiel mesuré sur une électrode diffère de ce potentiel de Nernst car l'électrode est le siège de différentes réactions d'oxydoréduction. On parle alors de potentiel mixte ou à courant nul. ce potentiel est à la fois gouverné par la thermodynamique mais aussi par la cinétique des différentes réactions. Dans le cas d'une électrode inerte et d'un système électrochimique rapide, le potentiel mesuré à l'OCP est le potentiel thermodynamique.

Le passage d'un courant dans le circuit externe est représentatif du mouvement des ions à l'intérieur de la cellule électrochimique. Ce mouvement résulte du transfert des espèces électroactives de l'électrolyte vers la surface de l'électrode par trois modes de transport :

- **La diffusion moléculaire** au voisinage de l'électrode sous l'effet du gradient de concentration lui même provoqué par la consommation des espèces par oxydoréduction au contact de l'électrode.
- **La migration ionique** due au champ électrique résultant de la polarisation de l'électrode. Ce mode de transport peut être supprimé en ajoutant un électrolyte neutre en excès.

- **La convection** naturelle ou forcée au sein de la solution.

Les techniques d'électrochimie analytique consistent à appliquer une différence de potentiel entre l'anode et la cathode et de suivre l'évolution du courant. Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons les principales méthodes utilisées dans le cadre de ce travail. Pour plus de détails se référer à (Trémillon, 1993; Pletcher *et al.*, 2011).

2.3.2 Voltamétrie à balayage linéaire

L'application d'une surtension $\eta = E - E_{eq}$ favorise une réaction d'oxydation ou de réduction à la surface de l'électrode. Le courant électrique résultant i traversant une électrode de surface A dépend des constantes de vitesse de transfert de charges des réactions d'oxydation et de réduction : k_{Ox} et k_{Red} du système étudié ainsi que des concentrations des espèces consommées à l'interface électrode/électrolyte, C_{Red}^0 et C_{Ox}^0 , à travers la relation :

$$i = i_{Ox} + i_{Red} = nFA (k_{Ox}C_{Red}^0 - k_{Red}C_{Ox}^0) \quad (2.48)$$

La figure 2.18 présente les deux cas envisageables. A l'équilibre, $\eta = 0$ les réactions

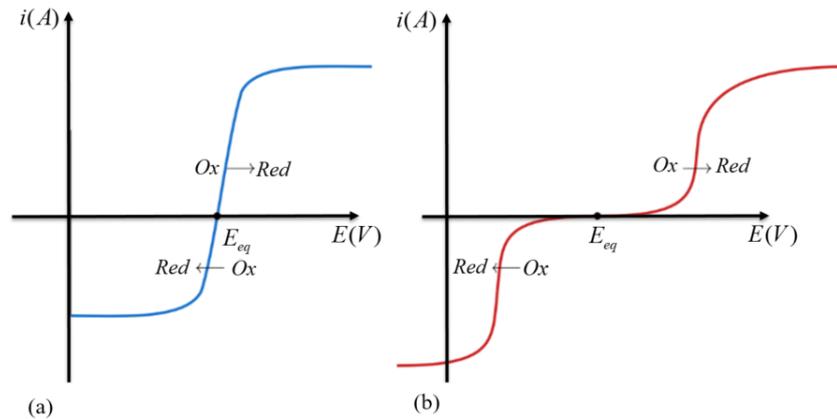


FIGURE 2.18 – Courbe de polarisation $i - E$ en réponse à un balayage linéaire pour un système rapide (a) et un système lent (b).

électrochimiques de réduction et d'oxydation donnent des courants partiels i_{Red} et i_{Ox} opposés et de valeur absolue égale à i_0 . Le courant d'échange de la réaction est alors :

$$i_0 = nFAk_{Ox}C_{Red}^0 = nFAk_{Red}C_{Ox}^0 \quad (2.49)$$

Si la réaction est lente, la surtension appliquée doit dépasser un certain seuil afin d'observer un courant significatif. Ce courant est décrit par l'équation de Butler-Volmer (2.50) (Pletcher *et al.*, 2011).

$$i = i_0 \left[\frac{C_{Ox}^0}{C_{Ox}} \exp \left(\alpha_{Ox} \frac{nF}{RT} \eta \right) - \frac{C_{Red}^0}{C_{Red}} \exp \left(-\alpha_{Red} \frac{nF}{RT} \eta \right) \right] \quad (2.50)$$

Pour le cas d'un système rapide, une très faible surtension suffit pour constater un courant notable. Le courant croît proportionnellement à la surtension appliquée jusqu'à atteindre

la limite diffusionnelle. Dans ce régime, le courant dit courant limite, I_{lim} , est donné, après simplification de l'équation de Butler-Volmer, par :

$$\begin{aligned} I_{lim,Ox} &= nFAK_{Red}C_{Ox} \\ I_{lim,Red} &= nFAK_{Ox}C_{Red} \end{aligned} \quad (2.51)$$

tels que K_{Red} et K_{Ox} sont les coefficients de transfert respectifs des réducteurs et des oxydants. Le mode de transfert et la vitesse du processus sont principalement définis par le couple redox et l'électrode étudiée.

2.3.3 Polarographie

Le terme "polarographie" désignait initialement un cas particulier de la voltamétrie. L'électrode étudiée est faite de gouttes de mercure s'écoulant à l'extrémité d'un capillaire de petit diamètre (figure 2.19). Chaque goutte correspond à une électrode renouvelée identique à la précédente du point de vue géométrique ce qui permet une reproductibilité du régime de diffusion pseudo-stationnaire. L'exploitation des polarogrammes donne accès aux principaux paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs aux phénomènes de réduction difficiles à mettre en œuvre sur des électrodes classiques. Cette technique découverte par Heyrovsky en 1922, lui vaudra un prix Nobel en 1959. De cette méthode sont nées les techniques d'électrochimie analytique s'intéressant à la mesure du courant circulant dans une cellule électrochimique en fonction du potentiel imposé.

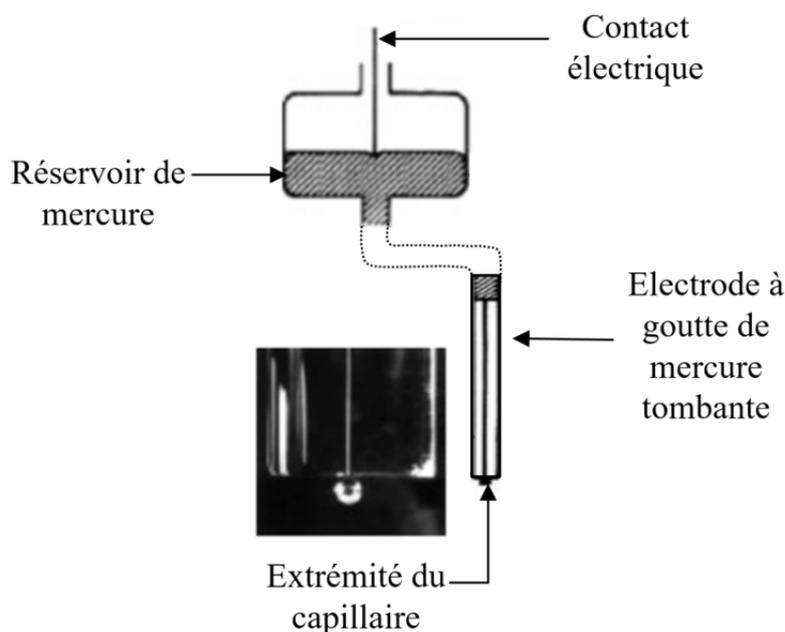


FIGURE 2.19 – Schéma de principe de l'électrode à goutte de mercure tombante (Hau-chard, 2008).

En mécanique des fluides, le terme "polarographie" désigne les méthodes expérimentales électrochimiques de caractérisation de l'écoulement près de l'interface d'une électrode en vue de la mesure du frottement pariétal. Le protocole de cette dernière correspond au principe de la chronoampérométrie en électrochimie analytique. Pour éviter tout risque d'ambiguïté nous utiliserons le terme **chronoampérométrie** dans la suite du manuscrit.

2.3.3.1 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique d'électrochimie consistant à imposer une différence constante de potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le courant produit à l'électrode étudiée est ensuite relevé en fonction du temps. Dans le cas d'un transfert rapide, réversible et limité par la diffusion, les électrodes sont polarisées pour obtenir un courant limite (2.3.2). L'espèce suivie est instantanément consommée au contact de l'interface de l'électrode, on considère alors $C_{\text{Ox}}^0 = 0$ ¹. La différence de potentiel imposée entre les deux électrodes conduit à la formation d'une couche limite de diffusion à l'interface de l'électrode de travail. Dans le régime de diffusion pure, le courant mesuré en régime permanent permet de mesurer le flux pariétal ϕ (2.52) :

$$\phi = \frac{I_{\text{lim}}}{nF} \quad (2.52)$$

Connaissant la surface d'échange A et le coefficient de diffusion des ions dans l'espèce considérée D , gouvernant le transfert de masse pendant la réaction d'oxydation, on peut en déduire le gradient de concentration :

$$\phi = AD \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{\text{paroi}} \quad (2.53)$$

On peut alors introduire l'épaisseur de la couche limite définie par :

$$\delta = \frac{C^\infty}{\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{\text{paroi}}} \quad (2.54)$$

avec C^∞ la concentration au cœur de la solution. L'équation (2.52) devient alors :

$$I_{\text{lim}} = nFA \frac{D}{\delta} C^\infty \quad (2.55)$$

Nous constatons donc que la chronoampérométrie donne une estimation indirecte de l'épaisseur de la couche limite solutale δ au niveau de l'électrode de travail.

2.3.3.2 Voltamétrie sur électrode tournante

Les techniques d'électrochimie analytique ont été également utilisées en présence d'un écoulement soigneusement contrôlé dans le but de mesurer la concentration d'une espèce électroactive connaissant son coefficient de diffusion D ou l'inverse. En effet, des mesures par électrode à disque tournant (électrode tournante) sont couramment effectuées pour caractériser le coefficient du transfert de masse.

La voltamétrie sur disque tournant consiste, comme son nom l'indique, à entraîner l'électrode en rotation autour de son axe de symétrie ce qui engendre la mise en mouvement de l'électrolyte. L'avantage de cette méthode est que l'apport de matière par diffusion et convection hydrodynamique est contrôlé et que l'on dispose d'une solution analytique pour le champ de vitesse généré par un disque tournant.

1. Les phénomènes chimiques et physiques présents dans le domaine cathodique ($i < 0$) et dans le domaine anodique ($i > 0$) sont similaires. Nous avons ainsi choisi de présenter dans cette partie la physique du domaine anodique et où l'électrode étudiée sera désignée par électrode de travail

Electrode	Le courant limite en régime diffusionnel (A)
Disque tournant	$0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}AC^\infty\omega^{1/2}$
Cylindre tournant	$0.064nFD^{2/3}v^{-0.34}AC^\infty r^{0.4}\omega^{0.7}$
Hémisphère tournante	$0.451nFD^{2/3}v^{-1/6}AC^\infty\omega^{1/2}$
Cylindre*	$0.61nFD^{2/3}v^{-1/6}AC^\infty(u/r)^{1/2}$
Disque*	$0.55nFD^{2/3}v^{-1/6}AC^\infty(u/r)^{1/2}$

TABLE 2.3 – La réponse voltamétrique des électrodes en présence de convection forcée (* : écoulement laminaire en conduite), ω vitesse de rotation de l'électrode et u la vitesse de l'écoulement (Brett *et al.*, 1993).

Si le potentiel imposé correspond à une limitation diffusionnelle, la valeur limite du courant (I_{lim}) est définie par l'apport de matière à l'électrode par diffusion et par convection. Le courant limite mesuré est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ω .

$$I_{lim} = 1.554nFD^{2/3}v^{-1/6}AC^\infty\omega^{1/2} \quad (2.56)$$

Ainsi, la pente de la courbe $I = f(\omega^{1/2})$ permet de déterminer le coefficient de diffusion D connaissant v la viscosité cinématique de l'électrolyte, C^∞ la concentration et A la surface d'échange de l'électrode.

Par ailleurs, l'utilisation d'une électrode tournante (Walsh *et al.*, 2017) de forme cylindrique permet la caractérisation de transfert de masse pariétal en régime turbulent (Eisenberg *et al.*, 1956; Labraga *et al.*, 2002; Labraga et Berkah, 2004). Le tableau 2.3 résume les lois caractérisant l'épaisseur de la couche limite solutale δ en fonction de l'écoulement imposé.

Il se dégage plusieurs lois d'échelles en ω en fonction de la géométrie de l'électrode et de la configuration (Table 2.3).

2.3.3.3 Caractérisation d'un écoulement par les méthodes électrochimiques

Lorsque l'on s'affranchit du transport par migration à l'aide d'un électrolyte de support en excès, le transfert de masse dans une cellule électrochimique en présence d'un écoulement est dû à la contribution de deux modes de transport, la densité de flux de diffusion $-D\vec{\nabla}C$ et la densité de flux convectif $C\vec{u}$ où \vec{u} désigne le champ de vitesse. L'équation générale de transport convecto-diffusif au sein d'un fluide incompressible se formule alors par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}C = D\vec{\nabla}^2C \quad (2.57)$$

On suppose que le coefficient de diffusion D est uniforme et ne dépend en particulier pas de C . Les mesures de chronoampérométrie en dynamique des fluides, visent principalement à caractériser le gradient de vitesse normal à la paroi $G = \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=0}$ (figure 2.20).

Une analyse d'ordres de grandeur permet de relier le gradient pariétal au courant mesuré expérimentalement. Cette approche est basée sur l'idée que pour les solutions électrolytiques, du fait de leur nombre de Schmidt très élevé (typiquement $Sc = \frac{\nu}{D} > 1000$), l'épaisseur de la couche limite solutale δ est très petite devant la couche limite hydrodynamique δ_{hyd} (figure 2.20). On peut alors décrire la variation de vitesse à la paroi comme

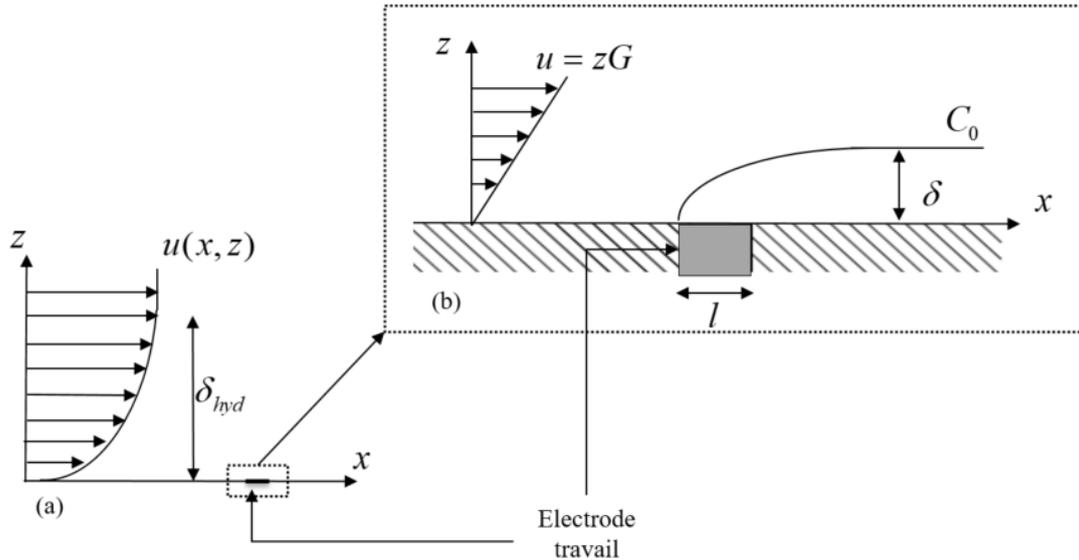


FIGURE 2.20 – Principe de la méthode électrochimique et formation de la couche limite solutale (b) au niveau de l'interface de l'électrode de taille l et schématisation du champ de vitesse (a).

linéaire, à l'échelle de l'épaisseur de la couche limite solutale. Cette approximation linéaire tangente $u = zG$ est la base de la technique de polarographie. Pour un écoulement permanent, unidirectionnel, bidimensionnel et incompressible, au niveau de l'électrode de travail, les espèces chimiques diffusent sur un temps $t_{diff} \sim \frac{\delta^2}{D}$ à l'échelle de l'épaisseur de la couche et sont généralement advectées par l'écoulement le long de l'électrode de travail de taille caractéristique l , sur le temps $t_{adv} \sim \frac{l}{u} \sim \frac{l}{G\delta}$. La compétition entre ces deux temps donne l'ordre de l'épaisseur de la couche limite solutale δ , en fonction du gradient pariétal G :

$$\frac{\delta^2}{D} \propto \frac{l}{\delta G} \quad (2.58)$$

$$\delta \propto l^{1/3} G^{-1/3} D^{1/3} \quad (2.59)$$

Dans les conditions d'une expérience de chronoampérométrie, en substituant cette expression dans la relation (2.55), on voit que le courant limite I_{lim} traversant l'électrode de travail peut être relié au gradient de vitesse par :

$$I_{lim} \propto nFC^\infty D^{2/3} G^{1/3} l^{2/3} \quad (2.60)$$

Cette équation est désignée comme la solution de Levêque, en raison de sa résolution analytique de l'équation de transport des transferts de chaleur convecto-diffusifs pour un écoulement parallèle et en négligeant la variation longitudinale de C (Lebouche et Cognet, 1967; Levich, 1959). Il convient de mentionner que, d'après Tihon *et al.* (2001); Böhm *et al.* (2014), l'exposant $1/3$ du gradient de vitesse normal à la paroi G ((2.59),(2.60)) varie en fonction de l'intensité de l'écoulement étudié. Pratiquement, pour les démarches expérimentales, une calibration est effectuée pour estimer correctement la valeur de cet exposant.

2.3.4 Électrochimie en présence d'ultrasons

Dans la littérature, l'influence des ultrasons sur le transfert de masse pariétal a été étudié par des méthodes électrochimiques, en présence de cavitation acoustique, dans une configuration où l'électrode de travail est placée directement en face de la source acoustique. Doche *et al.* (2003) s'est intéressé par son étude au mécanisme de corrosion dans un milieu agité par ultrasons (pour deux fréquences 20 et 40 kHz), en variant la distance entre l'électrode ($d = 1\text{mm}$) et la source acoustique ($d = 25\text{mm}$). Cooper et Coury Jr (1998) ont également rapporté une étude d'électrochimie analytique en présence d'ultrasons dans l'objectif de séparer le courant limite diffusif et le courant instable dû aux effets acoustiques. A travers ces différents travaux, il a été démontré que la présence d'ultrasons impacte significativement le transfert de masse sous l'effet de l'écoulement généré par une source acoustique de quelques kHz fonctionnant à haute puissance (jusqu'à 600W). Néanmoins, aucune caractérisation de l'écoulement et de la cohérence du jet n'a été évoquée. On peut supposer que la formation d'un nuage de cavitation au voisinage de la source acoustique nuit à la cohérence du faisceau acoustique et ne permettrait pas d'agir ainsi à grande distance dans le fluide. Dans le présent travail, on veut utiliser des ultrasons à fréquences plus élevées en évitant la cavitation. L'objectif est que le faisceau acoustique reste cohérent sur des longueurs importantes (plusieurs décimètres voir mètres) en permettant ainsi d'agir à grande distance.

2.3.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique électrochimique qui s'intéresse à la réponse en fréquence de la cellule électrochimique. Cette dernière peut être modélisée par un circuit électrique équivalent à un dipôle d'impédance $Z_{elec}(\omega) = Re(Z_{elec}) + jIm(Z_{elec})$. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) consiste à analyser la réponse Δi en fonction de l'amplitude du signal d'excitation ΔE . L'impédance est définie par $\Delta i = Z_{elec}\Delta E$. Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences comme le transfert des charges alors que les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences : transport de masse. Les données relatives à la SIE sont généralement analysées par ajustement à un modèle de circuit électrique équivalent. La plupart des éléments de circuit dans le modèle sont des éléments électriques communs tels que des résistances, des condensateurs et des inductances. A titre d'exemple, la diffusion est modélisée par une impédance appelée l'impédance de Warburg $Z_W(\omega) = \sigma(\omega)^{-\frac{1}{2}}(1 - j)$, avec σ le coefficient Warburg défini par :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C \sqrt{D}} \right) \quad (2.61)$$

Sur une représentation de Nyquist, l'impédance de Warburg se traduit par une ligne diagonale d'une pente de 45° .

Le circuit de Randles (figure 2.21) représente le circuit basique modélisant les phénomènes à l'interface en régime de diffusion pure :

- R_S caractérise la résistance de l'électrolyte,
- C_{dl} correspond à la capacité de la double couche,
- Z_W correspond à l'impédance de Warburg caractéristique des phénomènes de diffusion près de la paroi,

- R_{ct} est liée au transfert de charge de la réaction considérée.

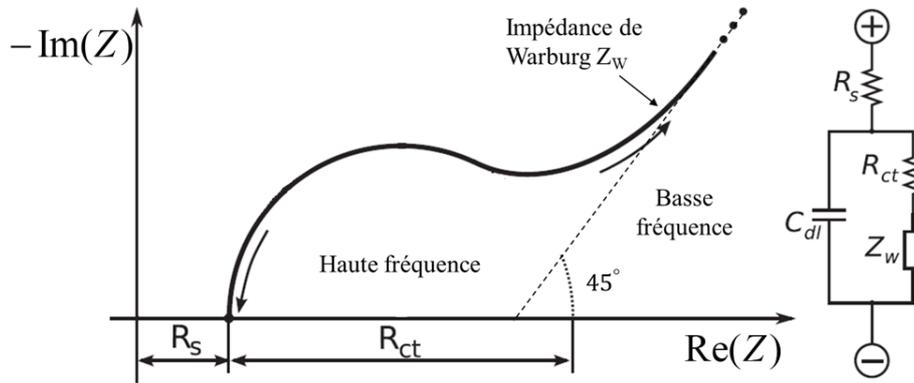


FIGURE 2.21 – Modèle électrique de Randles et le diagramme de Nyquist de l'impédance complexe caractérisant les phénomènes à l'interface de l'électrode au contact de l'électrolyte (Gabrielli, 1998).

La spectroscopie d'impédance électrochimique peut être un outil puissant quand un certain nombre d'étapes sont soigneusement suivies (figure 2.22). En effet, l'efficacité de cette technique réside dans la fiabilité du modèle électrique choisi. Pour une plage de fréquences suffisamment large, la fonction de transfert de ce dernier permet une description entière des propriétés dynamiques stationnaires, et non stationnaires du système électrochimique étudié.

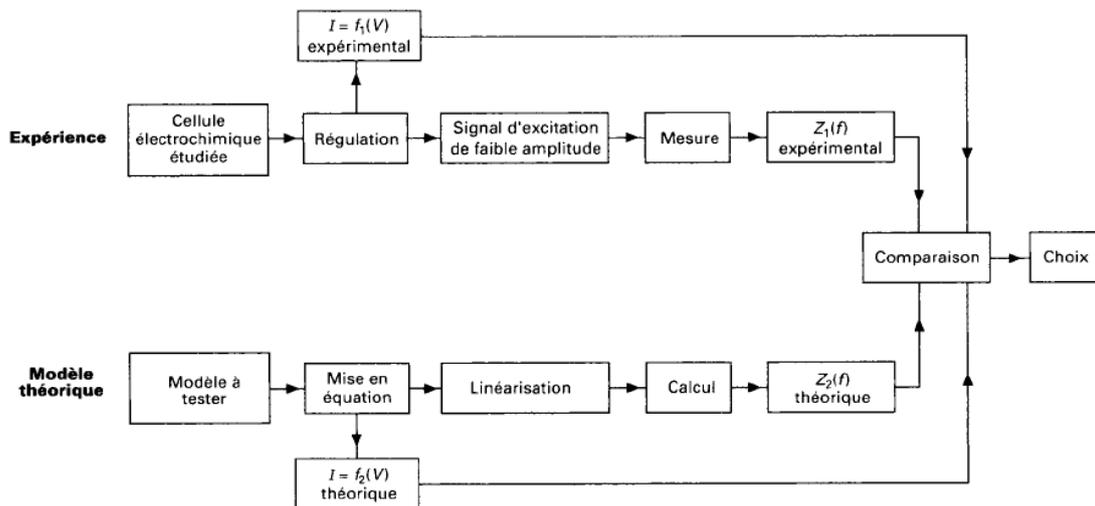


FIGURE 2.22 – Principe de la démarche d'identification des processus se déroulant à une interface électrochimique pour retrouver le modèle électrique équivalent (Gabrielli, 1998).

La complexité du système électrochimique en présence d'un écoulement rend l'utilisation et l'application de cette technique difficile. Malgré des premiers essais et par manque de temps, nous n'avons pas exploité cette méthode dans le présent travail de thèse.

Électrode	Écoulement	Référence	Sherwood (Sh)
Cylindre	$160 < Re < 1000$	Grassmann (1979)	$0.965Re^{0.28}Sc^{0.3}$
Cylindre	$50 < Re < 100$	Vogtländer et Bakker (1963)	$0.38Sc^{0.2} + (0.56Re^{0.5} - 0.001Re)Sc^{0.3}$
Cylindre	$0.1 < Re < 200$	Dobry et Finn (1956)*	$0.965Re^{0.28}Sc^{0.3}$
Sphère	$480 < Re < 5000$	Brown <i>et al.</i> (1962)*	$1.29Sc^{0.36}Re^{0.5}$
Fil	$0.02 < Re < 14.22$	Vyver <i>et al.</i> (2008)	$0.41Sc^{0.44}Re^{0.38}$

TABLE 2.4 – La dépendance du transfert de masse ($Sh = \frac{Kl}{D}$) en présence d'un écoulement caractérisé par le nombre de Reynolds ($Re = \frac{ul}{\nu}$) pour des fluides dont le nombre de Schmidt $Sc = \frac{\nu}{D}$ est supérieur à 1000 (* désigne les lois obtenues par analogie à des études de transfert de masse).

2.3.6 Conclusion

Les premières mesures de transfert de masse par les méthodes électrochimiques ont été publiées par Ranz (1958). Ces travaux ont permis de mettre en évidence le lien entre le courant mesuré et la vitesse à laquelle les réactifs sont transportés au voisinage de l'électrode. Hanratty (1991) a également contribué au développement de la méthode dès 1960. Ces travaux font référence aux premières études des phénomènes à la paroi en régime turbulent (Reiss et Hanratty, 1963b; Mitchell et Hanratty, 1966a; Dimopoulos et Hanratty, 1968; Son et Hanratty, 1969; Sirkar et Hanratty, 1970; Zilker *et al.*, 1977).

Il est fréquent de caractériser le transfert de masse par le nombre de Sherwood (2.62). En présence de convection, Sh peut être relié aux ingrédients de l'écoulement, à savoir le nombre de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc). Le tableau 2.4 présente quelques cas classiques retrouvés dans la littérature, montrant une variété des lois d'échelles, dépendant de l'écoulement et de la géométrie.

$$Sh = \frac{Kl}{D} \quad (2.62)$$

où l est la longueur caractéristique de l'électrode.

Les méthodes d'électrochimie analytique présentent plusieurs avantages, notamment la mesure locale du taux de transfert de masse, la caractérisation de la couche limite solutale et la mesure de la contrainte pariétale. L'efficacité des mesures est contrainte par les choix des différents composants de l'expérience et la compréhension des mécanismes réactionnels. En effet, ces méthodes sont applicables uniquement pour les systèmes (Electrolyte/Electrode) rapides dans un régime limité par la diffusion. Le choix de la tension de polarisation est limité par l'éventuelle présence d'espèces dissoutes dans la solution électrolyte, ce qui justifie la nécessité d'une caractérisation fine du couple étudié par voltamétrie. En présence d'un écoulement forcé, la contribution de la convection naturelle est souvent négligée. Néanmoins, en pratique, même pour des solutions macroscopiquement stables, Wilke *et al.* (1953) ont démontré la présence de convection naturelle.

CHAPITRE 3

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODES

Sommaire

3.1	Introduction	47
3.2	Configuration et géométrie	50
3.3	La cellule électrochimique	51
3.3.1	L'électrode de référence	52
3.3.2	Contre électrode	53
3.3.3	Électrode de travail	53
3.3.4	La solution	57
3.3.4.1	Évolution de la concentration	59
3.3.4.2	Le coefficient de diffusion	59
3.3.5	Le potentiostat	61
3.4	La chaîne acoustique	64
3.4.1	La source acoustique	64
3.4.2	Alimentation électrique et chaîne de mesure	65
3.4.3	Le système de guidage Laser pour le repérage de l'axe acoustique	67
3.5	Conclusion	70

3.1 Introduction

Dans ce travail nous nous intéressons à la caractérisation de l'efficacité du brassage par ultrasons lors de solidification des métaux liquides. Pour ce faire, nous nous intéressons tout particulièrement au phénomène de transfert de masse à l'interface liquide/solide et à l'influence des ondes acoustiques sur l'homogénéisation de la phase liquide lors du procédé de solidification. En effet, lors de l'avancement du front de solidification les impuretés sont rejetées dans la phase liquide créant un gradient de concentration à l'interface. L'accumulation des impuretés devant le front de solidification impacte l'homogénéisation du lingot final et par conséquent le rendement des plaques PV.

Nous proposons dans cette étude d'améliorer la ségrégation des impuretés grâce à un brassage acoustique permettant l'homogénéisation des impuretés dans le bain fondu. [Chatelain *et al.* \(2018\)](#); [Santara \(2010\)](#) ont montré l'effet de la convection forcée sur

l'homogénéisation (température et concentration) et la diminution de l'épaisseur de la couche limite solutale. Les simulations numériques s'avèrent très compliquées. En effet, pour étudier le transfert de masse au niveau de la couche limite solutale, il faut prendre en considération le changement de phase, intégrer des méthodes de maillage dynamique pour le suivi du front de solidification (Tavernier, 2018) sachant que c'est un problème multi-échelle et multi-physique. Expérimentalement, l'accès à la couche limite solutale dans le bain de Silicium liquide présente des contraintes logistiques vu les conditions extrêmes à l'intérieur des fours de croissance cristalline. Finalement, nous avons opté pour une modélisation expérimentale dans un démonstrateur en eau représentant les phénomènes sujets de notre étude. L'objectif de ce travail étant d'étudier le phénomène de transfert de masse, nous avons modifié le dispositif utilisé par Moudjed *et al.* (2016) afin d'introduire des mesures d'électrochimie analytique. Nous allons assimiler le transfert de masse par diffusion à travers la couche limite des impuretés contenu dans le Si-PV au transfert de masse par diffusion des ions dans une cellule électrochimique (figure 3.1, tableau 3.1).

Pour les alliages faiblement concentrés (cas des impuretés en croissance cristalline), un flux d'impuretés est rejeté au niveau du front de solidification. Ces impuretés s'accumulent devant l'interface et sont évacuées par diffusion (couche limite solutale), puis par convection dans le bain liquide. Dans les fours de croissance cristalline, contrairement à la modélisation expérimentale, le front de solidification avance à une vitesse V_f . Le phénomène de solidification est assez lent, chaque instant peut donc être assimilé à un problème stationnaire avec une position du front, donc une géométrie, fixe et donnée (Chatelain, 2016). Par ailleurs, le soluté est rejeté dans la phase liquide, tout le long du front de solidification. Tant que l'épaisseur de la couche limite solutale est extrêmement fine par rapport à la taille de la surface concernée (taille de l'électrode dans notre cas), le rejet local des impuretés à une position de l'interface ne dépend pas du rejet global sur toute l'interface. On note que, les valeurs de coefficient de diffusion visqueuse ν et solutale D varient considérablement d'un milieu à l'autre.

En effet, le nombre de Schmidt reste modéré dans la cas des alliages métalliques et des semi-conducteurs liquides. La diffusion du Bismuth dans l'étain semble un cas extrême avec un nombre de Schmidt $Sc = 150$. Pour le Silicium PV (tableau 2.1), on atteint un Schmidt $Sc = 50$ avec l'antimoine (Sb). Dans les solutions aqueuses, le nombre de Schmidt est beaucoup plus grand ($Sc \sim 1000$)¹.

Une simple analyse d'ordre de grandeur (voir 2.3.3.3) permet de définir une loi de dépendance entre le flux massique Sh , les caractéristiques de l'écoulement Re et celles du fluides Sc (Guyon *et al.*, 2013).

- Pour des nombre de Schmidt très supérieur à 1, le cas des **solutions aqueuses** :

$$Sh \propto Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.1)$$

- Pour des nombre de Schmidt très inférieur à 1, le cas des **métaux liquide** :

$$Sh \propto Re^{1/2} Sc^{1/2} \quad (3.2)$$

La variation du transfert de masse par rapport au nombre de Reynolds est conservée quelque soit le type de fluide étudié, néanmoins la variation des épaisseurs de la couche limite solutale et visqueuse fait passer l'exposant du nombre de Schmidt de $1/3$ à $1/2$.

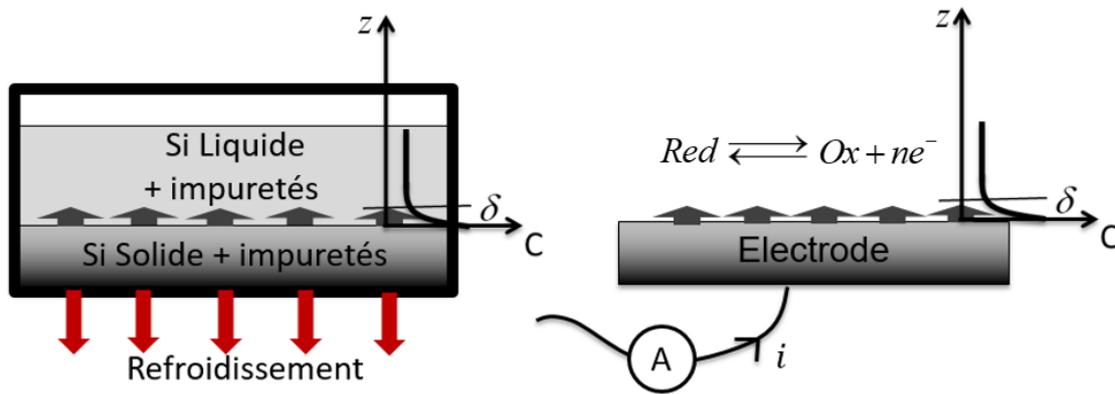


FIGURE 3.1 – Schéma représentant le phénomène de migration des impuretés à l’interface liquide/solide lors de la solidification du Si-PV (à gauche) et le mouvement des ions à la surface d’une électrode lors des réactions d’oxydoréduction dans une cellule électrochimique (à droite), on représente la concentration des réducteurs sur la cathode.

Solidification du Si-PV
cf. 2.1.1.3

Réaction d’oxydoréduction
cf. 2.3.3.3

Changement de phases :
front de solidification liquide-solide

Pas de changement de phase :
surface d’échange électrolyte-électrode

Migration des impuretés

Transfert des ions

$$\Delta = \frac{\phi_{conv}}{\phi_{diff}} = \frac{\delta V_I}{D}, Sc < 30$$

$$Sh = \frac{\phi_{conv}}{\phi_{diff}} = \frac{KI}{D}, Sc > 1000$$

$$\phi = V_I C_L^I (1 - k) A$$

$$\phi = \frac{I_{lim}}{nF}$$

$$\delta = \frac{C_L^I - C_L^\infty}{C_L^I (1 - k)} \frac{D}{V_I}$$

$$\delta = \frac{AC^\infty D}{I_{lim}/nF}$$

$$\delta \propto \gamma^{-1/3} \text{ à } \gamma^{-1/2}$$

$$\delta \propto \gamma^{-m}$$

$$\delta = \frac{D}{V_I} \text{ en régime diffusif}$$

$$m = \frac{1}{3} \pm 0.3 \text{ en régime convectif}$$

TABLE 3.1 – Analogie entre le phénomène de ségrégation des impuretés lors de la solidification du Si-PV et le transfert d’ions dans une cellule électrochimique.

Ce chapitre est scindé en deux parties. Dans un premier temps, nous décrirons la zone d’investigation (la cellule de droite sur la figure 3.2) où nous avons introduit les différents protocoles expérimentaux. Ensuite, nous aborderons la chaîne acoustique (la cellule de gauche sur la figure 3.2) utilisée pour générer un écoulement contrôlé dans la zone étudiée.

1. Pour la solution électrolytique étudiée, le ferri-ferrocyanure de potassium, le nombre de Schmidt est ~ 1500 .

3.2 Configuration et géométrie

Le dispositif ASTRID a été spécifiquement adapté pour visualiser l'effet d'ultrasons en incidence oblique sur la paroi supérieure de l'aquarium rempli d'une solution de ferri-ferrocyanure de potassium (figure 3.2) contenant les ions électroactifs (Fe^{2+} et Fe^{3+}).

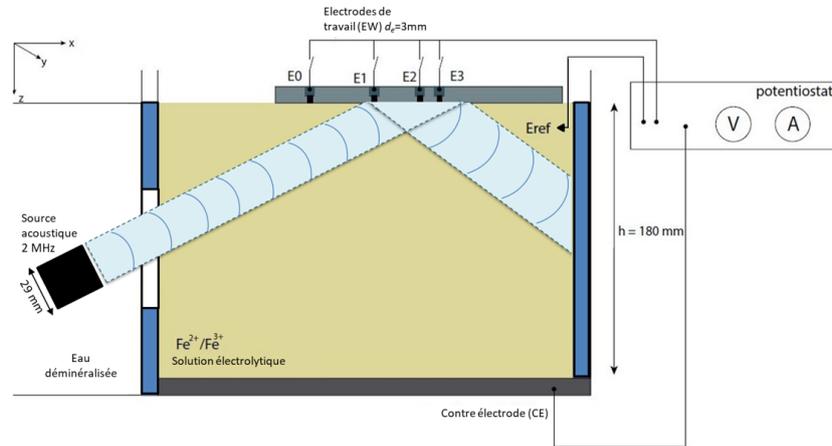


FIGURE 3.2 – Vue schématique de côté du montage expérimental. La cuve est composée de deux cellules séparées, la cellule de droite contient l'eau et la source acoustique, elle même orientée vers la plaque supérieure de la cellule de droite représentant la cellule électrochimique siège des différents protocoles expérimentaux.

Notre installation consiste en un réservoir d'eau d'une longueur de 900mm, d'une largeur de 180mm et d'une profondeur de 160mm. La cuve a été ensuite séparée en deux chambres par une paroi absorbante. Le premier compartiment est rempli d'eau déminéralisée dans laquelle on introduit la source acoustique d'un diamètre nominal de 29mm qui émet des ondes en mode continu (CW) à une fréquence de 2 MHz.

Le domaine d'investigation est délimité par deux plaques absorbantes en Apflex F28 de *Precision Acoustics*TM. La première plaque (de gauche à droite sur la figure) est placée près du transducteur. Elle comporte un trou de 63mm. Ce trou est recouvert d'un film plastique thermo-rétractable pour permettre le passage des ondes acoustiques, tout en garantissant un état de paroi rigide pour l'écoulement généré à l'intérieur de la zone d'investigation. Une deuxième plaque absorbante est placée au bout de la zone étudiée pour éviter la réflexion des ondes acoustiques. Une plaque en verre est en outre installée au-dessus de la zone d'investigation afin d'éviter la dissymétrie dans les conditions limites due à une surface libre et accueillir les électrodes de travail.

Les dimensions du volume d'investigation délimité par les deux plaques absorbantes sont donc de $260 \times 182 \times 155\text{mm}^3$ (longueur x largeur x profondeur). Ce compartiment est rempli, dans un premier temps, avec de l'eau déminéralisée pour effectuer des mesures acoustiques *via* l'hydrophone (3.4.3) afin de suivre l'évolution des caractéristiques de la source acoustique et aussi de repérer l'axe du faisceau acoustique. A l'issue de cette étape, le transducteur est incliné par rapport à sa position initiale (le long de l'axe du réservoir) afin de l'orienter vers la paroi supérieure contenant les électrodes de mesure, l'angle choisi est de 27.48° . **Cette plaque modélise le front de solidification.**

Enfin, après un réglage précis de l'orientation de la source, la zone d'investigation est remplie par une solution électrolytique (Ferri-ferrocyanure de potassium) afin d'introduire les différentes techniques expérimentales (3.3) nécessaires pour la caractérisation des phéno-

mènes physiques qui se développent dans la cellule électrochimique.

3.3 La cellule électrochimique

Les méthodes voltamétriques utilisées dans le cadre de ce travail impliquent l'application d'un potentiel électrique à une électrode de travail (EV) et de mesurer le courant résultant au niveau de cette même électrode. Dans la plupart des cas, la cellule électrochimique dans laquelle les mesures sont réalisées, est composée d'une électrode de travail, une contre électrode (CE) et une électrode de référence (ERéf), toutes immergées dans une solution électrolytique. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par rapport à la demi-cellule de référence (désignée plus couramment par "électrode de référence") dont la composition est bien maîtrisée et reste fixe pendant les expériences réalisées (figure 3.3).

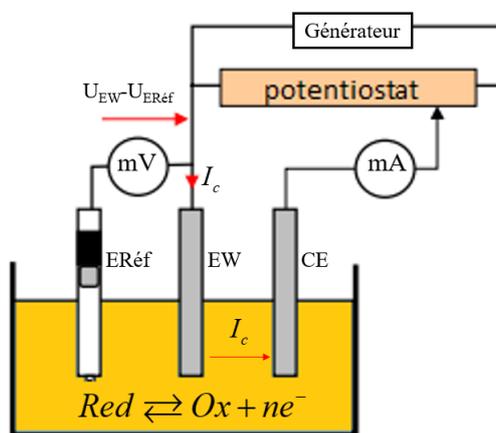


FIGURE 3.3 – Schéma de principe du dispositif expérimental pour l'application des méthodes d'électrochimie analytique. Cette cellule est composée de trois électrodes (EV, ERéf et CE) plongée dans une solution électrolytique contenant les espèces électroactives.

Une cellule à deux électrodes (électrode de travail et électrode de référence) est appropriée tant que le courant mesuré est très faible. En effet, étant donné que le potentiel de l'électrode de travail est défini par rapport à la référence, l'électrode de référence doit se comporter comme une électrode idéale non polarisée. C'est le cas pour les solutions à très basse concentration ou pour les électrodes de très petites dimensions. Ce type de cellule a été utilisée dans le cadre des premières expériences de polarographie, où une électrode à mercure tombant est utilisée comme électrode de travail et le bain de mercure comme la référence (Kissinger et Heineman, 1996; Meites et Delahay, 1966). Cependant, il est préférable de travailler avec une cellule à trois électrodes. En rajoutant une troisième électrode appelée contre électrode, le dispositif est conçu de manière à isoler électriquement l'électrode de référence tout en permettant au courant de passer à travers les électrodes de travail et la contre électrode. Un montage à trois électrodes permet de garantir la stabilité des conditions au niveau de l'électrode de référence et par conséquent la stabilité du potentiel imposé au niveau de l'électrode de travail au cours des expériences.

Il existe en outre des cellules électrochimiques à quatre électrodes pour répondre à des exigences spécifiques d'expériences particulières (Farkhondeh *et al.*, 2017; Amatore *et al.*, 2004).

La cellule électrochimique utilisée dans le cadre de ce travail est une cellule à trois électrodes, la figure (3.3) donne le schéma de base d'un montage expérimental couramment utilisé. Dans cette partie, on va discuter les différents choix effectués lors de la conception de la partie électrochimie du montage expérimental. Notamment, le choix de la solution électrolytique, des électrodes et du montage électrique adopté pour appliquer les méthodes électrochimiques et faire les acquisitions des données.

3.3.1 L'électrode de référence

Les méthodes voltamétriques consistent à mesurer le courant traversant la cellule électrochimique, résultant de l'application d'un potentiel à l'électrode de travail. Le potentiel, par définition, n'est pas mesurable en un seul point d'où la nécessité d'introduire un deuxième point de référence et ainsi contrôler la valeur du potentiel par rapport à ce point de référence (Kissinger et Bott, 2002). Par conséquent, l'utilisation d'une seconde électrode, appelée électrode de référence (cf. Annexe A), permet de contrôler le potentiel en mesurant la différence d'énergie entre les deux électrodes. Nous avons choisi de travailler avec une électrode de référence en calomel saturée ECS (figure 3.4).

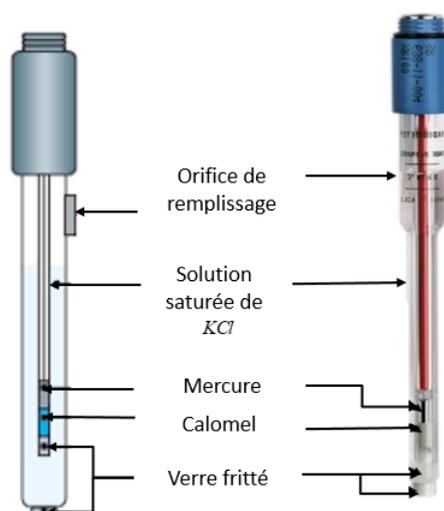


FIGURE 3.4 – Vue schématique (à gauche) et photo (à droite) de la demi-électrode de référence (couramment désignée par électrode de référence) en calomel saturé utilisé pour contrôler le potentiel à l'électrode de travail. A 25°C, son potentiel est : $0,241V/EHS$

3.3.2 Contre électrode

Le but de la contre électrode (l'électrode auxiliaire) est de fournir un chemin permettant de fermer le circuit de la cellule électrochimique en permettant au courant de circuler sans passer par l'électrode de référence. De plus, les propriétés de la contre électrode sont

choisies de manière à ne pas impacter ni limiter les réactions se produisant au niveau de l'électrode de travail. En effet, si les espèces électroactives sont oxydées au niveau de l'électrode de travail, une réduction est présente au niveau de la contre électrode et *vice versa*. Afin de séparer les deux réactions et d'éviter les interférences, on a choisi d'éloigner les deux électrodes en plaçant la contre-électrode au fond de la cuve et l'électrode de travail sur la paroi supérieure (figures 3.2,3.5). De plus le rapport de surfaces correspondant entre électrode de travail et contre électrode est tel que $A_{CE} = 500A_{EV}$ (figure 5.3) afin d'éviter que le courant soit limité par les réactions au niveau de la contre électrode.

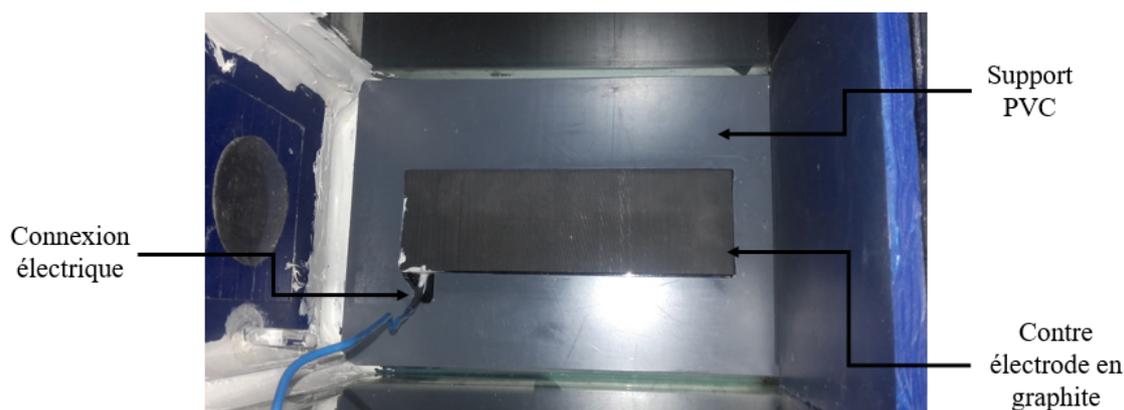


FIGURE 3.5 – Photo de la contre électrode en graphite de dimensions 195x60mm maintenue au fond de la cuve par un support en PVC.

La contre-électrode dans les cellules de laboratoire est généralement un conducteur inerte tel que le platine ou le graphite. Vu la taille de la contre électrode utilisée dans le cadre de nos expériences, on a choisi de travailler avec une contre-électrode en graphite. Ce type d'électrode présente plusieurs avantages, notamment son prix et sa large gamme de potentiel cathodique.

3.3.3 Électrode de travail

L'électrode de travail est le composant le plus important d'une cellule électrochimique. Effectivement, le potentiel est imposé au niveau de cette électrode générant un transfert d'électrons à l'interface de l'électrode. Le courant est ensuite mesuré afin de caractériser les phénomènes présents dans la solution électrolytique.

Le choix d'un matériau approprié d'électrode de travail est essentiel au succès de l'expérience. Plusieurs facteurs importants doivent être pris en compte. Tout d'abord, le matériau doit présenter un comportement adapté avec la solution électrolytique choisie (voir paragraphe 3.3.4), idéalement des réactions d'oxydoréduction rapides et un transfert d'électrons reproductible sans encrassement des électrodes. De plus, le domaine d'électroactivité sur laquelle l'électrode fonctionne dans une solution d'électrolyte donnée doit être aussi large que possible. Des considérations supplémentaires sont prises en compte, notamment le coût du matériau, sa capacité à être usiné et mis en forme en géométries utiles, la facilité de renouvellement de la surface active après une mesure et finalement la toxicité.

Les matériaux d'électrode de travail les plus couramment utilisés sont le platine, l'or, le carbone vitreux et le mercure. Parmi ceux-ci, le platine est le matériau le plus adapté dans

le cadre de nos expériences, en raison de ses propriétés électrochimiques et sa facilité de fabrication. Le principal inconvénient de l'utilisation du platine, outre son coût élevé, réside dans le fait que même de petites quantités d'eau ou d'acide dans l'électrolyte entraînent la réduction de l'ion hydrogène pour former de l'hydrogène gazeux (figure 3.10) à des potentiels négatifs assez modestes ($E = -0,059 \times \text{pH}$).

Les électrodes de travail sont classées selon leurs structures (simple, double (Deslouis *et al.*, 1993) ou triple (Sobolík, 1999; Wein et Sobolík, 1987)), leurs géométries (rectangulaire (Deslouis *et al.*, 1993), circulaire) et leurs tailles (Hanratty et Campbell, 2017). Le choix est basé sur le type des phénomènes qu'on souhaite étudier.

Le nickel aurait été intéressant car il présente une impédance acoustique proche de celle du verre, mais il pose des difficultés de préparation chimique.

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à l'évolution du transfert de masse au niveau de l'interface de l'électrode et par conséquent à la valeur du courant moyenné sur l'électrode, l'écoulement étant déjà caractérisé (Moudjed, 2013). Nous avons donc choisi de travailler avec **une électrode circulaire**. L'élaboration de ce type d'électrode impose un certain nombre de règles, notamment le choix de la taille de l'électrode. Il est suggéré d'utiliser des sondes en platine (Pt) de diamètre dont l'ordre de grandeur varie entre 0.1 et 1mm. Toutefois les électrodes d'un diamètre de 0.1mm sont très sensibles aux fluctuations du courant mesuré. En revanche, une sonde d'un diamètre de l'ordre du millimètre induit un effet intégrateur qui a tendance à donner la valeur moyenne du courant.

Nous nous intéressons à l'évolution du transfert de masse au niveau de la zone d'impact du faisceau acoustique dont le diamètre est $\simeq 29\text{mm}$. Une électrode circulaire millimétrique constitue un bon compromis pour la suite de notre étude. On a donc choisi de travailler avec une électrode de travail d'un **diamètre de 3mm**. L'échelle des variations spatiales de l'écoulement étant beaucoup plus importante que la taille caractéristique de l'électrode de travail, l'effet intégrateur est très faible.

Afin de caractériser toute la zone d'impact du jet acoustique, nous avons choisi de travailler avec 7 électrodes de travail (figure 3.6) de manière à ce que les électrodes E1, E2 et E3 soient placées sur l'axe du faisceau acoustique. On a également ajouté une électrode supplémentaire (E0) hors du faisceau pour sonder une zone en dehors de l'écoulement.

Étant donnée l'existence d'une couche limite massique qui diffuse des particules chargées autour de l'électrode de travail, il est nécessaire de tenir compte du domaine d'influence de celle-ci afin d'éviter le processus de recouvrement des couches limites. Cela est respecté, lors des mesures, par l'**activation successive** d'électrodes séparées par une distance $L/r_e > 16$ i.e : $L > 27 \text{ mm}$ (figure 3.8), où $r_e = 1.5\text{mm}$ est le rayon des électrodes. Au cours d'une mesure, une seule électrode est activée. L'électrode suivante est choisie de manière à respecter la condition préalablement citée.

Les méthodes d'électrochimie analytique nécessitent la mise en place des électrodes de façon à ce qu'elles affleurent la paroi d'investigation afin d'éviter la perturbation de l'écoulement. L'étanchéité du support étant également un paramètre important, pour contrôler la surface d'échange effective et éviter les réactions confinées et les phénomènes de capillarité, chaque électrode a été insérée en adhérence parfaite avec la paroi inerte en verre (figure 3.8).

Plusieurs montages ont été utilisés et testés avant l'obtention du montage final. Dans un premier temps, on a prévu de réaliser deux trous de diamètres différents et de travailler

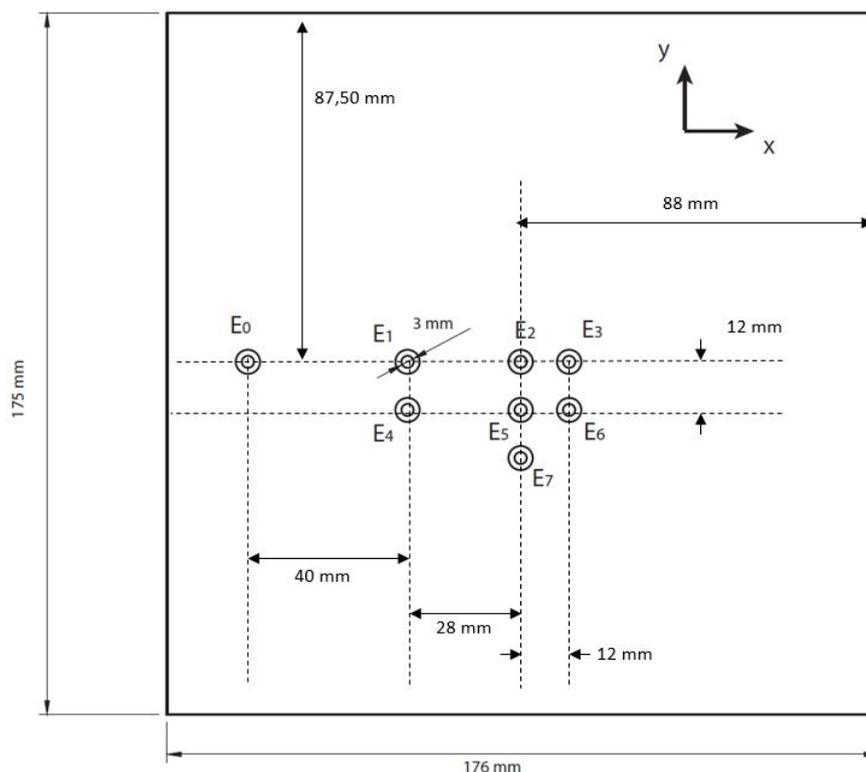


FIGURE 3.6 – Disposition des électrodes au niveau de la plaque amovible en verre placée au dessus de la cuve.

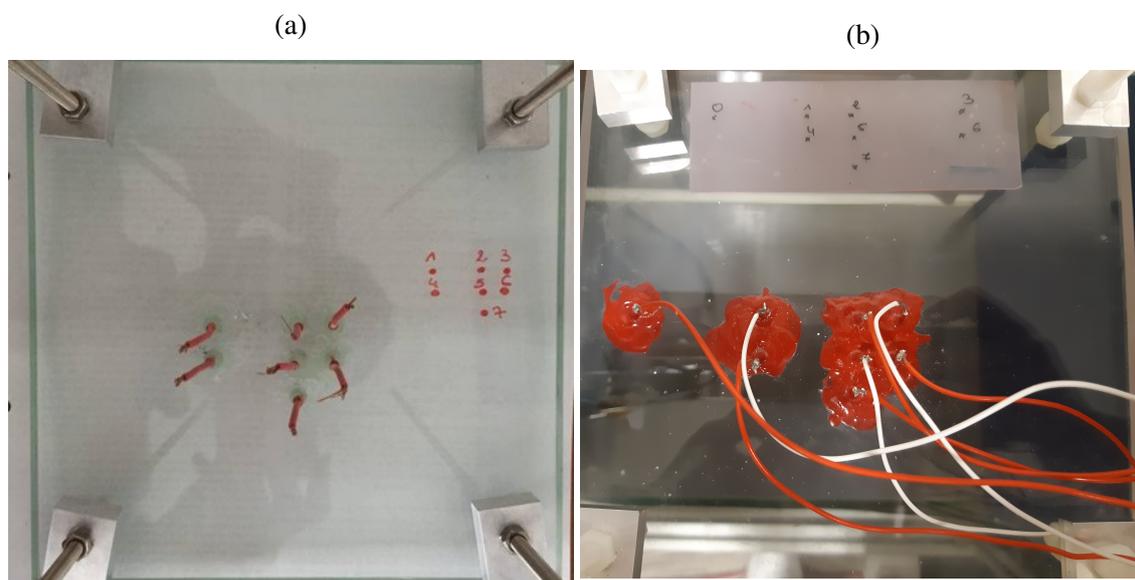


FIGURE 3.7 – L'évolution du montage des électrodes. (a) Photo de la première plaque : Elle compte 7 électrodes de travail noyées à l'Araldite dont les connexions électriques sont assurées par des fils de cuivre soudés. Ce montage a été utilisé pour justifier la faisabilité du protocole expérimental et repérer ses faiblesses (b) Photo de la plaque finale : en plus des 7 électrodes présentes sur la première plaque, nous avons ajouté l'électrode 0 à l'extérieur de l'écoulement. On a également remplacé les soudures par un montage fileté et l'Araldite par un vernis de blocage.

avec des gaines thermo-rétractables adhésives. Par contre, la découpe des trous sur le support ne permettait finalement pas d'insérer les électrodes de platine ainsi que la gaine. Pour fixer les électrodes, le premier montage a été réalisé en noyant les sondes à l'Araldite puis en les usinant à fleur de paroi en les polissant au papier émeri de plus en plus fin. Avant usage, la sonde est dégraissée à l'alcool, puis lavée à l'eau distillée. Néanmoins, la sollicitation continue des électrodes a abimé les connexions et pour les réparer, on a dû retirer les électrodes. Pendant cette opération, l'état de surface des électrodes a été nettement détérioré.

Pour le deuxième montage, on a choisi de travailler avec un vernis de blocage Bloc'ront KF[®], plus simple à mettre en place et à retirer. Par ailleurs, pour solidifier les connexions au niveau des électrodes, on a opté pour un montage fileté entre les tiges en cuivre et les plots de platine¹ (figure 3.8). Ceci a été réalisé afin d'éviter d'endommager les branchements lors des étapes de polissage ou de changement d'orientation et de position du support.

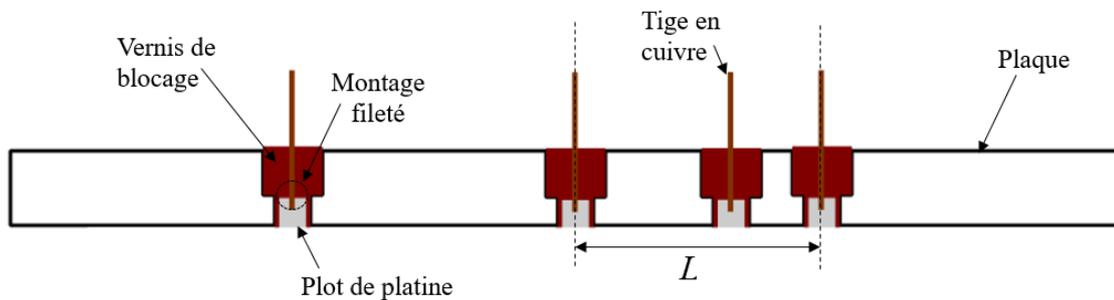


FIGURE 3.8 – Schéma représentant les différentes conditions d'implantation des électrodes de travail sur la plaque amovible. Les électrodes sont fixées par un vernis de blocage de manière à affleurer la paroi. Les connexions électriques sont assurées par des tiges en cuivre rigides. Chaque électrode activée est séparée de la précédente par un écart $L > 27\text{mm}$.

Vu l'importance de la taille et de l'état de surface de l'électrode, une attention particulière a été apportée lors du polissage des électrodes. En effet, en collaboration avec le laboratoire Meca 3D², plusieurs resurfaçages ont été réalisés (Table 3.2), puis contrôlés par profilométrie tactile au moyen d'un rugosimètre *Surfscan* doté d'un palpeur avec une pointe micrométrique. On caractérise l'état de surface des électrodes par la moyenne arithmétique des hauteurs Z sur la longueur analysée l_c , définie dans la norme de mesure d'état de surface ISO 4287 (Boulangier, 1991) par l'équation (3.3). Pour un effet miroir, on a réalisé plusieurs resurfaçages afin d'obtenir une rugosité arithmétique (R_a) inférieure à 0.6.

$$R_a = \frac{1}{l_c} \int_0^{l_c} |Z(x)| dx \quad (3.3)$$

3.3.4 La solution

Parmi les nombreux couples rédox disponibles (Lin *et al.*, 1951; Lebouché, 1968) nous avons sélectionné le couple ferri-ferrocyanure ($[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$) tel que

1. Le filetage intérieur des plots de platine a été réalisé par *Yuki Precision* SAS au Japon.
 2. Centre Technique d'Ingénierie MECA3D du département Génie Mécanique de l'INSA Lyon, <https://aip-primeca.insa-lyon.fr/fr/content/meca3d>.

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Resurfaçage 1, R_a (μm)	0.598	1.369	0.558	0.357	1.073	0.795	0.843	0.534
Resurfaçage 2, R_a (μm)	0.551	0.557	0.312	0.445	0.654	0.307	0.289	0.450
Diamètre physique (mm)	3	2.98	2.99	2.99	2.99	2.98	3.02	2.96

TABLE 3.2 – Contrôle de l'état de surface des électrodes de travail après resurfaçage au moyen de la rugosité arithmétique R_a (3.3) et la valeur du diamètre physique de chaque électrode mesuré par un pied à coulisse numérique.

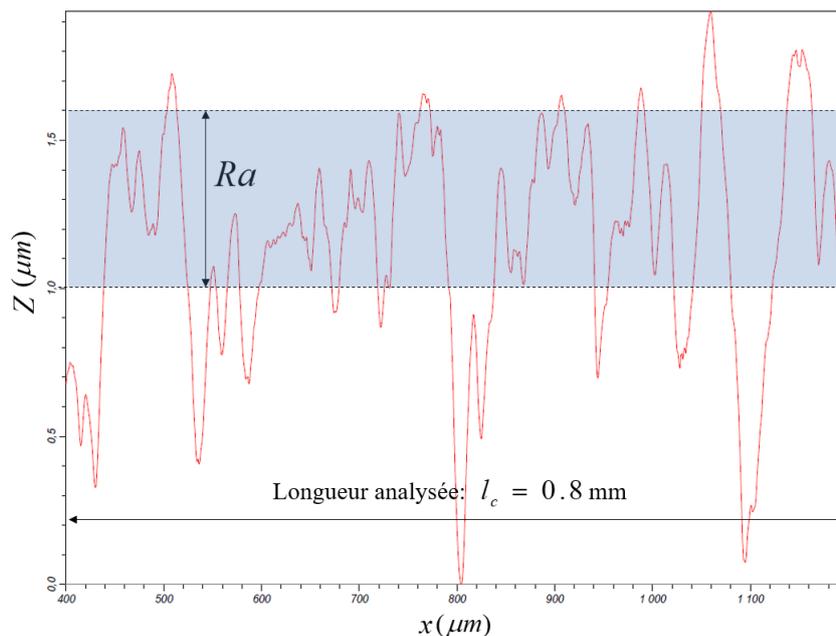


FIGURE 3.9 – Profil de rugosité normal de l'électrode 4 réalisé sur une longueur de $l_c = 0.8$ mm après le surfaçage final contrôlé par profilométrie tactile au moyen du critère statistique R_a (3.3) représentant l'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne.

le couple d'oxydo/reduction (Fe^{3+}/Fe^{2+}) échange un seul électron ($n = 1$) selon l'équation (3.4) :



La solution de ferri/ferrocyanure de potassium est fréquemment utilisée dans ce type d'étude en raison de ses propriétés référencées dans la littérature (Reiss et Hanratty, 1963a; Mitchell et Hanratty, 1966b), sa compatibilité avec les électrodes en platine et la cinétique de la réaction. En effet, le système de ferri/ferrocyanure de potassium sur électrode de platine est un système rapide. Il suffit d'imposer une surtension faible ($E - E_{eq}$) à l'électrode de travail pour écarter le système de son état d'équilibre (figure 3.10). Le courant est régi par la cinétique de la réaction, l'intensité du courant mesurée croit proportionnellement à la surtension imposée jusqu'à atteindre un plateau visible sur le diagramme d'intensité potentiel ($i - E$). C'est la limite diffusionnelle. Toutes les espèces électroactives sont instantanément consommées au contact de l'électrode. Le transfert d'électrons

est limité uniquement par la vitesse de renouvellement des espèces électroactives au voisinage de l'électrode.

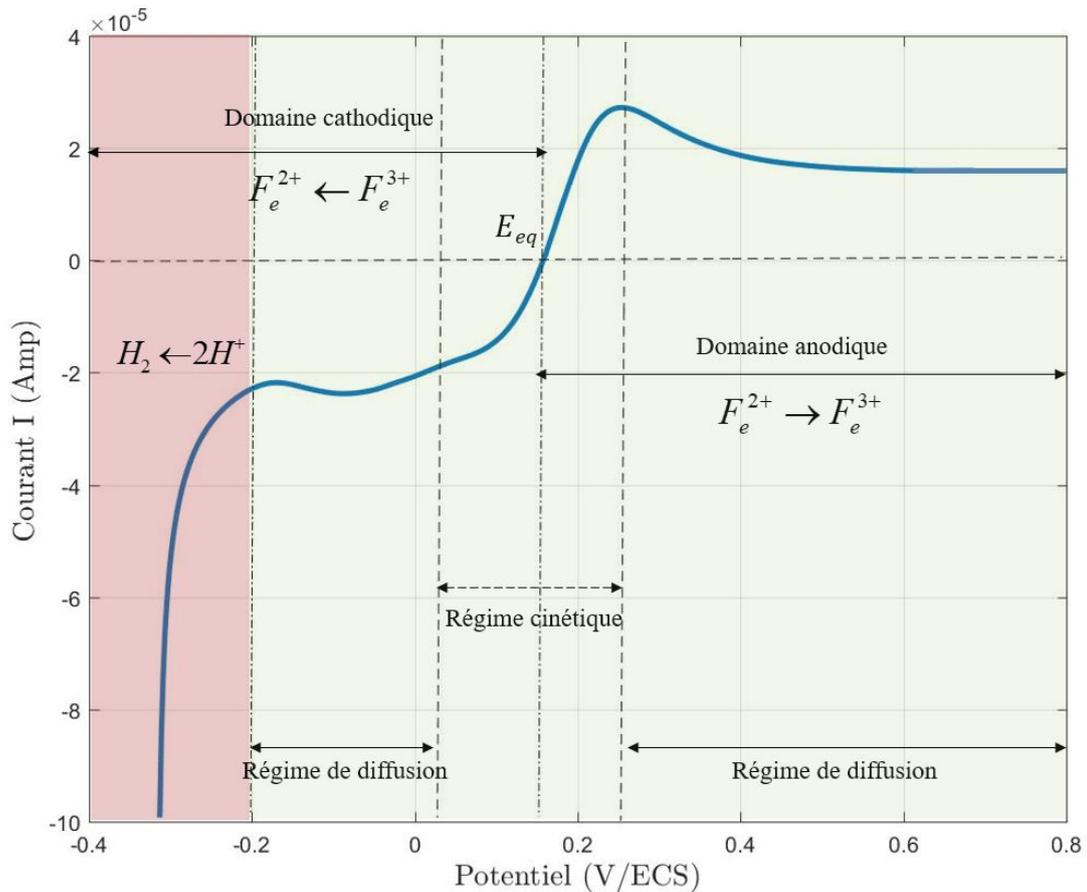


FIGURE 3.10 – Courbe d'intensité-potential typique du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} issue des mesures voltamétriques à balayage linéaire (voir paragraphe 2.3.2). La solution électrolytique (voir tableau 3.3) est au contact d'une électrode circulaire en platine de rayon $r_e = 1.5\text{mm}$. On distingue deux domaines : le premier domaine correspond à la réduction cathodique ($I < 0$) et le second, au domaine anodique ($I > 0$). En fonction du potentiel appliqué, deux régimes sont possibles : le régime cinétique et le régime de diffusion. Nous nous intéressons uniquement à ce deuxième régime, tout particulièrement dans le domaine anodique. La zone colorée en rose correspond à la réduction du couple de l'eau.

Les courants négatifs, correspondent au domaine cathodique où les ions Fe^{3+} sont réduits en ions Fe^{2+} . La chute rapide du courant pour un potentiel $E < -0.2\text{V/ECS}$ correspond à la réductions du couple de l'eau H^+/H_2 . Nous nous intéressons dans le cadre de ce travail, au domaine anodique caractérisé par des courants positifs ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$).

La présence d'un pic avant la stabilisation du courant au domaine anodique (figure 3.10) traduit l'accumulation des espèces réduites sur l'électrode lors de la première étape des mesures et qu'il faut consommer avant d'atteindre un régime permanent ou quasi permanent pour la couche limite. Nous avons constaté que ce pic disparaît en fonction de l'intensité du brassage introduit. Pour se mettre dans les conditions d'un régime de diffusion nous avons choisi de travailler à un potentiel $E > 0.6\text{V/ECS}$.

Pour éliminer les interactions moléculaires internes et stabiliser la conductivité électrique de la solution en négligeant la migration des ions électroactifs, on sature la solution

en ajoutant un électrolyte de support en excès. Nous avons choisi de travailler avec une solution de Chlorure de Potassium (*KCl*). La composition de la solution finale est détaillée au tableau 3.3. Néanmoins, la solution de ferri/ferrocyanure de potassium est sensible à la lumière (Mitchell et Hanratty, 1966b). De ce fait, on a choisi de travailler dans une salle isolée de la lumière du jour. La solution est également renouvelée fréquemment. On a suivi le vieillissement de la solution par des mesures de spectrophotométrie (UV) sur une vingtaine de jours, la durée de l'utilisation de la solution.

	Fe^{2+}	Fe^{3+}	<i>KCl</i>
C(mol/L)	0.01	0.01	0.1
m(g)	7.4	6.58	14.9

TABLE 3.3 – Composition de la solution électrolytique de ferri-ferro cyanure de potassium pour un volume de 2L. Pour remplir la cuve on effectue 4 préparations de 2L, soit un volume total de 8L.

3.3.4.1 Évolution de la concentration

Nous avons constaté que sur la durée totale de l'étude (16 jours) la concentration reste constante avec une incertitude stable à 1.4% (voir figures 3.11, 3.12, 3.13 et annexe B). La solution est renouvelée au bout de cette période.

Par conséquent, on considérera que la concentration est fixe et égale à $C = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ dans toutes les campagnes de mesures.

3.3.4.2 Le coefficient de diffusion

Le transport de la matière par diffusion est un phénomène irréversible engendré par l'agitation thermique des particules au niveau microscopique. Ce mouvement aléatoire considéré comme isotrope est décrit par la loi d'Einstein. Par ailleurs, le mouvement des particules étant également engendré par les collisions permanentes avec les autres particules du solvants, le modèle d'Einstein a été complété par la loi de Stokes donnant la force exercée par le solvant sur une particule solide. En se basant sur la loi de Stokes-Einstein (3.5), le coefficient de diffusion D peut être estimé, connaissant la taille de la particule a et la viscosité dynamique du solvant μ .

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \mu} \quad (3.5)$$

L'intensité du courant étant proportionnelle au coefficient de diffusion (2.55), on a réalisé une revue bibliographique afin de déterminer les coefficients de diffusion correspondant aux espèces étudiées. En effet, les propriétés électrochimiques du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ont été étudiées largement et principalement par des méthodes expérimentales. Les lois théoriques, quoiqu'existantes, ne permettent pas de calculer la valeur absolue de D mais permettent de prévoir sa variation relative, notamment en fonction de la température (figure 3.14).

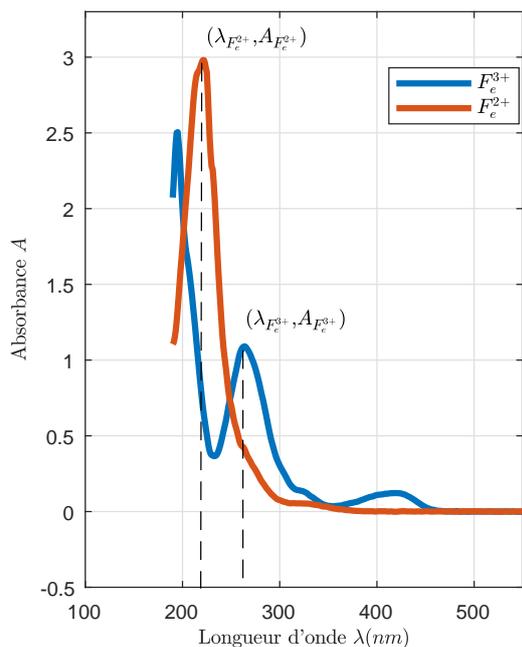


FIGURE 3.11 – Variations spectrales UV-visible du ferrocyanure Fe^{2+} et du ferricyanure Fe^{3+} . La longueur d'onde donnant un maximum (pic) correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule. Le premier pic constaté sur la courbe bleue correspond à la molécule de l'eau.

FIGURE 3.12 – Spectre UV-visible de l'évolution de l'absorbance du ferricyanure Fe^{3+} de la solution électrolytique étudiée ($\lambda_{Fe^{3+}} : 264 \text{ nm}$).

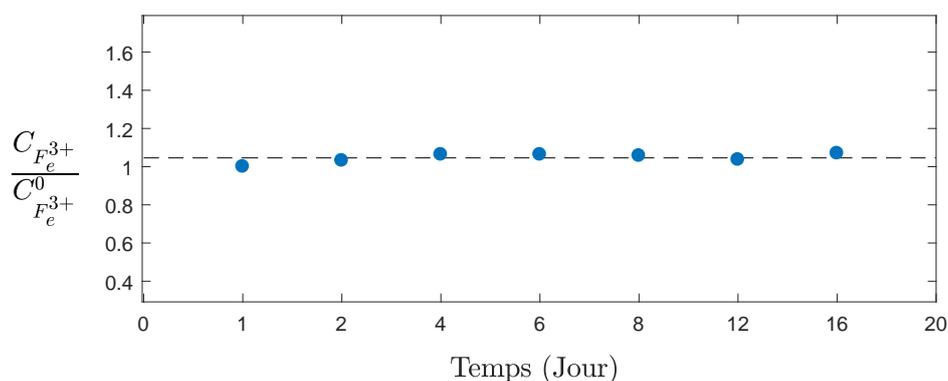
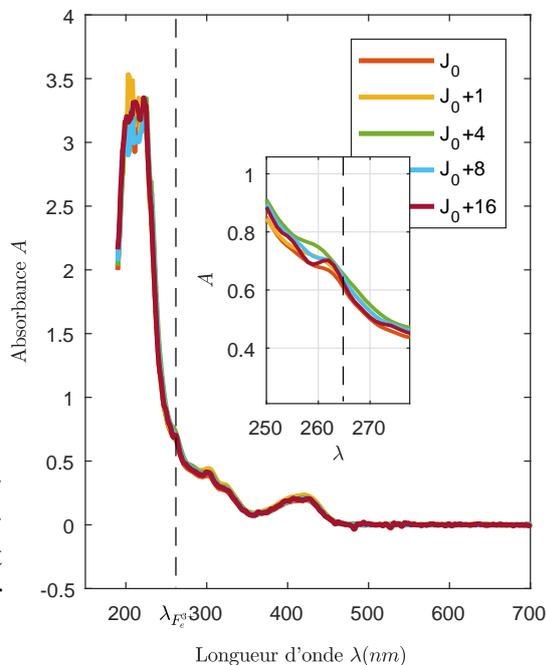


FIGURE 3.13 – Évolution de la concentration du ferricyanure Fe^{3+} sur une vingtaine de jours. La concentration varie très peu pendant une campagne de mesures, l'écart étant de 1.4%.

Différentes méthodes ont été conçues pour déterminer les coefficients de diffusion des espèces en solution, telles que l'utilisation de méthodes optiques (Stokes et Robinson, 1959; Miller, 1960), la résonance magnétique nucléaire (Blackstock et al., 1991), ou par des méthodes électrochimiques (Konopka et McDuffie, 1970; Heinze, 1980; Laitinen et Kolthoff, 1939; Arvia *et al.*, 1966) particulièrement adaptées pour la mesure du coef-

ficient de diffusion des espèces diluées dans une solution en présence d'un électrolyte de support en excès. Néanmoins, ces méthodes sont pour la plupart relatives et nécessitent un étalonnage avec une substance dont le coefficient de diffusion est connu.

On constate que les résultats obtenus par ces méthodes électrochimiques diffèrent de 10 à 20%. Ces écarts sont attribués principalement aux incertitudes expérimentales. Citons par exemple la détermination de la surface effective de l'électrode et le choix de la substance de référence utilisée.

Dans la suite de cette étude nous considérons les coefficients de diffusion des espèces ferri (Fe^{3+}) et ferrocyanure (Fe^{2+}) déterminés par Konopka et McDuffie (1970) à 25°C dans une solution diluée contenant le Chlorure de Potassium *KCl*.

- Ferrocyanure (Fe^{2+}) : $0.667 \pm 0.014 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,
- Ferricyanure (Fe^{3+}) : $0.726 \pm 0.011 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,

Pendant les différents protocoles de mesures réalisés, la température varie entre 23 et 29°C selon les saisons, engendrant par conséquent une variation de 5 à 10% sur la valeur du coefficient de diffusion. Il est à noter que l'ensemble des résultats exposés dans ce manuscrit ont été effectués dans la même période de l'année (avril-mai) pendant laquelle de faibles écarts de température ont été enregistrés ($\pm 2^\circ\text{C}$). En outre, nous nous intéressons en particulier à l'oxydation du ferrocyanure en ferricyanure $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (courant positif). Par conséquent, nous allons considérer uniquement le coefficient de diffusion de (Fe^{2+}) dans la suite de cette étude et on va le noter D tel que :

$$D = D_{Fe^{2+}} = 0.667 \pm 0.014 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (3.6)$$

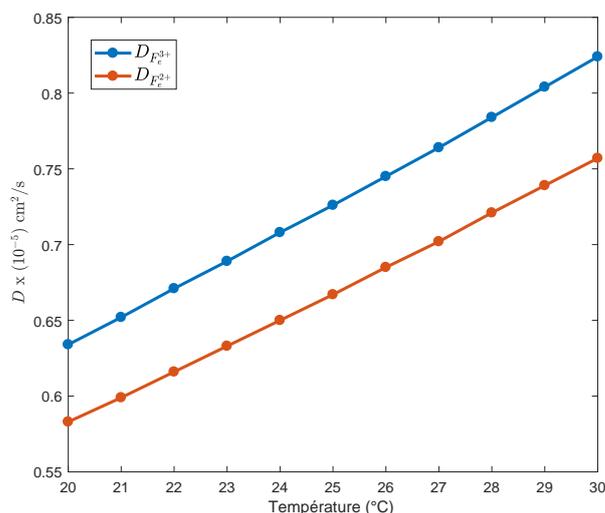


FIGURE 3.14 – Evolution du coefficient de diffusion du ferri (Fe^{3+}) et ferrocyanure (Fe^{2+}) en fonction de la température en se basant sur la loi de Stokes-Einstein (3.5).

3.3.5 Le potentiostat

Les trois électrodes préalablement citées sont plongées dans la même solution électrolytique. En imposant une différence de potentiel, par l'intermédiaire d'un appareil électronique d'asservissement, le potentiostat, une réaction d'oxydation ou de réduction des

espèces présentes en solution est favorisée. Le potentiostat est commandé par un ordinateur et permet d'effectuer toutes sortes d'analyses polarographiques. Depuis 1942, lorsque Hickling a construit le premier potentiostat à trois électrodes, de nombreux progrès ont été réalisés pour améliorer les possibilités de son application.

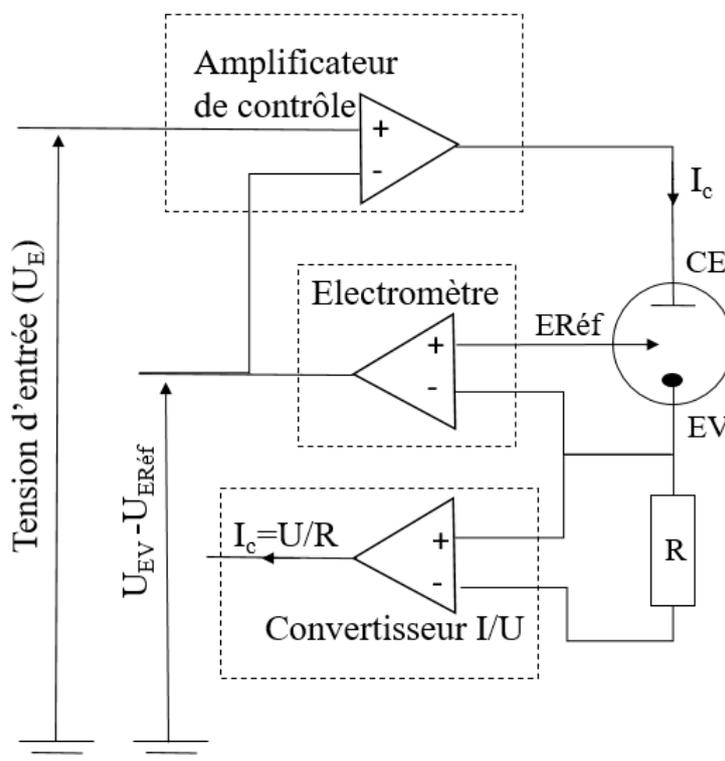


FIGURE 3.15 – Représentation schématique du circuit du potentiostat. Le potentiel est imposé entre l'EV et la CE, il est ensuite corrigé *via* l'amplificateur de contrôle pour réguler la tension de consigne imposée à l'EV par rapport à la référence. Cette valeur est mesurée au niveau de l'électromètre. Aussi, le courant I_c qui circule entre la CE et l'EV est mesuré au niveau du convertisseur I/U .

Un potentiostat (figure 3.15) est un instrument électronique qui injecte le courant dans la cellule en créant une différence de tension entre l'électrode de travail et la contre électrode. La valeur du potentiel à l'électrode de travail est contrôlée à travers l'électrode de référence. Dans la configuration indiquée sur la figure 3.15, aucun courant n'est autorisé à passer dans l'électrode de référence en raison de la forte impédance d'entrée de l'amplificateur opérationnel. Cela permet aux caractéristiques des composants de la demi-cellule de référence, et donc au potentiel de référence, de rester inchangées pendant l'expérience. La variable contrôlée dans un potentiostat est donc le potentiel de l'électrode de travail par rapport à la référence et la variable mesurée est le flux de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode.

3.4 La chaîne acoustique

L'objectif de ce travail étant de suivre l'évolution du transfert de masse sous l'influence d'un brassage acoustique, on a introduit dans la cellule de gauche de la configuration expérimentale (figure 3.2) un transducteur piézo-électrique identique à celui utilisé dans le cadre de la thèse de Moudjed (2013). Le transducteur génère un faisceau acoustique élané et confiné sur la direction perpendiculaire à son axe acoustique. De petits écarts lors du positionnement de la source acoustique induisent des erreurs conséquentes sur les mesures effectuées, chose déjà constatée lors des mesures préliminaires effectuées pendant l'étude de faisabilité de ce procédé expérimental.

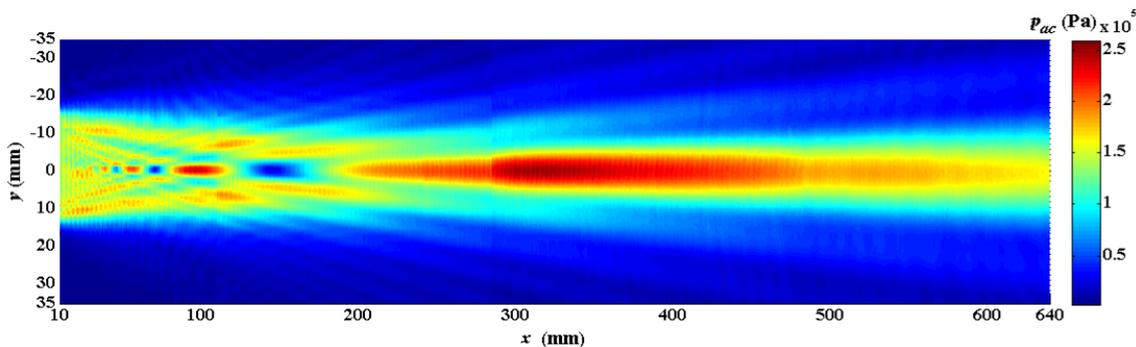


FIGURE 3.16 – Cartographie du champ de l'amplitude de la pression acoustique expérimentale dans le plan horizontal passant par l'axe du transducteur (Moudjed, 2013)

Dans la première partie de ce chapitre, on va décrire le montage électronique adopté pour garantir la production d'un faisceau acoustique régulé et stable pendant une campagne de mesures. Ensuite, afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures d'une campagne à une autre, on a conçu un système de guidage Laser qui permet de visualiser l'axe du faisceau acoustique inaccessible jusqu'à présent. Ce système de guidage Laser nous a permis de positionner le faisceau acoustique d'une manière assez précise par rapport aux électrodes de mesures au niveau desquelles l'évolution du transfert de masse est étudiée (figure 3.2).

3.4.1 La source acoustique

Pour la génération des ondes acoustiques, on a choisi de travailler avec un transducteur piézo-électrique plan et circulaire d'un diamètre nominal de 29 mm et une fréquence égale à 2 MHz de *ImasonicTM* identique au transducteur utilisé par Moudjed (2013) (figure 3.17). La piézoélectricité est un phénomène qui consiste à convertir l'énergie électrique en énergie élastique sous forme de déformation mécanique de certains cristaux ou matériaux composites. Le transducteur utilisé dans cette étude est un piézo-composite formé par des bâtonnets de céramique PZT noyés dans une matrice de résine et compris entre deux électrodes. La transmission des ondes vers le fluide est ensuite assurée par une lame adaptatrice de l'impédance acoustique. Ce transducteur, connu par sa robustesse, a été complètement caractérisé dans le cadre du travail de thèse de Moudjed (2013).

Afin de maîtriser l'orientation précise du transducteur acoustique, plusieurs améliorations ont été apportées lors de son montage (figure 3.18,3.19). Le transducteur est d'abord monté sur un système de rapporteurs autorisant l'orientation précise et reproductible de la source selon deux degrés de liberté de rotation (autour de y et z). L'ensemble est ensuite

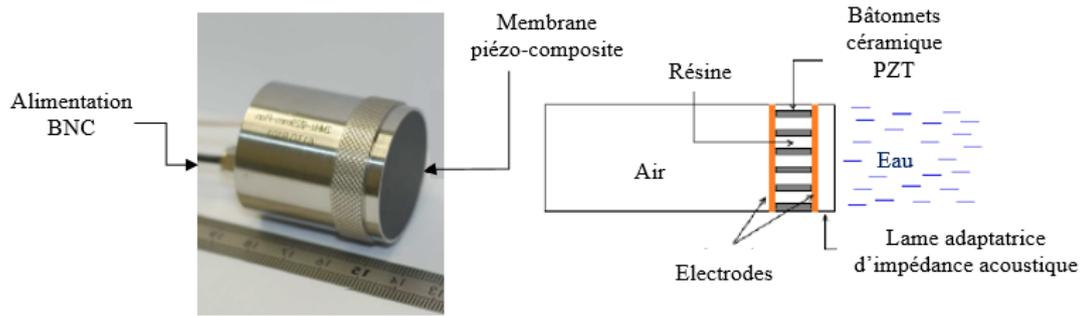


FIGURE 3.17 – Photo et schéma du transducteur piézo-composite *ImasonicTM* (Moudjed, 2013) de diamètre nominal 29mm et de fréquence 2MHz.

monté sur deux platines de réglage fin qui assurent le déplacement de l'ensemble (rapporteurs et source) suivant l'axe y et z . *In fine* le système préalablement décrit est installé sur un support en aluminium gradué pour garantir le réglage de la source suivant l'axe x . En somme, le support adopté dans le cadre de cette étude permet l'orientation exacte de la source suivant 5 degrés de liberté (translations suivant x , y et z et rotations autour de y et z) indépendamment de la cuve, ce qui permet de pallier de potentiels défauts de conception de la cuve (non-parallélisme et non-orthogonalité des parois...)

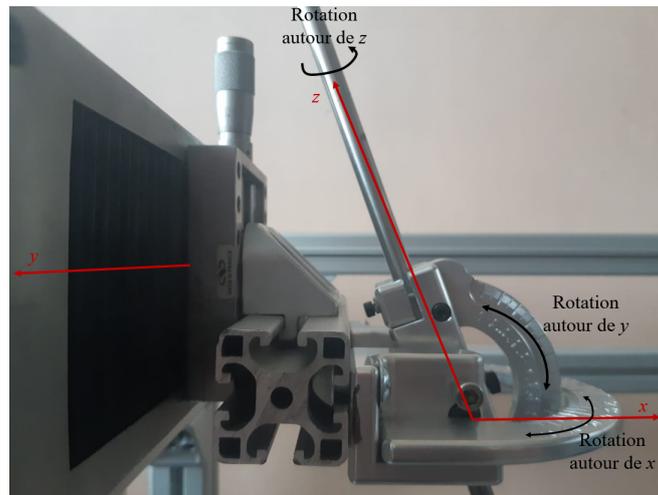


FIGURE 3.18 – Photo du système d'orientation de la source.

3.4.2 Alimentation électrique et chaîne de mesure

Le transducteur piézo-électrique utilisé est alimenté par un générateur de fonction Tektronix AFG 3022 relié à un amplificateur de puissance 25-30 W permettant d'amplifier le signal envoyé au transducteur (figure 3.19). La valeur de **la puissance électrique transmise à la source acoustique** P_i est contrôlée au niveau du wattmètre vectoriel LP100. Le wattmètre permet également le suivi de l'impédance électrique, la phase, ainsi que le taux d'onde stationnaire (SWR). Cette dernière grandeur caractérise le taux de réflexion de la puissance. Idéalement, un SWR de 1.00 à 1.04 correspond au cas où 100% de l'onde est transmise au fluide.

Moyennant les informations affichées sur le wattmètre et connaissant le rendement électrique du transducteur $\eta_{transducteur}$ (déterminé par le constructeur), on peut retrouver la puissance acoustique effectivement délivrée au fluide *via* l'équation (3.7) :

$$P_{ac} = P_i \cdot SWR \cdot \eta_{transducteur} \quad (3.7)$$

Étant donné que le rendement électrique du transducteur a dû évoluer depuis sa mesure par le constructeur (en 2010), la détermination de la puissance effectivement transmise au fluide P_{ac} par cette méthode (équation 3.7) est impossible. Il existe par contre d'autres méthodes : l'intégration du champ acoustique et les mesures par balance acoustique, qui ont été étudiées par Moudjed (2013). De ce fait, dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons plutôt à la valeur de la puissance incidente P_i , tout en veillant à la stabilité du SWR (~ 1.02 pendant les expériences). En effet, la puissance incidente est réglée et contrôlée par un programme *Labview*TM. La puissance de consigne et les informations affichées au wattmètre, principalement les variations temporelles de la puissance incidente et le SWR sont enregistrées pour chaque campagne de mesures. En outre, dans l'intention

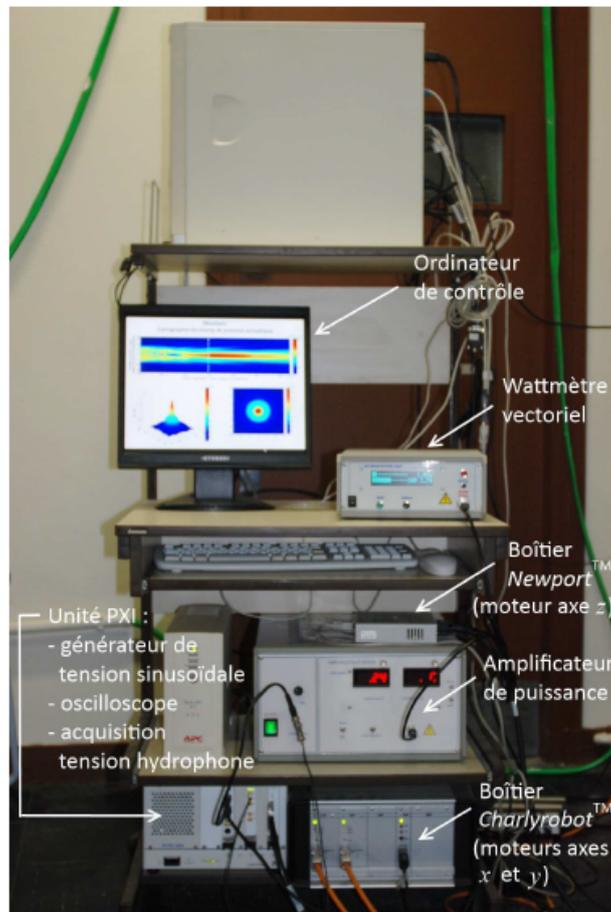


FIGURE 3.19 – Photo du montage électronique pour la génération des ultrasons.

d'examiner le vieillissement de la source depuis son utilisation dans le cadre de la thèse de Moudjed (2013), nous avons choisi de caractériser le faisceau acoustique en mesurant la pression acoustique dans la cuve par un hydrophone à pointe fine de 1mm de diamètre de *Precision acoustic*TM. L'hydrophone est monté sur une table motorisée permettant les déplacements selon les trois axes x, y et z par trois moteurs. Les déplacements dans le plan

longitudinal (Oxy) sont contrôlés par deux boîtiers *CharlyrobotTM* et le déplacement selon la direction z est assuré par l'unité *NewportTM*. L'ensemble est piloté via le logiciel *LabviewTM* sur l'ordinateur de contrôle, à travers une unité PXI de National *InstrumentTM* et un oscilloscope numérique reliant la chaîne d'alimentation du transducteur et d'acquisition de l'hydrophone.

3.4.3 Le système de guidage Laser pour le repérage de l'axe acoustique

Dans le dessein d'orienter le transducteur électrique vers la zone d'investigation de manière à ce que la zone d'impact soit centrée par rapport aux électrodes de travail, on a mis en place un système de visée Laser schématisé sur la figure 3.20. L'objectif de la diode laser est de visualiser le chemin du faisceau acoustique. Pour ce faire, la calibration du Laser a été réalisée d'une manière itérative.

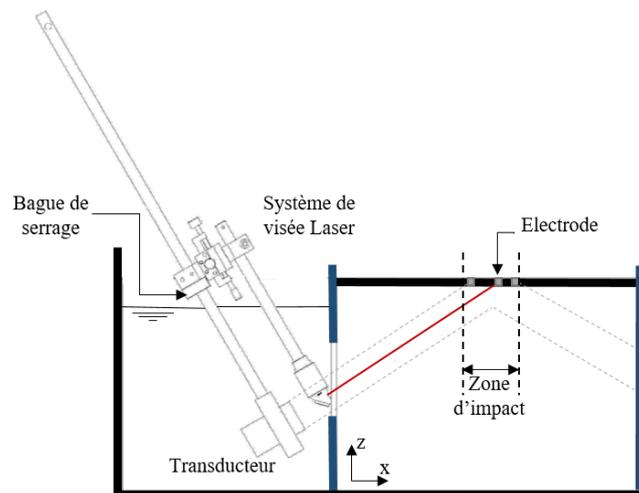


FIGURE 3.20 – Le montage final de la source acoustique et la visée Laser pour le positionnement de l'axe acoustique par rapport aux électrodes de travail. Le système de visée Laser coulisse sur la tige de la source. Pour l'orientation de la source acoustique, la position de la tige de visée Laser est réglée par rapport à la bague de serrage. Elle est ensuite translattée vers le haut avant l'émission du faisceau acoustique.

Dans un premier temps, le réglage est effectué sur table. La source est montée d'abord dans le support, ensuite sur la tige, elle même montée sur le système de réglage formé par les deux rapporteurs (figure 3.21). L'horizontalité est réglée par un niveau à bulle et est ensuite conservée grâce à la rainure de centrage. Cette rainure permet de garantir l'alignement des différents composants montés sur la tige principale.

La ligne de visée Laser (figure 3.20) est constituée d'une diode Laser de classe 2 de diamètre nominal 2.4mm dont le faisceau est orienté selon l'axe de la tige creuse "Laser-miroir". Le faisceau traverse ensuite une fenêtre en incidence normale. Cette fenêtre a été utilisée pour éviter la réfraction du faisceau Laser au passage Air/eau. Le faisceau laser est finalement réfléchi sur un miroir orienté à 45° .

Comme le transducteur est plongé dans l'eau et le Laser est déporté hors de l'eau (car non étanche), on a placé la fenêtre en verre munie d'un joint au dessus du miroir. L'eau

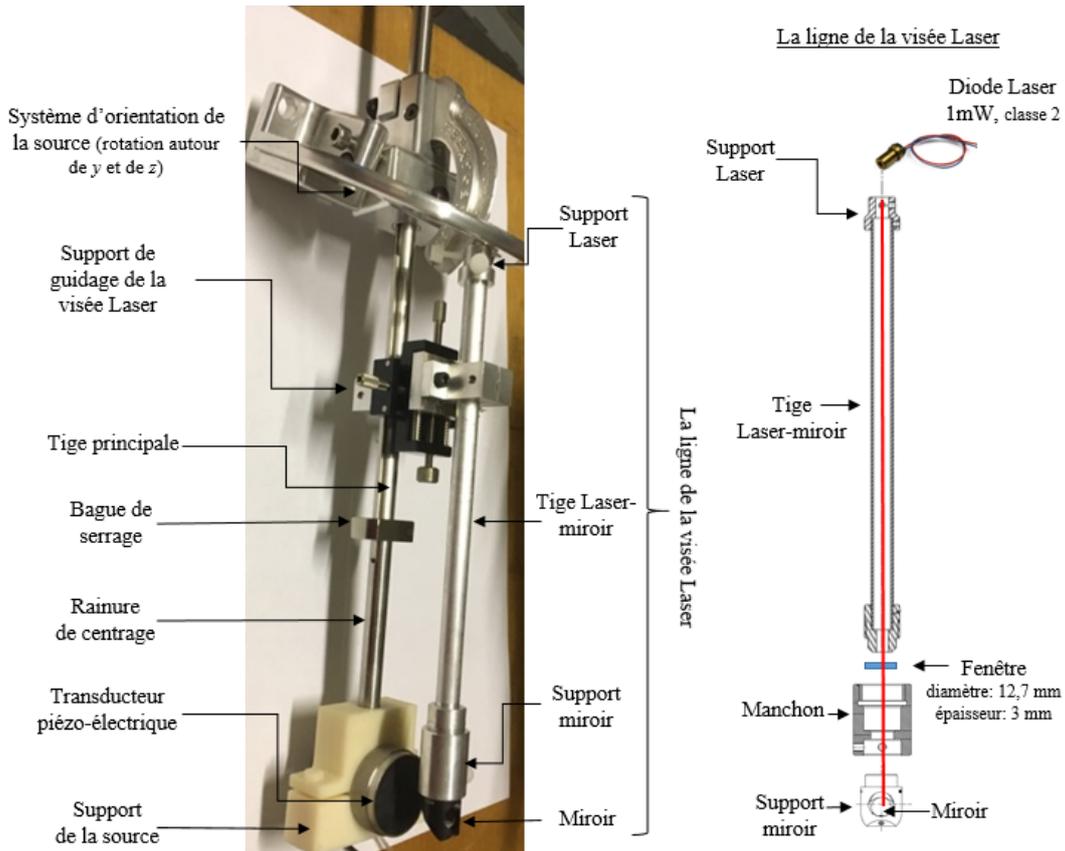


FIGURE 3.21 – La photo du montage final de la source acoustique et la visée Laser (à gauche) et le schéma descriptif de l'ensemble des composants de la ligne de la visée Laser. L'assemblage des différents composants est réalisé sur table.

remplit le tube jusqu'à la fenêtre et permet ainsi au Laser un passage de l'interface eau/air en incidence normale, même quand l'ensemble est incliné par rapport à l'horizontale.

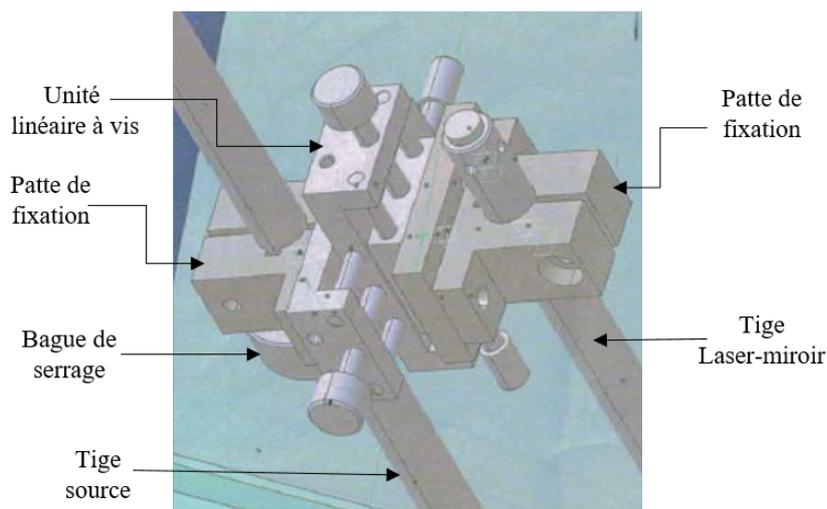


FIGURE 3.22 – Support de guidage de visée Laser. La patte de fixation permet le déplacement de la visée Laser le long de la tige de la source. Deux unités linéaires à vis sont utilisées pour régler finement la position de la tige Laser-miroir selon les axes y et z par rapport à la tige de la source.

La ligne Laser est a posteriori disposés sur la tige principale grâce au support de guidage de la visée Laser (figure 3.22). Le réglage précis du centre du laser par rapport à l'axe de la source acoustique est accompli ultérieurement après l'installation finale de l'ensemble sur le support en aluminium grâce aux deux unités linéaires à vis qui permettent un ajustement fin de la ligne de visée Laser par rapport à l'axe du faisceau acoustique suivant les axes y et z . Une fois que le centrage du Laser par rapport à l'axe du faisceau acoustique est accompli, la position de la ligne de visée Laser est sauvegardée moyennant la bague de serrage (figure 3.22) et le système est translaté suivant la tige principale pour dégager la surface de la source et libérer le chemin du faisceau acoustique.

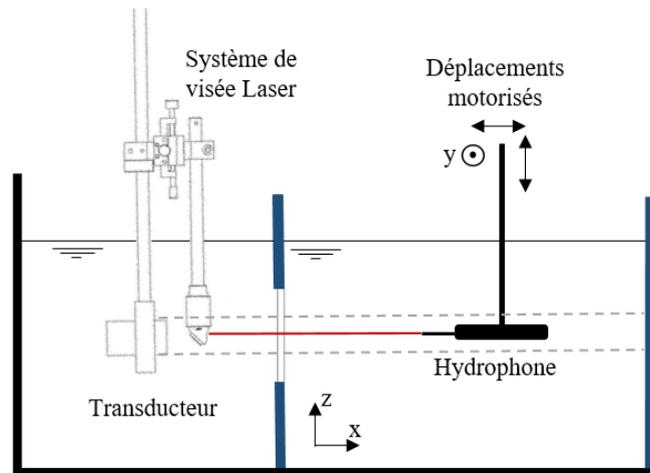


FIGURE 3.23 – Alignement du Laser et de l'axe du faisceau acoustique du transducteur piézométrique par des mesures de champs de pression par hydrophone.

Avant de procéder au calibrage du faisceau Laser, il est nécessaire de centrer l'axe de la source acoustique par rapport à la cuve. Le transducteur est d'abord placé dans une position initiale qui correspond à peu près au centre géométrique de la cuve. L'hydrophone est initialement placé en une première position longitudinale x_h proche de la source et on le déplace suivant y et z via les tables motorisées afin de retrouver la position correspondant à l'amplitude de pression maximale. Concrètement, on déplace l'hydrophone par un programme *LabviewTM* qui permet de suivre instantanément l'évolution temporelle de la tension aux bornes de l'hydrophone.

L'hydrophone est ensuite décalé à une position longitudinale plus éloignée de la source où on recommence la même démarche jusqu'à aligner l'axe du transducteur et la pointe de l'hydrophone. Soit, pour toute position x_h , la pression maximale est retrouvée pour les mêmes positions y et z de l'hydrophone.

Maintenant que l'hydrophone est aligné sur l'axe du transducteur, on coupe les ultrasons et on baisse la ligne de visée Laser. On règle cette dernière jusqu'à ce que le Laser pointe sur l'hydrophone (figure 3.23). La bague de serrage est ensuite ajustée afin de repérer la position de la ligne de visée Laser avant de décaler cette dernière. On valide ensuite ce réglage en mesurant des profils transversaux sur les axes y et z pour différentes valeurs de x . Ce protocole est répété jusqu'à l'obtention d'un centrage satisfaisant. La figure 3.24 présente la cartographie de pression acoustique obtenue à la fin du calibrage du Laser.

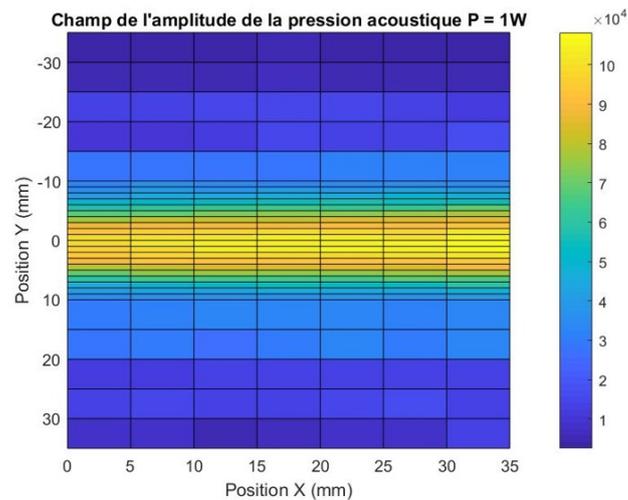


FIGURE 3.24 – Cartographie du champ d’amplitude de pression acoustique mesuré par hydrophone dans le plan longitudinal passant par l’axe acoustique.

3.5 Conclusion

La cellule étudiée dans le cadre de ce travail est formée par une électrode de travail circulaire ($d_e = 3\text{mm}$) en platine, d’une contre électrode rectangulaire en graphite. Le potentiel de l’électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence en calomel saturé dont le potentiel est égal à $0.241\text{V}/EHS$ à 25°C . Dans le but de suivre l’évolution du transfert de masse sur l’ensemble de la paroi supérieure, nous avons choisi de travailler avec 8 électrodes de travail en platine. L’électrode 0 est placée à l’extérieur de l’écoulement et les 7 autres électrodes sont positionnées de manière à caractériser la moitié droite de l’écoulement. Afin de centrer l’axe du faisceau acoustique par rapport aux électrodes 1, 2 et 3, nous avons introduit un système de visée Laser qui permet de repérer l’axe du faisceau acoustique et d’obtenir ainsi une orientation précise du transducteur par rapport aux électrodes.

CHAPITRE 4

TRANSFERT DE MASSE À LA PAROI EN PRÉSENCE D'*acoustic streaming* - MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES

Sommaire

4.1	Introduction	72
4.2	Modélisation de l'équation de transport en régime de diffusion pure	72
4.2.1	Modèle analytique en diffusion pure	72
4.2.1.1	Cas d'une électrode de taille infinie	74
4.2.1.2	Cas d'une électrode circulaire	76
4.2.1.3	Conclusion	77
4.2.2	Modélisation numérique en régime diffusionnel pur	77
4.2.2.1	Électrodes symétriques (cas test)	79
4.2.2.2	Électrodes circulaires	81
4.2.2.3	Évolution de la diffusion en fonction du rayon de l'électrode	83
4.3	Analyse des résultats expérimentaux sans forçage acoustique	88
4.3.1	Estimation du rayon effectif des électrodes	88
4.3.2	Étude aux temps longs	90
4.3.2.1	Modèle convecto-diffusif (Amatore et al.)	92
4.3.2.2	Étude de la convergence des courants limites aux temps longs	94
4.4	Transfert de masse en présence d'<i>Acoustic Streaming</i>	96
4.4.1	Évolution du courant limite sous l'influence d'un brassage acoustique	96
4.4.2	Adimensionnalisation et transfert de masse	98
4.4.3	Lois d'échelles expérimentales	102
4.4.4	Caractérisation numérique de l'écoulement	104
4.4.5	Cohérence des données expérimentales avec les calculs numériques du taux de cisaillement à la paroi	106
4.5	Conclusion	109

L'étude des phénomènes de transport des ions dans une cellule électrochimique permet d'introduire des méthodes expérimentales pour le suivi du transfert de masse en paroi. Parmi les méthodes utilisées on s'intéresse dans ce chapitre aux mesures par **chronoampérométrie** dans une solution macroscopiquement stable (cf. paragraphe 2.3).

4.1 Introduction

La **chronoampérométrie** (cf. paragraphe 2.3) consiste à enregistrer le courant en fonction du temps en imposant un potentiel constant entre l'électrode de travail et la référence pour oxyder (ou réduire) une entité rédox. Cette technique de mesure permet d'accéder aux courants limites de diffusion si le potentiel de l'électrode de travail est choisi sur le plateau de diffusion de la courbe intensité-potentiel (figure 3.10).

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans le dispositif expérimental décrit au chapitre 3.

La Figure 4.1 présente un exemple de courbes chronoampérométriques obtenues pour une électrode de travail circulaire ($r_e = 1.5\text{mm}$) en contact avec la solution électrolytique de ferri-ferrocyanure de potassium.

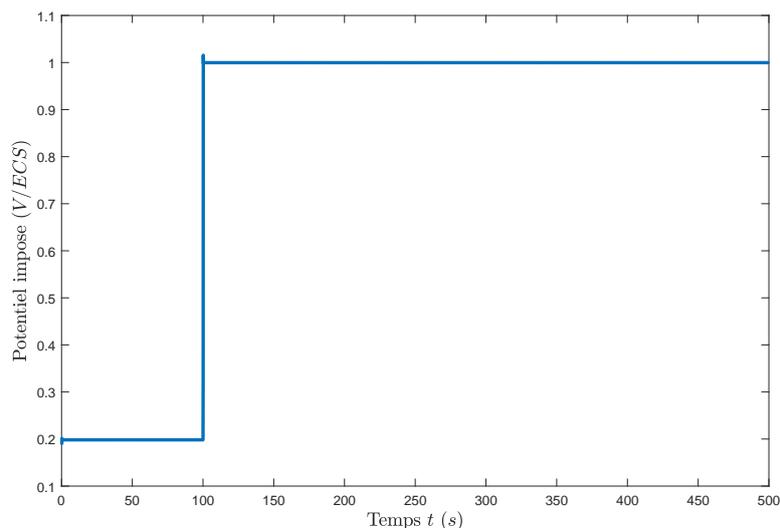
La figure 4.1(a) représente la consigne du potentiel électrique imposé à l'électrode de travail. Le potentiel passe à t_0 de la valeur du potentiel libre où aucune réaction ne se produit, à un potentiel où toutes les espèces sont instantanément consommées à l'interface de l'électrode. Cette marche de potentiel induit une réponse en courant appelée chronoampérogramme (figure 4.1(b)). Tout d'abord, à $t = t_0$ l'électrode doit consommer l'ensemble des espèces présentes au voisinage de l'électrode. Cet événement se produit instantanément et nécessite un courant très important, le courant circule ensuite pour maintenir la concentration nulle à la surface de l'électrode et crée un gradient de concentration qui produit à son tour un flux continu des espèces électroactives vers la surface de l'électrode par diffusion. Ce flux provoque l'épaississement de la couche limite, jusqu'à atteindre un régime permanent.

Dans ce chapitre, on va s'intéresser aux phénomènes présents dans les différentes phases d'une courbe de chronoampérométrie, plus particulièrement le régime transitoire correspondant aux temps courts et le régime permanent correspondant aux temps longs. D'abord, dans la première partie, on s'intéresse à la résolution analytique des équations de diffusion. La seconde partie présente le modèle numérique développé pour résoudre les équations de diffusion dans le cas particulier d'une cuve parallélépipédique dont les dimensions sont identiques à la cellule électrochimique utilisée dans le cadre de notre configuration expérimentale (cf. Chap. 3). Finalement, dans les deux dernières parties, on va exposer les différents résultats obtenus sans forçage externe, puis en présence d'un écoulement d'*acoustic streaming*.

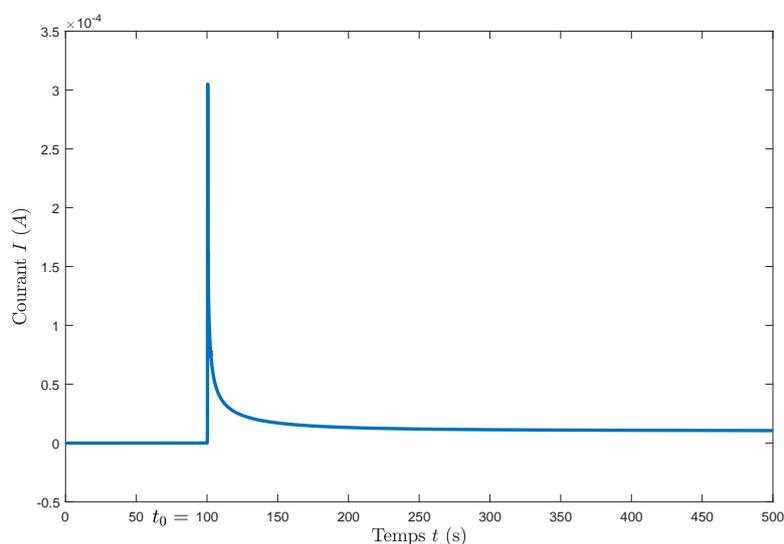
4.2 Modélisation de l'équation de transport en régime de diffusion pure

4.2.1 Modèle analytique en diffusion pure

Dans les conditions idéales (absence de migration et de convection), le flux généré dans la cellule correspond au seul phénomène de diffusion, le courant $I(A)$ peut être ainsi relié aux densités de flux massique J_i^{diff} qui s'établissent à la surface de l'électrode. Dans



(a)



(b)

FIGURE 4.1 – Courbe chronoampérométrique typique en régime anodique : (a) Le potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à la référence ECS (Electrode Calomel Saturé), (b) La réponse en courant enregistrée en fonction du temps (Chronoamperogramme).

le cas d'oxydation des ions F_e^{2+} en ions F_e^{3+} , la densité de courant $j(A.m^{-2})$ peut être décrite par les relations (4.1) :

$$j = nFJ_{F_e^{2+}}^{diff} = -nFJ_{F_e^{3+}}^{diff} \quad (4.1)$$

Les relations (4.1) ont été définies en considérant positives les densités de flux des ions F_e^{2+} se dirigeant vers l'électrode et négatives les densités de flux des ions F_e^{3+} s'éloignant de l'électrode. Plus généralement, la densité du flux par diffusion d'une espèce électroac-

tive i est décrite par la **première loi de Fick** :

$$\overrightarrow{J_i^{diff}} = -D_i \cdot \vec{\nabla} C_i \quad (4.2)$$

où D_i est le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) de l'espèce i et C_i la concentration de cette même espèce. L'évolution temporelle de la concentration est régie par la **seconde loi de Fick** :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i \quad (4.3)$$

La résolution de ces équations différentielles permet d'étudier la variation spatiotemporelle de la concentration $C_i(\vec{x}, t)$ et ainsi retrouver la densité de flux de diffusion J_i^{diff} à la surface de l'électrode et par conséquent la valeur du courant d'électrolyse.

4.2.1.1 Cas d'une électrode de taille infinie

Dans un premier temps, on considère le cas le plus simple d'une électrode de travail de taille infinie définie dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) . La diffusion des réactifs vers l'électrode se produit dans une seule dimension, à savoir l'axe des z perpendiculaire à la surface de l'électrode. Dans les conditions décrites ci-dessus (régime de diffusion pure), on considère le cas d'une solution homogène contenant initialement que les espèces i avec une valeur de concentration initiale égale à C_i^∞ (4.4) et nous considérons les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$C_i(z, t = 0) = C_i^\infty, \quad (4.4)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} C_i(z, t) = C_i^\infty, \quad (4.5)$$

$$C_i(z = 0, t) = 0, \quad (4.6)$$

La solution électrolytique est considérée comme semi-infinie (4.5), les réactions à l'interface de l'électrode ne perturbent pas les autres régions et l'électrode est constamment alimentée par un réservoir infini d'espèces réduites. Enfin, à un instant donné $t = 0$, on applique un saut du potentiel à l'électrode de travail. La valeur du potentiel est choisie afin de respecter les conditions d'une expérience de chronoampérométrie (4.6). Les réducteurs sont ainsi complètement oxydés au contact de l'électrode.

Le mouvement des ions génère ainsi un courant contrôlé uniquement par un flux de diffusion. On écrit alors :

$$i = nFAD_i \left(\frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (4.7)$$

Le calcul du courant passe alors par la détermination de l'évolution de la concentration $C_i(z, t)$. On considère alors la seconde loi de Fick dans l'hypothèse de la diffusion linéaire (4.8) :

$$\frac{\partial C_i(z, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(z, t)}{\partial z^2} \quad (4.8)$$

à laquelle on ajoutera les conditions aux limites appropriées (4.4, 4.5 et 4.6).

La résolution de ce type d'équation différentielle passe par la transformée de Laplace. En considérant les conditions aux limites posées précédemment, la transformée de Laplace de la concentration des espèces réduites $\mathcal{L}(C_i)$:

$$\mathcal{L}(C_i) = \frac{C_i^\infty}{s} - A e^{-z\sqrt{\frac{s}{D_i}}} \quad (4.9)$$

avec A, une constante d'intégration. Par la suite, en appliquant la transformée inverse, on retrouve la variation de la concentration C_i dans l'espace et le temps (4.10) :

$$C_i(z, t) = C_i^\infty \operatorname{erf} \left[\frac{z}{2\sqrt{D_i t}} \right] \quad (4.10)$$

On retrouve l'équation d'évolution d'un problème de diffusion classique 1D.

De la même manière, on applique la transformée de Laplace au courant (4.7) et on obtient :

$$\mathcal{L}(i) = nFAD_i \left(\frac{\partial \mathcal{L}(C_i(z, t))}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (4.11)$$

Le gradient de concentration $\left(\frac{\partial \mathcal{L}(C_i(z, t))}{\partial z} \right)_{z=0}$ peut être ainsi déterminé par l'équation (4.9) et on obtient finalement :

$$\mathcal{L}(i(s)) = \frac{nFAD_i^{1/2} C_i^\infty}{s^{1/2}} \quad (4.12)$$

La transformation inverse de $1/s^{1/2}$ étant égale à $1/\sqrt{\pi t}$, le courant limite anodique contrôlé par la diffusion pure s'écrit :

$$i_{diff} = nFAC_i^\infty \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \quad (4.13)$$

Cette équation, appelée équation de Cottrell (1902), montre que le courant obtenu dans ces conditions décroît au cours du temps et tend asymptotiquement vers 0. En effet, dans les conditions d'une expérience de Cottrell, les réducteurs au contact de l'électrode se transforment en oxydants. Leur accumulation devant l'interface ralentit graduellement l'apport en réducteurs, ce qui diminue la densité du flux massique et par conséquent la valeur du courant.

Dans la réalité, les électrodes planes ne sont pas de taille infinie. Les effets de bord de l'électrode doivent être donc pris en considération. La diffusion n'étant plus répartie uniformément sur toute la surface de l'électrode, l'hypothèse de diffusion linéaire plane n'est plus valide dans les cas pratiques. Par la suite, on va s'intéresser aux régimes de diffusion dans le cas le plus courant d'une électrode de taille finie, plus particulièrement la cas d'une électrode circulaire.

4.2.1.2 Cas d'une électrode circulaire

On retrouve dans la littérature une multitude de formes d'électrodes utilisées en électrochimie analytique (sphérique, cylindrique, rectangulaire ...). Dans cette section, on va s'intéresser plus particulièrement au cas d'une électrode circulaire de rayon r_e , le cas adopté dans notre configuration expérimentale (cf. Chap 3).

La symétrie circulaire de ce type d'électrode permet de simplifier l'équation de la conservation de masse (4.3). La seconde loi de Fick en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} = \frac{1}{D_i} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (4.14)$$

Cette équation a été résolue en régime permanent par Saito (1968) (en analogie au travail de Grigull *et al.* (1961), s'intéressant à la résolution de la distribution de la température autour d'une source de chaleur plane et circulaire en régime permanent). L'équation différentielle (4.14) en régime permanent est :

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} = 0 \quad (4.15)$$

et en considérant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} C_i(r \leq r_e, z = 0) &= 0 \\ \frac{\partial C_i}{\partial z}(r > r_e, z = 0) &= 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$C_i(r \rightarrow \infty, z) = C_i(r, z \rightarrow \infty) = C_i^\infty \quad (4.17)$$

Saito (1968) a démontré que le courant en régime diffusionnel est proportionnel au rayon de l'électrode utilisée (4.18) :

$$I = 4nr_eFD_iC_i^\infty \quad (4.18)$$

Dans son analyse, Saito (1968) a fait référence à la résolution de Cater *et al.* (4.19) sans expliquer les différences entre les deux études :

$$I = 4\pi nr_eFD_iC_i^\infty \quad (4.19)$$

Le courant prédit par l'équation de Cater (4.19) est π fois plus important que celui prédit par l'équation de Saito (4.18). L'article de Cater *et al.* n'étant pas disponible, il est difficile d'expliquer la différence entre les deux modèles. A notre sens, deux principales raisons peuvent être à l'origine de cet écart, notamment une différence au niveau des conditions aux limites ou au niveau des géométries considérées. Une des deux solutions sera discriminé à la section suivante (cf. paragraphe 4.2.2)

Soos et Lingane (1964) se sont intéressés à la résolution temporelle de la seconde loi de Fick (cf. 4.14), en considérant la même géométrie que Saito (1968) avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned}
 C_i(r \leq r_e, z = 0, t \geq t_0) &= 0 \\
 C_i(r > r_e, z = 0, t = t_0) &= C_i^\infty \\
 \frac{\partial C_i}{\partial z}(r > r_e, z = 0, t \geq t_0) &= 0 \\
 C_i(r, z > 0, t = t_0) &= C_i^\infty
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}
 C_i(r \rightarrow \infty, z, t) &= C_i(r, z \rightarrow \infty, t) = C_i^\infty \\
 C_i(r, z, t \rightarrow \infty) &= 0
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Après résolution, on obtient la solution suivante :

$$\frac{j}{\pi r_e} = \frac{nFD_iC_i^\infty}{\sqrt{\pi D_i t}} \left(1 + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_i t}}{r_e} \right) \tag{4.22}$$

On constate qu'aux temps courts cette équation (4.22) est identique à celle prédit par l'équation de Cottrell et, en régime permanent, l'équation (4.22) tend vers une valeur constante qui dépend, en plus de conditions de l'expérience, du terme r_e le rayon de l'électrode de travail et qui permet de retrouver la valeur du courant en régime permanent dans les conditions de diffusion pure.

Finalement, dans la figure 4.2, on a répertorié les différents modèles cités dans cette partie, notamment dans le cas théorique d'une électrode de taille infinie (4.13) et pour le cas d'une électrode circulaire (4.18, 4.19 et 4.22) de rayon $r_e = 1,5mm$. On constate que le courant prédit par l'équation de Soos (4.22) est supérieur à celui prédit par Cottrell (4.13), conséquence du flux supplémentaire reçu au voisinage du bord d'une électrode circulaire, c'est la **diffusion radiale**, appelée aussi **diffusion hémisphérique**. L'équation de Soos (4.22) converge en régime permanent vers la valeur stationnaire prédie par Saito (4.18) contrairement à l'équation de Cater (4.19) qui surestime largement la valeur du courant. Il est à noter que les modèles théoriques présentés dans cette section ne considèrent pas les phénomènes présents au niveau de la contre électrode où à lieu la réaction inverse.

4.2.1.3 Conclusion

À la suite de la veille bibliographique réalisée dans cette partie, on a trouvé plusieurs théories et modèles décrivant le comportement du courant en régime de diffusion pure. On distingue que, selon la taille et la géométrie de l'électrode, plusieurs types de diffusion peuvent être présents à l'interface de l'électrode. La limite de validité des différents modèles n'étant pas claire et les conditions limites ne correspondant pas tout à fait aux expériences réalisées dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de procéder par une modélisation numérique reproduisant les conditions de l'expérience en absence d'écoulement. Ce modèle a été réalisé sur le logiciel de modélisation COMSOL Multiphysics©.

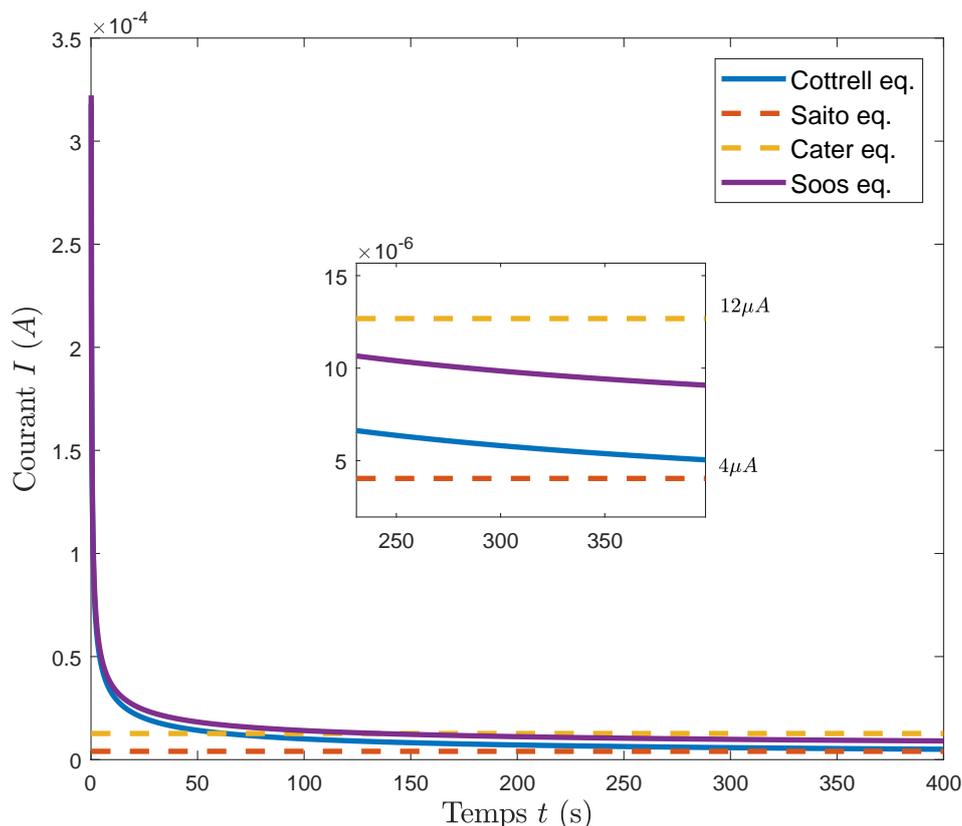


FIGURE 4.2 – Évolution du courant selon différents modèles analytiques en fonction du temps, d'une substance consommée par électrolyse en régime de diffusion pure. En ligne discontinue, les modèles en régime permanent pour une électrode de rayon $r_e = 1.5\text{mm}$ (Saito, 1968) et Cater et *al.*. En ligne continue, modèles en résolution temporelle pour une électrode infinie (Cottrell, 1902) et pour une électrode circulaire de $r_e = 1.5\text{mm}$ (Soos et Lingane, 1964).

4.2.2 Modélisation numérique en régime diffusionnel pur

Cette section traite de la modélisation des phénomènes de transfert de masse dans une cellule électrochimique dans les conditions d'un régime de diffusion pure.

Nous avons vu dans la section précédente la diversité et la limite des différents modèles analytiques développés dans la littérature et traitant des cas usuels de l'électrochimie analytique. Par la suite, et afin de retrouver le modèle le plus approprié pour décrire l'évolution du courant selon les courbes de chronoampérométrie obtenues expérimentalement sur le banc d'essai développé dans le cadre de ce travail (cf. Chap 3), on va procéder par une modélisation numérique.

La résolution des problèmes de transfert de masse décrits dans la section précédente étant analogue aux problèmes de transfert de chaleur, un problème usuellement résolu par différents codes commerciaux, nous avons choisi de travailler avec le code commercial "COMSOL Multiphysics©", adapté à la résolution de ce type d'équation et disponible au laboratoire.

Pour la résolution numérique, on a utilisé le module mathématique sous la branche mathématiques de l'assistant de modélisation de Comsol qui permet une modélisation basée sur les équations. Dans le cadre de ce modèle numérique, on va s'affranchir des difficultés liées à la modélisation d'une expérience d'électrochimie (circuit électrique, réactions, espèces chimiques ...), en modélisant les électrodes par des parois au niveau desquelles on impose des concentrations et des flux.

Dans un premier temps, on va considérer le cas test 1D de deux plaques de mêmes tailles espacées par une hauteur déterminée. Ensuite, on va s'intéresser au cas pratique d'une électrode de taille finie de type circulaire.

4.2.2.1 Électrodes symétriques (cas test)

Dans cette section, on va essayer de résoudre l'équation de diffusion dans le cas de **la diffusion plane**. Pour le faire, on va considérer deux électrodes opposées et de mêmes tailles. Les électrodes sont très grandes et espacées par une hauteur assez grande pour respecter l'hypothèse de régime de diffusion semi-infinie. La figure 4.3 modélise la géométrie considérée, c'est une cuve parallélépipédique de dimensions : (260mm, 182mm, 155mm). L'électrode de travail et la contre électrode sont modélisées, respectivement, par la paroi supérieure ($z = 155\text{mm}$) et inférieure ($z = 0$).

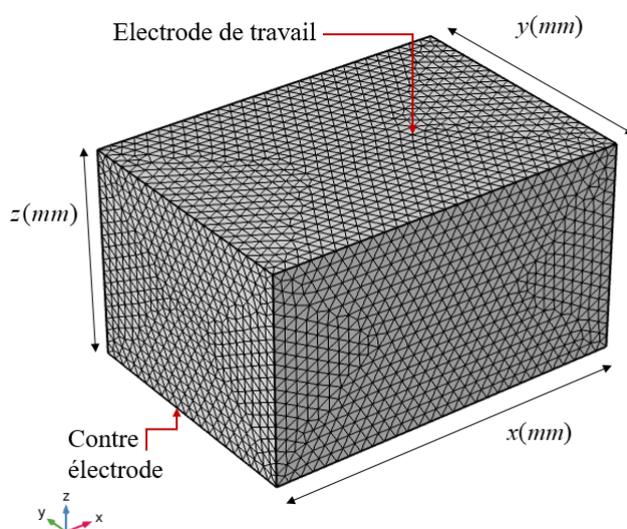


FIGURE 4.3 – Géométrie et maillage utilisés pour la résolution numérique de l'équation de transport dans le régime de la diffusion plane.

Pour cette première simulation, on s'intéresse au régime permanent dans les conditions de diffusion pure d'un scalaire C de coefficient de diffusion D . L'équation de diffusion s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} = 0 \quad (4.23)$$

Afin de respecter les conditions d'une expérience de chronoampérométrie, on considère les conditions (4.24) et (4.25). Cette condition traduit la consommation totale de

toutes les espèces étudiées au contact de la surface de l'électrode de travail ($z = h$).

$$C(z = h) = 0 \quad (4.24)$$

$$C(z = 0) = C^\infty \quad (4.25)$$

Les parois latérales sont inertes, on impose ainsi un flux nul sur ces dernières. La difficulté est de savoir le comportement des réactifs au niveau de la contre électrode ($z = 0$). En effet, dans la littérature, les travaux expérimentaux et analytiques de l'électrochimie s'intéressent uniquement aux phénomènes présents à l'électrode de travail. Pratiquement, on impose à l'électrode de travail un potentiel fixe mesuré précisément par rapport à l'électrode de référence par le potentiostat (Chap. 3), afin de respecter la condition de concentration nulle (4.24). Par conséquent, le potentiel à la contre électrode s'adapte au reste de la cellule électrochimique et les réactions ayant lieu sur la surface de la contre électrode contribuent uniquement à l'apport des réactifs par diffusion vers l'électrode de travail. De la même manière, analytiquement, tous les modèles présents dans la littérature ne traitent que de l'évolution des phénomènes présents près de l'électrode de travail communément nommée cathode.

Pour déterminer la condition aux limites à imposer au niveau de la paroi inférieure (modélisant la contre électrode), on réexamine le protocole expérimental d'une mesure de chronoampérométrie. En effet, en imposant un potentiel choisi réparti uniformément au niveau de l'électrode de travail, le potentiostat impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode de manière à respecter la consigne donnée par l'utilisateur. Par conséquent, le potentiel imposé à la contre électrode est uniforme et respecte la formule de Nernst (4.26) décrivant le potentiel d'équilibre. La concentration à la contre électrode est donc répartie uniformément au voisinage de la contre électrode. Sa valeur exacte est calculée par conservation de la masse.

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (4.26)$$

Afin de généraliser notre étude, on a choisi de travailler avec la forme adimensionnée de la concentration en introduisant la variable \bar{C} telle que :

$$\bar{C} = \frac{C - C_{z=h}}{C_{z=0} - C_{z=h}} \quad (4.27)$$

L'équation (4.23) à résoudre s'écrit donc :

$$\frac{\partial^2 \bar{C}(z)}{\partial^2 z} = 0 \quad (4.28)$$

avec à la paroi supérieure :

$$\bar{C}_h = \bar{C}_{z=h} = 0 \quad (4.29)$$

et au niveau de la paroi inférieure, la condition de conservation de la masse, nous permet d'écrire :

$$\int C dV = C_{z=0} \cdot \int \bar{C} dV \quad (4.30)$$

$$\bar{C}_0 = \bar{C}_{z=0} = \frac{\int C dV}{\int \bar{C} dV} \quad (4.31)$$

Finalement, on est en mesure de calculer le courant qui circulerait entre les deux parois grâce au champ de concentration, de la manière suivante :

$$I = nFD \int \frac{\partial C}{\partial z} dS = nFD(C_0 - C_h) \int \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} dS \quad (4.32)$$

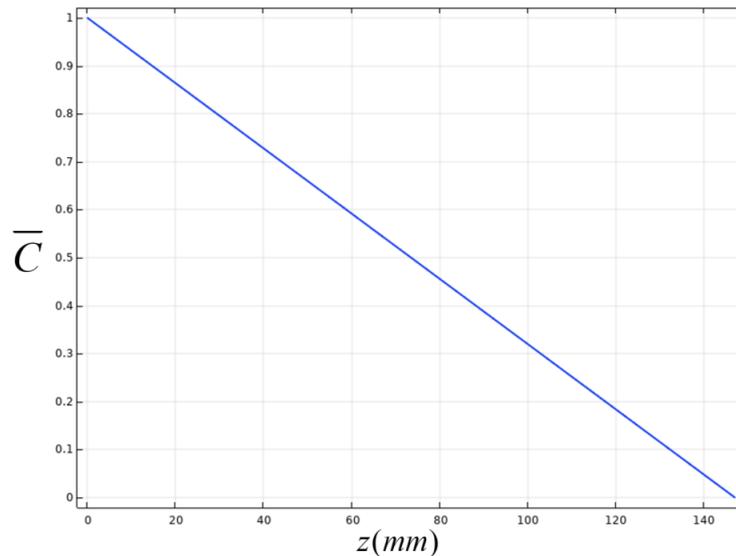


FIGURE 4.4 – Profil de concentration normalisé \bar{C} en régime permanent tracé sur la hauteur de la cuve dans le cas de la diffusion plane. Le flux est constant sur les parois définies par $z = 0$ et $z = h$, traduisant des électrodes symétriques de grandes tailles.

La figure 4.4 montre que la couche de diffusion, c'est-à-dire la zone proche de l'électrode où la concentration des réactifs diffère de celle du cœur de la solution, n'a pas d'épaisseur définie. Le profil de concentration est linéaire dans toute la cavité, comme on peut s'y attendre pour un problème de diffusion 1D en régime permanent.

4.2.2.2 Électrodes circulaires

Maintenant que le modèle a été validé pour le cas simple de diffusion plane dans une géométrie symétrique, on va s'intéresser dans cette section au cas plus représentatif de la diffusion radiale.

Dans ce cas de figure, l'électrode de travail est de forme circulaire et sa surface est beaucoup plus faible que celle de la contre électrode (figure 4.5). Pour toutes les simulations numériques présentées dans la suite de ce chapitre, la taille de la contre électrode est identique à celle utilisée dans le cas de la diffusion plane (toute la surface à $z = 0$ cf. paragraphe 4.2.2.1).

Dans les conditions de diffusion pure, l'évolution de la concentration d'une espèce à l'interface d'une électrode de type disque est donnée par l'intégration de la seconde loi de Fick dans les coordonnées cylindriques, en régime permanent :

$$\frac{\partial^2 \bar{C}(r, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{C}(r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{C}(r, z)}{\partial r^2} = 0 \quad (4.33)$$

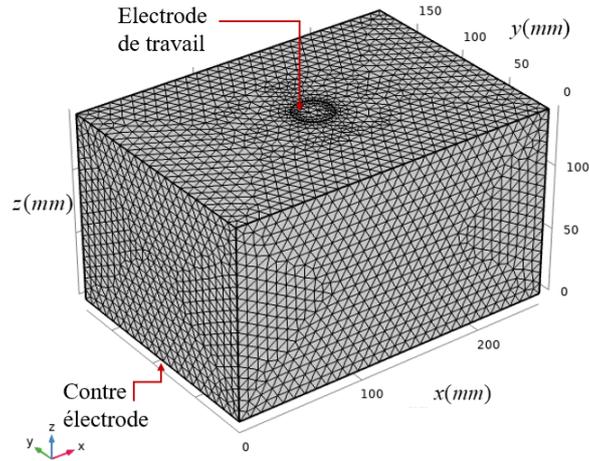


FIGURE 4.5 – Géométrie et maillage utilisés pour le cas d'une électrode circulaire de rayon $r_e = 1.5\text{cm}$ placée au niveau de la paroi supérieure $z = h = 155\text{mm}$ ($\bar{C}_h = 0$). La contre électrode est modélisée par la paroi inférieure ($\bar{C}_0 = 1$).

Comme pour le cas des électrodes symétriques présenté dans la section précédente, on impose, sur toutes les parois inertes, un flux nul. Au niveau du disque modélisant l'électrode circulaire et la paroi au fond de la cuve, on impose les conditions suivantes :

$$\bar{C}_h(r \leq r_e) = 0 \quad (4.34)$$

$$\bar{C}_0 = 1 \quad (4.35)$$

Le courant s'obtient facilement par intégration du gradient de concentration à la surface de l'électrode avec :

$$I = 2\pi nFD \int \frac{\partial C(r,z)}{\partial z} r \partial r \quad (4.36)$$

$$I = 2\pi nFD(C_0 - C_h) \int \frac{\partial \bar{C}(r,z)}{\partial z} r \partial r \quad (4.37)$$

Le maillage est raffiné uniquement autour de l'électrode pour obtenir une bonne estimation du flux due aux effets de bords de l'électrode. La taille de l'électrode de travail étant très petite par rapport à la géométrie utilisée, une étude de sensibilité au maillage s'avère nécessaire.

On s'intéresse plus particulièrement à l'évolution de la concentration sur les bords de l'électrode en contact avec la matière isolante, on a donc besoin de raffiner le maillage autour de cette zone. Pour le faire, on a vérifié la sensibilité au maillage par rapport à deux paramètres du mailleur Comsol, essentiels pour notre étude :

- Le facteur de courbure (C_f) : détermine la taille maximale des éléments du maillage autorisée le long de la frontière de électrode/paroi par rapport à la taille caractéristique de l'électrode étudiée.
- La taille d'élément minimum (Min_{ES}) : indique la taille minimale de chaque élément de maillage.

La figure 4.6 représente la valeur du courant obtenue pour les différents maillages utilisés en comparaison avec les valeurs analytiques retrouvées dans la bibliographie. On constate que la valeur du courant numérique converge vers la valeur analytique prédie par l'article de Saito (1968). Le modèle de Soos et Lingane (1964) est alors écarté pour ce type de configuration. L'écart important entre les deux modèles ne peut alors être expliqué que par une différence entre les géométries considérées par les deux auteurs.

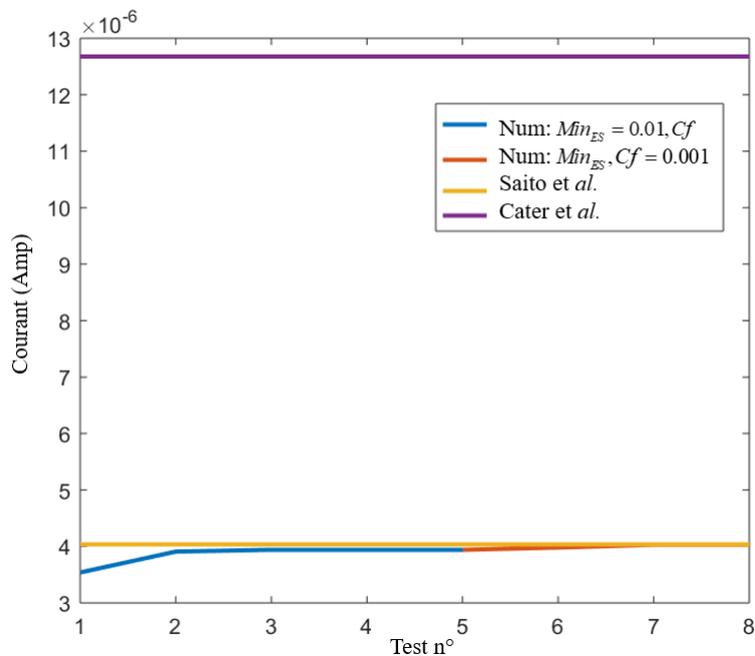


FIGURE 4.6 – Étude de sensibilité au maillage : Évolution du courant numérique en fonction du maillage et sa comparaison aux modèles analytiques.

Finalement, le maillage optimal utilisé par la suite est le suivant (tableau 4.1) :

Taille d'élément maximale (mm)	Taille d'élément minimale (mm)	Taux de croissance maximum des éléments	Facteur de courbure	Résolution des régions minces
8.93	0.001	1.35	0.001	0.85

TABLE 4.1 – Les paramètres du maillage optimal utilisé pour les simulations numériques (Comsol) dans le cas d'une électrode circulaire.

4.2.2.3 Évolution de la diffusion en fonction du rayon de l'électrode

Dans la section 4.2.1, on a constaté qu'en régime de diffusion pure, plusieurs contributions sont à envisager. Notamment la diffusion plane dans le cas des électrodes de taille infinie (4.2.2.1) et la diffusion radiale ou hémisphérique dans le cas des électrodes circulaires. On a également observé la dépendance du courant dans le cas d'une électrode circulaire à la taille de cette dernière. Afin d'identifier les zones de prédominance de chaque type de diffusion on va faire varier, dans la suite de cette partie, la taille de l'électrode afin d'étudier l'évolution de la diffusion et par conséquent les zones de validité des différents modèles caractérisant le courant en régime permanent.

- **Grande électrode $r_e = 1.5\text{cm}$:**

D'abord, on va considérer une électrode d'un diamètre égal à 3cm (10 fois plus grand que dans l'expérience). La figure 4.7 représente la géométrie utilisée. La résolution numérique a été décrite précédemment, en respectant les paramètres de maillage (tableau 4.1).

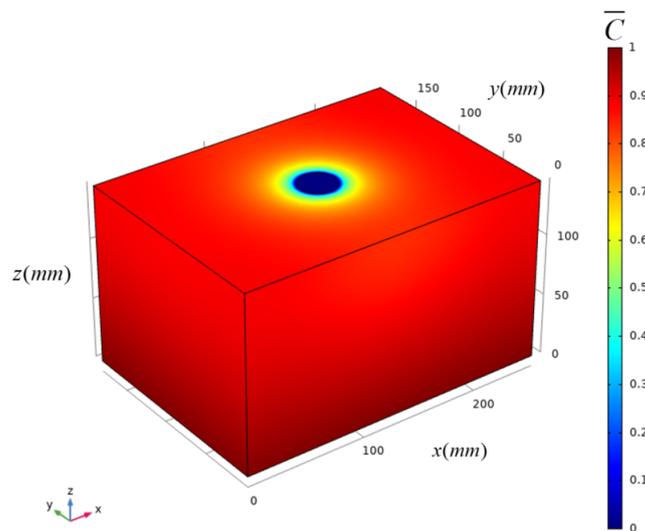


FIGURE 4.7 – La distribution du champ de concentration dans une cavité parallélépipédique (260mm, 182mm, 155mm), l'électrode de travail est modélisée par un disque de diamètre 3cm .

La distribution de la concentration dans la cuve et autour de l'électrode est illustrée sur la figure 4.8. Les lignes d'isoconcentration de la figure 4.8 sont ellipsoïdales dans la région proche de la surface de l'électrode ($h - z < r$). En effet, quand l'épaisseur de la couche de diffusion est très faible par rapport à la taille de l'électrode, la diffusion est plane sur la totalité de la surface de l'électrode avec une contribution de la diffusion radiale (hémisphérique) à la frontière due au flux généré par les effets de bord.

- **Petite électrode $r_e = 1.5\text{mm}$:**

Dans cette partie, nous présentons les résultats pour le cas d'une électrode de diamètre égal à celui des électrodes utilisées expérimentalement : $d_e = 3\text{mm}$.

La figure 4.9 illustre le maillage adopté au voisinage de l'électrode. Au niveau de la frontière, le maillage a été raffiné (tableau 4.1) afin d'obtenir une bonne estimation du flux

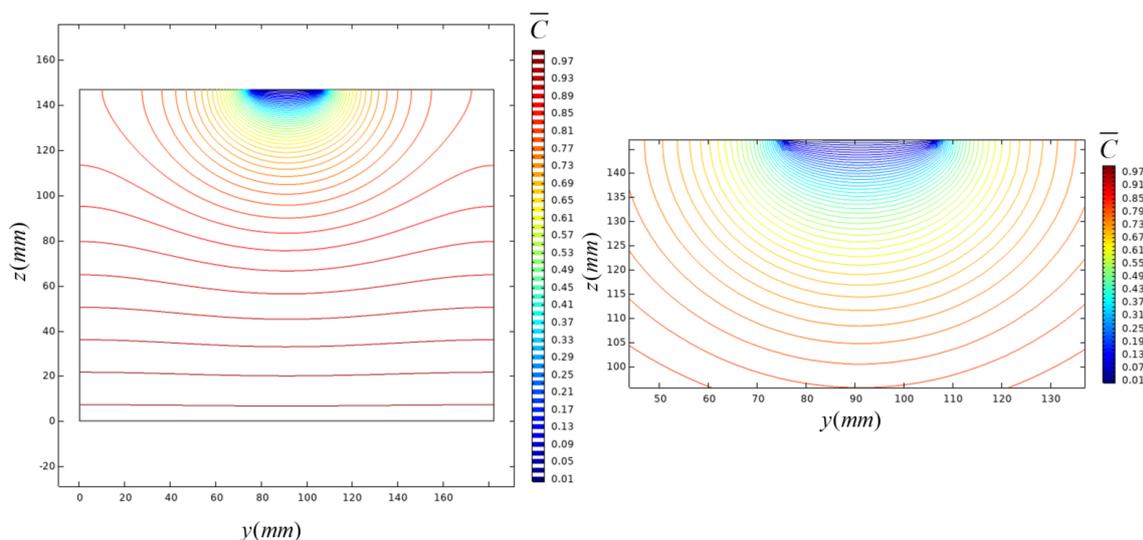


FIGURE 4.8 – À gauche les iso-contours de concentration dans la section transversale de la cuve (\vec{y}, \vec{z}) pour une électrode circulaire de diamètre $d_e = 3\text{cm}$, et à droite un zoom au niveau de l'électrode.

Les iso-concentrations à des distances comparables à la taille de l'électrode ($h - z \sim r_e$) deviennent demi-circulaires et s'aplatissent progressivement en augmentant cette distance ($h - z > r_e$). Loin de l'électrode, la concentration est homogène et égale à la valeur de concentration du cœur C^∞ .

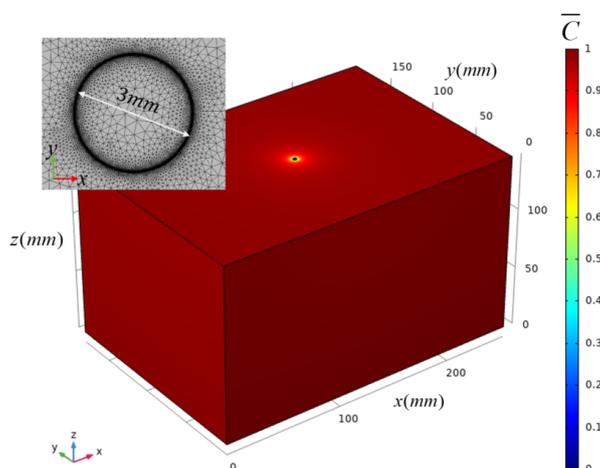


FIGURE 4.9 – La distribution de concentration dans la cuve (260mm, 182mm, 155mm) avec une électrode de diamètre $d_e = 3\text{mm}$ et le maillage autour de cette électrode. Les variations de concentration sont confinées au voisinage de l'électrode, lieu d'un fort gradient de concentration.

diffusionnel. La concentration est homogène et égale à C_i^∞ dans l'ensemble de la cavité à l'exception des zones près de l'électrode qui représentent le centième du volume total.

Le phénomène de diffusion est très localisé autour de l'électrode (figure 4.10). La contribution de la diffusion radiale est beaucoup plus prononcée que la diffusion plane et

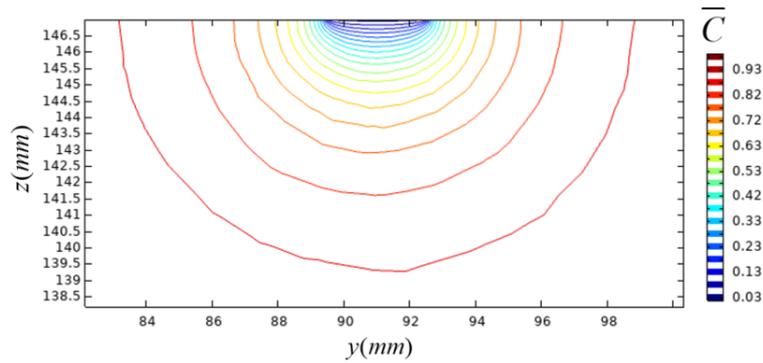


FIGURE 4.10 – Les iso-contours de concentration autour d’une électrode de diamètre $d_e = 3\text{mm}$ dans le plan transversal (\vec{y}, \vec{z}) . Les irrégularités des iso-contours sont dues au maillage.

les iso-contours de concentration ont tendance à former des demi-cercles très rapidement ($h - z < r$).

• **Micro-électrode :**

On s’intéresse dans cette section au régime de transport diffusionnel au voisinage des électrodes micrométriques. Les résultats présentés correspondent à une électrode de diamètre $d_e = 100\mu\text{m}$.

Pour les raisons évoquées dans le paragraphe précédent, le maillage a été raffiné uniquement autour de l’électrode. Sur la figure 4.11, on constate que même très près de l’électrode les iso-contours de concentration forment des demi-cercles. En effet, la taille de l’électrode est très petite par rapport à l’épaisseur de couche limite, par conséquent le seul mode de diffusion présent est la diffusion radiale.

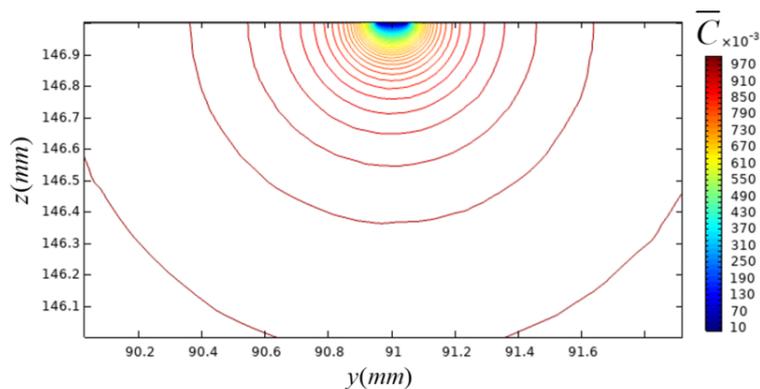


FIGURE 4.11 – Les iso-contours de concentration au voisinage d’une micro-électrode de diamètre $d_e = 100\mu\text{m}$ dans le plan transversal (\vec{y}, \vec{z})

• **Conclusions :**

On peut définir une couche limite solutale en fonction du gradient de concentration à l'interface de l'électrode dont l'épaisseur δ est déterminée par l'intersection de la pente à l'origine et $0.99C^\infty$ (figure 4.12). L'étude numérique des différents tailles d'électrodes

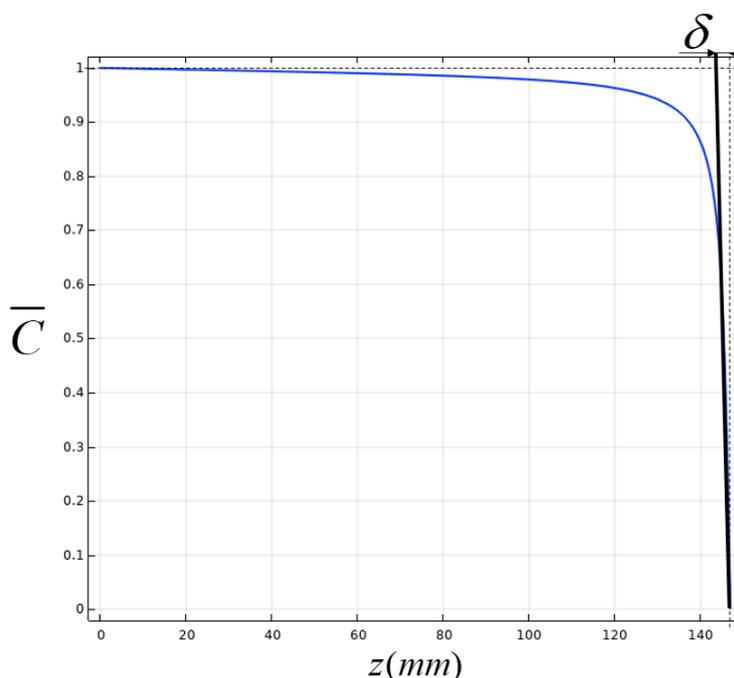


FIGURE 4.12 – Les résultats numériques de la distribution de la concentration autour d'une électrode circulaire $d = 3mm$.

nous a permis d'identifier clairement les différents types de diffusion et leurs zone d'influence. La figure 4.13 résume les différents modes de diffusion ;

- Quand l'épaisseur de la couche de diffusion est petite par rapport à la taille de l'électrode, la **diffusion plane** est prédominante (Cf. 4.2.2.1) ;
- Dans le cas où la couche de diffusion est grande par rapport à la taille de l'électrode (cas de la micro-électrode), les effets de bords deviennent trop importants et le régime dominant est la diffusion hémisphérique aussi désignée **diffusion radiale** (Cf. 4.2.1) ;
- Finalement, quand la taille de l'électrode est comparable à la taille de la couche limite, la diffusion est plane sur l'ensemble de l'électrode avec une contribution de la diffusion radiale près des bords. Cette contribution dépend de la taille de l'électrode. C'est la **diffusion mixte**.

D'autres rayons ont été étudiés dans le cadre de ce travail, la figure 4.14 regroupe l'ensemble des résultats obtenus. Dans cette figure on s'intéresse à la valeur du courant calculé numériquement (éq. 4.37) et on la compare à la valeur prédite par le modèle de Saito (1968) (4.18).

On constate une bonne conformité entre le modèle numérique et les résultats expérimentaux. Ce modèle montre bien que le courant stationnaire généré dans le cas d'une

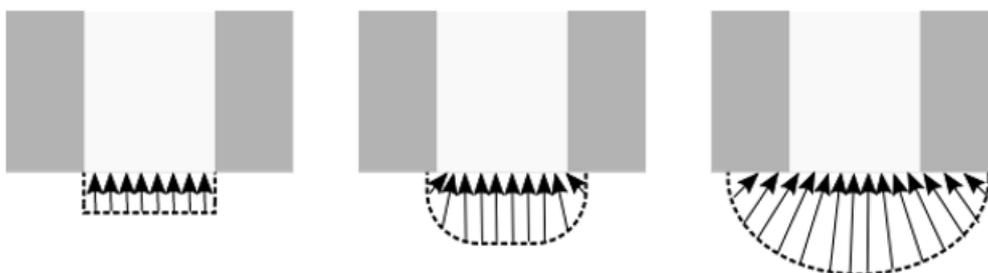


FIGURE 4.13 – Régimes de diffusion au voisinage de l'électrode, le trait discontinu schématise la limite de la couche de diffusion, les flèches représentent les directions du flux de diffusion.

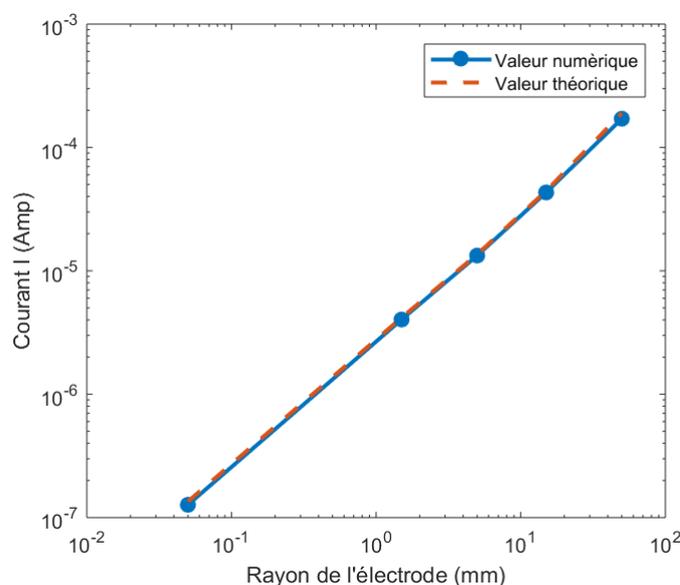


FIGURE 4.14 – Variation du courant analytique (Saito, 1968) et numérique (Comsol) en fonction de la taille de l'électrode modélisée par un disque sur la paroi supérieure.

électrode circulaire quelle que soit sa taille n'est dépendant que des conditions expérimentales : taille de l'électrode, couple redox et solution utilisée. Nous considérons que l'équation :

$$I = 4nr_e FDC^\infty \quad (4.38)$$

est une bonne description de la valeur du courant en régime diffusionnel pur, permanent. Dans le chapitre 3, on a rapporté les difficultés inhérentes à une estimation expérimentale du rayon effectif des différentes électrodes étudiées. Néanmoins, la précision de la valeur du courant est proportionnelle à la précision par laquelle on définit la taille de l'électrode.

Dans la partie suivante, on va développer une approche basée sur les modèles analytiques (cf. 4.2.1) afin d'estimer le rayon effectif des électrodes utilisées expérimentalement.

4.3 Analyse des résultats expérimentaux sans forçage acoustique

4.3.1 Estimation du rayon effectif des électrodes

La réponse d'une électrode électrochimique à un échelon de potentiel correspond à une transition d'un premier état où aucune réaction n'est présente dans la solution à un deuxième état d'une réaction stable contrôlée par le taux de transfert de masse d'espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la relaxation du courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli. Cette relaxation est décrite par l'équation de Cottrell (Pletcher *et al.*, 2011) où le courant est fonction linéaire de $t^{-1/2}$ aux premiers instants de polarisation d'une électrode électrochimique. Cette évolution suit la seconde loi de Fick :

$$I_{transitoire} = k_{Cott} t^{-1/2} \quad (4.39)$$

où k_{Cott} , appelé constante de Cottrell, correspond à la pente de l'asymptote au régime transitoire de Cottrell :

$$k_{Cott} = nFC^\infty A \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4.40)$$

avec $A = \pi r_e^2$ pour une électrode circulaire. Quelles que soient les conditions hydrodynamiques, la seconde loi de Fick reste valable. Connaissant la concentration et le coefficient de diffusion de la solution électrochimique, l'équation 4.39 peut être utilisée pour déterminer le rayon effectif de l'électrode, à partir de la réponse en courant de la cellule électrochimique :

$$r_e = \sqrt{\frac{k_{Cott}}{nFC^\infty \sqrt{D\pi}}} \quad (4.41)$$

La figure 4.15 présente la forme d'un chronoampérogramme enregistré avec une électrode de travail d'un diamètre de 3mm dans une solution contenant les ions de F_e^{2+}/F_e^{3+} . Cette courbe peut être découpée en trois parties :

- **Une partie transitoire**, où le courant croit fortement aux premiers instants de l'application du saut de potentiel. Ce temps correspond au temps de charge de la double couche et donc au temps nécessaire pour la polarisation des électrodes (à $t = t_0$),
- **Une partie intermédiaire** régie par la diffusion planaire c-à-d le régime où la diffusion se produit uniquement selon la composante perpendiculaire à la surface de l'électrode (Cf. 4.2.1.1) et où le courant évolue suivant une loi en puissance $-\frac{1}{2}$ (éq. 4.13),
- Enfin, **la partie stationnaire**, quand le temps d'expérience augmente, où le courant tend vers une valeur constante définie par les modes de transports présents dans la solution.

Pratiquement, afin de définir le rayon effectif de toutes les électrodes, plusieurs étapes ont été suivies. D'abord on a procédé par itérations pour repérer la plage temporelle d'application du modèle de Cottrell. Ensuite, sachant que les différents paramètres de cette

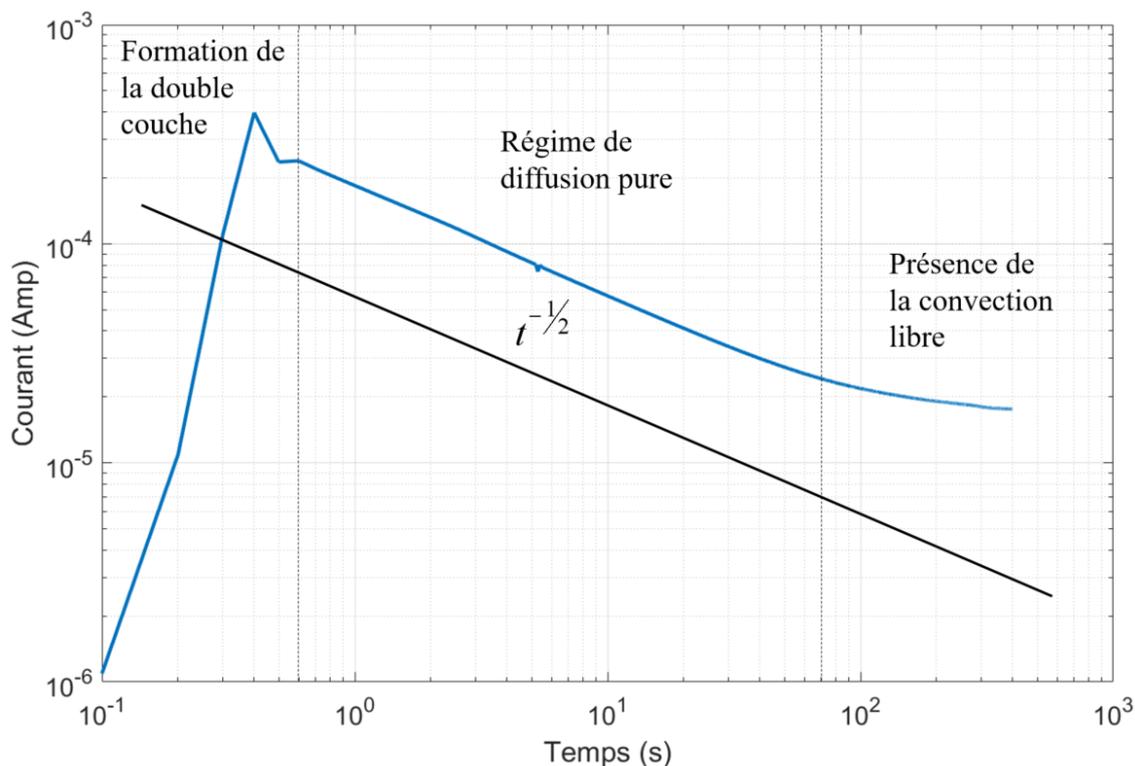


FIGURE 4.15 – Représentation logarithmique d’une courbe de chronoampérométrie pour une électrode de rayon $r_e = 1.5\text{mm}$, soit une surface de 7mm^2 . La zone centrale, transitoire, correspond au régime de Cottrell avec une évolution en $t^{-0.5}$ (La ligne représente une droite de pente -0.5).

équation ont été bien définis (Cf. Chap 3), on ajuste la partie sélectionnée de chaque courbe de chronoampérométrie obtenue expérimentalement (figure 4.16) par l’équation (4.42) via le module "easyfit"¹ de Matlab tel que α est le paramètre libre de l’ajustement, représentant $(r_e^{eff})^2$.

$$i(t) = \alpha nF \sqrt{\pi DC_i^\infty} t^{-0.5} \quad (4.42)$$

Ce protocole a été appliqué à l’ensemble des mesures effectuées en absence d’onde acoustique, en moyenne 18 mesures par électrodes.

La figure 4.17 regroupe l’ensemble des résultats obtenus après le resurfaçage final des électrodes (cf. 3.3.3). Le rayon effectif est calculé en se basant sur la moyenne de l’ensemble des rayons effectifs estimés par ajustement pour chaque série de mesures. On définit également une barre d’erreur représentant l’écart entre les différentes mesures. Les écarts sont dus principalement à la différence de mouillage d’une mesure à l’autre, à l’évolution de l’état de surface ainsi qu’à l’historique des expériences.

Il est à noter que les électrodes 0, 5 et 7 présentent un rayon effectif inférieur à la valeur théorique $r_{th} = 1.5\text{mm}$, néanmoins les barres d’erreurs comprennent cette valeur. Les électrodes 1, 2, 3, 4 et 6 ont un rayon supérieur à la valeur théorique, ceci est dû

1. <http://www.fast.u-psud.fr/ezyfit/>

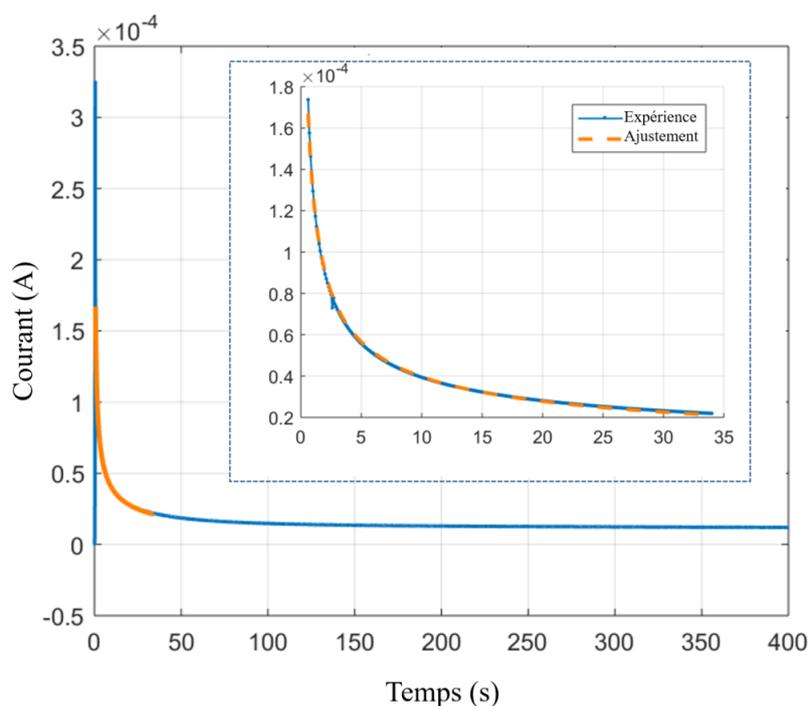


FIGURE 4.16 – Profil de chronoampérométrie : la portion orange de la courbe correspond au régime de diffusion pure auquel on applique l’ajustement par le modèle de Cottrell. La plage de temps sur laquelle la loi $t^{-0.5}$ varie dépend légèrement de l’électrode considérée.

principalement aux conditions du montage expérimental dont les imperfections peuvent faire varier la surface effective d’échange entre l’électrode et la solution (cf. Chap. 3).

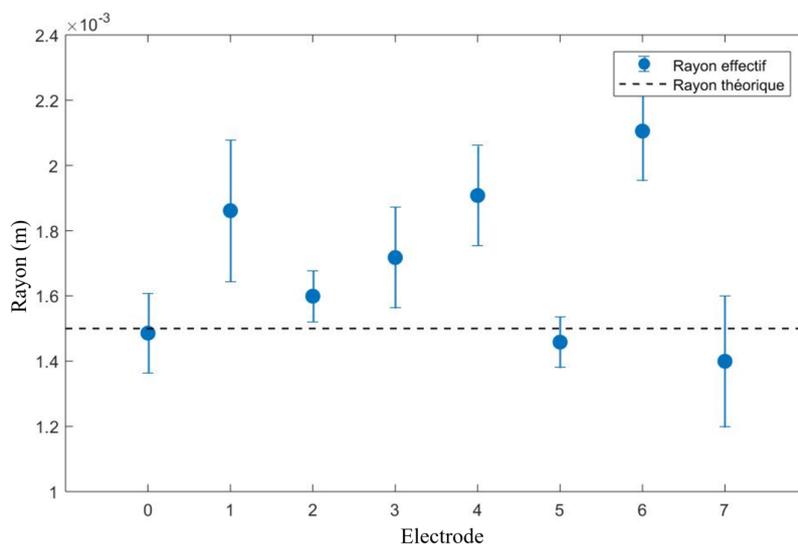


FIGURE 4.17 – Estimation du rayon final par le modèle de Cottrell (4.39) sur une série de 18 mesures pour les huit électrodes étudiées expérimentalement.

4.3.2 Étude aux temps longs

Dans la section précédente, on a décrit les différentes phases d'une courbe de chronoampérométrie, dans les conditions d'un régime diffusif, à savoir une première phase correspondant au courant de Cottrell généré par la diffusion planaire et une seconde phase stationnaire, où le courant tend vers une valeur constante.

Sur la figure 4.18, on trace la réponse du courant au saut de potentiel imposé expérimentalement pour une électrode en Platine d'un rayon de 1.5mm et l'évolution du courant prédit théoriquement par l'équation de Saito (4.18) et par l'équation de Soos (4.22). On constate que même en absence de convection imposée la valeur du courant limite obtenu expérimentalement, et par conséquent le taux de transfert de masse, est supérieur aux valeurs prédites numériquement et théoriquement. Ceci s'explique forcément par la présence d'un mode d'advection supplémentaire que l'on va essayer d'expliquer dans la section suivante.

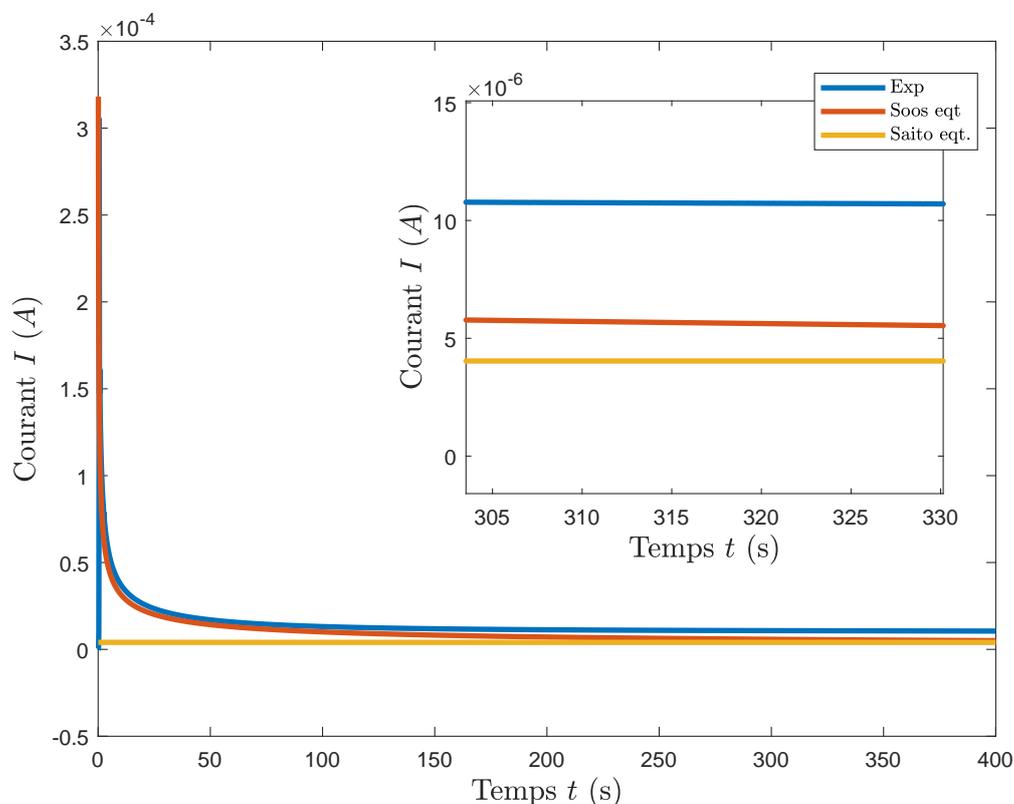


FIGURE 4.18 – Évolution du courant suivant l'équation de Saito (4.18) et suivant l'équation de Soos (4.22) en régime diffusif pour une électrode d'un rayon de 1.5mm et l'évolution du courant dans le cadre de l'expérience.

4.3.2.1 Modèle convecto-diffusif (Amatore et al.)

Dans la section précédente (Cf. 4.2.2), on a défini les deux modes de diffusion possibles dans les conditions idéales d'une expérience de chronoampérométrie (absence de migration et de convection). En effet, à l'interface de l'électrode de travail, la couche de

diffusion se développe avec le temps jusqu'à atteindre une limite d'état stable imposée par la diffusion. En fonction du temps et de la taille de l'électrode deux modes de diffusion sont possibles : la diffusion hémisphérique (ou diffusion radiale) et la diffusion plane.

À des échelles de temps courts, l'épaisseur de la couche de diffusion est considérablement plus petite que le rayon de l'électrode. Les électrodes se comportent alors comme des électrodes de dimensions infinies et la diffusion plane domine. Dans cette situation particulière, l'équation de Cottrell s'applique :

$$I_{diff} = nFAC^\infty \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (4.43)$$

La couche de diffusion peut se développer pour des temps plus longs, atteignant éventuellement un comportement hémisphérique, c'est la diffusion radiale caractérisée par l'équation de Saito :

$$I = 4nr_eFDC^\infty \quad (4.44)$$

Cependant, la convection naturelle peut interférer avec le transport de masse dès que l'épaisseur de la couche de diffusion en expansion devient comparable à l'épaisseur de la sous couche visqueuse hydrodynamique δ_{conv} . Dans ce cas de figure, le régime permanent est toujours atteint mais il est limité par les contributions respectives de la diffusion et de la convection naturelle.

$$I = 2\pi nFD \int \frac{\partial C(r,z)}{\partial z} r \partial r \quad (4.45)$$

Afin de considérer et de quantifier les effets du transport par convection naturelle, [Amatore et al. \(2001\)](#) ont défini un coefficient de diffusion apparent D_{app} :

$$D_{app} = D \left(1 + 1.522 \left(\frac{z}{\delta_{conv}} \right)^4 \right) \quad (4.46)$$

La difficulté principale dans le travail d'[Amatore et al. \(2001\)](#) est de pouvoir définir l'épaisseur de la sous couche visqueuse hydrodynamique δ_{conv} . En effet, dans les conditions expérimentales usuelles, l'origine de la convection présente dans la cellule est incontrôlée (gradient de température, les micro-vibrations de la cuve, etc ...) et par conséquent impossible à évaluer à la fois expérimentalement et numériquement. Néanmoins, dans leur article, [Amatore et al. \(2001\)](#) ont démontré que la perturbation électrochimique n'affecte que la sous-couche visqueuse adjacente à l'électrode, et ainsi, en pratique, on peut approximer la valeur de δ_{conv} par la valeur de l'épaisseur de la couche limite obtenue expérimentalement.

Finalement, [Amatore et al. \(2010\)](#) ont ainsi défini un diagramme de prédominance du transport de masse des espèces par les trois modes de transport possibles (figure 4.19 a). Afin de définir la transitions entre les trois régimes du diagramme, le modèle consiste à évaluer numériquement l'épaisseur de couche limite δ et à comparer sa valeur à une épaisseur de référence donnée en ne prenant en compte qu'un seul régime spécifique à la fois :

- $\delta_{ref} = \delta_{plan}$ pour la diffusion plane,
- $\delta_{ref} = \delta_{hemi}$ pour la diffusion hémisphérique,
- $\delta_{ref} = \delta_{conv}$ pour le régime limité par la convection.

La transition entre les différents régimes ne se produit pas brusquement, [Amatore et al. \(2010\)](#) ont ensuite estimé cette transition en fixant un seuil relatif sur δ tel que (figure 4.19,b) :

$$\frac{|\delta - \delta_{ref}|}{\delta} < 10\% \quad (4.47)$$

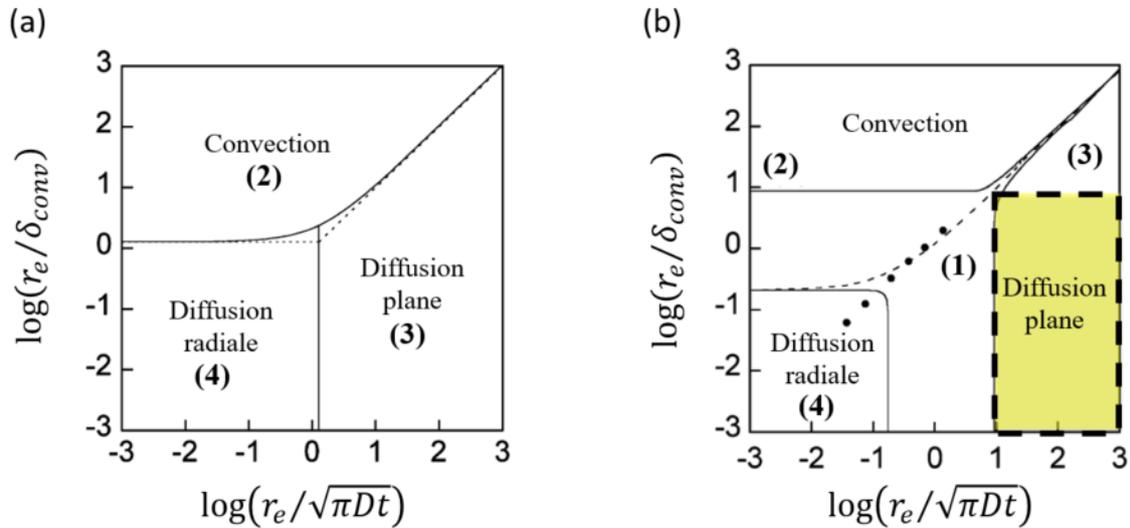


FIGURE 4.19 – Diagramme de zone de prédominance des trois modes de transport de masse selon la taille de l'électrode et le temps d'électrolyse, (a) correspond à une transition directe entre les différents régimes (2) : la convection, (3) : la diffusion plane et (3) : la diffusion radiale. (b) Estimation de la contribution des différents régimes, désignée par la zone (1), à hauteur de 10% ([Amatore et al., 2010](#)).

La couche de diffusion solutale d'épaisseur δ se développe suivant l'équation de Cottrell selon le régime de diffusion plane aux temps très courts et se comporte ainsi comme une électrode de taille infinie. Si le rayon de l'électrode est très petit par rapport à l'épaisseur de la sous couche visqueuse hydrodynamique δ_{conv} , $r_e \ll \delta_{conv}$ (cas des micro-électrodes par exemple), la couche de diffusion solutale va atteindre un régime permanent défini par la diffusion radiale. Dans le cas inverse, si $r_e > \delta_{conv}$, la couche de diffusion solutale va évoluer suivant le régime de diffusion plane jusqu'à ce que δ atteigne l'épaisseur de la sous couche visqueuse hydrodynamique δ_{conv} , au-delà de laquelle les ions seront instantanément balayés par l'écoulement.

Grâce à ce diagramme de prédominance, on peut définir précisément d'une part la zone de validité de la diffusion planaire et par conséquent l'équation de Cottrell. Par exemple sur la figure 4.16 quand $t \in [0.5s, 35s]$, plage temporelle qu'on a utilisée pour l'estimation du rayon, pour un rayon de $1.5mm$ on a :

$$1.7 < \log\left(\frac{r_e}{\sqrt{\pi Dt}}\right) < 3.8 \quad (4.48)$$

Donc la décroissance de cette plage temporelle est contrôlée uniquement par la diffusion planaire ce qui justifie l'utilisation de l'équation de Cottrell. De plus, afin de s'affranchir des effets de la convection naturelle (zone colorée de la figure 4.19), le rayon de l'électrode par rapport à la taille de la sous couche visqueuse doit vérifier,

$$r_e < 10 \cdot \delta_{conv} \quad (4.49)$$

4.3.2.2 Étude de la convergence des courants limites aux temps longs

Dans le paragraphe précédent, on a pu décrire précisément le diagramme de prédominance des différents régimes (figure 4.19). Ce diagramme permet ainsi de prédire le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire contrôlé par la diffusion hémisphérique en fonction du rayon de l'électrode :

$$\log\left(\frac{r_e}{\sqrt{\pi Dt}}\right) < -0.75 \quad (4.50)$$

Ainsi dans notre cas, afin d'atteindre le régime stationnaire, en absence de convection naturelle :

$$t_{stat} = \frac{r_e^2}{10^{-1.5} \pi D} \approx 3400s \quad (4.51)$$

Néanmoins, on a pu constater (figure 4.18) que même en absence de brassage forcé, il existe un écoulement qui permet d'homogénéiser la solution dans la cellule et par conséquent de réduire le temps nécessaire pour atteindre un régime stationnaire. Pour pouvoir

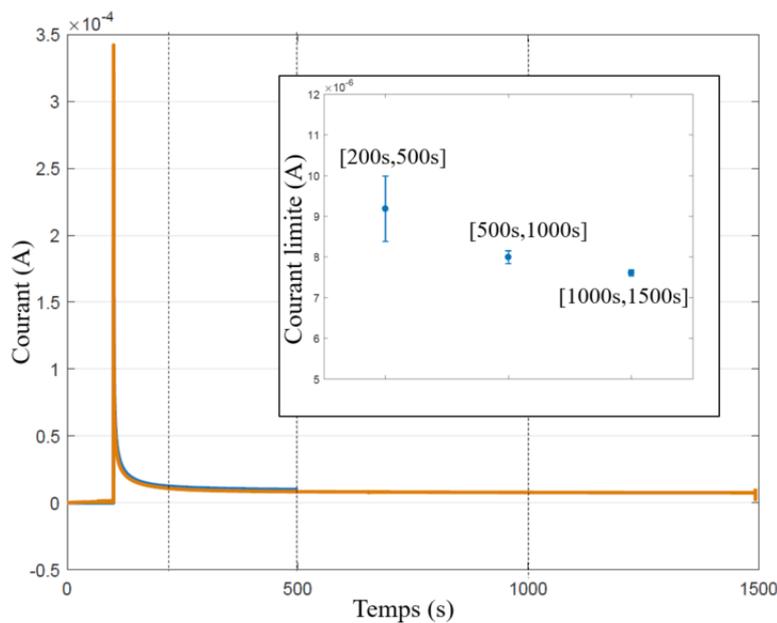


FIGURE 4.20 – Réponse chronoampérométrique pour un temps total $t_1 = 500s$ en bleu et pour un temps total $t_2 = 1500s$ en orange. La valeur du courant limite sur différents intervalles temporels du plateau pour le profil en orange est présentée en incrustation.

définir le temps optimal des mesures de chronoampérométrie, on a réalisé une série de

mesures à des temps très longs ($t = 1500s$) et on a étudié la convergence du courant limite. Sur la figure 4.20, on remarque que la valeur du courant se stabilise à partir de 1000s, valeur nettement plus faible que celle prédite pour le cas théorique du régime purement diffusif. On constate que la présence d'un écoulement très faible permet d'homogénéiser la solution plus rapidement et ainsi de réduire fortement le temps de convergence du courant limite.

Ensuite, dans la perspective de choisir un temps optimal des mesures de chronoampérométrie pour l'étude de l'évolution du transfert de masse en présence d'écoulement forcé, on a regardé la convergence du courant limite pour des écoulements faibles générés par ultrasons. On peut voir sur la figure 4.21 l'évolution du courant à $P = 1W$. Le courant limite se stabilise à partir de $t = 180s$. Par conséquent pour la suite de notre travail et afin de définir un temps correct pour une campagne de mesure complète, on a fixé le temps total de la chronoampérométrie à 500s.

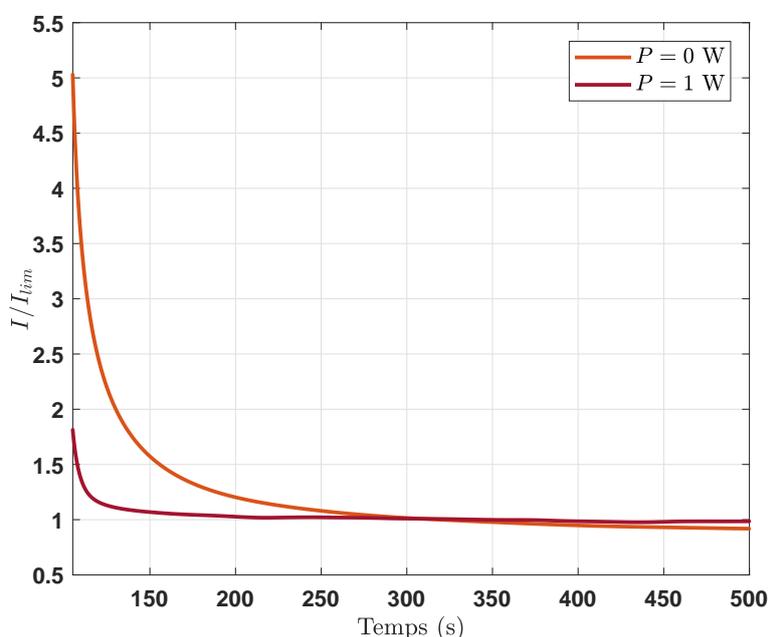


FIGURE 4.21 – Le courant normalisé par la valeur du courant limite au plateau de diffusion en absence d'ondes acoustiques et à une puissance acoustique $P = 1W$. Le courant limite est atteint d'autant plus rapidement que l'écoulement est fort.

4.4 Transfert de masse en présence d'*Acoustic Streaming*

Dans cette section, on va s'intéresser aux effets du brassage par ultrasons sur l'évolution du courant limite anodique à la surface de l'électrode et par conséquent sur l'évolution de la couche limite. Le courant limite d'oxydation à l'électrode de travail est lié à l'intensité du brassage introduit dans la solution.

4.4.1 Évolution du courant limite sous l'influence d'un brassage acoustique

Cette partie regroupe les résultats issus des courbes chronoampérométriques mesurés pour différentes valeurs de la puissance acoustique dans le dispositif (figure 4.22) pré-

senté au chapitre 3. Ces résultats sont d'abord présentés sous forme dimensionnelle, en regroupant toutes les expériences relatives à chaque configuration, puis regroupés sur une même échelle et adimensionnalisés pour permettre une comparaison entre les différentes positions d'électrodes et tenter d'en extraire une loi générale pour l'évolution du courant limite anodique de ferrocyanure sur une électrode circulaire.

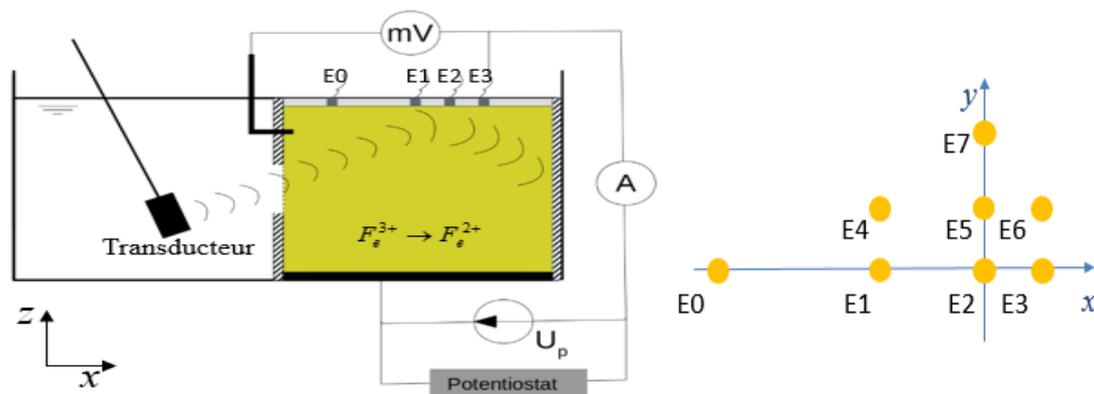


FIGURE 4.22 – Rappel de la configuration expérimentale. À gauche, une vue de côté du dispositif expérimental dans le plan Oxz passant par l'axe acoustique. Le faisceau est orienté vers les électrodes disposées sur la plaque supérieure (plan Oxy) représentée à droite.

Le protocole électrochimique utilisé consiste à imposer une différence de potentiel entre une électrode de travail et la contre-électrode. Les différents phénomènes physiques (diffusion, convection) vont induire des échanges d'électrons et le déplacement des espèces chimiques F_e^{2+} / F_e^{3+} . La mesure du courant par chronoampérométrie consiste à imposer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à la référence et à mesurer le courant passant entre les électrodes en fonction du temps. Cette technique de mesure polarographique permet d'accéder aux courants limites de diffusion si le potentiel de l'électrode de travail est choisi selon les critères indiqués au paragraphe précédent (cf. 2.3.2).

Les figures 4.23 et 4.24 présentent un exemple de courbes chronoampérométriques obtenues au niveau de l'électrode 0, placé hors faisceau acoustique, et l'électrode 2, placé au centre de la zone d'impact (figure 4.22) pour une session complète d'expérimentation. En effet, chaque courbe du courant anodique est tracée pour une valeur de puissance acoustique choisie entre 0 et 8W.

Comme décrit précédemment, après la mise sous tension de l'électrode de travail, le courant prend une valeur très élevée puis décroît proportionnellement à la racine carrée du temps écoulé, selon l'équation de Cottrell. En effet, l'épaisseur de la couche de diffusion est nulle avant l'application du saut de potentiel. Ce qui correspond à un courant (2.55) théoriquement infini. L'épaisseur de la couche limite évolue progressivement jusqu'à atteindre un état d'équilibre illustré par le profil du courant. On constate que pour un forçage acoustique modéré ($P < 4W$), le courant se stabilise à une valeur constante avec le temps. Pour des champs plus intenses, le courant se stabilise autour d'une valeur moyenne, mais présente des fluctuations par rapport à cette valeur. Ces fluctuations sont attribuées à des instationnarités de l'écoulement qui apparaissent lorsque la puissance dépasse 4W. Pour obtenir une valeur moyenne des courants limites, le courant mesuré a été moyenné sur les

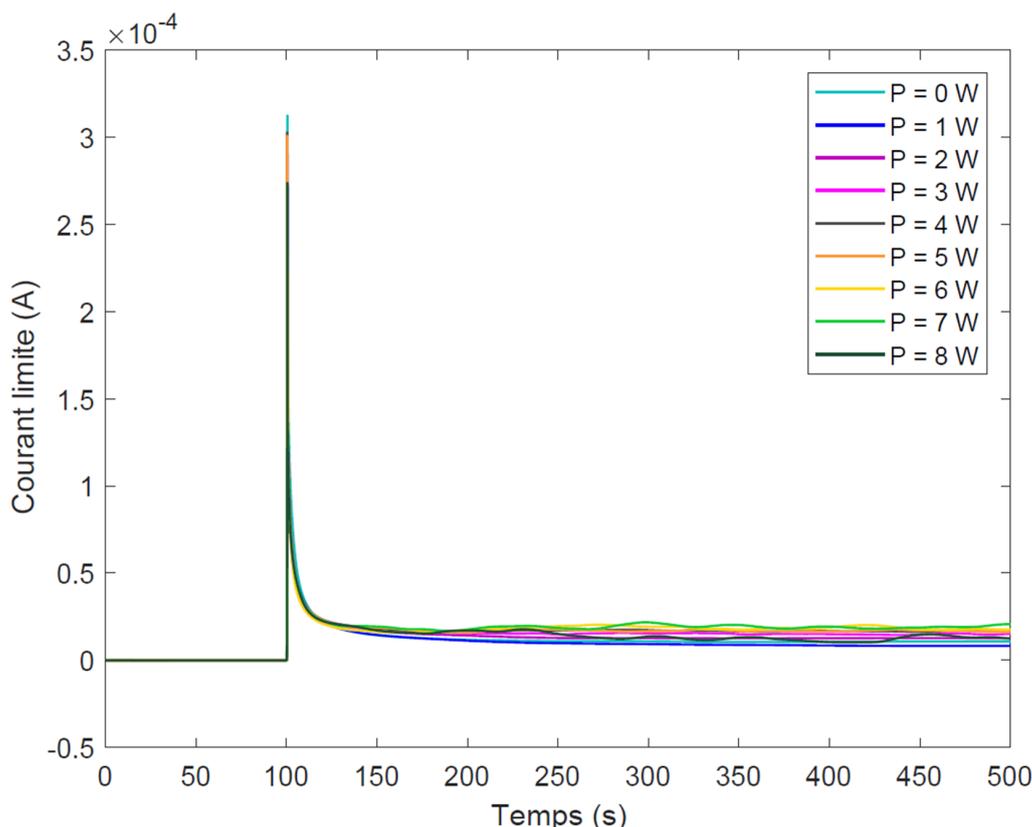


FIGURE 4.23 – Courbes chronoampérométriques au niveau de l'électrode E0 (placée à l'extérieur de la zone de réflexion) pour 9 puissances acoustiques : $P = [0, 8] \text{ W}$.

temps longs ($t > 200 \text{ s}$).

Les valeurs moyennes des courants limites ont été regroupées afin de former une courbe unique par électrode, tracée en fonction de la puissance acoustique imposée (figure 4.25). La figure 4.25 permet de visualiser l'influence du forçage, à savoir la puissance acoustique, sur les courants limites de diffusion et par conséquent sur l'évolution de la couche limite. On constate que le courant oscille faiblement autour de la valeur moyenne à l'exception des électrodes 4 et 6 pour lesquelles l'évolution du courant moyen semble correcte, mais les mesures sont entachées par un bruit électronique qui fausse l'estimation des barres d'erreurs due à la fluctuation du courant.

On observe pour toutes les électrodes une évolution du courant limite avec le forçage, montrant que l'écoulement influence le transfert de masse sur l'ensemble de la surface sondée. L'analyse détaillée, électrode par électrode, est présentée dans la partie suivante.

4.4.2 Adimensionnalisation et transfert de masse

Le transfert de matière adimensionné peut être exprimé par le nombre de Sherwood Sh . Ce nombre représente le rapport entre le transfert de matière effectif en présence de la convection et le transfert de matière qui aurait eu lieu si le système était entièrement

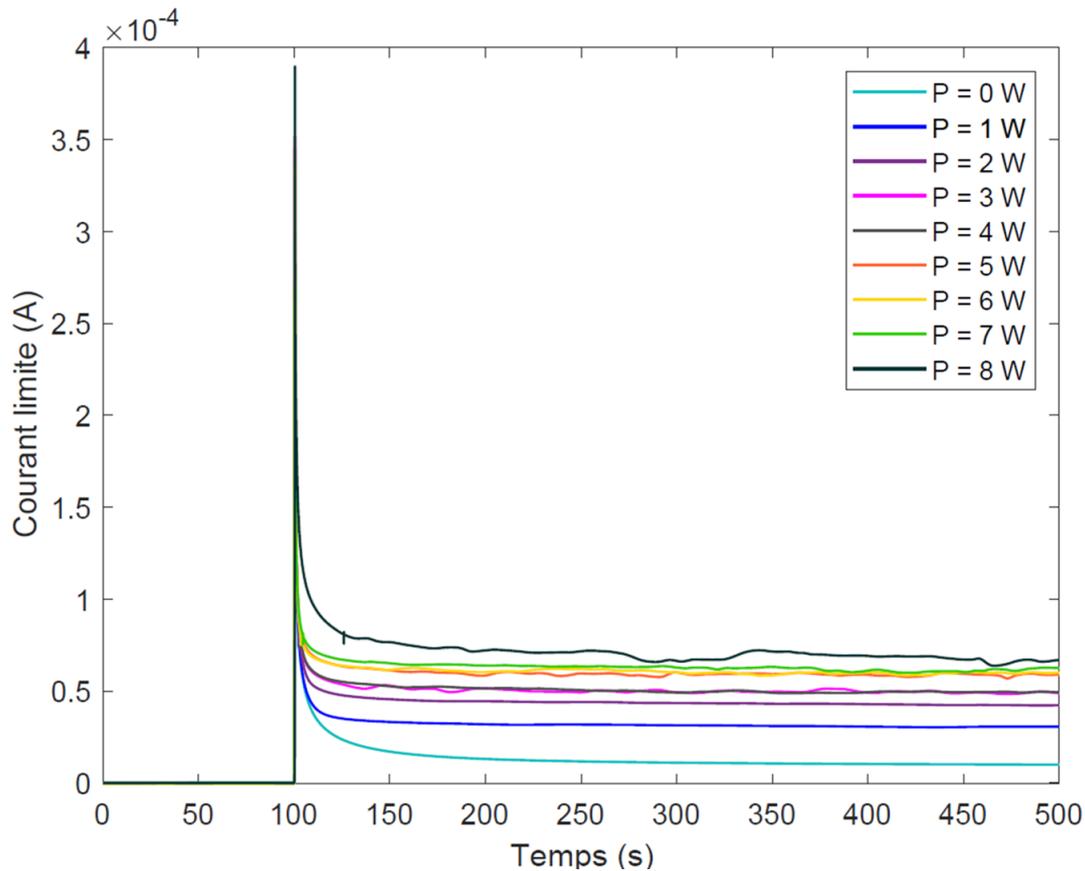


FIGURE 4.24 – Courbes chronoampérométriques au niveau de l'électrode E2 (placée au centre de la zone de réflexion) pour 9 puissances acoustiques : $P = [0, 8]W$.

diffusif (valeur théorique). Le nombre de Sherwood peut donc s'écrire :

$$Sh = \frac{D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0}}{D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0, diff}} \quad (4.52)$$

Plus simplement, en régime permanent, le nombre de Sherwood s'écrit :

$$Sh = \frac{I_{lim}(P)}{I_{lim, diff}} \quad (4.53)$$

avec $I_{lim}(P)$ le courant limite à une puissance acoustique donnée et $I_{lim, diff}$ le courant limite en régime de diffusion pure (équation (4.18)). La figure 4.26 montre l'évolution du nombre de *Sherwood* pour deux électrodes¹ en fonction de la puissance acoustique imposée. On constate que le nombre de *Sherwood* est fortement impacté par l'évolution de la puissance introduite. En effet, l'injection d'une puissance acoustique de 1W a permis de tripler le transfert de masse à l'électrode 2, chose qui atteste de l'efficacité de l'utilisation des ultrasons pour l'amélioration du transfert de masse. Par ailleurs, l'électrode 0 est

1. On a choisi de présenter les résultats pour deux électrodes seulement : l'électrode 0 non impactée par le faisceau acoustique et l'électrode 2 placée au centre de la zone d'impact afin d'améliorer la lisibilité et distinguer leurs évolutions

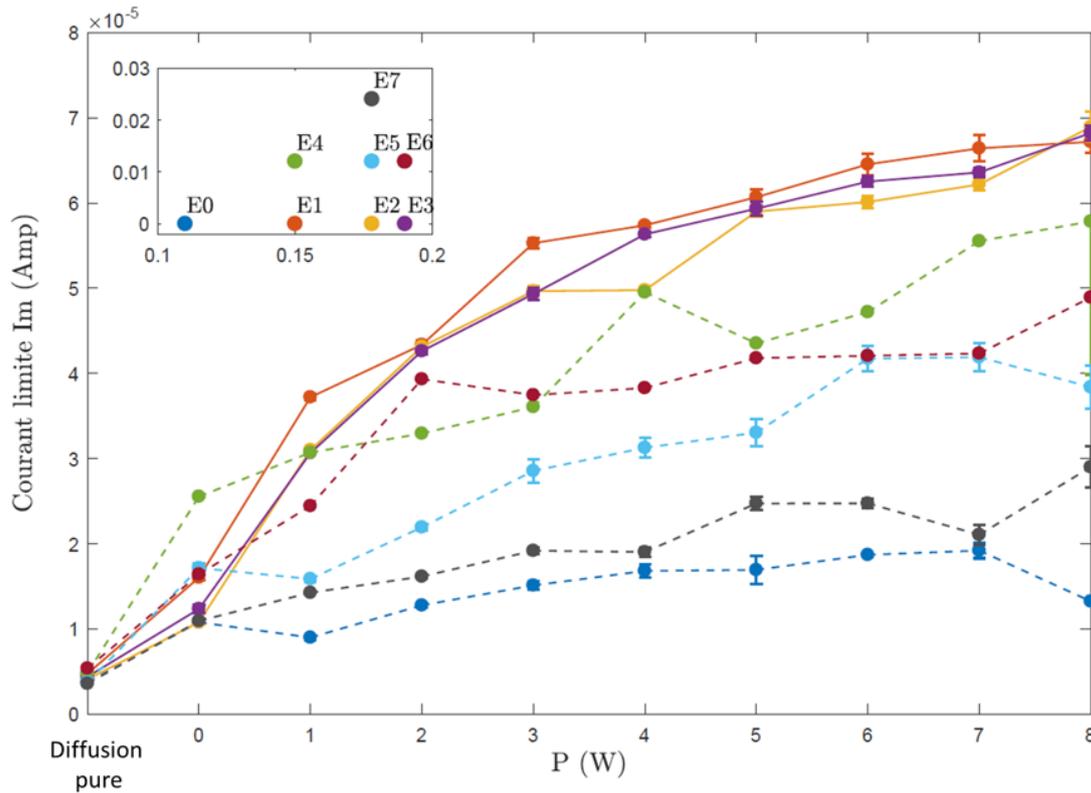


FIGURE 4.25 – Évolution du courant limite en fonction de la puissance acoustique pour chaque électrode. Les barres d'erreurs quantifient les oscillations autour de la valeur moyenne au niveau du plateau (pour conserver la clarté de la figure les barres d'erreurs des électrodes E4 et E6 ne sont pas représentées).

faiblement impactée par l'écoulement présent dans la cellule du fait de sa position hors de la zone d'impact du faisceau acoustique.

Néanmoins, à $P = 0W$ on constate que le nombre de *Sherwood* pour les deux électrodes est supérieur à 1. On en déduit que même, en absence d'écoulement généré par les ondes acoustiques, la présence de la convection naturelle, due à des facteurs difficilement contrôlables liés à la taille du dispositif expérimental utilisé, génère un écoulement significatif. Toutefois, son impact devient rapidement négligeable en présence d'*Acoustic Streaming* même pour des puissances très faibles ($P < 1W$, non présentées ici).

Dans le paragraphe suivant, on va examiner le comportement des trois électrodes placées sur l'axe du faisceau acoustique, à savoir les électrodes 1, 2 et 3.

La figure 4.27 est une représentation de l'évolution du nombre de *Sherwood* en fonction de la puissance acoustique imposée.

Cette représentation nous permet de visualiser le comportement algébrique de ces trois courbes qui peut être décrit par une loi de puissance qu'on écrit sous la forme : $Sh_{E_i} = a_i P^{\alpha_i} + b$. Sachant qu'en absence de convection (naturelle et forcée) le nombre de *Sherwood* est égal à 1, on écrit donc la loi de puissance sous la forme :

$$Sh_{E_i} = a_i(P + \varepsilon)^{\alpha_i} + 1 \quad (4.54)$$

Cette loi permet de décrire :

- à $P = 0W$, sans forçage acoustique, $Sh > 1$ tel qu'on l'a observé expérimentalement,

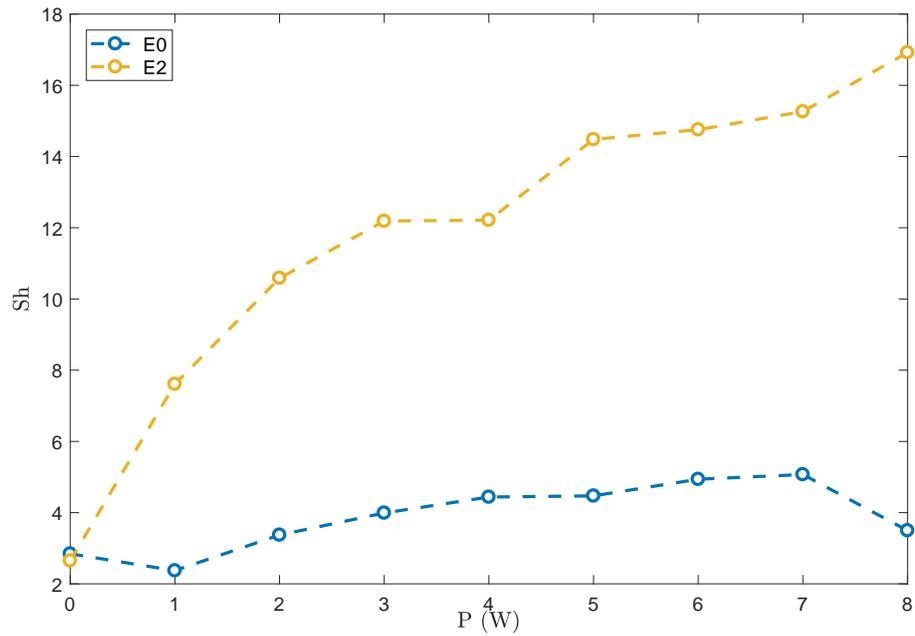


FIGURE 4.26 – Évolution du nombre de Sherwood (Sh) au niveau de l'électrode E0 (hors faisceau) et de l'électrode E2 (centre de la zone d'impact) en fonction de la puissance imposée.

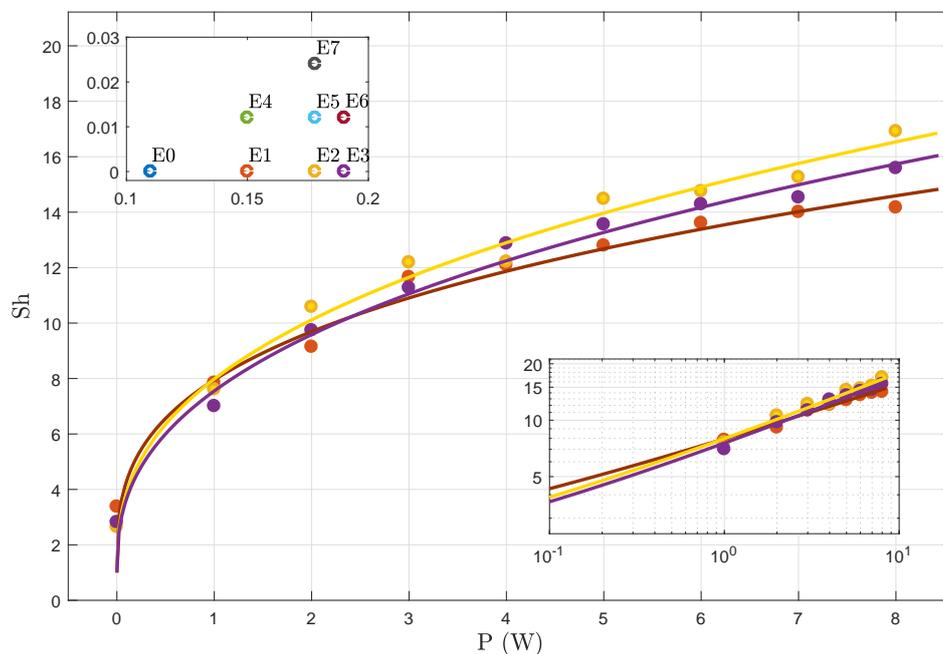


FIGURE 4.27 – Évolution du courant en fonction de la puissance imposée pour les électrodes situées sur l'axe du faisceau acoustique

justifiant la présence d'un écoulement résiduel.

- à $P = 0W$ et $\varepsilon = 0$, $Sh = 1$ valeur théorique correspondant à un régime de diffusion pur inaccessible expérimentalement.
- à $P > 0W$ l'effet de la convection naturelle devient négligeable.

On trouve les lois (4.55) suivantes :

$$\begin{aligned} Sh_{E_1} &= 6.9(P + 3.10^{-2})^{0.32} + 1 \\ Sh_{E_2} &= 7.0(P + 3.10^{-2})^{0.39} + 1 \\ Sh_{E_3} &= 6.6(P + 3.10^{-2})^{0.38} + 1 \end{aligned} \quad (4.55)$$

Le facteur ε décrirait l'influence de la convection naturelle dans l'expérience. Il est ajusté par une constante commune à toutes les électrodes avec une minimisation aux moindres carrées sur les données expérimentales. Sa valeur $\varepsilon = 3.10^{-2}W$ est effectivement faible et sa contribution devient négligeable en présence du forçage, même pour les faibles valeurs de puissance. Nous nous attarderons sur les valeurs des exposants dans le paragraphe suivant (cf. 4.4.3).

Afin de généraliser notre étude, il s'avère judicieux d'adimensionner le paramètre de forçage acoustique. En effet, dans l'hypothèse d'un fluide incompressible, l'équation de continuité se résume donc à :

$$\nabla \cdot (\vec{u}) = 0, \quad (4.56)$$

et la conservation de la quantité de mouvement est donnée par les équations de *Navier-Stokes* :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}_{ac} \quad (4.57)$$

où \vec{u} , p , ρ , μ et \vec{f}_{ac} désignent respectivement le champ de vitesse ($m.s^{-1}$), le champ de pression (Pa), la masse volumique ($kg.m^{-3}$), la viscosité dynamique $Pa.s$ et la force acoustique $N.m^{-3}$ (cf. 2.2). Cette force acoustique (Moudjed, 2013), \vec{f}_{ac} , est calculée selon la répartition spatiale de l'intensité acoustique (équation (4.59)).

$$\vec{f}_{ac}(x, y, z) = \frac{2\alpha I_{ac}(x, y, z)}{c} \vec{e}_p \quad (4.58)$$

Cette expression est valable sous l'approximation de propagation des ondes planes dans la direction de propagation \vec{e}_p . I_{ac} l'intensité acoustique s'exprime par :

$$I_{ac}(x, y, z) = \frac{4P_{ac}}{\pi d_s^2} 4I(x, y, z) \quad (4.59)$$

avec P_{ac} , la puissance acoustique, paramètre de contrôle, d_s le diamètre de la source acoustique et I est une quantité normalisée décrivant les variations spatiales de la force acoustique.

Le problème est rendu sans dimension en utilisant le diamètre de la source d_s comme échelle de longueur, $\frac{d_s^2}{\nu}$ comme échelle temporelle, $\frac{\nu}{d_s}$ comme échelle de vitesse et $\rho \frac{\nu^2}{d_s^2}$ comme échelle de pression.

L'écriture adimensionnée des équations précédentes permet de définir un nombre sans dimension caractérisant le forçage acoustique qu'on notera par la suite : Gr_{ac} (parallèlement à la définition du nombre de Grashoff thermique ou solutal).

$$Gr_{ac} = \frac{8\alpha P_{ac} d_s}{\pi \rho c v^2} \quad (4.60)$$

On représentera par la suite les courbes en fonction de $Gr_{ac} + \epsilon'$ avec ϵ' la contribution de la convection naturelle.

4.4.3 Lois d'échelles expérimentales

La variation du nombre de *Sherwood* en fonction du forçage acoustique pour l'ensemble des électrodes étudiées est représenté sur la figure 4.28. À première vue, on distingue deux paquets de données ; tout d'abord les électrodes 1, 2 et 3 qui sont fortement impactées par l'évolution de la puissance acoustique. En effet, en augmentant le forçage acoustique, on multiplie le nombre de *Sherwood* par un facteur de 6 ($Sh \simeq 3$ en absence de convection forcée à $Sh \simeq 16$ pour $Gr_{ac} = 4.10^4$ correspondant à une puissance acoustique de 8W).

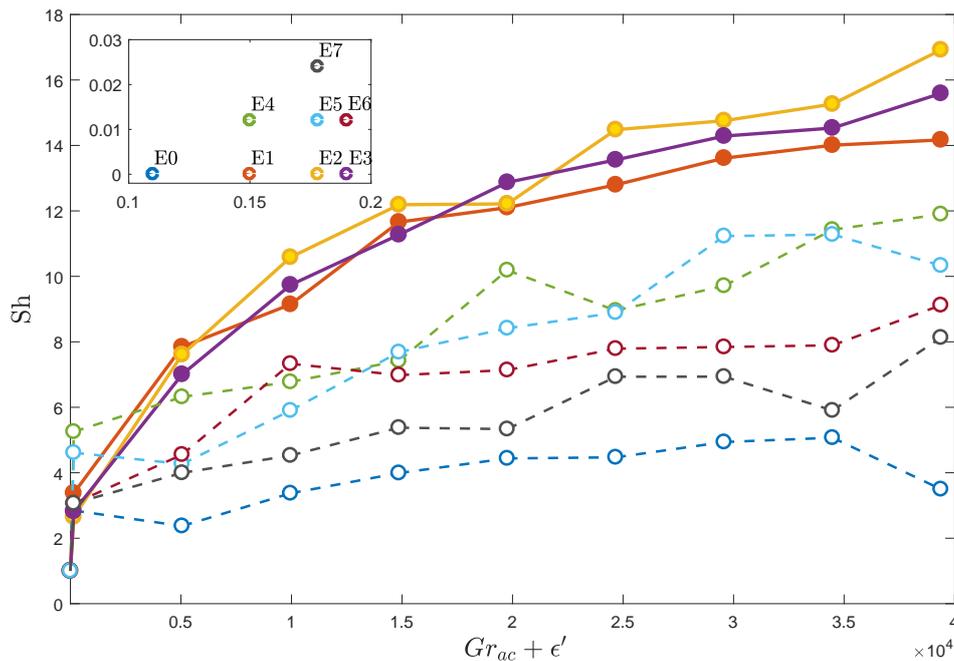


FIGURE 4.28 – Évolution du transfert de masse (Sh) en fonction du forçage acoustique quantifié au moyen d'un nombre de Grashoff acoustique (Gr_{ac}). $Gr_{ac} = 0$ correspond à un forçage nul. La valeur nulle des abscisses $Gr_{ac} = -\epsilon'$ correspond à $Sh = 1$, régime de diffusion pure.

Ensuite, on peut classer le reste des électrodes selon leurs évolutions en présence d'un champ acoustique. D'abord, les électrodes 4, 5 et 6 qui sont moins impactées que les électrodes citées précédemment, du fait de leur position hors de l'axe du faisceau acoustique. Elles présentent toutefois une évolution significative, car pour $Gr_{ac} = 4.10^4$,

		E7	
		0.30	
	E4	E5	E6
	0.25	0.40	0.25
E0	E1	E2	E3
0.18	0.31	0.39	0.38

TABLE 4.2 – Exposants α_i des lois algébriques : $Sh_{E_i} - 1 = a_i(Gr_{ac} + \varepsilon')^{\alpha_i}$ appliquées aux résultats expérimentaux présentés sur la figure 4.28.

on double voire on triple la valeur du nombre de *Sherwood*. Enfin, pour les électrodes 0 et 7 qui sont certes situées plus loin de la zone d'impact, le transfert de masse local en ces deux électrodes est tout de même affecté par l'écoulement présent globalement dans la cellule.

Nous avons constaté dans le paragraphe précédent que l'évolution du transfert de masse peut être modélisé par une loi de puissance. Le tableau 4.2 résume les exposants α_i de la loi (4.61) obtenues pour chaque électrode E_i .

$$Sh_{E_i} - 1 = a_i(Gr_{ac} + \varepsilon')^{\alpha_i} \quad (4.61)$$

L'électrode E5 présente l'exposant le plus grand (0.40) suivi par les électrodes E2, E3, E1 et E7 dont les exposants sont supérieurs à 0.30. Finalement, les électrodes E4, E6 et E0 ont des exposants relativement plus faibles (< 0.25). Afin d'examiner l'origine de ces écarts, nous nous intéressons dans la partie suivante à la caractérisation de l'écoulement.

4.4.4 Caractérisation numérique de l'écoulement

Les techniques expérimentales classiques de caractérisation de l'écoulement comme la PIV (Particle Image Velocimetry) et l'UDV (Ultrasound Doppler Velocimetry) nécessitent l'introduction de traceurs dans le volume étudié. Cette démarche peut impacter les mesures d'électrochimie entreprises dans le cadre de ce travail. Afin de contourner cette difficulté, nous avons opté pour une modélisation numérique de l'écoulement par un code spectral validé par des travaux antérieurs (Launay *et al.*, 2019).

La force acoustique dépend de l'espace et est calculée par l'intégrale de Rayleigh (cf. paragraphe 2.2.4). Le champ acoustique correspondant aux puissances étudiées est calculé une seule fois, en utilisant une source fictive, symétrique au transducteur par rapport à la paroi où se produit la réflexion avec un angle de 27.5° . La force acoustique est ensuite stockée et utilisée pour chaque calcul. Les simulations ont été effectuées avec une méthode aux éléments spectraux (cf. paragraphe 2.2.4). La grille utilisée correspond à deux éléments dans le sens vertical (73 points), deux éléments dans le sens transversal horizontal (53 points) et trois éléments dans le sens longitudinal horizontal (181 points).

L'avantage de réaliser la simulation de l'écoulement est d'accéder à la répartition spatiale à la paroi de la force acoustique, du cisaillement et de visualiser le champ de vitesse. Ces trois grandeurs sont difficilement mesurables dans l'expérience.

Cette étude numérique comprend uniquement, la résolution des équations hydrodynamiques et ne considère pas l'équation de transport de scalaire. Modéliser des sources locales de concentration en paroi est en effet difficile dans le cadre de ces méthodes numériques.

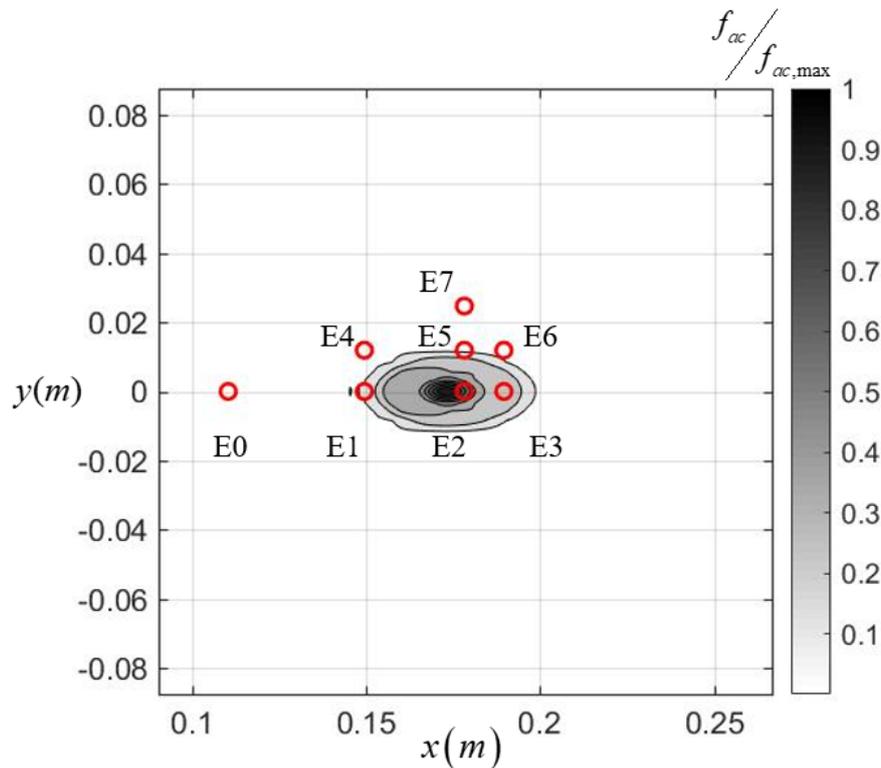


FIGURE 4.29 – Carte des iso-valeurs de la force acoustique normalisée par la force acoustique maximale (de 0 à 100% avec un pas de 10%) à la paroi. Les cercles rouges représentent les positions des électrodes présentées dans l'expérience.

La figure 4.29 présente une carte des iso-valeurs de la force acoustique normalisée au niveau de la paroi. Les électrodes E1, E2 et E3 se situent sur l'axe du faisceau acoustique (plan $y = 0$). Les électrodes E2 et E3 sont fortement impactées, elles reçoivent entre 60% à 100% de la force acoustique maximale. Les électrodes E1 et E5 sont également sous l'influence du faisceau acoustique. En effet, au niveau de ces deux électrodes la force acoustique est supérieure à 20% de la force acoustique maximale, tandis que les électrodes E0, E4, E6 et E7 seront considérées comme hors de la zone d'impact du faisceau acoustique ($< 10\%$).

En se basant sur les résultats du tableau 4.2 et la répartition du faisceau acoustique illustrée à la figure 4.29, on constate qu'il n'y a pas de corrélation directe entre le transfert de masse et la répartition du faisceau acoustique. Les mesures d'électrochimie sont donc sensibles principalement à l'écoulement plus qu'à l'insonification elle-même. Nous traçons sur la figure 4.30 le champ de vitesse dans le plan central de la cuve (Oxz) passant par l'axe du faisceau acoustique pour trois puissances. Sur la figure 4.30, on distingue la structure de l'écoulement en cohérence avec les études précédentes (Moudjed *et al.*, 2016) :

- le **jet incident** correspondant au faisceau incident,
- la **zone d'impact** au niveau de la paroi supérieure,
- le **jet réfléchi** correspondant au faisceau réfléchi,

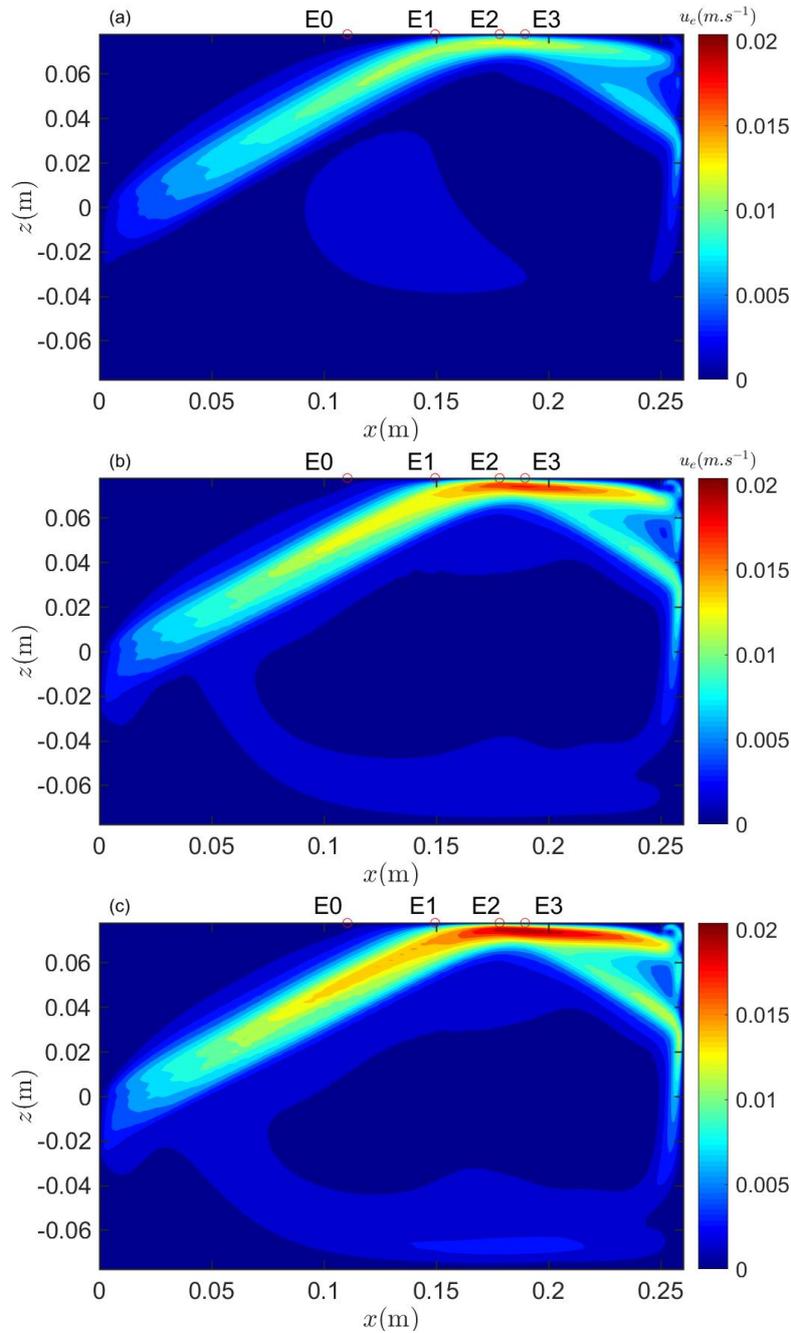


FIGURE 4.30 – Norme de la vitesse dans le plan Oxz passant par l’axe du faisceau acoustique, pour les trois puissances acoustiques suivantes : (a) $P_{ac} = 2.27W$, (b) $P_{ac} = 4.54W$ et (c) $P_{ac} = 5.67W$.

- un premier **jet pariétal** au niveau de la paroi supérieure et un deuxième au niveau de la paroi absorbante,

En augmentant la puissance acoustique, nous constatons que la vitesse atteint sa valeur maximale au niveau de la zone d’impact autour des électrodes E2 et E3.

		E7	
		1.03	
	E4	E5	E6
	0.58	0.84	0.89
E0	E1	E2	E3
1.24	0.72	0.83	0.82

TABLE 4.3 – Exposants α_i des lois algébriques : $\gamma_{num} = a_i P^{\alpha_i}$ appliqués aux résultats numériques présentés dans la figure 4.28.

Le taux de cisaillement numérique à la paroi γ_{num} (4.62) a été également enregistré,

$$\gamma_{num} = \mu \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2} \Bigg|_{\text{Electrode}} \quad (4.62)$$

avec u et v les composantes de vitesse selon les axes x et y .

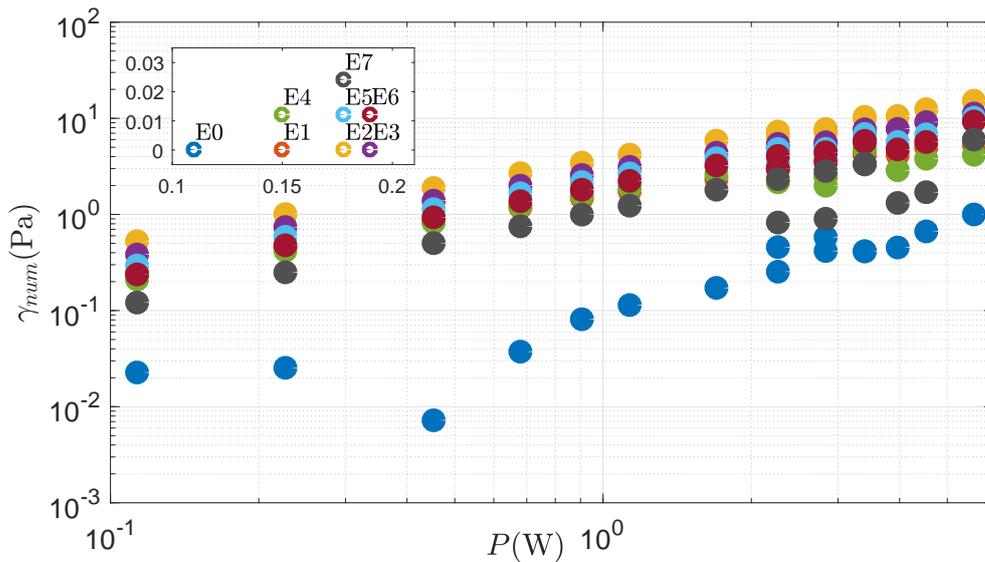


FIGURE 4.31 – Évolution de la contrainte de cisaillement γ_{num} , calculée numériquement à la paroi en fonction de la puissance acoustique, pour différentes électrodes.

La contrainte de cisaillement à l'emplacement des électrodes de travail, présente une évolution en loi de puissance (figure 4.31), dont les exposants sont présentés dans le tableau 4.3. Le lien entre cette grandeur de l'écoulement et le transfert de masse mesuré expérimentalement est discuté dans le paragraphe suivant.

4.4.5 Cohérence des données expérimentales avec les calculs numériques du taux de cisaillement à la paroi

L'approche expérimentale présentée ci-dessus est inspirée des techniques de polarométrie utilisées comme mesure indirecte du taux de cisaillement au niveau de la paroi.

Bien que nous ne soyons intéressés que par le flux massique lui-même, il convient de vérifier la cohérence de nos données avec cette approche. Cela pourrait en particulier discriminer l'effet possible de l'onde acoustique sur le transfert de masse de l'influence de l'écoulement lui-même.

Le taux de cisaillement est déduit du flux solutal mesuré à l'interface de l'électrode de travail en utilisant l'équation de Levêque :

$$I_{lim} = k_{lev}\gamma^{\frac{1}{3}\pm 0.3} \quad (4.63)$$

où les valeurs de l'exposant et de la constante k_{Lev} , sont généralement obtenues après un étalonnage *in situ* (Böhm *et al.*, 2014). L'expression théorique du coefficient de Levêque pour une électrode circulaire est déterminée par :

$$k_{Lev} = 0.6842\pi^{1/6}nFC D^{2/3}\mu^{-1/3}r^{5/3} \quad (4.64)$$

On peut noter que l'équation de Levêque (4.63) n'est valable que pour un flux suffisamment convectif. En effet, l'équation (4.63) prédit que le courant limite est nul à taux de cisaillement nul alors que dans la réalité, même en régime de diffusion pure, le courant limite tend vers une valeur non nulle.

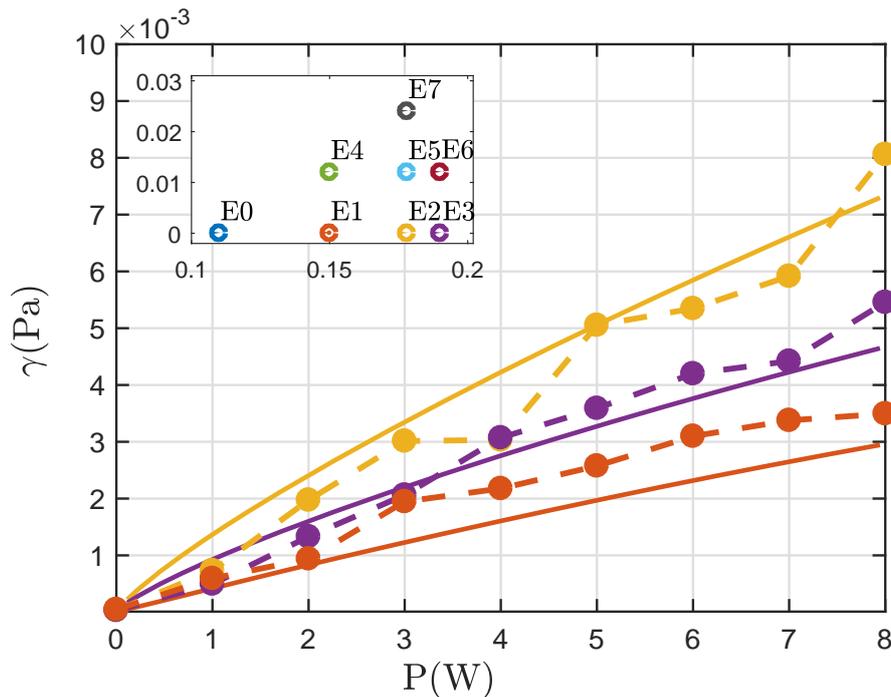


FIGURE 4.32 – Cohérence du taux de cisaillement expérimental et le taux de cisaillement numérique, en considérant la loi de Levêque(4.63) pour les électrodes : E1, E2 et E3.

Dans une première approche, nous avons calculé le taux de cisaillement expérimental par l'équation de Levêque (4.63), en supposant un exposant $1/3$. La comparaison de la valeur numérique et l'estimation expérimentale présente une bonne cohérence sur l'ensemble des résultats (figure 4.32). Comme l'exposant reliant le taux de cisaillement au courant limite peut varier avec l'intensité du flux, nous avons opté, dans la figure 4.33,

pour un tracé du rapport I_{lim}/k_{lev} obtenu expérimentalement en fonction de la contrainte de cisaillement calculée numériquement.

Pour des taux de cisaillement élevés, une loi de puissance avec un exposant proche de $1/3$ peut être observée. Néanmoins, cette mise à l'échelle n'est pas adaptée à de faibles taux de cisaillement ($Sh \sim 1$). La loi (4.63) a en effet un domaine de validité correspondant à des niveaux de convection relativement élevés et des nombres de Schmidt grands (les ordres de grandeur de la couche limite solutale et hydrodynamique sont différents). L'exposant théorique $1/3$ peut varier en fonction de l'intensité de la convection et la structure de l'écoulement. Dans notre étude, le nombre de Schmidt est effectivement élevé, mais l'écoulement est modéré. L'estimation exacte de l'exposant correspondant à notre configuration expérimentale nécessiterait une calibration des mesures électrochimiques. Du fait du manque d'un dispositif générant un écoulement connu avec précision, nous n'étions pas en mesure de faire cette calibration.

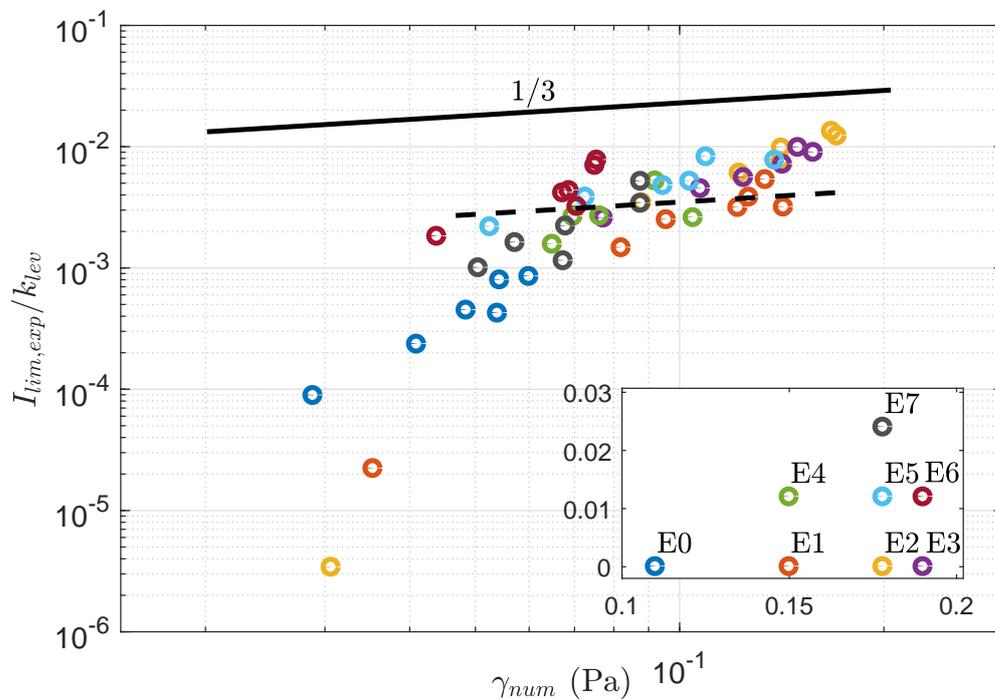


FIGURE 4.33 – Courant limite obtenu expérimentalement en fonction du taux de cisaillement calculé numériquement pour les électrodes étudiées. En traits pleins et en tirets la tendance en $\gamma^{1/3}$.

L'analyse fine de l'influence de l'écoulement sur le transfert de masse local, au lieu de chaque électrode, est rendue difficile par les incertitudes des mesures. De ce fait, et en l'état actuel de l'analyse, les résultats expérimentaux restent cohérents avec les tendances attendues en polarométrie. L'insonification des électrodes E1, E2 et E3 n'a pas d'effet flagrant qui viendrait s'ajouter à celui de l'écoulement moyen. Cet effet, s'il y en avait un, apparaîtrait sur le comportement de l'électrode E2, mais les observations ne montrent pas un comportement extrêmement différent des autres électrodes. On ne peut toutefois pas exclure un effet "acoustique" sur le transfert de masse au deuxième ordre.

4.5 Conclusion

En conclusion, nos résultats expérimentaux montrent que le transfert de masse à la paroi peut être considérablement amélioré dans la région d'impact d'un jet entraîné acoustiquement dans un fluide. En effet, on observe que même un faisceau de faible intensité entraîne un écoulement conséquent permettant l'amélioration du flux massique au niveau de la paroi.

Notre analyse s'appuie en partie sur une calibration basée sur la réponse aux temps courts. Cette calibration permet d'estimer le rayon effectif en s'affranchissant du biais associé à la convection naturelle difficilement maîtrisable dans le volume étudié. L'effet de la convection naturelle est notable en absence de forçage, mais il est négligeable en présence de l'écoulement généré par les ondes acoustiques. Les lois de comportement issues des méthodes de mesures électrochimiques représentent une bonne corrélation de nos résultats expérimentaux pour les forçages les plus élevés. On n'observe pas d'effet flagrant de l'insonification sur le transfert de masse en paroi qui viendrait s'ajouter au transfert convecto-diffusif dû à l'écoulement moyen.

CHAPITRE 5

VERS LES MÉTAUX LIQUIDES

Sommaire

5.1	Introduction	110
5.2	Similitude eau/métaux liquides	111
5.2.1	Nombres sans dimension - cas général	111
5.2.2	Passage de l'eau aux métaux liquides	113
5.3	Application de l'étude de similitude au galinstan	114
5.3.1	Rapports des nombres sans dimensions	114
5.3.2	Retour aux paramètres dimensionnels dans le cas du galinstan	115
5.3.3	Étude de l'atténuation des ondes acoustiques dans le galinstan	116
5.3.4	Caractérisation de la vitesse	117
5.3.5	Conception de l'expérience en galinstan	118
5.3.6	Mesures préliminaires	120
5.4	Source acoustique haute fréquence $f = 23MHz$	122
5.4.1	Technologie de la source prototype de face avant en Aluminium	123
5.4.2	Validation du transducteur prototype avec face avant en Aluminium	123
5.4.2.1	L'amplitude de pression	123
5.4.2.2	Caractérisation expérimentale du jet dans l'eau	124
5.5	Conclusion	126

5.1 Introduction

Grâce au démonstrateur en eau "ASTRID" développé au LMFA, nous avons réussi à caractériser l'écoulement et sa structure (Moudjed, 2013) dans le cas d'un faisceau droit et dans le cas d'un faisceau réfléchi (Chap. 2). L'influence de l'*Acoustic streaming* sur l'amélioration du phénomène de transfert de masse a été également quantifié dans le cadre du présent travail grâce à l'introduction de méthodes électrochimiques (Chap. 4). L'application principale visée par cette étude est l'introduction d'un brassage acoustique dans le Silicium en solidification dirigée. Cependant, la logistique liée à la mise en place d'essais dans les métaux en fusion étant lourde et le nombre d'accès dans ces fours étant

restreints, l'étude expérimentale dans le silicium liquide sort du cadre de ce travail de thèse. Il a été choisi d'envisager des essais dans un métal liquide à température ambiante, plus simple à manipuler.

Afin d'étendre cette étude aux métaux liquides, en collaboration avec l'équipe du professeur Sven Eckert du HZDR à Dresde, nous avons conçu une maquette en similitude avec l'expérience en eau. Pour simplifier la confection de ce premier démonstrateur en métaux liquides, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la caractérisation de l'écoulement généré par un jet droit, afin de valider les lois d'échelles établies dans l'eau (Moudjed (2013) cf. Chap. 2).

Dans la première partie de ce chapitre, nous exposerons les différents paramètres sans dimension permettant de changer le fluide étudié tout en respectant les conditions de similitude. Nous décrirons ensuite le montage expérimental envisagé. La principale difficulté étant de trouver une sonde respectant les conditions de similitudes nous allons, dans la troisième partie, décrire la source confectionnée pour la dite expérience. Enfin, nous présenterons quelques résultats préliminaires obtenus grâce à des mesures par vélocimétrie Doppler ultrasonore.

5.2 Similitude eau/métaux liquides

5.2.1 Nombres sans dimension - cas général

L'*Acoustic streaming* est un problème multiphysique (Chap. 2). Le passage d'une maquette à l'autre nécessite la conservation de nombres adimensionnels et de grandeurs de référence permettant la conservation de la physique de chaque phénomène, notamment l'acoustique et l'hydrodynamique. La définition des paramètres à conserver, nécessite la détermination de l'ensemble des quantités physiques nécessaires à la définition du problème. Pour le cas simple d'un jet droit étudié par Moudjed (2013), la géométrie est définie par deux paramètres, à savoir la longueur et la dimension transverse de la cuve (L, l). Le choix d'un fluide implique le choix de la densité (ρ) et la viscosité cinématique (ν). Enfin, la source acoustique est sélectionnée pour son diamètre d_s et sa fréquence f . Par conséquent, les ondes acoustiques générées dans le fluide choisi sont caractérisées par la célérité c et le coefficient d'atténuation α . L'intensité de l'écoulement, caractérisée par la vitesse caractéristique U , est ensuite contrôlé *via* la puissance acoustique P_{ac} .

Le problème d'*Acoustic Streaming* étudié dans ce chapitre est par conséquent entièrement défini par 10 variables. Ces variables sont définies par 3 unités fondamentales du système international, à savoir le mètre m , les secondes s et les kilogrammes kg . Nous avons alors défini trois échelles caractéristiques à savoir d_s pour les longueurs, le temps diffusif à l'échelle du transducteur $\frac{d_s^2}{\nu}$ pour les temps et la quantité de fluide mise en mouvement correspondant à la taille du transducteur ρd_s^3 pour la masse, afin d'adimensionner les grandeurs physiques.

D'après le théorème de Vashy-Buckingham (Maltbaek, 1980), la caractérisation de ce problème nécessite $10 - 3 = 7$ nombres sans dimension¹, à savoir :

- \mathbf{L}, \mathbf{l} correspondant aux nombres sans dimensions caractérisant la géométrie,

$$\mathbf{L} = \frac{L}{d_s}, \mathbf{l} = \frac{l}{d_s} \quad (5.1)$$

1. Les nombres sans dimension seront notés en gras

- **N** représente le rapport de la longueur du domaine et la distance d'atténuation $1/\alpha$,

$$\mathbf{N} = Nf^2L = \alpha L \quad (5.2)$$

- **F** est la fréquence acoustique adimensionnée par un temps visqueux à l'échelle de la source acoustique d_s . Il traduit la capacité des oscillations acoustiques à entraîner le fluide en proche paroi,

$$\mathbf{F} = \frac{fd_s^2}{\nu} \quad (5.3)$$

- **S** représente l'ouverture du faisceau acoustique en champ lointain du fait de la diffraction,

$$\mathbf{S} = \frac{1.22\lambda}{d_s} = \frac{1.22c}{d_s f} \quad (5.4)$$

- **P** traduit l'évolution de la puissance acoustique injectée par rapport à la puissance dissipée dans le fluide par les effets visqueux,

$$\mathbf{P} = \frac{P_{ac}d_s}{\rho\nu^3} \quad (5.5)$$

- **Re** le nombre de Reynolds basé sur le diamètre de la source acoustique. Il définit le rapport entre les forces d'inertie dans le fluide et les forces visqueuses. C'est notre observable.

$$\mathbf{Re} = \frac{Ud_s}{\nu} \quad (5.6)$$

Pour observer le même nombre de Reynolds dans le dispositif en métal liquide que dans l'eau, il faut et il suffit que tous les autres nombres sans dimension soient égaux dans les deux dispositifs.

Remarque :

En se basant sur le théorème de Vashy-Buckingham et grâce aux différents nombres sans dimension définis précédemment, nous pouvons retrouver une seconde forme adimensionnée de la force acoustique :

$$Gr_{ac} \propto \frac{\mathbf{NP}}{\mathbf{SFL}} \quad (5.7)$$

Ce terme est équivalent au nombre de Grashoff acoustique défini précédemment (Chap. 4). En plus de la caractérisation du forçage, cette seconde forme permet de quantifier indépendamment la contribution de chaque quantité physique.

5.2.2 Passage de l'eau aux métaux liquides

Une similitude complète se traduit alors par un système à sept équations. Pour simplifier les notations des équations, on définit différents rapports $R_x = \frac{x_{metal}}{x_{eau}}$ permettant la détermination des variables dimensionnelles (x) nécessaires à la conception d'une nouvelle maquette. La similitude spatiale est définie par la conservation des nombres sans dimension géométriques :

$$\frac{L_{metal}}{L_{eau}} = R_L R_{d_s}^{-1} = 1 \quad (5.8)$$

$$\frac{l_{metal}}{l_{eau}} = R_l R_{d_s}^{-1} = 1 \quad (5.9)$$

Par la suite, on définit Σ le rapport des grandeurs géométriques dimensionnelles :

$$\Sigma = \frac{L_{metal}}{L_{eau}} = \frac{l_{metal}}{l_{eau}} = \frac{d_{s_{metal}}}{d_{s_{eau}}} \quad (5.10)$$

A ces équations, se rajoutent 3 autres équations permettant la conservation des paramètres acoustiques \mathbf{N} , \mathbf{F} et \mathbf{S} .

$$\frac{\mathbf{N}_{metal}}{\mathbf{N}_{eau}} = R_N R_f^2 \Sigma = 1 \quad (5.11)$$

$$\frac{\mathbf{F}_{metal}}{\mathbf{F}_{eau}} = R_f \Sigma^2 R_v^{-1} = 1 \quad (5.12)$$

$$\frac{\mathbf{S}_{metal}}{\mathbf{S}_{eau}} = R_c R_f^{-1} \Sigma^{-1} = 1 \quad (5.13)$$

Enfin, la conservation de la physique de l'écoulement d'une expérience à l'autre nécessite la conservation de \mathbf{P} , le forçage, et le nombre de Reynolds \mathbf{Re}

$$\frac{\mathbf{P}_{metal}}{\mathbf{P}_{eau}} = R_p \Sigma R_v^{-1} = 1 \quad (5.14)$$

$$\frac{\mathbf{Re}_{metal}}{\mathbf{Re}_{eau}} = R_U^{-1} \Sigma^{-1} R_p R_v = 1 \quad (5.15)$$

Néanmoins, notre problème n'admet que six inconnues (L, l, d_s, f, P_{ac}, U) à la suite de la définition du fluide imposant les valeurs de : ρ, ν, c et N , nous ne pouvons pas alors conserver tous les nombres sans dimensions. Un choix basé sur des considérations physiques doit être effectué (Moudjed *et al.*, 2014), afin de lever la surdétermination du système.

Le choix du fluide, aux conditions de pression et de température fixées, fixe les rapports R_N, R_c, R_p et R_v . Afin de prédire les paramètres de la nouvelle configuration les paramètres : $\Sigma, R_f, R_{P_{ac}}$ et R_U doivent être choisis pour que les deux configurations soient en similitude. Dans la mesure où les ondes acoustiques agissent sur le fluide au moyen

Propriété physique	Eau (293 K)	Galinstan (293 K)	Silicium(1700 K)
Conductivité thermique κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.61	23.9	60
Chaleur spécifique C_p ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$)	4180	365.8	1000
Coefficient d'expansion thermique β (K^{-1})	2.07×10^{-4}	1.32×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Masse volumique ρ ($kg.m^{-3}$)	998.2	6363.2	2500
Vitesse du son c ($m.s^{-1}$)	1480	2747	3900
Viscosité dynamique μ ($Pa.s$)	1.00×10^{-3}	2.1×10^{-3}	0.8×10^{-3}
Viscosité cinématique ν ($m^2.s^{-1}$)	1.00×10^{-6}	3.3×10^{-7}	3.2×10^{-7}
Impédance acoustique Z ($Pa.s.m^{-1}$)	1.48×10^6	1.75×10^7	9.75×10^6

TABLE 5.1 – Les propriétés de l'eau et du galinstan à température ambiante ($T = 293$ K) et du silicium en phase liquide à $T = 1700$ K.

du nombre de Grashoff acoustique Gr_{ac} (5.7) dans l'équation de Navier-Stokes adimensionnée, nous avons choisi de faire porter la similitude sur le produit **NP**, laissant libre les valeurs de **N** et de **P**. Les nombres sans dimension à conserver sont alors : **L**, **I**, **F**, **S**, **Re** et **NP**. On peut ainsi reproduire le même forçage en couplant le problème de propagation acoustique et le problème hydrodynamique tout en réduisant le nombre d'équations.

Finalement, le passage de la maquette en eau à une nouvelle maquette dans un autre fluide est assuré par les relations :

$$\Sigma = \frac{R_v}{R_c} \quad (5.16)$$

$$R_f = \frac{R_c^2}{R_v} \quad (5.17)$$

$$R_{P_{ac}} = \frac{R_\rho R_v^3}{R_N R_c} \quad (5.18)$$

$$R_U = \frac{R_v}{\Sigma} = R_c \quad (5.19)$$

5.3 Application de l'étude de similitude au galinstan

5.3.1 Rapports des nombres sans dimensions

Dans cette section, on se propose d'appliquer les résultats de l'analyse précédente, afin de dimensionner une nouvelle configuration expérimentale en changeant le fluide considéré. Le but étant de reproduire la configuration du *streaming* d'Eckart en métal liquide à basse température comme une étape intermédiaire avant d'envisager des applications industrielles notamment lors de l'élaboration du Silicium Photovoltaïque.

Le métal liquide choisi dans le cadre de ce travail est le galinstan, un alliage semi-conducteur de gallium Ga (68.5%), d'indium In (21.5%) et d'étain Sn (10%), principalement utilisé pour la fabrication de dispositifs électrogènes basés sur l'effet thermo-PV. Il

	Σ	$\frac{f_{metal}}{f_{eau}}$	$\frac{N_{metal}}{N_{eau}}$	$\frac{P_{acmetal}}{P_{aceau}}$	$\frac{U_{metal}}{U_{eau}}$
Galinstan	0.17	11.11	1.37	0.86	1.85
Silicium	0.12	21.74	5.88	0.11	2.63

TABLE 5.2 – Rapports des différents paramètres pour respecter la similitude entre le démonstrateur en eau et les expériences en métal liquide, à savoir le galinstan à température ambiante (25°C) et le silicium en fusion (1500°C).

a été développé par le laboratoire *Geratherm Medical* pour remplacer le mercure dans les thermomètres médicaux (Speckbrock *et al.*, 2000). Son principal intérêt est la facilité de sa manipulation. En effet, sa température de fusion est assez basse ($\sim -19^\circ\text{C}$) et il reste liquide jusqu'à environ 1300°C . Cet alliage est largement utilisé dans les laboratoires parce qu'il est non-toxique et chimiquement inerte vis-à-vis de nombreux polymères et verres à basse température. Il s'oxyde néanmoins au contact de l'air et forme de l'oxyde de Gallium et de très faibles quantités de In_2O_3 et de SnO_2 (Morley *et al.*, 2008)

Le choix du fluide permet de définir les rapports (5.16)-(5.19)) nécessaires à la conception de la nouvelle expérience (tableau 5.2).

Dans un métal liquide, la différence des propriétés physiques par rapport à l'eau fait que le dispositif conçu en métal liquide est plus petit que celui en eau ($\Sigma < 1$). En effet, la célérité du son dans les métaux liquides est souvent plus élevée que dans l'eau tandis que la viscosité des métaux liquides est plus faible que celle de l'eau (équation 5.16). Par contre, l'écart de célérité entre l'eau et les métaux liquides implique l'utilisation d'une source acoustique plus petite à une fréquence beaucoup plus importante. Pour le cas du galinstan, la fréquence de la source doit être 11 fois plus grande (équation 5.17), soit $f_{Ga} = 22,22\text{MHz}$ et 22 fois plus grande que celle de l'eau pour reproduire le même *streaming* dans le silicium en fusion. Néanmoins, la propagation des ondes acoustiques est plus favorable dans le galinstan que dans le silicium (4ème colonne du tableau 5.2).

Le rapport des puissances (5.19), d'après le tableau 5.2, est inférieur à 1. Ceci est dû principalement au poids du rapport des viscosités dans l'équation (5.19). Pour l'expérience en galinstan, une puissance équivalente à celle utilisée en eau permet de générer le même écoulement, alors que dans le silicium, il suffit d'appliquer le dixième de cette puissance pour atteindre le même nombre de Reynolds. L'étude de similitude permet de prédire la vitesse caractéristique dans les métaux liquides. Pour une puissance acoustique donnée, la vitesse dans le galinstan est 2 fois plus grande que dans l'eau et 3 fois plus grande dans le silicium.

Les résultats de l'étude de similitude donnent des résultats encourageants en vue de l'utilisation des ultrasons dans le silicium en fusion.

5.3.2 Retour aux paramètres dimensionnels dans le cas du galinstan

Les résultats de l'étude de similitude, présentés dans la section précédente, montrent que l'utilisation de l'*Acoustic Streaming* dans les métaux liquides comme technique de brassage est une piste sérieuse qui a beaucoup de potentiel. Nous avons choisi de faire une première étude dans le galinstan afin de s'affranchir des difficultés inhérentes à une démarche expérimentale dans des métaux liquides à très haute température.

Nous résumons dans le tableau 5.3 les différentes grandeurs à respecter pour mettre en place un dispositif (figure 5.1) en similitude avec celui en eau.

	$L(mm)$	$l(mm)$	$h(mm)$	$d_S(mm)$	$f(MHz)$	$P_{ac}(W)$	$U(cms^{-1})$
Galinstan	79.6	30.49	27.10	4.8	22.2	0.86	1.85
Eau	470	180	160	28.5	2	1	1

TABLE 5.3 – Paramètres dimensionnels de l'expérience en galinstan à la suite de l'étude de similitude avec l'expérience en eau.

Nous constatons que contrairement à l'expérience en eau, les dimensions de l'expérience en galinstan obtenues à la suite de l'étude de similitude sont très petites. La taille de la géométrie est plus petite qu'une carte bancaire (54x85.6mm). Afin d'éviter la réflexion des ondes acoustiques et par conséquent l'apparition d'ondes stationnaires, nous avons installé dans l'expérience en eau une paroi absorbante faite de gomme de polyuréthane *Aptflex F28*¹ (Chap. 3). Toutefois, ce matériau n'est pas adapté dans le galinstan. Nous allons donc caractériser l'atténuation dans le galinstan pour choisir une solution permettant d'éviter l'apparition d'ondes stationnaires.

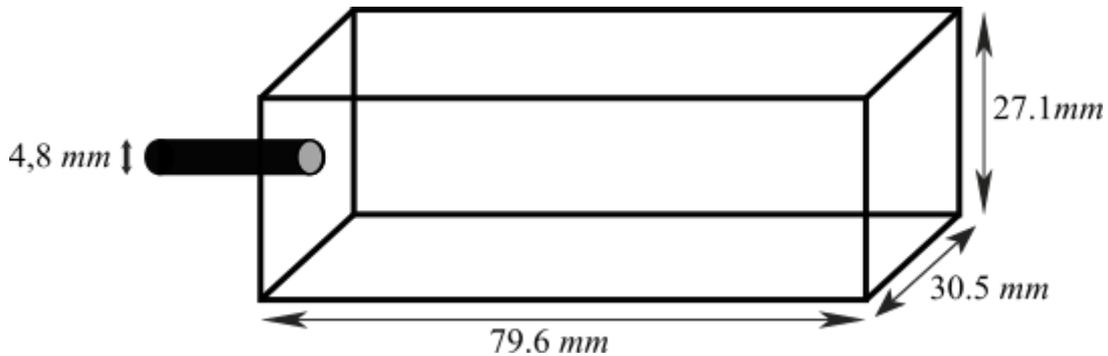


FIGURE 5.1 – Schéma à l'échelle de la configuration en galinstan issue de l'étude de similitude avec l'expérience en eau.

5.3.3 Étude de l'atténuation des ondes acoustiques dans le galinstan

La valeur du coefficient d'atténuation N est définie par la viscosité du milieu de propagation des ondes et les effets thermiques (Nasch *et al.*, 1994) :

$$N = \frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi}{\rho c^3} \left(\frac{4}{3}\mu + \eta + \frac{c^2 \beta^2 \kappa T}{Cp^2} \right) \quad (5.20)$$

avec η la viscosité volumique, C_p la chaleur spécifique à pression constante, κ le coefficient de dilatation thermique, β la conductivité thermique et T la température absolue. Les différents termes de l'équation (5.20), notamment la viscosité dynamique μ et les propriétés thermiques sont largement répertoriés dans la littérature et l'ensemble des valeurs données sont homogènes, à l'exception de la viscosité volumique η . Nous avons constaté que la valeur de la viscosité volumique pour les métaux liquides référencés dans la littérature (Tableau 5.1) varie entre 0.6μ et 1.25μ (Moudjed, 2013). La valeur du coefficient d'atténuation acoustique dans le galinstan se situe donc sans doute dans l'intervalle

1. *Precision Acoustics*TM : <https://www.acoustics.co.uk/product/aptflex-f28/>

$[5.21 \times 10^{-16}, 5.86 \times 10^{-16}] s^2 m^{-1}$. L'amplitude du signal acoustique, généré par la source de fréquence $f = 22 \text{ MHz}$, s'atténuant exponentiellement suivant la distance longitudinale x , perd 33% de son amplitude à une distance : $1/\alpha$ supérieure à 1m. Cette distance est très grande comparée à la section transversale de l'expérience.

Afin d'éviter la réflexion des ondes et par conséquent l'apparition d'ondes stationnaires à l'intérieur de la cavité, nous proposons :

- l'utilisation d'un **matériau absorbant acoustique** : *idem* à l'expérience en eau, il faudrait utiliser un matériau compatible avec le galinstan dont l'impédance acoustique correspond à celle du galinstan.
- Une paroi dont le matériau est transparent aux ultrasons dans le galinstan c-à-d un matériau dont l'impédance est égale à celle du galinstan ($Z_{Ga} = 17.3 \times 10^6 \text{ Pa.s.m}^{-1}$). Cette plaque diviserait le canal en deux parties. La première représente la zone d'investigation en similitude avec celle étudiée en eau. La seconde permettra la dissipation de l'énergie acoustique. A la suite de notre recherche deux matériaux peuvent être utilisés :

➤ Le verre : $Z_{Si} = 13 \times 10^6 \text{ Pa.s.m}^{-1}$,

➤ L'aluminium : $Z_{Al} = 17.3 \times 10^6 \text{ Pa.s.m}^{-1}$.

A notre connaissance, aucun matériau adapté dans le galinstan pour absorber les ondes acoustiques n'est commercialisé au jour d'aujourd'hui. Il est possible néanmoins de concevoir un piège à ultrasons. Ce dernier se présentera sous une forme conique, en aluminium par exemple, avec plusieurs facettes internes orientées de manière à assurer plusieurs réflexions du faisceau acoustique. En raison de la difficulté de la conception d'une telle pièce, nous avons opté pour la seconde solution. Le verre est un matériau chimiquement compatible avec le galinstan, mais présente un coefficient de réflexion petit mais non négligeable : $r = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} = 14\%$ (Chap. 2). La meilleure solution pour éviter les réflexions des ondes serait l'utilisation d'une plaque d'aluminium $Z_{Al} \simeq Z_{Ga}$. Néanmoins, l'aluminium n'est pas chimiquement compatible avec le galinstan.

Compte tenu de la taille de la surface exposée ($30.5 \times 27.1 \text{ mm}$) et la conception de l'expérience, nous avons opté pour un mur en aluminium, car les risques de fuite, même en cas d'endommagement de la plaque, sont minimales (figure 5.2).

La paroi en aluminium représente une paroi rigide du point de vue hydrodynamique, mais elle est transparente aux ondes acoustiques. Pour éviter le phénomène de réflexion, il faut soigneusement choisir la taille de la chambre d'atténuation. La longueur de cette dernière est déterminée afin de dissiper la plus grande quantité d'énergie possible (l'ampleur de l'atténuation α), ce qui implique l'utilisation d'une cuve au moins 120 fois plus longue que large ($\sim 30.5 \times 27.1 \times 3796 \text{ mm}$). Afin de simplifier cette géométrie et réduire la longueur de la cuve, nous avons choisi de placer à l'entrée de la chambre d'atténuation, une plaque inclinée permettant la déflexion du faisceau acoustique. L'angle d'inclinaison de cette plaque est de 60° .

5.3.4 Caractérisation de la vitesse

L'hydrodynamique des écoulements générés par *Acoustic Streaming* a été caractérisée expérimentalement par des mesures PIV dans l'eau (Moudjed, 2013). Cette technique de visualisation n'est pas adaptée aux écoulements en métaux liquides qui sont parfaitement

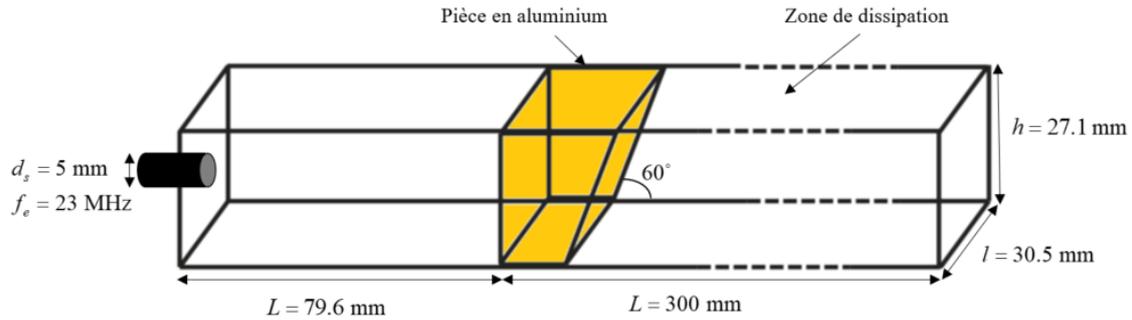


FIGURE 5.2 – Conception finale de l'expérience en galinstan. La cuve est séparée en deux compartiments par une pièce prismatique en Aluminium : à gauche la zone d'investigation dont les dimensions sont issues de l'étude de similitude et à droite la zone de dissipation des ondes acoustiques conçues pour piéger le faisceau jusqu'à son atténuation.

opaques. Il est donc nécessaire d'employer une méthode non optique et si possible non intrusive. Le choix s'est porté sur la Vélocimétrie Ultrasonore à effet Doppler (UDV ¹). Cette technique permet en effet de traverser une paroi ou un fluide opaque et de mesurer directement un profil de vitesse dans l'axe d'une sonde de vélocimétrie. Dans cette technique, la sonde de mesure émet des ondes pulsées à basse puissance n'affectant pas l'écoulement dans le domaine étudié (voir figure 5.3).

L'analyse du signal d'écho d'une particule permet d'identifier la position et la vitesse de cette dernière. La distance entre le transducteur et la particule cible est ensuite déterminée, connaissant la vitesse c de l'onde dans le milieu traversé et le temps entre l'émission et la réception du signal.

Les mesures de vitesses par vélocimétrie ultrasonore nécessitent une source, un émetteur/récepteur d'ondes ultrasonores et un appareil de mesure adapté permettant l'acquisition et le traitement des données résultantes. Nous avons choisi de travailler avec le DOP 3010 de *Signal Processing SA/TecFlow*. On oriente une sonde (transducteur) émettant des ultrasons vers le fluide à étudier. Celle-ci émet périodiquement des pulses d'ultrasons séparés d'un temps T_{PRF} ². Les particules présentes dans le fluide réfléchissent ces ondes. Dans le galinstan, les oxydes naturels sont mis à profit et permettent de ne pas insérer de particules supplémentaires. L'écho reçu apporte des informations sur la position et la vitesse de cette particule, et donc sur le profil de vitesse sur l'axe de la sonde de mesure. Afin de compenser l'atténuation des ondes, le signal d'écho est amplifié en fonction de la profondeur. Les sondes *Signal Processing* sont conçus pour travailler à différentes températures (jusqu'à 150°C) et permettent d'acquérir des profils de vitesse dans différents milieux.

5.3.5 Conception de l'expérience en galinstan

Pour les mesures, nous avons choisi de travailler avec des sondes TR0405LS de *signal processing* ³ : $f = 4\text{MHz}$, $d = 5\text{mm}$ et $L_f = 9\text{mm}$. Deux sondes de mesures ont été disposées de part et d'autre du transducteur, directement plongées dans le métal liquide, et six autres sur les parois latérales de la cuve (figure 5.4). Les sondes ont été disposées

1. en anglais pour Ultrasonic Doppler Velocimetry

2. Pulse Repetition Frequency

3. <https://www.signal-processing.com/>

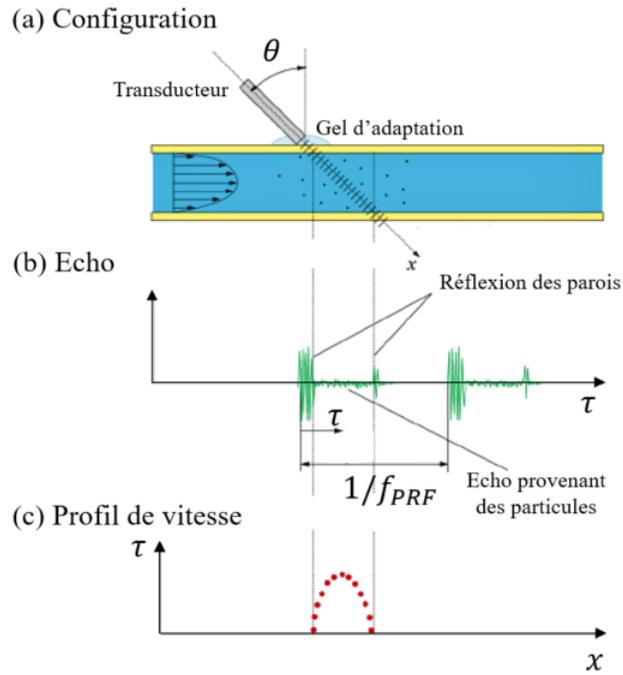


FIGURE 5.3 – Schéma explicatif de la technique de mesure UDV : (a) l'écoulement est dans une conduite circulaire (pour illustration), la sonde est placée à l'extérieur à un angle θ de la normale à la paroi. L'adaptation acoustique est assurée par un gel interposé entre la sonde et la paroi ; (b) profil de l'écho ; (c) profil de vitesse sur l'axe de la sonde.

ainsi pour caractériser le champ de vitesse à la fois en champ proche et en champ lointain. Les sondes émettent successivement et les profils de toutes les sondes sont enregistrés en série par multiplexage.

Le tableau 5.4 présente les vitesses sur l'axe acoustique de la source $f = 23\text{MHz}$ pour une puissance $P_{ac} = 0.86\text{W}$ ainsi qu'une estimation des vitesses à mesurer par les sondes acoustiques. La gamme de vitesse projetée est de l'ordre de $10\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ à basse puissance, valeur mesurable par UDV.

Le côté paradoxal de cette technique de mesure est que l'écoulement généré par des ultrasons est étudié *via* des pulses ultrasonores. Afin de s'assurer que les sondes de mesure n'induisent pas de biais en provoquant un écoulement, nous avons choisi de travailler avec des sondes de fréquence 4MHz qui n'est pas dans un rapport entier avec la fréquence de la source principale. Par ailleurs, des précautions supplémentaires sont à prendre en compte

Point de Mesure x_i	x_1	x_2	x_3	x_4
Vitesse sur l'axe du transducteur (mm/s)	8.1	10.5	13.5	16.3
Vitesse projetée sur l'axe des sondes (mm/s)	-5.73	10.1	11.7	11.5

TABLE 5.4 – Vitesses sur l'axe des sondes acoustiques pour $P_{ac} = 0.86\text{W}$ et la vitesse résultante sur l'axe du transducteur de diamètre 5mm et de fréquence 22MHz , estimée par conservation du nombre de Reynolds et en utilisant les lois d'échelles (voir paragraphe 2.2.3.3), aux points : $x_1 = 17.6\text{mm} \simeq 0.35L_f$, $x_2 = 28.94\text{mm} \simeq 0.57L_f$, $x_3 = 47.82\text{mm} \simeq 0.95L_f$ et $x_4 = 69.98\text{mm} \simeq 1.4L_f$.

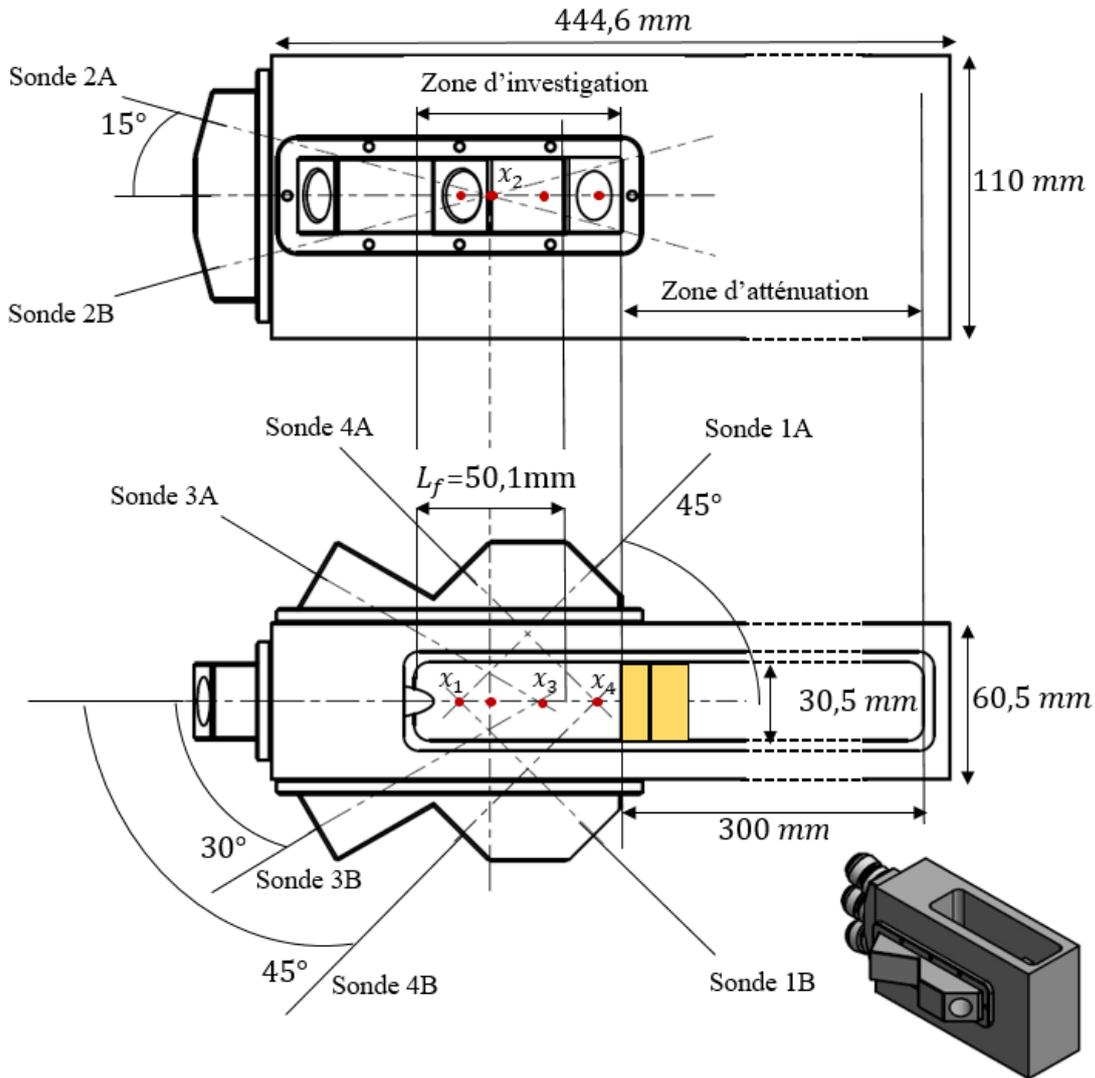


FIGURE 5.4 – Conception finale de l'expérience en galinstan. Deux sondes (2A, 2B) sont positionnées de part et d'autre de la source acoustique permettant de mesurer la vitesse axiale au point $x_2 = 28.94\text{mm}$. Trois sondes ($i = 1, 3$ et 4) sont placées sur chacune des parois latérales de la cuve qu'on note (iA, iB) afin de mesurer la projection de la vitesse axiale sur l'axe des sondes de mesure \vec{n}_i , aux points : $x_1 = 17.6\text{mm}$, $x_3 = 47.82\text{mm}$ et $x_4 = 69.98\text{mm}$.

pendant les mesures, notamment :

- Maintenir l'option "Emitting Power" sur "Medium",
- Diminuer le nombre de pulses et donc l'énergie transmise en choisissant des grandes valeurs de T_{PRF} ,

5.3.6 Mesures préliminaires

Les sondes et les paramètres des mesures UDV ont été vérifiés pour une première série de mesures dans un réservoir cylindrique rempli de galinstan (figure 5.5) lors d'un séjour à Dresde en août 2016. On a introduit, au niveau de la surface libre, un transducteur

de diamètre 5mm et de fréquence 10MHz, qui servira de source acoustique pour générer l'écoulement. A cette époque, aucune source de fréquence supérieure n'était disponible. Le réservoir a une hauteur de 225cm et un diamètre de 80mm. Des contraintes matérielles ont empêché de mettre en place un prototype respectant les paramètres requis pour la similitude (notamment la fréquence $\sim 10\text{MHz}$).

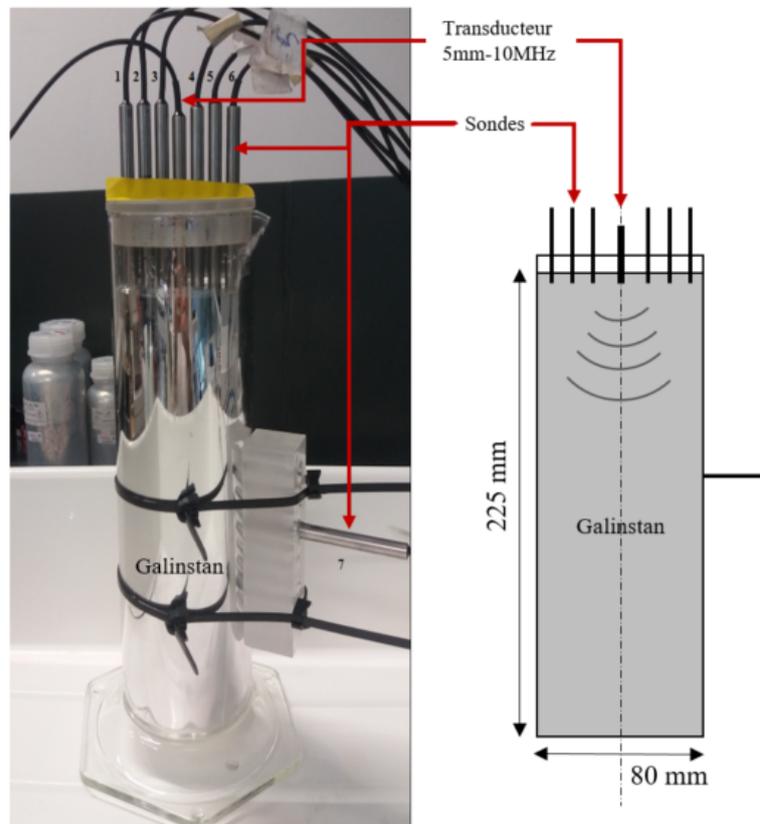


FIGURE 5.5 – Montage expérimental dans le galinstan lors des tests (août 2016). La source acoustique est de diamètre 5mm et de fréquence 10MHz (non optimale en raison de contraintes expérimentales), les mesures sont effectuées par des sondes de fréquence 4MHz.

Six sondes de mesure ($f_s = 4\text{MHz}$) ont été alignées de part et d'autre du transducteur¹, directement plongées dans le métal liquide, et une 7ème sur la paroi latérale du tube. Cette dernière étant à l'extérieur du fluide, un gel a été utilisé à l'interface pour assurer une meilleure adaptation d'impédance, et ainsi une transmission suffisante des ondes acoustiques dans le fluide. Le montage électronique utilisé est similaire à celui présenté au chapitre 3. La figure 5.6 présente un profil type de vitesse et d'écho obtenu sur l'axe de la sonde 3. Nous constatons, comme prévu, que les vitesses obtenues sont très faibles (de l'ordre de 1mms^{-1}). Ceci est dû principalement au choix imposé de la source. Par contre, le profil d'écho montre la qualité des mesures obtenues, même pour cet écoulement de très faible intensité. Les premiers essais ont permis la vérification de l'adaptation des sondes de mesure choisies et la maîtrise des différents paramètres à contrôler. Il ne reste donc "plus qu'à" augmenter l'intensité du forçage acoustique pour observer un écou-

1. Les sondes ont été dédoublées (côté A, côté B) pour s'assurer que le signal de vitesse soit exploitable.

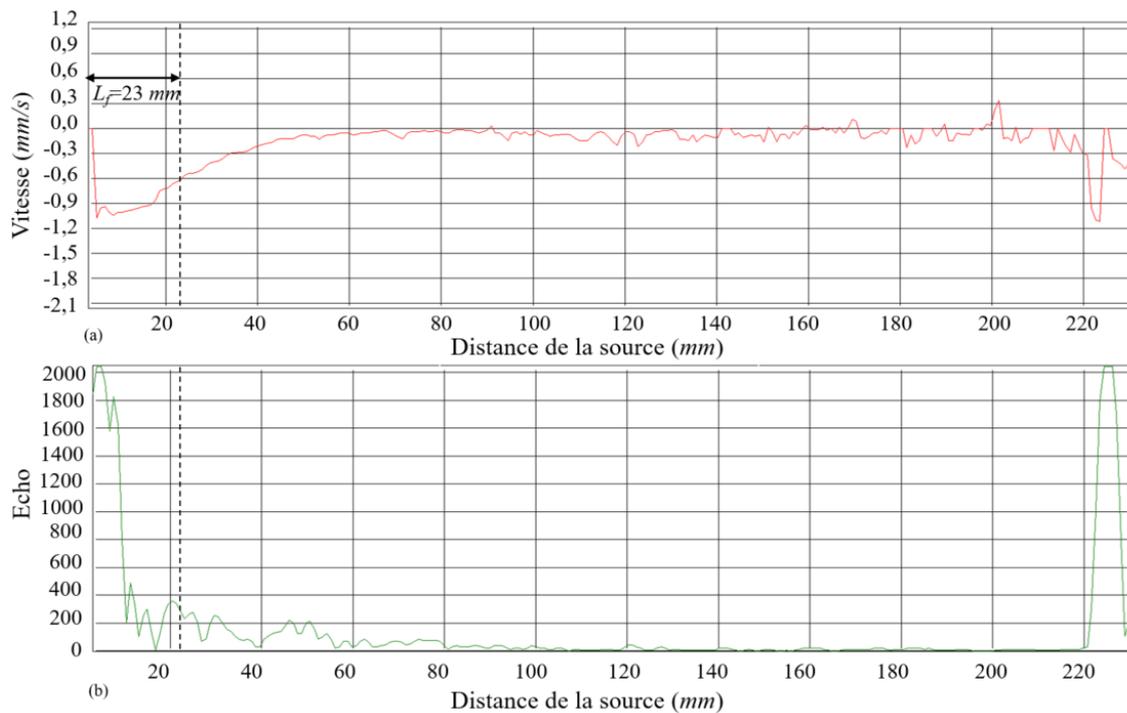


FIGURE 5.6 – (a) Profil de vitesse sur l’axe de la sonde 3 obtenu pour le transducteur $f = 10\text{MHz}$ à une puissance $P_{ac} = 1\text{W}$; le champ proche L_f est de 23mm. (b) L’amplitude de l’écho ; au-delà de 220mm le pic observé est dû à la présence d’une paroi.

lement plus significatif. Pour cela, on souhaite augmenter la fréquence acoustique pour une meilleure similitude (tableau 5.2).

5.4 Source acoustique haute fréquence $f = 23\text{MHz}$

La principale difficulté rencontrée lors de la mise en place de l’expérience en galinstan est l’acquisition d’une source acoustique d’une fréquence de résonance proche de $f = 22\text{MHz}$, telle que préconisée par la similitude, et fonctionnant à une puissance électrique de quelques watts en continu pendant plusieurs minutes. Les fournisseurs usuels de transducteur acoustique ont proposé le développement spécifique de sources prototypes (à des tarifs prohibitifs) pouvant fonctionner à ces fréquences, sans s’engager sur la tenue dans le temps. Cela montre que cette gamme de paramètres (fréquence relativement élevée, puissance continue) est à la limite de la technologie céramique piezoélectrique classiquement commercialisée.

Finalement, en collaboration avec le laboratoire IES¹ de l’université de Montpellier, nous sommes en mesure de mettre en place deux prototypes respectant le cahier des charges : une source compatible avec le galinstan d’une fréquence $f \sim 20\text{MHz}$ émettant en continu à quelques watts. Une source acoustique dont la face avant est en silice et une seconde dont la face avant est en Aluminium. L’ensemble des résultats présentés dans la suite ont été obtenus dans l’eau avec la deuxième source. La première n’a pas tenu dans les tests effectués dans l’eau pour des raisons de surchauffe.

1. Institut d’Electroniques et des Systèmes, Gilles Despeaux, Emmanuel Le Clézio

5.4.1 Technologie de la source prototype de face avant en Aluminium

Le transducteur, présenté dans ce manuscrit a été conçu par le laboratoire IES. Sa face avant est en Aluminium (figure 5.7). Il a été testé, dans un premier temps, dans l'eau et l'air afin de caractériser sa fréquence de résonance : 23.045MHz . Le composant le plus important du transducteur est l'élément piézoélectrique : une couche mince de $\sim 100\mu\text{m}$ de Nyobalte de lithium (cristal déjà orienté) situé juste après la face avant du transducteur. Les deux facettes du cristal sont recouvertes d'un mince film conducteur pour assurer un bon contact avec les deux électrodes. Une électrode est mise à la terre et la seconde est fixée contre un bloc de support épais qui absorbe les ondes sonores retransmises dans le transducteur. Le tout est disposé par dépôt de couche mince à l'intérieur d'un cylindre de diamètre nominale 5mm et de longueur 40mm. L'électronique est adaptée pour une large gamme de puissance : 0 à 27W pour une émission en continu. Les tests ont par contre montré que le transducteur chauffe vers 20W.

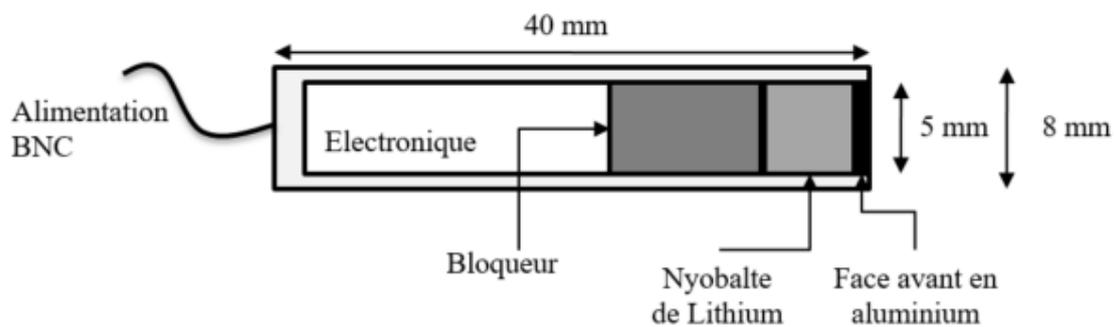


FIGURE 5.7 – Schéma du transducteur de diamètre nominal 5mm et de fréquence 23Mhz développé au laboratoire EIS.

5.4.2 Validation du transducteur prototype avec face avant en Aluminium

La source acoustique étudiée dans cette section a été conçue pour des applications dans le galinstan. Néanmoins on a effectué des tests préliminaires dans l'eau afin de vérifier le comportement de ce prototype et sa robustesse avant d'envisager de le plonger dans le métal liquide. Dans l'eau, le transducteur ne doit pas être sollicité très longtemps (quelques secondes seulement). Afin de garantir sa tenue dans l'eau, la puissance acoustique ne doit pas dépasser 2W. Nous avons ainsi choisi de tester le prototype à 0.2, 0.4 et 0.6W pendant 3 – 4 minutes seulement.

5.4.2.1 L'amplitude de pression

La résolution analytique de l'intégrale de Rayleigh permet de prévoir le comportement de l'amplitude de la pression acoustique à la fois dans l'eau et dans le Galinstan ($\alpha_{eau} = 14\text{m}$, $\alpha_{Ga} = 0.9\text{m}$ voir tableau 5.5). La ligne noire discontinue sur la figure 5.8 sépare le champ proche et le champ lointain du faisceau acoustique généré par la source ($f = 23\text{MHz}$, $d_s = 5\text{mm}$) dans l'eau sous l'hypothèse de faible atténuation. Nous constatons que dans l'eau, le champ de pression acoustique est considérablement atténué dans le champ lointain, l'amplitude de pression acoustique diminue à 31% de l'amplitude de pression acoustique maximale au dernier pic de pression acoustique et disparaît complètement à 300mm.

Milieu (293K)		Eau ($\eta = 3\mu$) ¹	Galinstan ($\eta = 0.6\mu$) ²	Galinstan ($\eta = 1.25\mu$) ³
Facteur $\frac{2\pi^2}{\rho \cdot c^3}$	($s \cdot Pa^{-1} \cdot m^{-1}$)	6.1×10^{-12}	1.5×10^{-13}	1.5×10^{-13}
Les effets visqueux $\frac{4}{3}\mu + \eta$	($Pa \cdot s$)	4.3×10^{-3}	4.1×10^{-3}	5.4×10^{-13}
Les effets thermiques $\frac{c^2 \beta^2 \kappa T}{C_p}$	($Pa \cdot s$)	9.6×10^{-7}	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-13}
$N = \frac{\alpha_{ac}}{f^2}$	($s^2 \cdot m^{-1}$)	2.6×10^{-14}	1.6×10^{-15}	1.8×10^{-13}
L'atténuation $1/\alpha_{ac}$	(m)	0.07	1.25	1.11

TABLE 5.5 – Évaluation du coefficient d'atténuation α_{ac} pour la source de fréquence $f = 23\text{MHz}$ (équation 5.20) dans l'eau et dans le galinstan à température ambiante. ¹Kinsler *et al.* (1999), ^{2,3}Moudjed (2013).

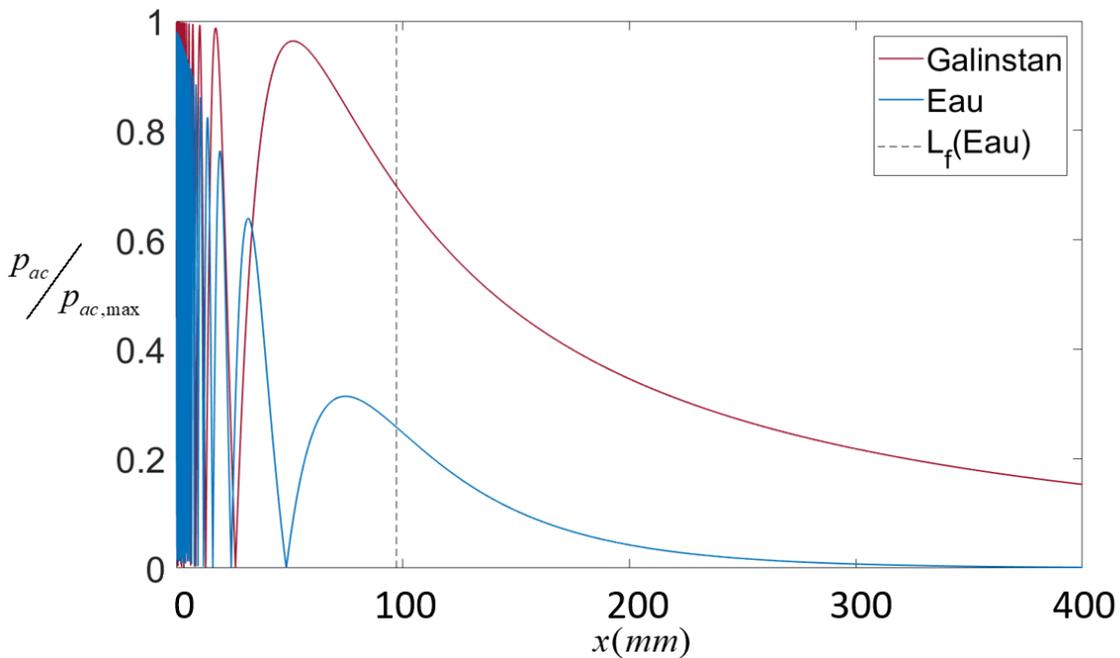


FIGURE 5.8 – Champ acoustique théorique longitudinal sur l'axe de la source acoustique ($d_s = 5\text{mm}, f = 23\text{MHz}$) calculé par l'intégrale de Rayleigh, dans l'eau (ligne continue bleue) et dans le galinstan (ligne continue rouge). La ligne noire discontinue représente la valeur théorique de la longueur de Fresnel dans l'hypothèse d'atténuation négligeable ($L_f = 97.1\text{mm}$).

5.4.2.2 Caractérisation expérimentale du jet dans l'eau

Dans un premier temps, nous avons entrepris des mesures acoustiques par hydrophone (voir paragraphe 3.4.3) afin de caractériser le champ de pression acoustique. Ces mesures ont permis de repérer le jet, mais le rapport signal/bruit mesuré par l'hydrophone est trop important pour une éventuelle exploitation de ces données. En effet, l'hydrophone disponible dans notre laboratoire est mal adapté à ce type de mesure en raison de sa gamme de mesure ($f < 20\text{MHz}$) et la taille de son aiguille ($\sim 1\text{mm}$). Les délais de livraison d'une aiguille plus fine n'ont pas permis de poursuivre les mesures de pression acoustique dans le cadre de ce travail.

En outre, des mesures de champs de vitesses par PIV ont permis une caractérisation du jet. La plage de visualisation choisie permet la caractérisation de l'écoulement dans la zone du champ proche acoustique et du champ lointain ($x \in [0, 270]\text{mm}$), soit de 0 à

$2.78L_f$. Afin de s'assurer de la stabilité du jet, une durée de 3min après le démarrage du transducteur a été respectée avant l'acquisition des données pendant 1 minute.

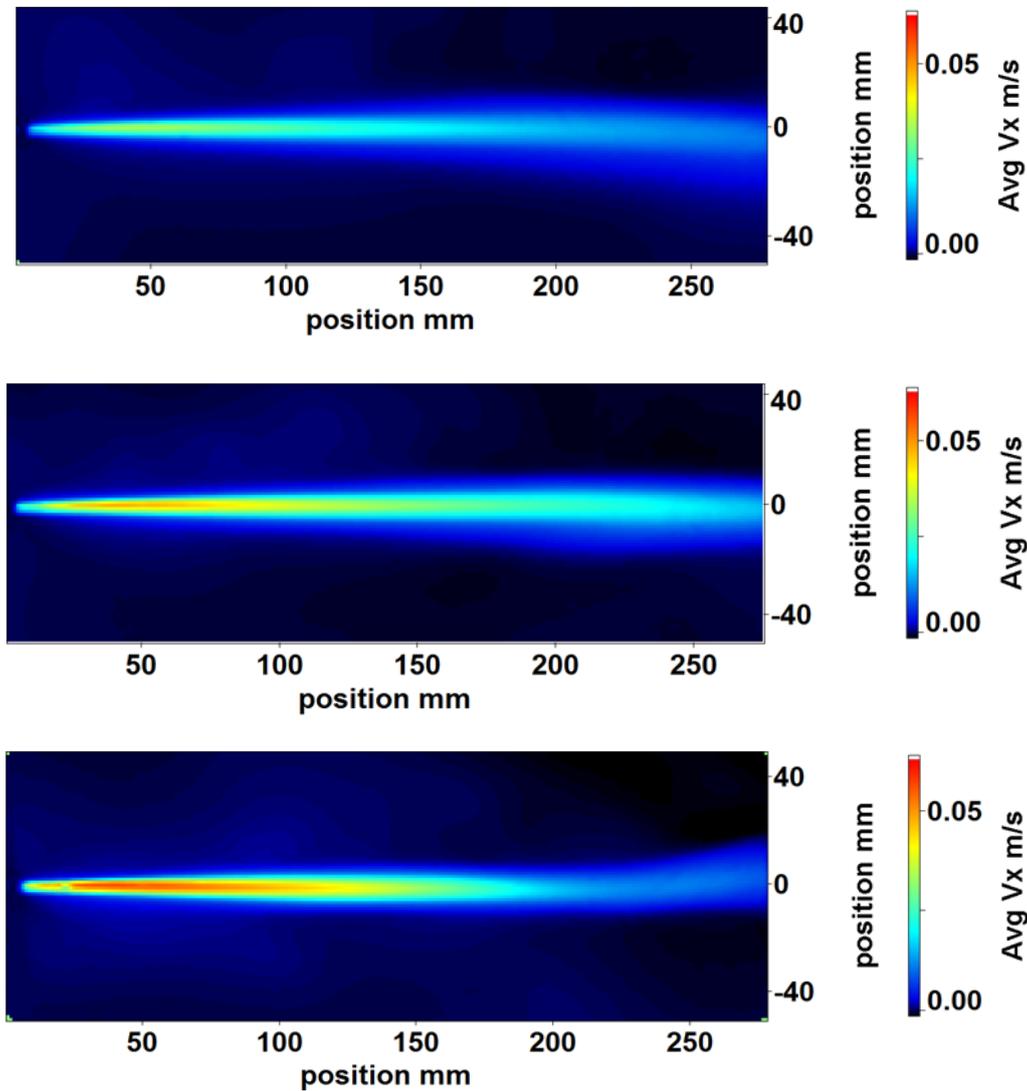


FIGURE 5.9 – Champ de vitesse axiale mesuré par PIV dans le plan horizontal Oxy passant par l'axe du transducteur ($d_s = 5\text{mm}$, $f = 23\text{MHz}$) pour trois puissances acoustiques : (a) $P_{ac} = 0.2\text{W}$, (b) $P_{ac} = 0.4\text{W}$ et (c) $P_{ac} = 0.6\text{W}$.

La figure 5.9 présente le champ de vitesse axiale dans le plan horizontal Oxy passant par l'axe du transducteur. Nous constatons que même à des puissances faibles ($< 1\text{W}$) on atteint des vitesses allant jusqu'à $5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous notons une accélération du jet jusqu'à $x = 50\text{mm}$ seulement. Néanmoins à 200mm du transducteur, le jet se déstabilise. Ce comportement oscillatoire a été déjà observé dans des travaux précédents (Moudjed (2013)) pour des grandes puissances et faibles fréquences.

La figure 5.10 montre l'évolution du profil de vitesse axiale sur l'axe x pour les différentes puissances étudiées ($P_{ac} = 0.2\text{W}$, $P_{ac} = 0.4\text{W}$ et $P_{ac} = 0.6\text{W}$). La vitesse axiale maximale a été confirmée à 50mm du transducteur, ce qui correspond à la position du dernier maximum de pression acoustique. Cette distance est plus courte que la longueur de Fresnel théorique ($L_f = 97.1\text{mm}$) car l'hypothèse de faible atténuation n'est plus valable

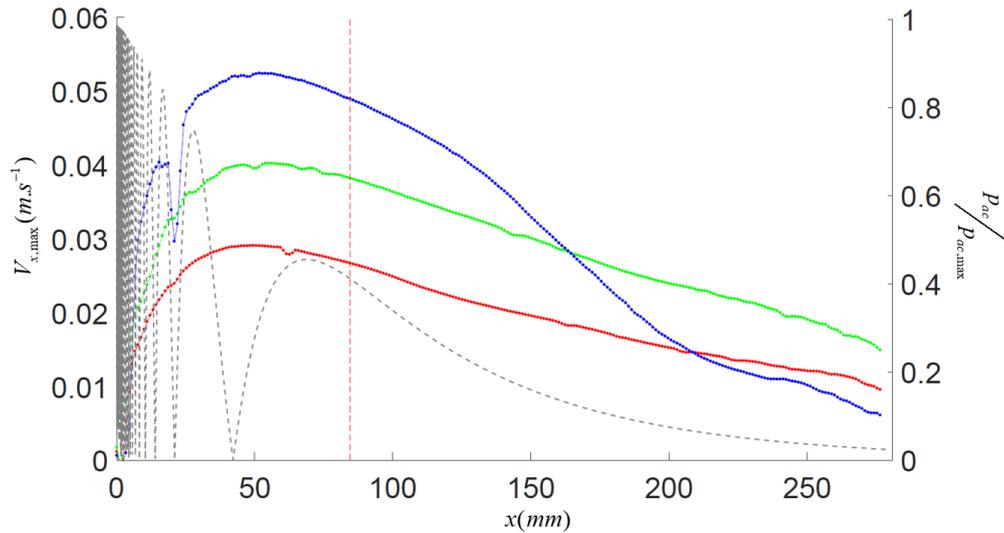


FIGURE 5.10 – L'évolution de la vitesse sur l'axe de la source acoustique (0 à $2.77L_f$) mesurée expérimentalement par PIV et représentée par des points : rouges pour $P_{ac} = 0.2W$, verts $P_{ac} = 0.4W$ et bleus $P_{ac} = 0.6W$. En ligne discontinue la pression acoustique normalisée par la pression acoustique maximale le long de l'axe acoustique. La droite rouge correspond à la longueur de Fresnel théorique ($L_f = 97.1\text{mm}$)

(Tableau 5.5). En effet, le calcul de l'intégrale de Rayleigh (Figure 5.8) illustre l'atténuation importante de la pression acoustique. Au delà du dernier maximum de pression acoustique ($x = 50\text{mm}$), la vitesse axiale diminue d'une manière rapide. On constate également une chute de vitesse anormale pour la puissance acoustique $P_{ac} = 0.6W$ due aux fluctuations du jet dans le plan transversal et à la durée de mesure insuffisante pour moyenner ces fluctuations. La figure 5.11 qui montre l'évolution temporelle de la vitesse axiale pour les trois puissances acoustiques examinées confirme le comportement oscillatoire, en particulier pour le cas de $0.6W$.

5.5 Conclusion

Le passage du démonstrateur expérimental en eau à un dispositif en métal liquide nécessite la conservation de 7 nombres sans dimension. Cette similitude complète ne pouvant pas être accomplie, nous avons donc choisi de conserver le produit de l'atténuation par la puissance acoustique et par conséquent de conserver le terme de forçage acoustique, couplant ainsi l'hydrodynamique et l'acoustique. Les nombres finalement conservés sont donc **L**, **I**, **F**, **S**, **Re** et **NP**. Par ces nombres, nous pouvons déterminer l'ensemble des dix variables nécessaires à la conception d'un nouveau dispositif :

- Le fluide : ρ et ν ;
- La géométrie : L et l ;
- L'acoustique : P_{ac} , α_{ac} , c , f et d_s ;
- L'écoulement : u ;

L'application de cette étude nous a permis la conception d'un dispositif expérimental en galinstan. Le respect de la similitude implique l'utilisation d'une source acoustique

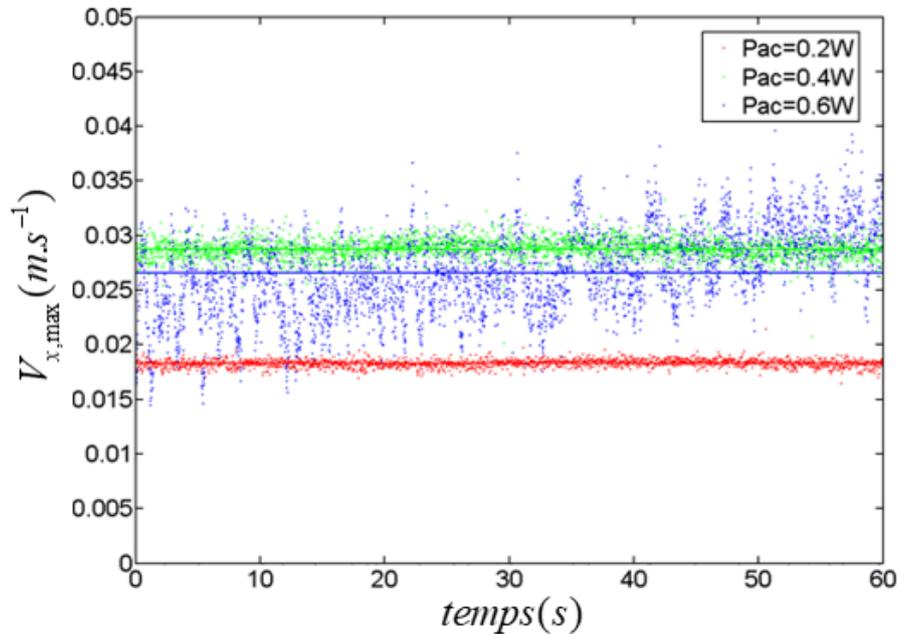


FIGURE 5.11 – Variation temporelle de la vitesse axiale instantanée en champ lointain à $x = 1.73L_f = 168\text{mm}$.

de petites dimensions fonctionnant à haute fréquence, dans une cuve dont le volume ne dépasse pas 70cm^3 . La difficulté principale freinant l'avancement de ce projet était l'acquisition de la source acoustique. Une collaboration avec l'IES de l'université de Montpellier a permis la confection de deux prototypes. Les deux transducteurs ont les mêmes caractéristiques géométriques $d_s = 5\text{mm}$ et acoustiques $f = 23\text{MHz}$. La différence est le choix du matériau de la face avant. Le premier prototype dont la face avant est en silice n'a pas tenu pendant les premiers tests. Par conséquent, on présente dans ce manuscrit les résultats obtenus avec le deuxième prototype dont la face avant est en aluminium.

Les premiers tests de validation ont été entrepris dans de l'eau. Les résultats obtenus sont très encourageants pour l'utilisation du transducteur conçu dans le galinstan. Ils permettent aussi d'observer dans l'eau le cas actuellement méconnu d'un forçage fortement atténué dès la longueur de Fresnel. Les lois d'échelle régissant le lien entre la vitesse et la puissance n'ont pas été étudié dans l'eau. En effet, le comportement de cette source de 23MHz dans l'eau est intéressant car le jet ne subit plus de forçage volumique au-delà de 10cm de la source, contrairement au jet généré par une source de 2MHz . Nous avons préféré sauvegarder le transducteur pour les essais futurs dans le galinstan.

Le manque de temps n'a pas permis la concrétisation des tests en métaux liquides durant ce travail de thèse, mais tous les signaux sont au vert pour envisager leur réalisation :

- la source acoustique haute fréquence $f = 23\text{MHz}$ est validée (principal point bloquant),
- la conception de l'expérience est finalisée en vue de son exécution par le bureau d'études à Dresde,
- les calculs de similitude prédisent des valeurs de vitesse mesurables avec le système UDV, dans les gammes de puissances étudiées.

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

La forte croissance de l'énergie photovoltaïque rend l'innovation dans les procédés de production de silicium photovoltaïque essentielle. La mise au point de techniques de brassage efficace pour la purification des lingots de Si-PV, dans des creusets de plus en plus grands, est la piste explorée dans le cadre de ce travail. Néanmoins, mener des tests expérimentaux dans les fours de croissance en présence du silicium en fusion est délicat et les moyens de modélisation actuels de ces procédés sont encore trop lourds et coûteux, en particulier pour la modélisation du phénomène de ségrégation des impuretés lors de la solidification dirigée.

L'équipe du LMFA dans laquelle cette thèse a été effectuée, s'intéresse à cette problématique et tout particulièrement à l'étude de la pertinence de l'utilisation des techniques de brassage par ultrasons basées sur le phénomène d'*acoustic streaming*. L'écoulement généré par les ondes acoustiques a été étudié numériquement et expérimentalement depuis plusieurs années. Notre approche expérimentale s'appuie en bonne partie sur une modélisation en eau. En effet, les maquettes en eau permettent de procéder à des études paramétriques beaucoup moins coûteuses, présentant une grande souplesse, et permettant la quantification expérimentale de l'hydrodynamique, ce qui est difficilement le cas dans les métaux en fusion (milieu opaque, très haute température). L'hydrodynamique a un impact notable sur la ségrégation des impuretés et par conséquent sur la qualité du phénomène de purification. Néanmoins, la caractérisation du transfert de masse implique la connaissance des phénomènes présents à l'échelle de la couche limite solutale (quelques microns), bien plus fine que la couche limite hydrodynamique.

Cette thèse concerne le développement d'une méthode expérimentale pour caractériser l'évolution du transfert de masse en présence d'un brassage acoustique. Nous avons donc adapté le dispositif existant (Moudjed, 2013) pour introduire les techniques d'électrochimie analytique permettant de mesurer directement le transfert de masse à la paroi, qui est la grandeur la plus pertinente en matière de ségrégation. Pour ce faire, nous avons installé des sondes de mesure au niveau de la paroi dans le but de modéliser la ségrégation d'impuretés lors de la solidification du silicium. Ce type de métrologie est connu dans le domaine de l'hydrodynamique comme méthode de mesure indirecte du coefficient de frottement, sous le nom de polarographie, mais n'était pas utilisé au laboratoire auparavant.

Ce manuscrit présente des domaines physiques très étendus (phénomène de ségrégation lié au processus de changement de phase d'un alliage, phénomène d'*acoustic streaming* présentant des échelles de temps caractéristiques différentes, techniques électrochimiques permettant de mesurer un transfert de masse local en paroi) et traverse des descriptions très appliquées de procédés industriels (dans les fours de solidification silicium PV) jusqu'à un point de vue beaucoup plus fondamental (modélisation du transfert de

masse en paroi dans une solution électrolytique).

De manière plus détaillée, l'objectif de notre démarche expérimentale est d'orienter la source acoustique vers la paroi contenant les sondes de mesure et de suivre l'évolution du transfert de masse en fonction de l'intensité de l'écoulement généré par les ultrasons. Le faisceau acoustique est invisible, il est donc difficile de le repérer géométriquement dans l'espace. Par conséquent, un système d'orientation, permettant la visualisation du chemin de l'axe acoustique, a d'abord été conçu et testé. D'autre part, les mesures électrochimiques ont dû être mises en place et caractérisées en terme de fiabilité et de reproductibilité. Les mesures de flux pariétal effectuées mettent bien en évidence l'influence significative de l'écoulement d'*acoustic streaming*, généré par une source fonctionnant à haute fréquence pour des puissances modérées, sur le transfert de masse à la paroi.

Afin d'identifier l'effet acoustique sur le transfert de masse, une modélisation numérique par élément spectraux a permis la caractérisation de la répartition spatiale du faisceau acoustique à la paroi. Les résultats numériques ont été confrontés à ceux mesurés expérimentalement par l'intermédiaire de la contrainte de cisaillement à la paroi. On a constaté une bonne corrélation entre l'expérience et les simulations, toutefois les incertitudes expérimentales n'ont pas permis la séparation de l'influence acoustique de celle de l'écoulement.

Jusqu'à présent, les études numériques effectuées au LMFA, ont été axées sur la caractérisation de l'hydrodynamique de l'écoulement généré par la propagation des ondes acoustiques. L'équation de la concentration dans le liquide a été couplée à la résolution numérique de l'écoulement au moyen d'une modélisation StarCCM+ impliquant le suivi d'un scalaire. La contrainte numérique au niveau des électrodes est ainsi calculée en tenant compte de la variation de la concentration. Cette perspective permettra, à court terme, de relier le suivi du transfert de masse obtenu expérimentalement aux conditions de l'écoulement simulé numériquement.

Cette étude montre que le brassage ultrasonore permet de réduire significativement l'épaisseur de la couche limite solutale mais la directionnalité du jet ne permet d'agir que localement. Afin d'assurer un brassage en volume et ainsi améliorer le rendement global, il est nécessaire de considérer des configurations plus complexes en particulier l'écoulement entraîné par un faisceau ultrasonore de forme hélicoïdale.

Les résultats obtenus dans l'eau sont prometteurs en terme d'amélioration du transfert de masse. Néanmoins, afin de valider la pertinence de cette technologie dans les métaux liquides, notamment le silicium PV, nous avons défini le jeu de paramètres permettant le passage de la maquette en eau à une maquette en métal liquide. L'analyse adimensionnelle s'avère en faveur de l'introduction du brassage acoustique dans les métaux liquides. En effet, pour une puissance acoustique du même ordre que celle utilisée en eau, l'écoulement généré dans les métaux liquides est plus important. Pour des raisons logistiques, nous avons envisagé des premiers tests dans un métal liquide à température ambiante, le galinstan, comme une étape intermédiaire vers l'utilisation des ultrasons dans des métaux à haute température. Le dispositif a été conçu dans le respect des paramètres issus de la similitude. La difficulté principale, freinant la mise en place de mesures expérimentales, est l'acquisition d'une source de petite dimension et fonctionnant à très haute fréquence.

Comme perspectives d'étude, il serait judicieux de mettre en place le dispositif en métal liquide afin de valider les lois d'échelle hydrodynamique précédemment obtenues dans l'eau.

Enfin, et afin d'étudier expérimentalement l'influence du nombre de Schmidt sur le transfert de masse et simuler le comportement des métaux liquides en fusion, par des

fluides à température ambiante, il importerait de mesurer le transfert thermique dans une expérience en eau.

ANNEXE A

ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

L'électrode de référence représente une demi-cellule dont les composants sont stables et dont les valeurs d'activité sont bien définies afin d'obtenir une valeur de potentiel fixe et reproductible.

Pour la conception d'une demi-cellule de référence, on utilise un arrangement capillaire de Luggin (Barnartt, 1961), dans lequel l'électrode de référence est plongée dans un électrolyte. Cette demi-cellule est ensuite plongée dans la solution électrolytique à étudier. Le capillaire permet de définir un point de détection claire pour l'électrode de référence, tout en assurant la communication entre les deux cellules grâce à la jonction poreuse frittée au bout du capillaire.

La demi-cellule de référence classique est l'**électrode standard à hydrogène** (ESH), composée d'un matériau inerte tel que le platine siège de la réaction (A.1), immergé dans une solution contenant des ions d'hydrogène.



Le potentiel de cette électrode de référence est, par convention, défini à : $E_0 = 0.000V$ (Hoskin, 1996) dans les conditions suivantes :

- $P_{H_2} = 1\text{bar}$, H_2 considéré comme un gaz parfait,
- $C_{H^+} = 1\text{mol/L}$, $\gamma_{H^+} = 1$.

Les conditions d'application de l'électrode standard à hydrogène (ESH) sont difficilement maîtrisables dans les expériences d'électrochimie. En pratique, cette électrode est utilisée pour définir le potentiel des demi-cellules stables utilisées par la suite comme référence dans les milieux aqueux. L'exemple même de l'électrode en argent/chlorure d'argent et l'électrode en calomel saturé.

L'électrode de référence **argent/chlorure d'argent** est composée d'un fil d'argent (Ag) recouvert d'une couche de chlorure d'argent solide (AgCl), immergé dans une solution saturée de KCl et d'AgCl.

En outre, l'électrode au calomel saturé (ECS) est une demi-cellule composée de chlorure de mercure (Hg_2Cl_2), aussi connu sous le nom de calomel, en contact avec le mercure métallique (réaction A.2). Ces composants sont plongés dans un capillaire fritté rempli par une solution saturée de KCl. Ce montage est appelé arrangement à **double jonction**. Finalement, le contact avec le circuit externe est assuré par un fil de platine. **Le potentiel de l'électrode à calomel saturé est égal à 0,241V/EHS par rapport à l'électrode**

standard de hydrogène à 25°C.

Les électrodes de référence préalablement décrites offrent des potentiels de demi-cellules stables qui ne changent pas dans le temps. Néanmoins, ce potentiel présente une légère dépendance avec la température $\pm 1,0mV/^\circ C$ (Bott, 1995b,a).

Finalement, le contact entre la demi-cellule de référence et la cellule électrochimique étant assuré par la jonction frittée en verre poreux ou en fibre, les ions peuvent se déplacer sans mélanger les électrolytes. Néanmoins, en pratique, la jonction permet un passage très lent de la solution présente à l'intérieur du capillaire à la solution électrolytique de la cellule. L'infiltration d'une petite quantité de chlorure d'argent ($AgCl$) dans l'électrolyte à étudier, dans le cas d'une électrode de référence $Ag/AgCl$, peut conduire à un dépôt d'argent sur l'électrode de travail. L'argent ainsi déposé peut contaminer la surface et modifier les propriétés de l'électrode de travail. Afin de s'affranchir de cette problématique on a choisi de travailler avec une électrode en calomel saturé. La conception à double jonction de l'ECS permet de réduire fortement le problème de contamination en plaçant une seconde solution entre la demi-cellule de référence et la solution de la cellule électrochimique.

ANNEXE B

MESURES DE LA CONCENTRATION

Le spectrophotomètre est un instrument qui mesure la quantité de lumière I_v absorbée par un échantillon. Son principe de fonctionnement est schématisé sur la figure (B.1). Cette technique est basée sur les propriétés de la matière notamment, la capacité de certaines molécules à absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible. Chaque site moléculaire est donc caractérisé par une longueur d'onde maximale (λ_{max}) et le coefficient d'absorption correspondant (A_{max}). La concentration est ensuite obtenue grâce à la loi de Beer-Lambert (B.1). Pour la longueur d'onde caractéristique d'un site moléculaire, l'absorbance A_{max} est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique l_0 (généralement 1cm).

$$A_{max} = -\log \frac{I_v}{I_v^0} = \epsilon_{\lambda} \cdot l_0 \cdot C \quad (\text{B.1})$$

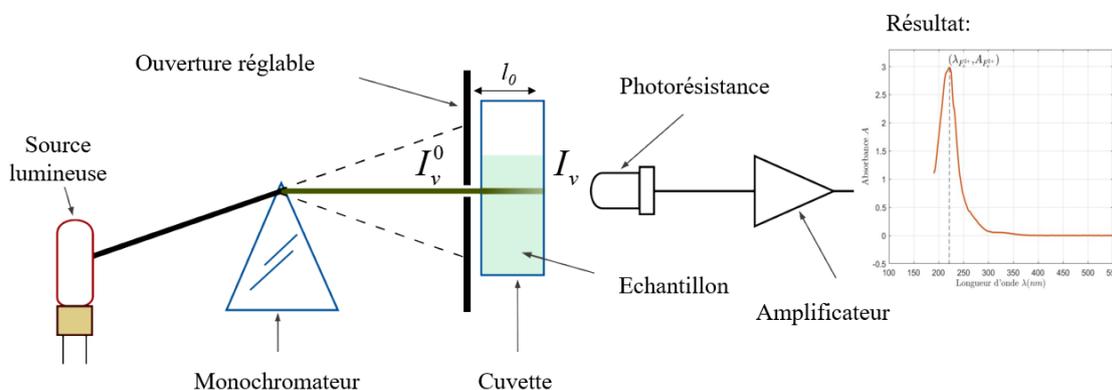


FIGURE B.1 – Schéma du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible. Un échantillon de la solution est placé dans la cuvette ($l_0 = 1\text{cm}$), le spectrophotomètre mesure la quantité de lumière absorbée pour différentes longueurs d'onde $\lambda \in [200, 800]\text{nm}$.

Afin de caractériser les différents sites moléculaires présents dans la solution électrolytique à étudier, deux solutions ont été préparées, à savoir une solution de ferrocyanure F_e^{2+} et une solution de ferricyanure F_e^{3+} caractérisée par sa couleur jaune. L'analyse spectrale des deux échantillons a permis de caractériser la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale de chaque élément :

- Ferrocyanure (F_e^{2+}) : 222 nm,
- Ferricyanure (F_e^{3+}) : 264 nm.

Afin de suivre l'évolution de la concentration de la solution, des échantillons ont été prélevés sur un intervalle de 16 jours. L'absorption maximale du ferrocyanure étant proche de celle de l'eau, on a choisi de suivre l'évolution de la concentration du ferricyanure (figure 3.11).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AANONSEN, S. I., BARKVE, T., TJO/TTA, J. N. et TJO/TTA, S. (1984). Distortion and harmonic generation in the nearfield of a finite amplitude sound beam. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 75(3):749–768.
- ABSAR, S., PASUMARTHI, P. et CHOI, H. (2017). Numerical and experimental studies about the effect of acoustic streaming on ultrasonic processing of metal matrix nanocomposites (mmncs). *Journal of Manufacturing Processes*, 28:515–522.
- AMATORE, C., KNOBLOCH, K. et THOUIN, L. (2004). First direct experimental evidence of migration contributions through monitoring of concentration profiles at low supporting electrolyte concentration. *Electrochemistry Communications*, 6(9):887–891.
- AMATORE, C., PEBAY, C., THOUIN, L., WANG, A. et WARKOCZ, J.-S. (2010). Difference between Ultramicroelectrodes and Microelectrodes: Influence of Natural Convection. *Analytical Chemistry*, 82(16):6933–6939.
- AMATORE, C., SZUNERITS, S., THOUIN, L. et WARKOCZ, J.-S. (2001). The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1-2):62–70.
- ARION, G., CAVAUD, D., COLTIER, Y. et GUGGEMOS, F. (2018). Chiffres clés des énergies renouvelables - Edition 2018. Rapport technique.
- ARVIA, A., BAZÁN, J. et CARROZZA, J. (1966). Electrochemical study of the diffusion of cupric ion in aqueous and aqueous-glycerol solutions containing sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 11(7):881–889.
- BARNARTT, S. (1961). Magnitude of ir-drop corrections in electrode polarization measurements made with a luggin-haber capillary. *Journal of The Electrochemical Society*, 108(1):102–104.
- BLACKSTOCK, D. T. (2001). Fundamentals of physical acoustics.
- BÖHM, L., JANKHAH, S., TIHON, J., BÉRUBÉ, P. R. et KRAUME, M. (2014). Application of the electrodiffusion method to measure wall shear stress: integrating theory and practice. *Chemical Engineering & Technology*, 37(6):938–950.
- BOTT, A. (1995a). Practical problems in voltammetry 3: reference electrodes for voltammetry. *Current Separations*, 14:64–69.

- BOTT, A. W. (1995b). Voltammetric determination of trace concentrations of metals in the environment. *Current Separations*, 14(1):24–30.
- BOULANGER, J. (1991). *Tolérances et écarts dimensionnels, géométriques et d'états de surface*. Ed. Techniques Ingénieur.
- BRETT, C. M., BRETT, O. et ELECTROCHEMISTRY, A. (1993). Principles, methods and applications.
- BROWN, W., PITTS, C. et LEPPERT, G. (1962). Forced convection heat transfer from a uniformly heated sphere. *Electrochimica acta*.
- CABLEA, M. (2015). *Numerical and experimental studies of magnetic field effects on solidification of metallurgical silicon for photovoltaic applications*. Thèse de doctorat, Grenoble Alpes.
- CBLACKSTOCKANET, D. (1991). *La RMN: Concepts et méthodes*. InterEditions.
- CHATELAIN, M. (2016). *Modélisation des phénomènes de transport solutal et étude d'un dispositif de brassage pour la purification du silicium photovoltaïque*. Thèse de doctorat.
- CHATELAIN, M., ALBARIC, M., PELLETIER, D. et BOTTON, V. (2015). Solute segregation in directional solidification: Scaling analysis of the solute boundary layer coupled with transient hydrodynamic simulations. *Journal of Crystal Growth*, 430:138–147.
- CHATELAIN, M., BOTTON, V., ALBARIC, M., PELLETIER, D., CARITEAU, B., ABDO, D. et BORRELLI, M. (2018). Mechanical stirring influence on solute segregation during plane front directional solidification. *International Journal of Thermal Sciences*, 126: 252–262.
- CHATELAIN, M., RHOUZLANE, S., BOTTON, V., ALBARIC, M., HENRY, D., MILLET, S., PELLETIER, D. et GARANDET, J. P. (2017). Towards wall functions for the prediction of solute segregation in plane front directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 475:55–69.
- COOPER, E. L. et COURY JR, L. A. (1998). Mass transport in sonovoltammetry with evidence of hydrodynamic modulation from ultrasound. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(6):1994.
- COTTRELL, F. (1902). Application of the cottrell equation to chronoamperometry. *Z Physik Chem*, 42:385.
- COURTEL, J., TALPIN, J. et TUILLÉ, F. (2018). Le baromètre 2018 des énergies renouvelables électriques en France. Rapport technique 9ème édition.
- CZOCHRALSKI, J. (1918). A new method for the measurement of the crystallization rate of metals. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 92:219–221.
- DADZIS, K., VIZMAN, D. et FRIEDRICH, J. (2013). Unsteady coupled 3d calculations of melt flow, interface shape, and species transport for directional solidification of silicon in a traveling magnetic field. *Journal of Crystal Growth*, 367:77–87.

- DELANNOY, Y. (2012). Purification of silicon for photovoltaic applications. *Journal of Crystal Growth*, 360:61–67.
- DESLOUIS, C., HUET, F., ROBIN, S. et TRIBOLLET, B. (1993). Spectral analysis of wall turbulence with photolithography devised electrochemical probes. *International journal of heat and mass transfer*, 36(3):823–829.
- DIMOPOULOS, H. G. et HANRATTY, T. J. (1968). Velocity gradients at the wall for flow around a cylinder for reynolds numbers between 60 and 360. *Journal of Fluid Mechanics*, 33(2):303–319.
- DOBRY, R. et FINN, R. (1956). Mass transfer to a cylinder at low reynolds numbers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 48(9):1540–1543.
- DOCHE, M.-L., HIHN, J.-Y., MANDROYAN, A., VIENNET, R. et TOUYERAS, F. (2003). Influence of ultrasound power and frequency upon corrosion kinetics of zinc in saline media. *Ultrasonics sonochemistry*, 10(6):357–362.
- DROPKA, N., FRANK-ROTSCH, C. et RUDOLPH, P. (2013). Comparison of stirring efficiency of various non-steady magnetic fields during unidirectional solidification of large silicon melts. *Journal of Crystal Growth*, 365:64–72.
- DUDLEY, B. *et al.* (2018). Bp statistical review of world energy. *BP Statistical Review, London, UK, accessed Aug, 6:2018*.
- DUMITRICA, S., VIZMAN, D., GARANDET, J.-P. et POPESCU, A. (2012). Numerical studies on a type of mechanical stirring in directional solidification method of multicrystalline silicon for photovoltaic applications. *Journal of Crystal Growth*, 360:76–80.
- EISENBERG, M., TOBIAS, C. et WILKE, C. (1956). Selected physical properties of ternary electrolytes employed in ionic mass transfer studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(7):413.
- FARADAY, M. (1837). On a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces. *In Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, numéro 3, pages 49–51. The Royal Society London.
- FARKHONDEH, M., PRITZKER, M., DELACOURT, C., LIU, S.-W. et FOWLER, M. (2017). Method of the four-electrode electrochemical cell for the characterization of concentrated binary electrolytes: Theory and application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(8):4112–4129.
- GABRIELLI, C. (1998). Méthodes électrochimiques: Mesures d'impédances. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, (P2210).
- GARANDET, J., DUFFAR, T. et FAVIER, J. (1990). On the scaling analysis of the solute boundary layer in idealized growth configurations. *Journal of crystal growth*, 106(2-3):437–444.

- GARANDET, J., KAUPP, N., PELLETIER, D. et DELANNOY, Y. (2012). Solute segregation in a lid driven cavity: Effect of the flow on the boundary layer thickness and solute segregation. *Journal of Crystal Growth*, 340(1):149–155.
- GRASSMANN, P. (1979). Applications of the electrolytic method—i. advantages and disadvantages, mass transfer between a falling film and the wall. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 22(6):795–798.
- GRIGULL, U. *et al.* (1961). Die grundgesetze der wärmeübertragung.
- GU, X., YU, X., GUO, K., CHEN, L., WANG, D. et YANG, D. (2012). Seed-assisted cast quasi-single crystalline silicon for photovoltaic application: Towards high efficiency and low cost silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:95–101.
- GUERRERO, I., PARRA, V., CARBALLO, T., BLACK, A., MIRANDA, M., CANCELLO, D., MORALEJO, B., JIMÉNEZ, J., LELIÈVRE, J.-F. et del CAÑIZO, C. (2014). About the origin of low wafer performance and crystal defect generation on seed-cast growth of industrial *mono-like* silicon ingots: Seed-cast growth of industrial *mono-like* silicon ingots. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22(8):923–932.
- GUYON, E., HULIN, J.-P. et PETIT, L. (2013). *Hydrodynamik*, volume 76. Springer-Verlag.
- HANRATTY, T. (1991). Use of the polarographic method to measure wall shear stress. *Journal of applied electrochemistry*, 21(12):1038–1046.
- HANRATTY, T. J. et CAMPBELL, J. A. (2017). Measurement of wall shear stress. *In Fluid mechanics measurements*, pages 575–648. Routledge.
- HAUCHARD, D. (2008). Polarographie-techniques polarographiques en analyse techniques polarographiques en analyse. *Tech. l'Ingénieur*, 2:1–5.
- HEINZE, J. (1980). Determination of Diffusion Coefficients by Electrochemical Current-Time Measurements. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 84(8):785–789.
- HOSKIN, M. (1996). *The Cambridge illustrated history of astronomy*. Cambridge University Press.
- JOUINI, A., PONTHEINER, D., LIGNIER, H., ENJALBERT, N., MARIE, B., DREVET, B., PIHAN, E., CAYRON, C., LAFFORD, T. et CAMEL, D. (2012). Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells: Improved mc-Si ingot crystal quality through seed growth. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(6):735–746.
- JOUINI, A. A. R. C. P. P. G., éditeur (2013). *Proceedings: 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition : Parc des Expositions Paris Nord Villepinte, Paris, France : conference, 30 Sep-04 Oct 2013, exhibition, 01 Oct-03 Oct 2013*. European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. WIP-Renewable Energies, Munich. OCLC: 874929248.

- KAMAKURA, T., SUDO, T., MATSUDA, K. et KUMAMOTO, Y. (1996). Time evolution of acoustic streaming from a planar ultrasound source. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 100(1):132–138.
- KINSLER, L. E., FREY, A. R., COPPENS, A. B. et SANDERS, J. V. (1999). Fundamentals of acoustics. *Fundamentals of Acoustics, 4th Edition, by Lawrence E. Kinsler, Austin R. Frey, Alan B. Coppens, James V. Sanders, pp. 560. ISBN 0-471-84789-5. Wiley-VCH, December 1999.*, page 560.
- KISSINGER, P. et HEINEMAN, W. R. (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded*. CRC press.
- KISSINGER, P. T. et BOTT, A. (2002). Electrochemistry for the non-electrochemist. *Current Separations*, 20(2):51–54.
- KONONETS, V. (2014). *Growth from melt by micro-pulling down (μ -PD) and Czochralski (Cz) techniques and characterization of LGSO and garnet scintillator crystals*. Thèse de doctorat.
- KONOPKA, S. J. et MCDUFFIE, B. (1970). Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistry*, 42(14):1741–1746.
- KURZ, W. et FISHER, D. (1992). Fundamentals of solidification, trans tech publications.
- KUZNETSOV, V. (1971). Equations of nonlinear acoustics. *Sov. Phys. Acoust.*, 16:467–470.
- LABRAGA, L. et BERKAH, T. (2004). Mass transfer from a rotating cylinder with and without crossflow. *International journal of heat and mass transfer*, 47(10-11):2493–2499.
- LABRAGA, L., BOURABAA, N. et BERKAH, T. (2002). Wall shear stress from a rotating cylinder in cross flow using the electrochemical technique. *Experiments in fluids*, 33(3): 488–496.
- LAITINEN, H. A. et KOLTHOFF, I. M. (1939). A Study of Diffusion Processes by Electrolysis with Microelectrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 61(12):3344–3349.
- LAUNAY, G., CAMBONIE, T., HENRY, D., POTHÉRAT, A. et BOTTON, V. (2019). Transition to chaos in an acoustically driven cavity flow. *Physical Review Fluids*, 4(4):044401.
- LEBON, G. B., SALLOUM-ABOU-JAOUDE, G., ESKIN, D., TZANAKIS, I., PERICLEOUS, K. et JARRY, P. (2019). Numerical modelling of acoustic streaming during the ultrasonic melt treatment of direct-chill (dc) casting. *Ultrasonics sonochemistry*, 54:171–182.
- LEBOUCHÉ, M. (1968). *Contribution à l'étude des mouvements turbulents des liquides par la méthode polarographique*. Thèse de doctorat, Service de documentation du laboratoire de mécanique de l'ENSEM.

- LEBOUCHE, M. et COGNET, G. (1967). La polarographie, moyen d'étude du mouvement des liquides. *Chim. et Ind., Génie*.
- LEVICH, V. (1959). Physicochemical hydrodynamics [in russian]. *Izol. Akad.*
- LI, P., WANG, Z., SHI, S., REN, S., JIANG, D., LI, J., TAN, Y. *et al.* (2018). Distribution of phosphorus in n-type multicrystalline silicon produced by directional solidification. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8(6):1486–1493.
- LIGHTHILL, J. (1978). Acoustic streaming. *Journal of sound and vibration*, 61(3):391–418.
- LIN, C., DENTON, E., GASKILL, H. et PUTNAM, G. (1951). Diffusion-controlled electrode reactions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(9):2136–2143.
- MALTBAEK, J. (1980). Dimensional analysis and the theory of models. *In Further Engineering Dynamics*, pages 132–145. Springer.
- MASSALSKI, T. B. (1992). Binary alloy phase diagrams. *ASM international*, 3:2874.
- MEITES, L. et DELAHAY, P. (1966). Polarographic techniques. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(5):124C–124C.
- MILLER, D. G. (1960). Thermodynamics of irreversible processes. the experimental verification of the onsager reciprocal relations. *Chemical Reviews*, 60(1):15–37.
- MITCHELL, J. E. et HANRATTY, T. J. (1966a). A study of turbulence at a wall using an electrochemical wall shear-stress meter. *Journal of fluid mechanics*, 26(1):199–221.
- MITCHELL, J. E. et HANRATTY, T. J. (1966b). A study of turbulence at a wall using an electrochemical wall shear-stress meter. *Journal of fluid mechanics*, 26(1):199–221.
- MORLEY, N., BURRIS, J., CADWALLADER, L. et NORBERG, M. (2008). Gains in usage in the research laboratory. *Review of Scientific Instruments*, 79(5):056107.
- MOUDJED, B. (2013). *Caractérisation expérimentale et théorique des écoulements entraînés par ultrasons. Perspectives d'utilisation dans les procédés de solidification du silicium photovoltaïque*. Thèse de doctorat, Lyon, INSA.
- MOUDJED, B., BOTTON, V., HENRY, D., BEN HADID, H. et GARANDET, J.-P. (2014). Scaling and dimensional analysis of acoustic streaming jets. *Physics of Fluids*, 26(9):093602.
- MOUDJED, B., BOTTON, V., HENRY, D., MILLET, S. et HADID, H. B. (2016). Y-shaped jets driven by an ultrasonic beam reflecting on a wall. *Ultrasonics*, 68:33–42.
- NAKAJIMA, K., MURAI, R., MORISHITA, K., KITSUKAKE, K. et USAMI, N. (2012a). Growth of multicrystalline Si ingots using noncontact crucible method for reduction of stress. *Journal of Crystal Growth*, 344(1):6–11.
- NAKAJIMA, K., MURAI, R., MORISHITA, K., KITSUKAKE, K. et USAMI, N. (2012b). Growth of multicrystalline si ingots using noncontact crucible method for reduction of stress. *Journal of Crystal Growth*, 344(1):6–11.

- NASCH, P. M., MANGHNANI, M. et SECCO, R. (1994). A modified ultrasonic interferometer for sound velocity measurements in molten metals and alloys. *Review of scientific instruments*, 65(3):682–688.
- NERNST, W. (1904). Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 47(1):52–55.
- NYBORG, W. L. (1953). Acoustic streaming due to attenuated plane waves. *The journal of the acoustical society of America*, 25(1):68–75.
- PLETCHER, D., GREFF, R., PEAT, R., PETER, L. et ROBINSON, J. (2011). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Woodhead Publishing.
- RANZ, W. E. (1958). Electrolytic methods for measuring water velocities. *AIChE Journal*, 4(3):338–342.
- REISS, L. P. et HANRATTY, T. J. (1963a). An experimental study of the unsteady nature of the viscous sublayer. *AIChE Journal*, 9(2):154–160.
- REISS, L. P. et HANRATTY, T. J. (1963b). An experimental study of the unsteady nature of the viscous sublayer. *AIChE Journal*, 9(2):154–160.
- RUDOLPH, P. (2008). Travelling magnetic fields applied to bulk crystal growth from the melt: The step from basic research to industrial scale. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9):1298–1306.
- SAITO, Y. (1968). A theoretical study on the diffusion current at the stationary electrodes of circular and narrow band types. *Review of Polarography*, 15(6):177–187.
- SANTARA, F. B. (2010). *Cristallisation du silicium photovoltaïque sous induction électromagnétique: étude d'une vanne de rétention et de la ségrégation sous brassage*. Thèse de doctorat, Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés.
- SIRKAR, K. K. et HANRATTY, T. J. (1970). Relation of turbulent mass transfer to a wall at high schmidt numbers to the velocity field. *Journal of Fluid Mechanics*, 44(3):589–603.
- SOBOLÍK, V. (1999). Electrochemical study of taylor-couette flow by limiting diffusion current method. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 64(7):1193–1210.
- SON, J. S. et HANRATTY, T. J. (1969). Numerical solution for the flow around a cylinder at reynolds numbers of 40, 200 and 500. *Journal of Fluid Mechanics*, 35(2):369–386.
- SOOS, Z. G. et LINGANE, P. J. (1964). Derivation of the chronoamperometric constant for unshielded, circular, planar electrodes1. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(12):3821–3828.
- SPECKBROCK, G., KAMITZ, S., ALT, M. et SCHMITT, H. (2000). Low melting gallium, indium, and tin eutectic alloys, and thermometers employing same. US Patent 6,019,509.

- STOKES, R. H. et ROBINSON, R. A. (1959). *Electrolyte Solutions: The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Si*. Butterworth Scientific, London.
- TANASIE, C., VIZMAN, D. et FRIEDRICH, J. (2011). Numerical study of the influence of different types of magnetic fields on the interface shape in directional solidification of multi-crystalline silicon ingots. *Journal of Crystal Growth*, 318(1):293–297.
- TAVERNIER, V. (2018). *Modélisation numérique de la solidification et de la ségrégation des impuretés lors de la croissance du silicium photovoltaïque à l'aide d'une méthode originale de maillage glissant*. Thèse de doctorat, Université de Lyon.
- TIHON, J., LEGRAND, J. et LEGENTILHOMME, P. (2001). Near-wall investigation of backward-facing step flows. *Experiments in Fluids*, 31(5):484–493.
- TRÉMILLON, B. (1993). *Électrochimie analytique et réactions en solution: traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation: manuel d'enseignement: niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs. Réactions en solution*. Masson.
- VOGTLÄNDER, P. et BAKKER, C. (1963). An experimental study of mass transfer from a liquid flow to wires and gauzes. *Chemical Engineering Science*, 18(9):583–589.
- VYVER, O. V., NELISSEN, G., WEYNS, G., DECONINCK, J., DEGREGZ, M. et GODET, S. (2008). Mass transfer and current distribution on a metallic wire. *Electrochimica acta*, 53(22):6452–6459.
- WALSH, F., KEAR, G., NAHLE, A. H., WHARTON, J. et ARENAS, L. (2017). The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals—an illustrated review. *Corrosion Science*, 123:1–20.
- WEIN, O. et SOBOLÍK, V. (1987). Theory of direction sensitive probes for electrodiffusion measurement of wall velocity gradients. *Collection of Czechoslovak chemical communications*, 52(9):2169–2180.
- WILKE, C., EISENBERG, M. et TOBIAS, C. W. (1953). Correlation of limiting currents under free convection conditions. *Journal of the electrochemical Society*, 100(11):513–523.
- WILSON, L. O. (1978). On interpreting a quantity in the burton, prim and slichter equation as a diffusion boundary layer thickness. *Journal of Crystal Growth*, 44(2):247–250.
- YESILYURT, S., MOTAKEF, S., GRUGEL, R. et MAZURUK, K. (2004). The effect of the traveling magnetic field (tmf) on the buoyancy-induced convection in the vertical bridgman growth of semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, 263(1-4):80–89.
- ZILKER, D. P., COOK, G. W. et HANRATTY, T. J. (1977). Influence of the amplitude of a solid wavy wall on a turbulent flow. part 1. non-separated flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 82(1):29–51.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : EL GHANI
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 16/04/2020

Prénoms : Nouhayla

TITRE: Modélisation expérimentale du transfert de masse en croissance cristalline par des méthodes électrochimiques en présence d'ultrasons.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : A2020LYSEI037

Ecole doctorale : N° 162, Mécanique, Energétique, Génie civil et Acoustique (MEGA)

Spécialité : Mécanique des fluides

RESUME : Le brassage acoustique présente une alternative prometteuse pour l'amélioration des procédés de purification pendant la solidification du silicium photovoltaïque. Dans cette étude, on s'intéresse à la caractérisation de l'efficacité d'un brassage par *acoustic streaming* pour favoriser la ségrégation. Nous avons développé une approche expérimentale originale basée sur des démonstrateurs en eau des phénomènes présents lors de la solidification. Cette démarche s'appuie sur une analogie entre d'une part la diffusion solutale des impuretés à travers la couche limite, au niveau du front de solidification pendant le processus de croissance cristalline dans les fours de solidification, et d'autre part la diffusion des ions à travers la couche limite à la surface de l'électrode dans une cellule électrochimique. En effet, l'application des méthodes d'électrochimie analytique (polarographie), nous a permis de caractériser le transfert de masse au voisinage d'une paroi et de son amélioration par un jet impactant généré par une source acoustique continue au sein du fluide. La cohérence des résultats expérimentaux avec des simulations hydrodynamiques a été également examinée. En vue d'étendre les résultats obtenus dans l'eau à d'autres fluides notamment les métaux en phase liquide. On présente, dans la dernière partie de ce manuscrit, les différents paramètres de similitude permettant une description complète de l'expérience en fonction du fluide choisi : la géométrie, l'acoustique et l'hydrodynamique. Nous présenterons ensuite, le cas particulier d'un dispositif expérimental utilisant du galinstan.

MOTS-CLÉS : transfert de masse, couche limite solutale, *acoustic streaming*, technique électrochimique, polarométrie, solidification dirigée.

Laboratoire (s) de recherche :

Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique - UMR CNRS 5509
Université Lyon/ Ecole Centrale de Lyon/ Université Lyon 1/ INSA Lyon,
ECL, 36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex, France.

Directeur de thèse: Valéry BOTTON, Professeur INSA de Lyon.
Co-encadrante: Sophie Miralles, Maître de conférences INSA de Lyon.

Président de jury :

Composition du jury : Pr. Michel GRADECK, Pr. Ahmed MEZRHAB, Dr. Hélène BAILLIET (MdC,HDR), Pr. Jean-Christophe BERA, Pr. Abdelkader MOJTABI, Pr. Valéry BOTTON, Dr. Sophie MIRALLES (MdC), Dr. Benoit TER-OVANESSIAN (MdC).