

Thèse de Doctorat

Spécialité Chimie

Présentée par

Loïc Hallez

**Caractérisation de transducteurs ultrasonores
focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie : application
à l'irradiation de polymères**

Thèse dirigée par le Pr. Jean-Yves Hihn, co-encadrée par Francis Touyeras
Equipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces de l'Institut UTINAM – UMR CNRS 6213

Soutenue le 12 mai 2009 devant la Commission d'Examen

Rapporteurs :	Bertrand DUBUS	<i>Directeur de Recherche CNRS, Lille</i>
	Cyril LAFON	<i>Chargé de Recherche INSERM, Lyon</i>
Examineurs :	Yannick BAILLY	<i>Professeur, Université Franche-Comté, Belfort</i>
	Olivier LOUISNARD	<i>Maître Assistant, École des MINES, Albi</i>
	Jean-Yves HIHN	<i>Professeur, Université Franche-Comté, Besançon</i>
	Francis TOUYERAS	<i>Maître de Conférences, Université Franche-Comté, Besançon</i>
Invités :	Gérard FLEURY	<i>Président, IMASONIC, Besançon</i>
	Sylvain ROCHON	<i>Directeur Projets Stratégiques, C&K Components, Dole</i>

A Magda

A Léandre

A mes parents

« *Carpe diem* »

Horace

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être effectué sans le support financier du Conseil Régional de Franche-Comté et l'aide technique des entreprises Imasonic et C&K Components. Je tiens à les remercier pour m'avoir fait confiance et permis de mener à bien cette étude dans d'excellentes conditions de travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Jean-Yves Hihn, qui a dirigé ce travail, pour la confiance et le temps qu'il m'a accordés. Qu'il soit remercié pour son sens de la pédagogie, ses qualités humaines et ses conseils judicieux qui m'ont permis de développer une démarche scientifique.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Francis Touyeras, codirecteur de cette thèse, pour les partages de sa culture scientifique, de sa bonne humeur, de sa patience et de son bureau. Je suis fier de me reconnaître parmi ses disciples tant il a su m'apprendre au niveau personnel et professionnel.

Je remercie MM. Bertrand Dubus et Cyril Lafon d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux.

Je tiens à remercier M. Yannick Bailly qui m'a fait l'honneur de présider le jury et m'a fait profiter de son savoir-faire en visualisation laser.

Que MM. Olivier Louisnard, Gérard Fleury et Sylvain Rochon soient remerciés d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse et pour toutes les informations qu'ils ont bien voulu me transmettre durant cette étude.

Je remercie également toutes les personnes de l'Institut UTINAM et plus particulièrement les membres de l'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces pour leurs conseils avisés et surtout pour les bons moments passés ensemble.

Je remercie ensuite le personnel du département Chimie de l'IUT de Besançon – Vesoul pour m'avoir intégré dans l'équipe pédagogique. Un grand merci à mes collègues de génie chimique, Audrey et Magali pour leur élégance et leur amabilité. A Fabrice pour son dynamisme et la qualité de ses recrutements, à Laurent pour son état d'esprit et son initiation à l'amour du gibier (en tranche) et enfin Cheche, le fêru de chimie organique (surtout des R-OH) pour son management du pot de thèse. Enfin ma reconnaissance s'adresse à Abdeslam Et Taouil, fidèle serviteur de la paix, pour la qualité de ses débats théologiques.

Remerciements

Un grand merci aux personnes qui ont collaboré à ces travaux ou qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce manuscrit : Ferid Ayedi, Jiri Klima, Luc Carpentier, Michel Spajer, Rémy Viennet, Daniel Auguié, et Jean-marie Melot pour sa joie de vivre.

Je remercie également tous les stagiaires qui ont travaillé sur ce sujet, notamment Delphine Nerich, Florian Jurin et Pierre Gaudillat...

Enfin, je ne saurais oublier Morgane Alix, pour son soutien psychologique et logistique, sans qui ces moments auraient été moins digestes. Qu'elle veuille ici recevoir toute ma gratitude pour ce qu'elle est et pour ce qu'elle m'apporte.

Sommaire

SOMMAIRE	- 1 -
GLOSSAIRE DES VARIABLES	- 5 -
LISTE DES FIGURES	- 9 -
LISTE DES TABLEAUX	- 13 -
INTRODUCTION GENERALE	- 15 -
PARTIE A : ETAT DE L'ART	- 17 -
INTRODUCTION PARTIE A	- 18 -
CHAPITRE I : LES ULTRASONS	- 19 -
I.1 GENERALITE SUR LES ONDES ULTRASONORES	- 19 -
I.1.a Les ondes.....	- 19 -
I.1.b Les ondes sonores	- 19 -
I.1.c Les ultrasons.....	- 20 -
I.1.d Génération d'ultrasons	- 22 -
I.2 PROPAGATION DES ONDES ACOUSTIQUES DANS UN MILIEU INFINI	- 27 -
I.2.a Caractéristiques d'une onde acoustique	- 27 -
I.2.b Equations générales.....	- 29 -
I.2.c Equations de propagation dans les fluides.....	- 33 -
I.2.d Equations de propagation dans les solides	- 37 -
I.2.e Solution de l'équation de propagation.....	- 39 -
I.2.f Célérité des ondes acoustiques	- 42 -
I.2.g Energie, intensité et puissance acoustique	- 44 -
I.3 PROPAGATION DES ONDES ACOUSTIQUES DANS UN MILIEU FINI	- 46 -
I.3.a Impédance acoustique	- 46 -
I.3.b Réflexion et réfraction.....	- 47 -
I.3.c Ondes stationnaires.....	- 49 -
I.3.d Atténuation acoustique dans les fluides	- 51 -
I.3.e Rayonnement d'une source ultrasonore	- 54 -
CHAPITRE II : INTERACTIONS ULTRASONS LIQUIDE	- 59 -
II.1 EFFETS THERMIQUES	- 59 -
II.2 CAVITATION ACOUSTIQUE	- 60 -
II.2.a Les seuils de cavitation.....	- 60 -
II.2.b Dynamique des bulles de cavitation.....	- 66 -
II.2.c Ondes de choc et microjets générés par les bulles de cavitation.....	- 69 -
II.3 LA PRESSION DE RADIATION ET LE GEYSER	- 71 -
II.3.a Pression de radiation	- 71 -
II.3.b Geysers	- 72 -

Sommaire

II.4 LES COURANTS DE CONVECTION	- 72 -
II.5 SONOLUMINESCENCE	- 73 -
II.6 SONOLYSE	- 74 -
II.7 CAS PARTICULIER DES ULTRASONS FOCALISES (HIFU)	- 76 -
II.7.a Ondes de choc	- 76 -
II.7.b Cavitation	- 78 -
II.7.c Pression de radiation	- 79 -
II.7.d Applications	- 80 -
CONCLUSION PARTIE A	- 83 -
PARTIE B : ETUDE DU SYSTEME D'IRRADIATION	- 85 -
INTRODUCTION PARTIE B	- 86 -
CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	- 87 -
III.1 MATERIEL	- 87 -
III.1.a Transducteurs	- 87 -
III.1.b Commande du système	- 88 -
III.1.c Dispositif expérimental	- 90 -
III.2 METHODES EXPERIMENTALES	- 92 -
III.2.a Calorimétrie	- 92 -
III.2.b Mesure de la pression de radiation	- 93 -
III.2.c Dosimétrie de Fricke	- 94 -
III.2.d Transfert de matière	- 96 -
III.2.e Chimiluminescence du luminol	- 99 -
III.2.f Tomographie et Particle Image Velocimetry	- 100 -
CHAPITRE IV : CARACTERISATION DE L'ACTIVITE ACOUSTIQUE	- 103 -
IV.1 ETUDE ENERGETIQUE	- 103 -
IV.1.a Mesure calorimétrique	- 103 -
IV.1.b Mesure de la pression de radiation	- 105 -
IV.1.c Conclusion : comparaison des méthodes	- 107 -
IV.2 MORPHOLOGIE DES CHAMPS ACOUSTIQUES	- 109 -
IV.2.a Modélisation des champs acoustiques	- 109 -
IV.2.b Echolocalisation	- 113 -
IV.2.c Mesure par hydrophone à la focale	- 115 -
IV.2.d Chimiluminescence du luminol	- 116 -
IV.2.e Quantification de la SCL par comptage de photons	- 121 -
IV.2.f Conclusion	- 125 -
IV.3 L'ACTIVITE CAVITATIONNELLE	- 125 -
IV.3.a Zones cavitationnellement actives	- 125 -
IV.3.b Cinétique des bulles de cavitation	- 128 -
IV.3.c Dosimétrie de Fricke	- 130 -
IV.3.d Conclusion	- 131 -

Sommaire

IV.4 LES COURANTS CONVECTIFS.....	- 132 -
IV.4.a Particule Image Velocimetry.....	- 132 -
IV.4.b Mesures électrochimiques.....	- 138 -
IV.4.c Calcul de la vitesse équivalente.....	- 144 -
IV.4.d Conclusion.....	- 145 -
CONCLUSION PARTIE B	- 146 -
PARTIE C : APPLICATIONS.....	- 147 -
INTRODUCTION PARTIE C.....	- 148 -
CHAPITRE V : INTERACTION ULTRASONS / POLYMERES.....	- 149 -
V.1 POLYMERES MASSIFS	- 149 -
V.1.a Observations.....	- 150 -
V.1.b Acquisition thermique dans un polymère massif.....	- 153 -
V.1.c Analyse thermique différentielle	- 163 -
V.1.d Conclusion.....	- 167 -
V.2 FILMS DE POLYETHYLENE.....	- 169 -
V.2.a Evaluation théorique de l'énergie acoustique absorbée.....	- 169 -
V.2.b Observations.....	- 171 -
V.2.c Analyse structurale des films.....	- 173 -
V.2.d Conclusion.....	- 176 -
V.3 ABLATION SELECTIVE D'UNE RESINE DE MASQUAGE	- 178 -
V.3.a Le projet ULTRASUR.....	- 178 -
V.3.b Choix des résines.....	- 179 -
V.3.c Essais préliminaires d'ablation.....	- 182 -
V.3.d Acquisition thermique.....	- 183 -
V.3.e Courants convectifs et activité cavitationnelle	- 188 -
V.3.f Optimisation du procédé	- 191 -
V.3.g Conclusion et perspectives.....	- 201 -
CONCLUSION PARTIE C	- 203 -
CONCLUSION GENERALE	- 205 -
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	- 207 -
ANNEXES	- 215 -

Sommaire

Glossaire des variables

Lettres latines :

A : déplacement des particules au passage de l'onde acoustique (m)	c_T : célérité de l'onde transversale ($m.s^{-1}$)
A_d : module d'élasticité adiabatique du fluide (Pa)	D : coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
A_{max} : amplitude de déplacement des particules au passage de l'onde acoustique (m)	d_{foc} : distance focale (m)
b_0 : constante du modèle	E : densité volumique d'énergie ($J.m^{-3}$)
b_j : coefficient traduisant l'effet principal de la variable j	E_0 : énergie d'irradiation ($J.m^{-3}$)
b_{jh} : coefficient traduisant l'interaction entre les variables j et h	E_{abs} : énergie absorbée ($J.m^{-3}$)
b_{jj} : coefficient traduisant une influence non linéaire de la variable j	E_a : densité volumique d'énergie acoustique ($J.m^{-3}$)
C : concentration de l'espèce considérée ($mol.m^{-3}$)	e : énergie interne massique ($J.g^{-1}$)
C_{elec} : concentration au voisinage de l'électrode ($mol.L^{-1}$)	F : constante de Faraday (C)
C_g : coefficient de saturation en gaz	\vec{F} : densité de force par unité de masse ($N.m^{-2}$)
C_{ox} : concentration de l'oxydant ($mol.L^{-1}$)	F_B : force de Bjerknes primaire (N)
C_p : capacité thermique à pression constante ($J.K^{-1}$)	F_{rad} : force de radiation (N)
C_{sol} : concentration au sein de la solution ($mol.L^{-1}$)	F_z : force de convection (N)
C_v : capacité thermique à volume constant ($J.K^{-1}$)	f : fréquence acoustique (Hz)
c : célérité de l'onde ($m.s^{-1}$)	f_{res} : fréquence de résonance de la bulle de rayon R_D (m)
c_{gaz} : célérité de l'onde acoustique dans les gaz ($m.s^{-1}$)	G_n : gain moyen en intensité entre la section n et la surface du transducteur
c_{ijkl} : tenseur des constantes élastiques (Pa)	g_n : gain moyen en intensité entre la section n et la section n-1
c_{liq} : célérité de l'onde acoustique dans les liquide ($m.s^{-1}$)	h : enthalpie massique ($J.g^{-1}$)
c_L : célérité de l'onde longitudinale ($m.s^{-1}$)	I_a : intensité acoustique ($W.m^{-2}$)
c_P : chaleur spécifique massique à pression constante ($J.K^{-1} kg^{-1}$)	I_{dB} : intensité acoustique subjective (dB)
	I_{max} : amplitude de l'intensité acoustique ($W.m^{-2}$)
	I_z : intensité acoustique sur l'axe z ($W.m^{-2}$)
	J_1 : fonction de Bessel de première espèce
	\vec{J}_a : flux d'énergie acoustique surfacique ($W.m^{-2}$)
	\vec{J}_C : densité de flux molaire de transport par convection ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

Glossaire des variables

\vec{J}_D : densité de flux molaire de transport par diffusion ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	p_g : pression de gaz dans une bulle de cavitation (Pa)
\vec{J}_{D-C} : densité de flux molaire de transport ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	p_h : pression hydrostatique (Pa)
$ \vec{j}_D _{\text{lim}}$: densité de courant limite (A.m^{-2})	p_i : pression acoustique de l'onde incidente (Pa)
k : nombre d'onde (m^{-1})	p_{int} : pression interne dans une bulle de cavitation (Pa)
\vec{k} : vecteur d'onde (m^{-1})	p_{m0} : pente de la montée en température ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)
k_d : coefficient de transfert de matière ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)	p_{max} : amplitude de l'onde de pression (Pa)
k_T : conductivité thermique ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	p_r : pression acoustique de l'onde réfléchie (Pa)
M : masse molaire ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$)	p_t : pression acoustique de l'onde transmise
M_{ch} : nombre de Mach	p_v : pression de vapeur dans une bulle de cavitation (Pa)
m : masse (kg)	p_{vs} : pression de vapeur saturante (Pa)
n : nombre de mole	Q_r : puissance thermique reçue par unité de volume ($\text{W}.\text{m}^{-3}$)
\vec{n} : vecteur unitaire normal à la surface	Q_{us} : puissance acoustique absorbée par unité de volume ($\text{W}.\text{m}^{-3}$)
n_i : $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur unitaire normal à la surface ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)	\vec{q} : vecteur densité de flux de chaleur ($\text{W}.\text{m}^{-2}$)
P_a : puissance acoustique (W)	R : constante des gaz parfaits ($\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
P_a^{rad} : puissance acoustique mesurée avec la pression de radiation (W)	R_0 : rayon initiale d'une bulle de cavitation (m)
P_a^{cal} : puissance acoustique mesurée par calorimétrie (W)	R_B : seuil de Blake (m)
P_{chb} : pression de l'onde de choc due à l'implosion d'une bulle de cavitation (Pa)	R_C : rayon critique de la bulle (m)
P_d : puissance acoustique dissipée (W)	R_D : seuil de diffusion rectifiée (m)
$P_{rad,rayl}$: pression de radiation de Rayleigh (Pa)	R_{elec} : rayon de l'électrode (m)
P_{rad} ou $P_{rad,lang}$: pression de radiation de Langevin (Pa)	R_I : seuil d'inertie (m)
p : pression (Pa)	R_{max} : rayon maximum de la bulle de cavitation (m)
p_0 : pression du liquide au repos (Pa)	R_{min} : rayon minimum de la bulle de cavitation (m) R_B : seuil de Blake (m)
p_a : pression acoustique (Pa)	R_{res} : rayon de résonance (m)
p_B : pression de Blake (Pa)	R_t : rayon du transducteur (m)
p_D : pression de diffusion rectifiée (Pa)	R_T : seuil de cavitation inertielle (m)
p_{do} : pente de la descente en température ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)	r : rayon de la bulle de cavitation (m)

Glossaire des variables

r_E : coefficient de réflexion en termes d'énergie

r_p : coefficient de réflexion en termes de pression

r_v : coefficient de réflexion en termes de vitesse

S : élément de surface (m^2)

S_{ab} : surface ablatée (mm^2)

Sh : nombre de Sherwood

S_{Sn} : surface recouverte d'étain (mm^2)

s : entropie ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

s_0 : entropie à l'équilibre ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

s_A : variance d'ajustement

s_E : variance expérimentale

s_R : variance résiduelle

s_X : variance de la régression

T : période de l'onde (s)

\vec{T} : densité de force surfacique ($N.m^{-2}$)

T_{ij} : tenseur des contraintes mécaniques (Pa)

t : temps (s)

t_E : coefficient de transmission en termes d'énergie

t_{d0} : temps de descente en température (s)

t_{m0} : temps de montée en température (s)

t_p : coefficient de transmission en termes de pression

t_v : coefficient de transmission en termes de vitesse

U : vitesse des courants acoustiques ($m.s^{-1}$)

U_{app} : vitesse apparente du flux au sein de la solution ($m.s^{-1}$)

U_j : variables réelles du système

\vec{u} : vecteur déplacement des particules (m)

u_i : $i^{\text{ème}}$ composantes du vecteur déplacement (m)

\vec{u}_L : composante longitudinale du vecteur déplacement (m)

\vec{u}_T : composante transversale du vecteur déplacement (m)

V : élément de volume (m^3)

V_T : volume total (L)

\vec{v} : vitesse du liquide ($m.s^{-1}$)

$\vec{V}_a = \vec{v}$: vitesse des particules due au passage de l'onde acoustique ($m.s^{-1}$)

v_i : vitesse des particules de l'onde incidente ($m.s^{-1}$)

V_{max} : amplitude de l'onde de vitesse (Pa)

v_r : vitesse des particules de l'onde réfléchie ($m.s^{-1}$)

v_s : amplitude de la vitesse de déplacement de la surface émettrice ($m.s^{-1}$)

v_t : vitesse des particules de l'onde transmise ($m.s^{-1}$)

X_j : variables codées du système

x_{ch} : distance d'apparition de l'onde de choc (m)

Y : module d'Young (Pa)

\hat{Y} : fonction de réponse estimée par le modèle

Y_i : valeur de la réponse mesurée à l'expérience i

Z_m ou Z_i : impédance acoustique du milieu ($kg.m^{-2}.s^{-1}$ ou rayl)

z_l : distance entre la zone de champ proche et la zone de champ lointain (m)

Lettres grecques :

α : coefficient d'absorption (m^{-1})

α_{cav} : coefficient d'absorption dans un milieu cavitant (m^{-1})

α_{th} : coefficient d'absorption due à la conductivité thermique (m^{-1})

Glossaire des variables

α_{vis} : coefficient d'absorption due à la viscosité (m^{-1})

β : paramètre de non-linéarité

β_a : facteur d'atténuation

γ : ratio des capacités calorifiques

δ : fraction volumique de bulles

δ_{ij} : tenseur de Kronecker

δ_N : épaisseur de la couche limite de diffusion (m)

ε_{ij} : taux de déformation (%)

ζ : coefficient de Poisson

η_{cal} : rendement électroacoustique mesuré par calorimétrie

η_d : coefficient de viscosité dynamique (Pa.s)

η_{rad} : rendement électroacoustique mesuré par pression de radiation

η_v : second coefficient de viscosité (Pa.s)

ϑ : angle du cône de propagation

θ_d : angle de divergence du faisceau

θ_i : angle de l'onde incidente

θ_r : angle de l'onde réfléchie

θ_t : angle de l'onde transmise

λ : longueur d'onde (m)

λ_l : première constante de Lamé (Pa)

μ_l : seconde constante de Lamé (Pa)

ν : viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)

ρ_0 : masse volumique du liquide au repos ($g.L^{-1}$)

ρ_a : variation de masse volumique induit par le passage de l'onde acoustique ($g.L^{-1}$)

ρ_{gaz} : masse volumique du gaz ($g.L^{-1}$)

ρ_{liq} : masse volumique du liquide ($g.L^{-1}$)

σ : tension de surface de la bulle de cavitation ($N.m^{-1}$)

σ_{ch} : paramètre de choc

τ_i : temps d'implosion d'une bulle de cavitation (s)

τ_{ij} : contraintes tangentielles dues à la viscosité (Pa)

τ_{m0} : constante de temps de la descente en température (s)

τ_p : temps caractéristique de la pression (s)

τ_η : temps caractéristique de la viscosité (s)

τ_σ : temps caractéristique de la tension de surface (s)

φ : potentiel vitesse ($m^2.s^{-1}$)

χ : coefficient de compressibilité du fluide (Pa^{-1})

Ω : élément de surface (m^2)

ω : pulsation acoustique ($rad.s^{-1}$)

Liste des figures

FIGURE I.1	PRINCIPE DU SIFFLET DE GALTON.....	22 -
FIGURE I.2	SCHEMA DE PRINCIPE DE LA MAGNETOSTRICTION.....	23 -
FIGURE I.3	PIEZOELECTRICITE DU QUARTZ A L'EQUILIBRE ET EN PRESENCE D'UNE CONTRAINTE DE PRESSION	24 -
FIGURE I.4	LES DIFFERENTES CLASSES CRISTALLINES	25 -
FIGURE I.5	PROPAGATION D'UNE ONDE PROGRESSIVE (ZONES DE COMPRESSION ET DEPRESSION).....	27 -
FIGURE I.6	REPRESENTATION DU VOLUME ET DE LA SURFACE ELEMENTAIRES	30 -
FIGURE I.7	REFLEXION ET TRANSMISSION D'UNE ONDE PROGRESSIVE INCIDENTE SUR UNE SURFACE PLANE	47 -
FIGURE I.8	ETABLISSEMENT D'UNE ONDE STATIONNAIRE PAR REFLEXION DE L'ONDE DE DEPLACEMENT ET DE L'ONDE DE PRESSION SUR UNE INTERFACE RIGIDE OU LIBRE.	50 -
FIGURE I.9	PARAMETRAGE DU DISQUE VIBRANT (TYPE PISTON DUR)	55 -
FIGURE I.10	CHAMP ACOUSTIQUE EMIS PAR UN TRANSDUCTEUR CIRCULAIRE.....	55 -
FIGURE I.11	REPRESENTATION DES ZONES DE CHAMP PROCHE ET DE CHAMP LOINTAIN D'UN CHAMP SONORE	56 -
FIGURE I.12	RAYONNEMENT DE L'INTENSITE ACOUSTIQUE EMISE POUR UNE SOURCE DE RAYON $R_T=3\lambda$	58 -
FIGURE I.13	REPARTITION DU CHAMP DE PRESSION POUR UN TRANSDUCTEUR CIRCULAIRE DE.....	58 -
FIGURE II.1	REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EVOLUTION D'UNE BULLE DE CAVITATION DANS UN CHAMP ULTRASONORE PAR DIFFUSION RECTIFIEE	63 -
FIGURE II.2	PREDICTION DE LA CAVITATION DANS L'EAU SATUREE D'AIR A 20 KHz, 1 MHz ET 2,5 MHz	64 -
FIGURE II.3	EVOLUTION DU RAYON D'UNE BULLE DE CAVITATION INERTIELLE SUR UNE PERIODE DE L'ONDE ACOUSTIQUE	69 -
FIGURE II.4	IMPLOSION D'UNE BULLE DE CAVITATION A 10 Hz, A PROXIMITE D'UNE SURFACE RIGIDE	70 -
FIGURE II.5	EVOLUTION DE LA NON-LINEARITE DE L'ONDE.....	77 -
FIGURE III.1	REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES CHAMPS ACOUSTIQUES DES DIFFERENTS TRANSDUCTEURS.....	88 -
FIGURE III.2	REPRESENTATION DE LA GENERATION DU SIGNAL ET DE LA COMMANDE DU SYSTEME EXPERIMENTAL	89 -
FIGURE III.3	REPRESENTATION DU REACTEUR SONOCHIMIQUE	90 -
FIGURE III.4	REPRESENTATION DE LA CUVE DE PROPAGATION	91 -
FIGURE III.5	PRINCIPE DE LA MESURE DE LA PRESSION DE RADIATION.....	93 -
FIGURE III.6	PROFIL DE CONCENTRATION AU VOISINAGE D'UNE ELECTRODE SUIVANT LE MODELE DE NERNST	97 -
FIGURE III.7	REACTION D'OXYDATION DU LUMINOL.....	99 -
FIGURE III.8	MONTAGE EXPERIMENTAL DE LA MESURE PAR P.I.V.	100 -
FIGURE IV.1	PUISSANCE TRANSMISE AU SYSTEME MESUREE PAR CALORIMETRIE.....	104 -
FIGURE IV.2	RENDEMENTS DES TRANSDUCTEURS MESURES PAR CALORIMETRIE	104 -
FIGURE IV.3	PUISSANCE TRANSMISE AU SYSTEME MESUREE A L'AIDE DE LA PRESSION	106 -
FIGURE IV.4	RENDEMENTS DES TRANSDUCTEURS MESURES A L'AIDE DE LA PRESSION DE RADIATION	107 -
FIGURE IV.5	RENDEMENTS DES TRANSDUCTEURS	108 -
FIGURE IV.6	GAIN EN INTENSITE DU Tfc750.....	109 -
FIGURE IV.7	GAIN EN PRESSION DU Tfc750	110 -

Liste des figures

FIGURE IV.8	GAIN EN INTENSITE DU Tfc3000.....	- 111 -
FIGURE IV.9	GAIN EN PRESSION DU Tfc3000 AU VOISINAGE DE LA FOCALÉ.....	- 112 -
FIGURE IV.10	GAIN EN PRESSION DU Tfc3000 SUR UN PLAN COUPANT L'AXE ACOUSTIQUE.....	- 112 -
FIGURE IV.11	GAIN EN PRESSION DU Tfc3000 SUR UN DEMI-PLAN COUPANT L'AXE ACOUSTIQUE.....	- 113 -
FIGURE IV.12	PRINCIPE DE L'ECHOLOCALISATION.....	- 114 -
FIGURE IV.13	ECHOLOCALISATION DES TRANSDUCTEURS HIFU.....	- 114 -
FIGURE IV.14	ALLURE DE L'ONDE DE PRESSION AU POINT FOCAL DU TRANSDUCTEUR Tfc3000.....	- 115 -
FIGURE IV.15	PHOTOGRAPHIES DE SCL DU TRANSDUCTEUR TPM500.....	- 116 -
FIGURE IV.16	PHOTOGRAPHIES DE SCL DU TRANSDUCTEUR Tpc500.....	- 117 -
FIGURE IV.17	VISUALISATION DE L'ONDE STATIONNAIRE GRACE A LA SCL DU TRANSDUCTEUR TPM500.....	- 118 -
FIGURE IV.18	PHOTOGRAPHIES DE SCL DU TRANSDUCTEUR Tfc750.....	- 119 -
FIGURE IV.19	PHOTOGRAPHIES DE SCL DU TRANSDUCTEUR Tfc3000.....	- 119 -
FIGURE IV.20	COMPTAGE DE PHOTONS ISSUS DE LA SCL DU TRANSDUCTEUR Tfc750.....	- 121 -
FIGURE IV.21	IMAGES DE SCL UTILISEES POUR LE COMPTAGE DE PIXELS.....	- 122 -
FIGURE IV.22	EXEMPLE DE SUPPRESSION DES REFLEXIONS PARASITES.....	- 122 -
FIGURE IV.23	REPRESENTATION GRAPHIQUE DES ETAPES DU TRAITEMENT DES IMAGES DE SCL.....	- 123 -
FIGURE IV.24	MESURE DE L'INTENSITE LUMINEUSE SUR LES IMAGES DE SCL DU Tfc750.....	- 124 -
FIGURE IV.25	PHOTOGRAPHIE DES STRATES DE BULLES DE CAVITATION DU TPM500 POUR UNE PUISSANCE DE 20 W.....	- 126 -
FIGURE IV.26	PHOTOGRAPHIE D'UN NUAGE DE BULLES A LA FOCALÉ DU Tfc3000.....	- 127 -
FIGURE IV.27	ACTIVITE CAVITATIONNELLE EN PRESENCE D'UNE CIBLE PLACÉE A LA FOCALÉ DES TRANSDUCTEURS HIFU.....	- 128 -
FIGURE IV.28	DYNAMIQUE DU NUAGE DE BULLES DU TRANSDUCTEUR Tfc750.....	- 129 -
FIGURE IV.29	PHOTOGRAPHIE DU NUAGE DE BULLES DE CAVITATION DU TRANSDUCTEUR Tfc3000.....	- 130 -
FIGURE IV.30	RENDEMENT SONOCHIMIQUE DU TRANSDUCTEUR Tfc750.....	- 130 -
FIGURE IV.31	DISTRIBUTION DES CHAMPS DE VECTEURS VITESSES DE DEUX HIFU IRRADIANT UNE SURFACE LIBRE.....	- 132 -
FIGURE IV.32	EVOLUTION DE LA VITESSE MOYENNE DES PARTICULES SUR L'AXE DU HIFU Tfc750.....	- 133 -
FIGURE IV.33	EVOLUTION DE LA VITESSE MOYENNE DES PARTICULES SUR L'AXE DU HIFU Tfc3000.....	- 134 -
FIGURE IV.34	CHAMPS DE VECTEURS VITESSES DES HIFU MESURES PAR P.I.V.....	- 135 -
FIGURE IV.35	ALLURE DES CHAMPS DE VITESSES A LA SURFACE D'UNE ELECTRODE PLACÉE DANS LE CHAMP ACOUSTIQUE.....	- 136 -
FIGURE IV.36	EVOLUTION DES VITESSES NORMALES (v_n) ET TANGENTIELLES (v_t) DES COURANTS DE CONVECTION.....	- 137 -
FIGURE IV.37	VOLTAMPEROGRAMME DU COUPLE FeII / FeIII DANS NaOH.....	- 139 -
FIGURE IV.38	EFFET DES DIFFERENTS MODES DE COMPORTEMENT DES BULLES DE CAVITATION SUR UNE MESURE ELECTROCHIMIQUE DU TRANSFERT DE MATIERE.....	- 141 -
FIGURE IV.39	EVOLUTION DU NOMBRE DE SHERWOOD LE LONG DE L'AXE ACOUSTIQUE DU Tfc750.....	- 142 -
FIGURE IV.40	REPRESENTATION CARTOGRAPHIQUE DE L'EVOLUTION DU NOMBRE DE SHERWOOD DU Tfc750.....	- 142 -
FIGURE IV.41	EVOLUTION DU NOMBRE DE SHERWOOD SUR UNE ELECTRODE PLACÉE A LA FOCALÉ DU Tfc750.....	- 143 -
FIGURE IV.42	COMPARAISON DE LA VITESSE EQUIVALENTE MESURÉE PAR ELECTROCHIMIE AVEC LA VITESSE D'ECKART.....	- 144 -
FIGURE V.1	DEGRADATION DU PMMA ET DU PP SOUMIS A UNE IRRADIATION ULTRASONORE.....	- 150 -
FIGURE V.2	COUPES DES ZONES DEGRADEES DE DIFFERENTS POLYMERES IRRADIES.....	- 151 -

Liste des figures

FIGURE V.3	DEGRADATION SOUS FORME D'AMAS DE BULLES DANS UNE MATRICE DE PMMA	152 -
FIGURE V.4	EXEMPLE DE DEGRADATION D'UN POLYIMIDE SOUMIS A UNE IRRADIATION ULTRASONORE	153 -
FIGURE V.5	POSITIONNEMENT DE 8 THERMOCOUPLES DANS UN ECHANTILLON DE PMMA.....	154 -
FIGURE V.6	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DANS LE PMMA.....	155 -
FIGURE V.7	ECHANTILLON DE PMMA IRRADIE PENDANT UNE MINUTE, ZOOM SUR LA BULLE	155 -
FIGURE V.8	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION DANS LE PMMA.....	156 -
FIGURE V.9	CALCUL DE LA PUISSANCE VOLUMIQUE REÇUE PAR L'ECHANTILLON DE PMMA	157 -
FIGURE V.10	REFLEXION MULTIPLE D'UNE ONDE PROGRESSIVE DANS L'ECHANTILLON DE PMMA	160 -
FIGURE V.11	PUISSANCE REÇUE PAR L'ECHANTILLON DE PMMA ET PUISSANCE ACOUSTIQUE ABSORBEE	161 -
FIGURE V.12	ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DU PMMA BRUT	163 -
FIGURE V.13	MECANISME REACTIONNEL DE LA SCISSION D'UNE CHAINE DE PMMA	164 -
FIGURE V.14	MORPHOLOGIES DES BULLES DANS UN PMMA PORTE A 300 °C ET REFROIDI A L'EAU	165 -
FIGURE V.15	ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DU PET RECUIT PUIS IRRADIE.....	166 -
FIGURE V.16	MECANISME REACTIONNEL DE SCISSION D'UNE CHAINE DE PET	166 -
FIGURE V.17	DEGRADATIONS D'UN FILM DE PE DE 100 µM POUR DIFFERENTS TEMPS D'IRRADIATION A 40 W	172 -
FIGURE V.18	DEGRADATIONS D'UN FILM DE PE DE 25 µM POUR DIFFERENTS TEMPS D'IRRADIATION A 40 W	172 -
FIGURE V.19	OBSERVATION D'UNE LIGNE DE BULLE DANS LA MATRICE DU POLYETHYLENE	173 -
FIGURE V.20	COURBES DSC DU POLYETHYLENE VIERGE ET IRRADIE A 40 W PENDANT 500 MS ET 2 S	174 -
FIGURE V.21	SPECTRE INFRAROUGE (ATR) DU POLYETHYLENE (100 µM) VIERGE ET IRRADIE 250 MS A 40 W	175 -
FIGURE V.22	DIFFERENTS TYPES DE DEGRADATIONS OBTENUS EN 30 S, EN FONCTION DE LA NATURE DU POLYMERE	180 -
FIGURE V.23	DIFFERENTS TYPES D'ALTERATION DE LA RESINE EN FONCTION DE SON TAUX DE RETICULATION	182 -
FIGURE V.24	ELEVATION DE TEMPERATURE DU THERMOCOUPLE LORS DE SON IRRADIATION	184 -
FIGURE V.25	ELEVATION DE TEMPERATURE DU THERMOCOUPLE RECOUVERT DE RESINE.....	185 -
FIGURE V.26	ELEVATION DE TEMPERATURE DU THERMOCOUPLE RECOUVERT DE RESINE.....	186 -
FIGURE V.27	ELEVATION DE TEMPERATURE DU THERMOCOUPLE RECOUVERT DE RESINE POUR DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSITION AUX ULTRAVIOLETS.....	187 -
FIGURE V.28	MESURE DE LA VITESSE DES COURANTS ACOUSTIQUES PAR P.I.V.	188 -
FIGURE V.29	ZONE FONDUE ET FLUEE SUR UN ECHANTILLON DE POLYPROPYLENE.....	189 -
FIGURE V.30	IMAGE TOMOGRAPHIQUE DE BULLES DE CAVITATION LORS D'UNE IRRADIATION CONTINUE OU PULSEE	190 -
FIGURE V.31	IMAGE DE SONOCHILUMINESCENCE DU LUMINOL LORS DE L'IRRADIATION D'UN SUBSTRAT METALLIQUE INCLINE DE 45° PAR RAPPORT A L'AXE ACOUSTIQUE	194 -
FIGURE V.32	IMAGES TOPOGRAPHIQUES D'UN SUBSTRAT RECOUVERT DE RESINE AVEC UNE ZONE ABLATEE ET D'UN SUBSTRAT ETAME DEBARRASSE DE SA RESINE	196 -
FIGURE V.33	COURBES D'ISOREPONSES ET SURFACE DE LA REPONSE S_{AB}	199 -
FIGURE V.34	COURBES D'ISOREPONSES ET SURFACE DE LA REPONSE S_{SN}	199 -
FIGURE V.35	CHEMIN OPTIMAL DE LA REPONSE SURFACE ABLATEE.....	200 -
FIGURE V.36	CHEMIN OPTIMAL DE LA REPONSE SURFACE ETAMEE	201 -

Liste des figures

FIGURE A.1	COURBE D'ÉTALONNAGE DU SPECTROPHOTOMETRE.....	- 219 -
FIGURE A.2	PARAMETRES DE SYNCHRONISATION DE LA P.I.V.....	- 220 -
FIGURE A.3	MESURE DES VECTEURS VITESSES PAR P.I.V. PERTURBEE PAR LA PRESENCE DE BULLES DE CAVITATION	- 221 -
FIGURE A.4	CALCUL DE LA VITESSE DES PARTICULES A LA FOCALÉ	- 222 -
FIGURE A.5	EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT LIMITE DES PLATEAUX DE DIFFUSION	- 223 -
FIGURE A.6	GAIN DU Tfc750 SUR LA SECTION $z=86$ MM TRACE A PARTIR DES RESULTATS DE LA MODELISATION.....	- 224 -
FIGURE A.7	PROFIL DU GAIN SUR LA SECTION SITUEE A $z=86$ MM DU TRANSDUCTEUR Tfc750 SUR L'AXE X	- 224 -
FIGURE A.8	COUPE DU PROFIL DU GAIN SUR LA SECTION SITUEE A $z=40$ MM DU TRANSDUCTEUR Tfc3000.....	- 225 -
FIGURE A.9	ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DU PET RECUIT ET RECUIT PUIS IRRADIE.....	- 227 -
FIGURE A.10	ANALYSE DSC DU POLYETHYLENE VIERGE	- 228 -
FIGURE A.11	ANALYSE DSC DE LA RESINE CATAPHORETIQUE EN FONCTION DU TEMPS DE SECHAGE.....	- 230 -
FIGURE A.12	CORRESPONDANCE ENTRE LE TEMPS DE SECHAGE ET LE TAUX DE SECHAGE DE LA RESINE CATAPHORETIQUE	- 231 -
FIGURE A.13	ECHAUFFEMENT DU Tfc3000 EN SOLLICITATION EXTREME	- 236 -
FIGURE A.14	DISPOSITIF DE MESURE INFINITE FOCUS [®]	- 237 -
FIGURE A.15	ETUDE DES RESIDUS DE LA REPONSE S_{AB}	- 241 -
FIGURE A.16	ETUDE DES RESIDUS DE LA REPONSE S_{SN}	- 241 -

Liste des tableaux

TABLEAU I.1	GAMMES DE FREQUENCE ACOUSTIQUE	- 19 -
TABLEAU I.2	CELERITE DES ONDES ACOUSTIQUES DANS DIFFERENTS MILIEUX.....	- 43 -
TABLEAU I.3	IMPEDANCE ACOUSTIQUE DE DIFFERENTS MILIEUX.....	- 46 -
TABLEAU I.4	VALEURS DES COEFFICIENTS DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION ENTRE DIFFERENTS MILIEUX.....	- 48 -
TABLEAU III.1	CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DES TRANSDUCTEURS PLANS	- 87 -
TABLEAU III.2	CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DES TRANSDUCTEURS HIFU.....	- 88 -
TABLEAU IV.1	RENDEMENTS DES TRANSDUCTEURS MESURES PAR CALORIMETRIE.....	- 105 -
TABLEAU IV.2	RENDEMENTS DES TRANSDUCTEURS MESURES AVEC LA PRESSION DE RADIATION	- 107 -
TABLEAU V.1	PROPRIETES ACOUSTIQUES ET THERMIQUES DE QUELQUES POLYMERES.....	- 150 -
TABLEAU V.2	BANDES D'ABSORPTION EN ATR DE LA FIGURE V.21	- 176 -
TABLEAU V.3	DOMAINE D'ETUDE DES 4 FACTEURS	- 195 -
TABLEAU V.4	VALEURS DES COEFFICIENTS DES REPONSES \hat{Y}_1 ET \hat{Y}_2 ET ETUDES STATISTIQUES.	- 197 -
TABLEAU V.5	ANALYSE DE LA VARIANCE DES REPONSES \hat{Y}_i	- 197 -

Introduction générale

La première utilisation des ultrasons par l'homme remonte à un peu plus d'un siècle avec l'invention du sifflet de Galton en 1883, dont les potentialités industrielles étaient réduites. Il a fallu attendre la découverte de la piézoélectricité et de grandes catastrophes maritimes comme celle du Titanic en 1912, pour que naisse l'idée de développer une méthode d'écho ultrasonore dans l'esprit des chercheurs. C'est ainsi que Langevin mit au point le premier sonar (Sound Navigation and Ranging) pour la détection de sous-marins et d'icebergs pendant la première guerre mondiale. Les progrès technologiques dans les domaines de l'électronique et de la science des matériaux des années 1930 ont permis de transposer ces méthodes sous-marines aux matériaux à travers le Contrôle Non Destructif (CND). C'est à peu près à la même période que les effets chimiques et biologiques des ultrasons furent découverts pour la première fois.

Les ultrasons de diagnostic (sonar, CND, échographie...) modifient de manière réversible les milieux de propagation, ils sont utilisés dans de nombreuses applications comme l'échographie, le sonar et le contrôle non destructif basées sur les phénomènes de réflexion. Les ultrasons de puissance, quant à eux, provoquent des effets irréversibles dans les milieux qu'ils traversent. Parmi ceux-ci, la cavitation acoustique, les courants convectifs, les échauffements et bien d'autres encore, ont suscité un intérêt dans différents domaines comme le nettoyage par ultrasons qui utilise les microjets issus de la cavitation, l'hyperthermie consécutive à l'absorption de l'onde acoustique ou encore la lithotripsie utilisant les ondes de choc.

Les chimistes se sont intéressés à cet apport d'énergie généré par une irradiation ultrasonore ainsi que les effets induits par la cavitation (microréacteurs chimiques) à partir des années 1980, c'est ainsi qu'est apparue la sonochimie.

L'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'Institut UTINAM de Franche-Comté, UMR CNRS 6213, est spécialisée dans ce domaine depuis une quinzaine d'années. Riche de son expérience en sonoélectrochimie, elle a développé, en parallèle de son activité principale, des applications dans le domaine de l'irradiation ultrasonore de surface. C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés aux ultrasons focalisés dans le but d'apporter une forte densité d'énergie de manière locale sur une faible surface. Cette technologie, nommée

Introduction générale

HIFU (High Intensity Focused Ultrasound), initialement développée à des fins thérapeutiques, a donc trouvé sa place en sonochimie dans les cinq dernières années. Le travail que nous présentons dans ce manuscrit constitue une étude de caractérisation des transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à l'irradiation de matériaux polymères. Il sera composé de trois parties :

La partie A sera consacrée à l'étude bibliographique des ultrasons et de leurs interactions avec les milieux de propagation liquides. Le premier chapitre rappellera les bases physiques de la propagation acoustique dans le but de répondre à un besoin de fond scientifique. Le deuxième chapitre dressera un état des lieux des différentes actions que peuvent induire les ultrasons de puissance dans les liquides où ils se propagent. Nous aborderons notamment les phénomènes de cavitation acoustique et de courants convectifs, avant de présenter les HIFU et quelques unes de leurs applications en médecine.

L'étude du système d'irradiation constituera la partie B. Nous y présenterons le matériel et les méthodes expérimentales utilisés pour caractériser les transducteurs ainsi que les effets qu'ils induisent dans l'eau. Puis nous montrerons les résultats de caractérisation de l'activité acoustique des transducteurs de haute fréquence, et notamment des HIFU. Différents points seront développés : la quantification de l'énergie transmise au milieu réactionnel, la répartition de pression acoustique dans l'espace, la forme de l'onde à la focale, l'activité cavitationnelle ainsi que la vitesse des courants convectifs. Ces résultats nous permettront de montrer les atouts que présentent les HIFU pour la sonochimie et nous aideront à identifier les contraintes auxquelles seront soumis les matériaux placés à la focale.

Enfin, la partie C présentera l'étude des interactions entre les ultrasons focalisés et les polymères. Les mécanismes de dégradation seront étudiés en fonction de la nature et de l'épaisseur des matériaux. L'expérience acquise avec cette étude théorique sera mise à profit dans le développement d'un procédé industriel d'ablation de résine de masquage par HIFU, pour la réalisation de dépôts sélectifs de métaux précieux dans le domaine de la connectique. Cette application a été réalisée dans le cadre du projet ULTRASUR du Pôle de Compétitivité des Microtechniques de Franche-Comté. Nous terminerons cette partie par une étude d'optimisation du procédé industriel.

Partie A : Etat de l'art

Introduction partie A

La première partie constitue un état de l'art des connaissances dans le domaine de la propagation acoustique des ultrasons. Nous rappellerons les principaux phénomènes acoustiques qui permettront d'expliquer les résultats présentés dans les parties suivantes. Elle se décompose en deux chapitres (I et II).

Le premier chapitre est une présentation générale des ultrasons, de leurs modes de production ainsi que la propagation des ondes acoustiques en milieu infini. Les notions fondamentales de puissance, d'énergie ou encore de célérité acoustique seront abordées. Ce chapitre traite également de la propagation en milieu fini, c'est-à-dire dans le cas où l'onde est confinée dans un espace défini, ce qui est le cas en sonochimie. Ainsi, nous présenterons les phénomènes de réflexion aux interfaces, d'établissement d'onde stationnaire et d'atténuation acoustique. Nous terminerons ce chapitre par la présentation d'une méthode de modélisation des champs ultrasonores.

Le second chapitre est consacré à la description des effets induits par la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide. Nous introduirons entre autres les phénomènes de cavitation acoustique, de courant de convection, de pression de radiation et de sonolyse de l'eau. Ces effets expliquent l'intérêt que porte la chimie aux ultrasons et qui ont fait de la sonochimie une spécialité à part entière. Pour finir, nous présenterons le cas particulier des transducteurs focalisés HIFU (High Intensity Focused Ultrasound) ainsi que leurs principales applications actuelles.

Chapitre I : Les ultrasons

I.1 Généralité sur les ondes ultrasonores

I.1.a Les ondes

Une onde est la propagation d'une perturbation produisant sur son passage une variation réversible de propriétés physiques locales. Elle transporte de l'énergie sans transporter de matière. On peut distinguer deux types d'ondes :

- Les ondes mécaniques : vibration mécanique, onde sonore, vague sur l'eau, onde sismique... ces ondes sont des perturbations mécaniques de l'état d'équilibre d'un milieu. Elles ne se propagent que dans les milieux matériels élastiques : gaz, liquide ou solide.
- Les ondes électromagnétiques : onde radio, micro-onde, infrarouge, lumière visible, ultraviolet, rayon X, rayon γ ... ces ondes se propagent dans le vide, contrairement aux ondes mécaniques.

I.1.b Les ondes sonores

Les sons sont des ondes mécaniques produites par la vibration d'un support fluide ou solide qui se propagent grâce à l'élasticité du milieu (ondes acoustiques, ondes vibratoires). Par extension physiologique, un son désigne la sensation auditive à laquelle cette vibration est susceptible de donner naissance. Pour qu'un son soit perçu par l'oreille humaine, sa fréquence doit être comprise entre 16 Hz et 16 kHz et son intensité doit être supérieure à 0 dB ($10^{-12} \text{ W.m}^{-2}$ à 1 kHz). Une onde acoustique est caractérisée par sa fréquence (Hz) et par son intensité (dB, W.m^{-2} , ...). Les ondes acoustiques sont divisées en quatre classes :

0 Hz	16 Hz	16 kHz	100 kHz	1 MHz	1 GHz	100 GHz	
Infrasons	Sons	Ultrasons de forte puissance		Ultrasons de faible puissance		Hypersons	
		Basse fréquence	Haute fréquence	Très haute fréquence			
Séisme	Audition humaine	Acoustique sous marine Sonochimie		Contrôle Non Destructif Echographie Thérapie par ultrasons		Microscopie acoustique	

tableau I.1 Gammes de fréquence acoustique

I.1.c Les ultrasons

a) Définition

Les ondes ultrasonores sont des ondes acoustiques de fréquence supérieure à la limite physiologique de l'audibilité, soit 16 kHz. L'onde ultrasonore est une vibration mécanique d'un support fluide ou solide qui se propage grâce à l'élasticité du milieu. Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de surpressions et de dépressions. Ses particules constitutives sont animées d'un mouvement de va-et-vient de type sinusoïdal selon l'axe de déplacement des ultrasons.

b) Origine

C'est en 1880 que l'effet piézoélectrique (§ I.1.db) fut découvert par Pierre et Jacques Curie pour le quartz [1]. La plupart des générateurs d'ultrasons actuels utilisent l'effet piézoélectrique inverse (découvert en 1881 par Lippmann).

C'est seulement 37 ans après la découverte de P. et J. Curie qu'apparaît la première application commerciale des ultrasons : le sonar, mis au point par Langevin en 1917 [2] durant la première guerre mondiale pour la détection des sous-marins et des icebergs. Les effets chimiques des ultrasons sont quant à eux, abordés pour la première fois en 1927 par Richards et Loomis [3, 4], puis à partir de 1930, Dognon [1] et ses collaborateurs se sont intéressés à leurs actions biologiques. Le phénomène de sonoluminescence qui est une émission de lumière de faible intensité provoquée par la cavitation ultrasonore dans l'eau pure et dans certains liquides organiques, est décrit pour la première fois en 1934 par Frenzel et Schultes (cité par Walton et Reynolds [5]). Après 1940, les recherches sur les ultrasons et leurs effets physiques, chimiques et biologiques se sont développées. Les progrès rapides des autres technologies comme l'électronique, l'élaboration des céramiques piézoélectriques et la compréhension du phénomène de cavitation ont rendu possible la production de systèmes à ultrasons pour un usage industriel, militaire ou domestique. Il faut cependant signaler que la recherche sur l'emploi des ultrasons en chimie (sonochimie) a été quelque peu négligée durant les années 1960-1970, mais elle suscite un regain d'intérêt depuis une trentaine d'années. De nombreux auteurs s'intéressent aux effets chimiques de la cavitation ultrasonore, pour tenter de comprendre son mode d'action. Plusieurs théories s'opposent encore et de nombreux phénomènes restent inexpliqués.

Les ultrasons sont fréquemment divisés en deux catégories qui présentent chacune des intensités, des fréquences et des applications différentes.

c) Les ultrasons de diagnostic (ou de faible puissance)

Leur gamme de fréquence s'étend de quelques centaines de kilohertz au gigahertz. Ils sont utilisés pour inspecter les matériaux ou faire circuler des informations. Le principe consiste à émettre une impulsion dans le milieu à étudier, puis à capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Ces techniques sont mises en œuvre dans le contrôle non destructif (CND), l'échographie médicale (échographie prénatale, échographie Doppler...), la mesure de distance (télémétrie), la transmission d'information, la détection (acoustique sous-marine), la mesure des propriétés élastiques des matériaux ...

Dans cette gamme de fréquence, les intensités émises sont généralement inférieures à quelques watts par centimètre carré. A ce niveau d'intensité, on ne constate aucune modification irréversible du milieu de propagation.

d) Les ultrasons de puissance

Leur gamme de fréquence s'étend de 16 kHz à quelques mégahertz et ils mettent en œuvre des intensités acoustiques pouvant atteindre plusieurs centaines de watts par centimètre carré. L'interaction entre l'onde de pression et le milieu irradié (solide, fluide ou gaz) engendre de nombreuses modifications physico-chimiques qui sont à la base d'applications industrielles variées : nettoyage, soudure de matières plastiques, usinage et découpe de métaux et céramiques, applications thérapeutiques, rupture de cellules biologiques, émulsification, homogénéisation, dégazage, réactions sonochimiques... Les avancées technologiques des 20 dernières années ont permis de fabriquer des transducteurs concaves (HIFU : High Intensity Focused Ultrasound) permettant de focaliser la puissance acoustique sur une petite zone [6]. Dans la zone focale de ce type de transducteurs, on génère des puissances acoustiques intenses, ce qui permet de repousser la limite supérieure du domaine de fréquence des ultrasons de puissance (d'environ 500 kHz à environ 5 MHz).

On pourra par conséquent redécouper le domaine des ultrasons de puissance de la façon suivante :

- De 20 à 100 kHz : ultrasons de basse fréquence (les plus utilisés industriellement).
- De 100 kHz à 5 MHz : ultrasons de haute fréquence (incluant les HIFU)

I.1.d Génération d'ultrasons

Plusieurs types de générateurs permettent la production d'ultrasons de puissance [7].

a) Le générateur mécanique

Le générateur le plus simple est le sifflet. Il se compose d'un tube dans lequel un jet de gaz ou de liquide entre par un orifice pour atteindre une cavité résonnante dont la taille détermine la fréquence du son émis.

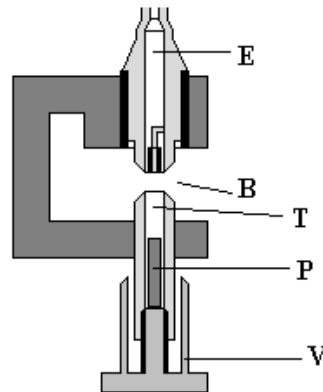


figure I.1 Principe du sifflet de Galton

Francis Galton [7] a mis au point le premier sifflet à ultrasons en 1883 (figure I.1). Un fluide comprimé sort par le cylindre E et frappe le biseau B à l'extrémité du tube T. L'air contenu dans ce tube est ainsi mis en vibration. Pour modifier la fréquence, il suffit de déplacer le piston P (la longueur du tube fermé T est déterminée par la position du piston) à l'aide de la vis V. Avec ce type de sifflet, la fréquence des sons produits peut varier de 3 à 50 kHz (basses fréquences), leur intensité est insuffisante pour obtenir des effets chimiques. Ce système est utilisé pour émulsifier des liquides à l'aide de la cavitation produite au niveau de la lame. Les sifflets ultrasonores peuvent être utilisés pour la production d'aérosols, le liquide est "atomisé" en microgouttelettes.

b) Le transducteur piézomagnétique (ou magnétostrictif)

La magnétostriction, aussi appelée piézomagnétisme, est la propriété que possèdent certains matériaux ferromagnétiques à se déformer sous l'effet d'un champ magnétique. Les transducteurs magnétostrictifs [7] furent les premiers systèmes employés à l'échelle industrielle pour produire des ultrasons de puissance.

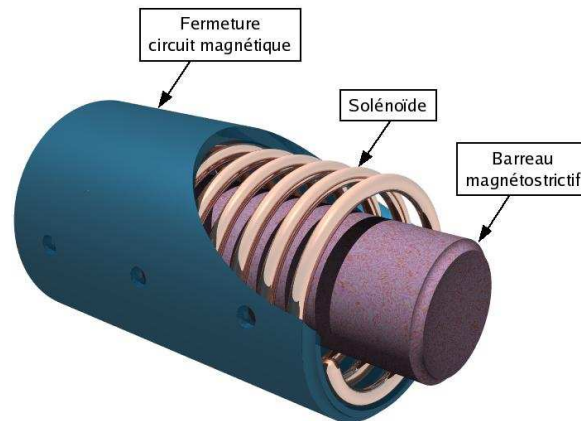


figure I.2 Schéma de principe de la magnétostriction

Ils se composent d'un barreau magnétique (nickel ou alliage cobalt nickel) placé à l'intérieur d'un solénoïde (*figure I.2*). Un courant continu superposé à un courant d'excitation variable (phénomène quadratique) est appliqué à la bobine. Les variations du champ magnétique induisent des déformations périodiques du barreau. Toutefois pour obtenir des ondes ultrasonores, il faut avoir une résonance entre la fréquence du champ magnétique alternatif et la fréquence propre du barreau. Si la longueur du barreau est égale à une demi-longueur d'onde, les deux extrémités de celui-ci seront des ventres de déplacement. Les transducteurs magnétostrictifs sont réservés aux ultrasons basses fréquences ($< 100\text{kHz}$) car l'augmentation de la fréquence conduirait à une réduction trop importante de la taille du barreau. Actuellement, les systèmes magnétostrictifs sont utilisés pour les applications où de fortes puissances (plusieurs kW) sont nécessaires. Ce sont des dispositifs très robustes qui résistent à des températures élevées ($>180^{\circ}\text{C}$). Ils ont un inconvénient majeur : leur faible rendement.

c) Le transducteur piézoélectrique

C'est ce type de générateur que nous avons utilisé dans cette étude, c'est pour cela que nous détaillerons davantage ce paragraphe.

Généralités sur la piézoélectricité :

La piézoélectricité directe est la propriété que possèdent certains matériaux diélectriques (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique. L'effet réciproque (ou inverse) signifie que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. L'émission d'ultrasons (générateur électro-acoustique) utilise l'effet inverse alors que la réception (capteur, hydrophone...) utilise l'effet direct de la piézoélectricité.

En 1917 Langevin se sert de cristaux de quartz pour engendrer des ondes de pression. Dans les années 1940, des cristaux piézoélectriques comme le titanate de baryum (BaTiO_3), permettent d'augmenter le couplage électromagnétique dans les sonars. C'est dans les années 1960 que de nouvelles céramiques donnent un deuxième souffle à la piézoélectricité avec les oxydes de plomb (PZT) qui permettent de réaliser un saut technologique qui n'a pas été renouvelé depuis. Les principaux atouts de ces matériaux résident dans un excellent coefficient de couplage électromagnétique qui améliore le rendement.

A l'origine, ces matériaux étaient utilisés sous formes massives pour effectuer des microdéplacements ou des micropositionnements. Aujourd'hui ils peuvent être intégrés à des systèmes sous forme de couches minces, ou sous forme de fibres dans les matériaux composites : matériaux piézo-composites (fibres piézoélectriques, matrice polymère).

Principe de la piézoélectricité :

La polarisation d'un matériau piézoélectrique résulte de la création d'un dipôle interne dû aux déplacements des barycentres des charges électriques dans ses mailles élémentaires sous l'action de contraintes. La figure I.3 représente la projection d'un cristal de quartz (SiO_2) sur un plan normal à l'axe optique. On remarque qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (point noir au centre). Si l'on applique une contrainte de pression, la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives (point rouge) et des charges négatives (point noir) se dissocient. On crée ainsi un dipôle électrique qui va faire apparaître des charges de signes opposés sur les deux électrodes : c'est l'effet piézoélectrique direct. Si au contraire, on apporte des charges aux électrodes (ddp), la maille cristalline se déforme pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques, c'est l'effet inverse.

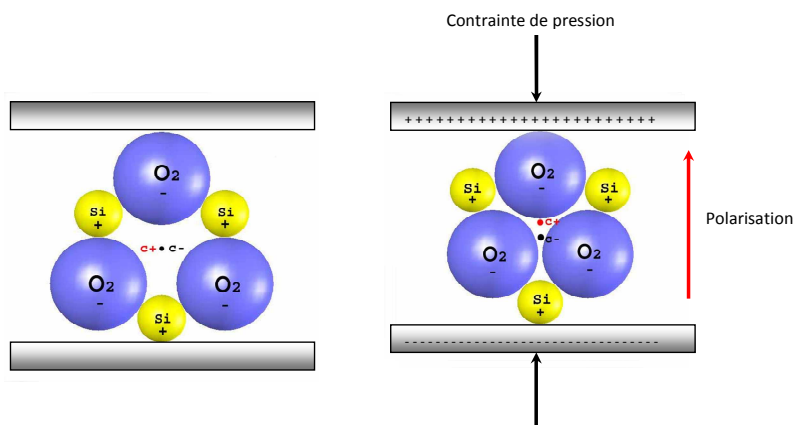


figure I.3 Piézoélectricité du quartz à l'équilibre et en présence d'une contrainte de pression

Les matériaux piézoélectriques :

Pour qu'un matériau présente des propriétés piézoélectriques, sa maille cristalline ne doit pas présenter de centre de symétrie (non centrosymétrique). Tous les matériaux piézoélectriques sont donc des matériaux anisotropes, les matériaux que nous utilisons ont donc une orientation. Parmi les 32 classes cristallines géométriques existantes, 21 sont dépourvues de centre de symétrie dont 20 présentent des propriétés piézoélectriques (figure I.4). Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée (aussi appelée moment dipolaire permanent) en l'absence de contrainte ou champ extérieur. Ces classes sont dites polaires et sont nommées pyroélectriques en raison de l'effet de la température sur leur polarisation spontanée. Parmi les classes pyroélectriques, on distingue deux sous-groupes : les classes ferroélectriques et les non ferroélectriques. La ferroélectricité étant la propriété de certains matériaux à posséder un moment dipolaire électrique en l'absence de champ électrique extérieur.

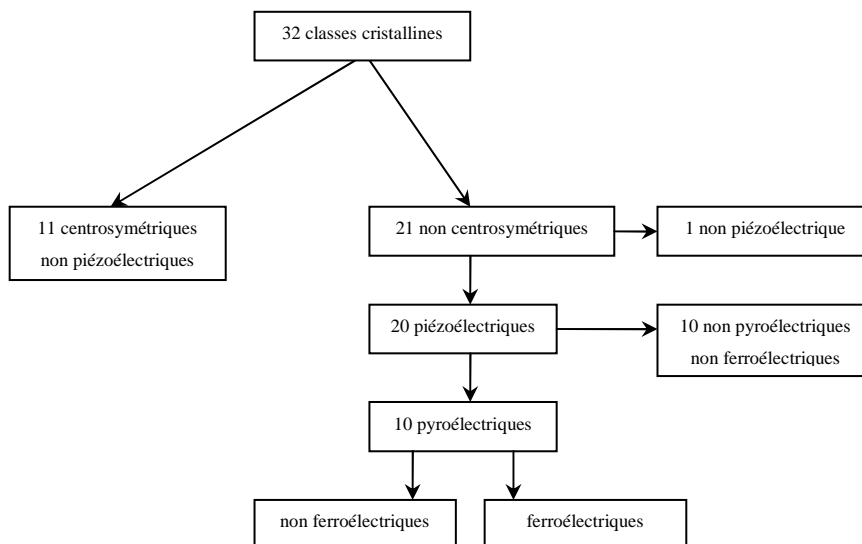


figure I.4 Les différentes classes cristallines

Les principaux matériaux piézoélectriques peuvent se regrouper en trois classes principales, les cristaux, les polymères et les céramiques [8] :

- Les cristaux, dont le plus connu est le quartz, ont des propriétés peu attrayantes pour des applications telles que l'émission d'ultrasons. Leur principal défaut est leur faible coefficient de couplage.

- Les polymères ou copolymères comme le Poly-Vinyl-DiFluoridène (PVDF) et le Poly(Vinyl-DiFluoridène / TriFluoroEthylene) (P(VDF-TrFE)) partiellement cristallisés permettent d'obtenir des matériaux mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine en réception.
- Les céramiques piézoélectriques sont des céramiques de structures cristallines de type pérovskite (orthorhombique) ou tungstène-bronze. Elles comportent de nombreux éléments, comme les titanates de baryum ($\text{BaTiO}_3\dots$) qui sont les ancêtres des céramiques actuelles en zirconotitanates de baryum ($\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$). Les titanates de plomb ($\text{PbTiO}_3\dots$) ou les niobates de lithium ($\text{LiNbO}_3\dots$) sont utilisés pour l'imagerie haute résolution. Mais c'est la famille des PZT (Zirconotitanate de plomb : PbZrTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 \dots$) qui est la plus utilisée dans l'industrie. Ces céramiques sont obtenues par frittage d'un mélange d'oxydes. Les microcristaux élémentaires sont ferroélectriques, bien qu'à l'échelle microscopique, l'agrégat de ces microcristaux n'ait aucun moment dipolaire électrique. Ils sont ensuite soumis à un champ électrique intense pour que les moments dipolaires élémentaires s'alignent sur la direction du champ. Les céramiques sont contraintes par cette polarisation forcée et tendent progressivement à reprendre leur état désordonné (quelques années). Les matériaux ferroélectriques (comme les ferromagnétiques) perdent leurs propriétés piézoélectriques (magnétiques) au-delà d'une certaine température, dite « température de Curie » ou « point de Curie ». La puissance transmise par ces matériaux est limitée par le potentiel maximum qui peut leur être délivré (tension de claquage) et par la température qu'elles peuvent supporter.

Après cette présentation générale des ondes ultrasonores et de leurs moyens d'émission, nous allons maintenant étudier leur propagation en milieu fini, ce qui est le cas en sonochimie.

I.2 Propagation des ondes acoustiques dans un milieu infini

I.2.a Caractéristiques d'une onde acoustique

a) Les paramètres fréquentiels

Les ondes acoustiques sont régies par les mêmes lois physiques que les ondes électromagnétiques. On considère une onde acoustique comme le déplacement d'une perturbation infiniment petite (acoustique linéaire) par rapport aux conditions régnant dans le milieu non perturbé. Les particules sont animées d'un mouvement de va-et-vient de part et d'autre de leur position d'équilibre. Elles induisent des zones de compression et de dépression se déplaçant au sein du milieu élastique (figure I.5).

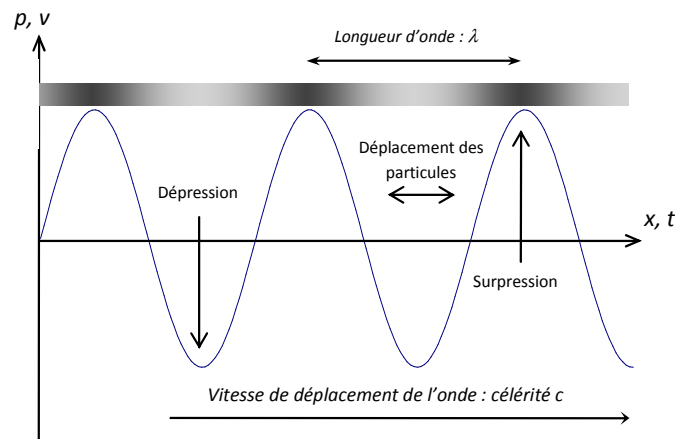


figure I.5 Propagation d'une onde progressive (zones de compression et dépression)

Une onde acoustique est caractérisée par plusieurs paramètres :

- La fréquence (en Hz) : f
- La longueur d'onde (en m) : λ
- La période (en s) : $T = \frac{1}{f}$
- La pulsation (en rad.s^{-1}) : $\omega = 2\pi f$
- La célérité (en m.s^{-1}) : $c = \lambda f$
- Le nombre d'onde (en m^{-1}) : $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$

b) Les modes de propagation

Une onde peut être caractérisée en fonction du mode vibratoire des particules.

- Ondes longitudinales (ondes L) : Une onde est dite longitudinale ou de compression lorsque la direction de vibration des particules est parallèle à la direction de propagation de l'onde.
- Ondes transversales (ondes T) : Une onde est dite transversale ou de cisaillement lorsque la direction de vibration des particules est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Les ondes ultrasonores transversales ne se propagent que dans les solides ou les fluides très visqueux.
- Ondes de surface et d'interface (ondes guidées) : Ces ondes se distinguent par leur mode de propagation spécifique. On peut citer les ondes de Rayleigh ou de Bleustein-Gulyaev dans les milieux semi-infinis, les ondes de Lamb pour la propagation dans les plaques et les ondes de Stoneley-Scholze à l'interface entre deux solides ou encore les ondes de Love pour la propagation au niveau de l'interface entre un substrat et une couche mince.

c) L'équation d'onde

Une grandeur physique locale $\psi(x, y, z, t)$, scalaire ou vectorielle, vérifie une équation de propagation, ou équation d'onde, si elle est solution d'une équation de la forme :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \Delta \psi = g(x, y, z, t, \psi) \quad (1.1)$$

Si le second terme $g(x, y, z, t, \psi)$ est nul, l'équation de propagation est une équation de d'Alembert :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \Delta \psi = 0 \quad (1.2)$$

Avec c : la célérité de l'onde qui est liée aux propriétés élastiques de la matière.

La propagation des ondes élastiques, c'est-à-dire des différents mouvements possibles dans un fluide et dans un solide, est étudiée à partir des équations générales de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Les équations différentielles qui déterminent les mouvements autorisés à se propager ne sont pas linéaires et leurs solutions ne se formulent pas analytiquement.

L'étude se simplifie lorsque le milieu est un fluide parfait dans lequel n'interviennent aucune viscosité, aucune conduction thermique ou relaxation : les grandeurs évoluent adiabatiquement et l'entropie se conserve. Avec l'hypothèse de mouvements petits par rapport à un état d'équilibre, il est possible de linéariser les équations et d'explicitier leurs solutions à l'aide d'une équation d'état. La seule onde capable de se propager dans un fluide parfait est une onde longitudinale. Sa vitesse de phase (vitesse du son) et l'énergie acoustique qu'elle transporte peuvent alors être calculées.

Nous allons établir l'équation de propagation en fonction de l'état de la matière (solide, liquide, gazeuse), puis en présenter des solutions dans les cas les plus simples (acoustique linéaire) comme dans certains cas plus complexes (acoustique non linéaire).

I.2.b Equations générales

Les grandeurs physiques (pression, masse volumique, vitesse des particules, énergie...) sont des fonctions du temps t et de la distance parcourue x . Considérons un point M d'un milieu caractérisé par les champs de pression $p_0(M)$, de masse volumique $\rho_0(M)$ et de vitesse nulle $\vec{v}_0(M) = \vec{0}$. Imaginons qu'une cause extérieure perturbe cet état de repos et engendre des variations de vitesse, de pression et de masse volumique s'écrivant respectivement $\vec{v}_a(x, y, z, t)$, $p_a(x, y, z, t)$, $\rho_a(x, y, z, t)$, telles que :

$$\vec{v}(x, y, z, t) = \vec{v}_a(x, y, z, t) \quad (1.3)$$

$$p(x, y, z, t) = p_0(x, y, z) + p_a(x, y, z, t) \quad (1.4)$$

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_0(x, y, z) + \rho_a(x, y, z, t) \quad (1.5)$$

Soit V , un volume fixe quelconque intérieur au milieu, de surface S traversée par les particules lors de leur mouvement (figure I.6).

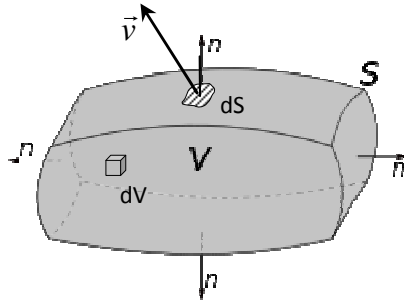


figure I.6 Représentation du volume et de la surface élémentaires

a) Conservation de la matière

Le flux de matière au point x et au temps t est égal au produit de la masse volumique $\rho(\vec{x}, t)$ et du vecteur vitesse des particules $\vec{v}(\vec{x}, t)$. La masse traversant l'élément de surface dS par unité de temps vaut $\rho \vec{v} \cdot \vec{dS}$. Avec $\vec{dS} = dS \vec{n}$, \vec{n} étant le vecteur unitaire normal à la surface dS et orienté vers l'extérieur (figure I.6). L'intégrale de cette quantité sur la surface fermée (S) représente l'évolution de la masse contenue dans le volume fixe V par unité de temps [9] :

$$-\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = \int_S \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS = \int_S \rho v_j n_j dS \quad \text{avec } v_j n_j = v_1 n_1 + v_2 n_2 + v_3 n_3 \quad (1.6)$$

Convertissons les intégrales de surface en intégrales de volume à l'aide du théorème de

Green Ostrogradski : $\int_S (\rho v_j) n_j dS = \int_V \frac{\partial (\rho v_j)}{\partial x_j} dV$ et compte tenu du fait que V est un volume

défini : $\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV$, la relation (1.6) s'écrit :

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j) \right] dV = 0 \quad (1.7)$$

Ce qui signifie, pour un volume différent de 0 :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j) = 0 \quad (1.8)$$

En introduisant la dérivée Lagrangienne (dérivée particulaire) : $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x_j}$, la relation

(1.8) devient :

En notation tensorielle :

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j) = 0} \quad (1.9)$$

En notation vectorielle :

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div}(\vec{v}) = 0} \quad (1.10)$$

b) Conservation de la quantité de mouvement

D'après la deuxième loi de Newton, la quantité de mouvement change à une vitesse égale à la résultante des forces agissant sur le volume fixe V . Ces forces s'exercent soit directement dans le volume (comme la pesanteur) avec une densité de force par unité de masse $\vec{F}(\vec{x}, t)$, ou soit par l'intermédiaire de la surface délimitant ce volume avec une densité de forces surfaciques $\vec{T}(\vec{x}, t, \vec{n})$ (contraintes mécaniques). Ce sont les actions extérieures qui se transmettent de proche en proche par l'intermédiaire des forces de liaisons intermoléculaires (milieu condensé) ou par les collisions (milieu dilué).

D'après le théorème de Green-Ostrogradski, la densité volumique des forces extérieures ρF_i dérive d'un tenseur d'ordre 2 : T_{ij} , tenseur des contraintes mécaniques : $\rho F_i = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}$. Avec

$T_i = T_{ij} n_j$, force exercée sur la surface par la matière située du côté de sa normale [9]. T_{ik} représentant la $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur de la force agissant sur l'unité de surface perpendiculaire à l'axe k .

Dans un fluide, les contraintes sont dues à la pression hydrostatique p_h qui est considérée normale à l'élément de surface et aux contraintes de cisaillement (tangentiels) τ_{ij} dues à la viscosité. Le tenseur des contraintes peut s'écrire :

$$T_{ij} = -p_h \delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (1.11)$$

avec δ_{ij} : tenseur de Kronecker.

Ecrivons que la somme du taux de variation de la quantité de mouvement ρv_i au cours du temps contenue dans le volume V et de la quantité de mouvement sortant du volume pendant l'unité de temps est égale aux forces agissant en volume et en surface :

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho v_i dV + \int_S (\rho v_i) v_j n_j dS = \int_V \rho F_i dV + \int_S T_{ij} n_j dS \quad (1.12)$$

Convertissons les intégrales de surface en intégrales de volume, avec V un volume fixe. L'équation précédente devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_i v_j - T_{ij}) = \rho F_i \quad (1.13)$$

En introduisant la dérivée Lagrangienne et compte-tenu de l'équation (1.9), on obtient la deuxième loi de Newton :

$$\boxed{\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \rho F_i + \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}} \quad (1.14)$$

c) Conservation de l'énergie

Introduisons l'énergie interne spécifique e (par unité de masse) et le vecteur densité de flux de chaleur $\vec{q}(\vec{x}, t)$. La densité totale d'énergie E par unité de volume est la somme de l'énergie interne (moléculaire) et de l'énergie cinétique (macroscopique) :

$$E = \rho e + \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (1.15)$$

Faisons le bilan énergétique pour le volume V . Ecrivons l'égalité entre la somme du taux de variation de l'énergie contenue dans le volume V , de l'énergie emportée par unité de temps en raison du déplacement de matière et de la quantité de chaleur sortant du volume par conduction pendant l'unité de temps comme égale au travail des forces agissant en volume et en surface [9] :

$$\frac{d}{dt} \int_V E dV + \int_S E v_j n_j dS + \int_S q_j n_j dS = \int_V \rho F_i v_i dV + \int_S T_{ij} n_j v_i dS \quad (1.16)$$

Convertissons les intégrales de surface en intégrales de volume, avec V un volume fixe, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} [E v_j - T_{ij} v_i + q_j] = \rho F_i v_i \quad (1.17)$$

En introduisant la dérivée Lagrangienne et compte tenu des équations (1.9), (1.14) et (1.15) :

$$\boxed{\rho \frac{de}{dt} - T_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} = 0} \quad (1.18)$$

Nous venons de rappeler les lois de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie dans le cas général. Nous allons maintenant étudier la propagation des ondes acoustiques dans les liquides et les solides en introduisant des hypothèses issues des propriétés d'état des milieux de propagation.

I.2.c Equations de propagation dans les fluides

a) Equations d'état

- L'équation d'état du gaz parfait s'écrit :

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma e^{\frac{s-s_0}{c_v}} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} \quad (1.19)$$

Avec $s - s_0$ la variation d'entropie, C_V et C_P les capacités thermiques à volume et pression constants et R la constante des gaz parfaits. Faisons l'hypothèse de compressions isentropiques, l'équation d'état se résume à :

$$\boxed{p = p_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma} \quad (1.20)$$

- Liquide idéal :

Il n'existe pas d'équation d'état de forme explicite pour un liquide idéal. Réalisons le développement de Taylor limité à l'ordre 2 de l'équation d'état précédente [10] :

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, \rho_0} (\rho - \rho_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_{s, \rho_0} (\rho - \rho_0)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{\rho, s_0} (s - s_0) + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial s \partial \rho} \right)_{\rho_0, s_0} (s - s_0)(\rho - \rho_0) + \dots \quad (1.21)$$

qui s'écrit pour une transformation isentropique :

$$p - p_0 = A_d \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right) + \frac{B}{2} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^2 + \dots \quad (1.22)$$

Le coefficient A_d est le module de compressibilité adiabatique du fluide qui est l'inverse du coefficient de compressibilité χ :

$$\chi = \frac{1}{A_d} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad (1.23)$$

Le rapport $\frac{B}{A_d}$ caractérise le caractère non-linéaire du fluide avec :

$$A_d = \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, \rho_0} \quad \text{et} \quad B = \rho_0^2 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_{s, \rho_0} \quad (1.24)$$

On définit le paramètre de non linéarité du fluide par :

$$\beta = 1 + \frac{B}{2A_d} \quad (1.25)$$

b) Hypothèse du fluide parfait

Si le liquide est idéal :

- Pas de termes dissipatifs dus à la viscosité : $T_{ij} = -p_h \delta_{ij}$
- Pas de termes dissipatifs dus à la conductivité thermique (isolant parfait), le flux de chaleur est nul : $q_i = 0$ ou la conductivité thermique est infinie : $k_T = \infty$.
- Si les variations imposées par l'onde sont lentes par rapport au temps de relaxation des molécules du fluide, alors on considère la transformation isentropique.

L'équation (1.14) se simplifie [10] :

$$\text{Sous forme tensorielle : } \rho \left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \rho F_i \quad (1.26)$$

$$\text{Sous forme vectorielle : } \rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) + \vec{\nabla} p = \rho \vec{F} \quad (1.27)$$

c) Linéarisation des équations

Supposons que les variations de pression et de masse volumique au passage de l'onde sont petites par rapport aux valeurs de référence. Cela signifie que $p_a(x,y,z,t) \ll p_0(x,y,z)$ et $\rho_a(x,y,z,t) \ll \rho_0(x,y,z)$ dans les équations (1.4) et (1.5). Dans ce cas, il est possible de linéariser les équations de conservation ainsi que l'équation d'état.

$$p - p_0 = p_a \ll p_0 \text{ et } \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \ll 1 \quad (1.28)$$

En ne gardant que les termes d'ordre inférieur ou égal à 1, et en supposant que les forces de pesanteur sont négligeables par rapport au gradient de pression, l'équation (1.27) s'écrit :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} p_a = \vec{0} \quad (1.29)$$

En gardant les mêmes hypothèses que précédemment, l'équation (1.8) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho - \rho_0) + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (1.30)$$

En ne gardant que le premier terme du développement dans l'équation (1.21), on obtient :

$$p_a = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, \rho_0} (\rho - \rho_0) \quad (1.31)$$

En substituant dans la relation (1.30), nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial p_a}{\partial t} + \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, \rho_0} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (1.32)$$

En introduisant le coefficient de compressibilité χ défini dans l'équation (1.23) :

$$\chi \frac{\partial p_a}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (1.33)$$

d) Etablissement de l'équation de propagation

On dispose ainsi de deux équations aux dérivées partielles linéaires couplées du premier ordre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} p_a = \vec{0} : \text{Equation d'Euler} \\ \chi \frac{\partial p_a}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 : \text{Equation de conservation de la matière} \end{array} \right.$$

Pour la suppression, prenons la divergence de l'équation d'Euler et la dérivée par rapport au temps de l'équation de conservation de la masse :

$$\boxed{\rho_0 \chi \frac{\partial^2 p_a}{\partial t^2} - \Delta p_a = \square(p_a) = 0} \quad (1.34)$$

Avec \square : l'opérateur d'Alembertien.

Pour la vitesse, prenons le gradient de l'équation de conservation de la matière et la dérivée par rapport au temps de l'équation d'Euler :

$$\boxed{\rho_0 \chi \frac{\partial^2 \vec{v}}{\partial t^2} - \Delta \vec{v} = \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{v})} \quad (1.35)$$

Il s'agit de deux équations de propagation de même constante, qui est une fonction de la célérité de l'onde $c = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \cdot \chi}}$. En fait, ce sont quatre équations indépendantes, puisque celle

de la vitesse contient trois équations scalaires pour les composantes v_x , v_y et v_z . Remarquons que pour la suppression, et donc pour la perturbation de la masse volumique qui lui est proportionnelle, on a une équation de d'Alembert alors que pour la vitesse, l'équation présente un second membre. Toute perturbation mécanique dans le fluide constitue donc une onde et concerne simultanément les grandeurs vitesse, pression et masse volumique.

Pour résoudre l'équation de propagation, il est plus commode d'exprimer les 2 grandeurs (surpression et vitesse) en fonction d'une seule : le potentiel vitesse $\varphi(r, t)$, défini par :

$$\vec{v} = \vec{\nabla} \varphi \quad (1.36)$$

Avec l'équation (1.34), la surpression vaut :

$$p_a = \rho_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (1.37)$$

Le potentiel vitesse satisfait également à l'équation de propagation :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \Delta \varphi = 0 \quad (1.38)$$

I.2.d Equations de propagation dans les solides

Exprimons l'équation de conservation de la quantité de mouvement (1.14) dans le cas d'un solide. Il est préférable de prendre pour variable, le déplacement \vec{u} d'un atome par rapport à sa position d'équilibre [11].

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = \rho F_i + \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (1.39)$$

Rappelons la loi de Hooke généralisée, relation linéaire entre les contraintes T_{ij} et les déformations ε_{ij} pour un solide (isotrope ou anisotrope) :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.40)$$

Avec c_{ijkl} , tenseur de rang 4, contenant les constantes élastiques du matériaux et ε_{ij} qui est égale à la partie symétrique du tenseur des déformations :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.41)$$

Si le solide est homogène et isotrope, les propriétés élastiques sont inchangées dans toutes symétries et rotations des axes, les tenseurs des contraintes et déformations ont les mêmes axes principaux. Le tenseur c_{ijkl} ne dépend plus que de 2 constantes, appelées constantes de Lamé (λ_l et μ_l), la relation précédente s'écrit :

$$T_{ij} = \lambda_l \varepsilon_{ll} \delta_{ij} + 2\mu_l \varepsilon_{ij} \quad (1.42)$$

Ces constantes peuvent être exprimées en fonction du module d'Young Y et du coefficient de Poisson ζ :

$$\lambda_l = \frac{Y\zeta}{(1+\zeta)(1-2\zeta)} = c_{1122} \quad (1.43)$$

$$\mu_l = \frac{Y}{2(1+\zeta)} = \frac{c_{1111} - c_{1122}}{2} = c_{4444} \quad (1.44)$$

Généralement $\lambda_l \approx 2\mu_l$, donc $\zeta \approx \frac{1}{3}$.

L'équation (1.29) peut s'écrire :

$$T_{ij} = \lambda_l \varepsilon_{ij} \delta_{ij} + 2\mu_l \varepsilon_{ij} = \lambda_l \varepsilon_{ij} \delta_{ij} + \mu_l \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.45)$$

En introduisant cette relation dans l'équation de conservation de quantité de mouvement (1.39) et en négligeant les forces de volume (pesanteur), on peut écrire :

En notation tensorielle :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(\lambda_l + \mu_l) \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right] + \mu_l \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \quad (1.46)$$

En notation vectorielle :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda_l + \mu_l) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu_l \Delta \vec{u} \quad (1.47)$$

On peut découpler les trois composantes du vecteur \vec{u} , en le décomposant en un potentiel scalaire α et en un potentiel vecteur $\vec{\beta}$.

$$\vec{u} = \overline{\text{grad}} \alpha + \overline{\text{rot}} \vec{\beta} \quad (1.48)$$

Ce qui signifie que le déplacement \vec{u} se décompose en un vecteur irrotationnel $\vec{u}_L = \overline{grad}\alpha$ (propagation longitudinale) et en un vecteur sans divergence $\vec{u}_T = \overline{rot}\vec{\beta}$ (propagation transversale). En remplaçant \vec{u} dans l'équation (1.47), on retrouve 2 équations d'Alembert :

$$\boxed{\left(\frac{\rho}{\lambda_1 + 2\mu_1}\right) \frac{\partial \alpha}{\partial t^2} - \Delta \alpha = 0} \quad (1.49)$$

$$\boxed{\left(\frac{\rho}{\mu_1}\right) \frac{\partial \vec{\beta}}{\partial t^2} - \Delta \vec{\beta} = \vec{0}} \quad (1.50)$$

I.2.e Solution de l'équation de propagation

Nous souhaitons donc résoudre l'équation suivante (1.2):

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \Delta \psi = 0$$

Cherchons la solution dans le cas le plus simple, quand la fonction ψ ne dépend que d'une seule variable spatiale cartésienne du fait de symétries : x en coordonnées cartésiennes ou r en coordonnées sphériques. Dans ces deux cas, les résultats sont les mêmes. Prenons l'exemple de la résolution en coordonnées cartésiennes $\psi(x, t)$. Réalisons le changement de variables

suivant : $u = t - \frac{x}{c}$ et $v = t + \frac{x}{c}$.

$$\text{Donc : } \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2 \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right)$$

$$\text{Et : } \frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right)$$

En remplaçant dans l'équation de propagation :

$$\frac{4}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial u \partial v} = \frac{4}{c^2} \cdot \frac{\partial}{\partial u} \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial v} \right) = 0 \quad (1.51)$$

La dérivée partielle de ψ par rapport à v ne dépend pas de u , donc $\frac{\partial \psi}{\partial v} = f(v)$. Ce qui implique : $\psi = F(v) + cste$. La constante peut dépendre de u , donc $\psi(u, v) = F(u) + G(v)$:

$$\psi(x, t) = F\left(t - \frac{x}{c}\right) + G\left(t + \frac{x}{c}\right) \quad (1.52)$$

- $F\left(t - \frac{x}{c}\right)$: composante **progressive** de l'onde, se déplaçant dans le sens des $x > 0$
- $G\left(t + \frac{x}{c}\right)$: composante **régressive** de l'onde, se déplaçant dans le sens des $x < 0$

Nous choisissons de raisonner sur une fonction de l'argument $c \pm \frac{x}{t}$. D'autres changements de variables sont possibles, on pourrait prendre comme argument $x \pm ct$, $\omega t \pm \vec{k} \cdot \vec{x}$ ou $\omega t \pm \vec{k} \cdot \vec{r}$. Avec $\vec{k} = k \vec{u}_x$ le vecteur d'onde, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ le nombre d'onde (en m^{-1}), \vec{r} le vecteur position du point et $\omega = kc$ la pulsation (en $rad \cdot s^{-1}$).

Hypothèses de résolution de l'équation d'onde :

- Le milieu est infini, il n'existe donc pas d'onde régressive : $G=0$
- La solution est périodique
- A $t=0$ et $x=0$, la surpression due à l'onde est nulle

a) Onde progressive plane

Considérons une membrane vibrante plane de dimension infinie. Elle émet une onde progressive plane dans le sens de $x > 0$, les champs de pression et de vitesse peuvent s'écrire :

$$p_a(x, t) = p_{\max} \cdot \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) = p_{\max} \cdot \sin(\omega t - kx) \quad (1.53)$$

$$v(x, t) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t - kx) \quad (1.54)$$

L'équation d'Euler nous donne la relation suivante :

$$\boxed{\frac{p_a}{v} = \frac{P_{\max}}{v_{\max}} = \frac{\rho\omega}{k} = \rho c} \quad (1.55)$$

Introduisons la grandeur physique $A(x,t)$ représentant l'amplitude de déplacement des particules au passage de l'onde acoustique :

$$v(x,t) = \frac{\partial A(x,t)}{\partial t} \quad (1.56)$$

Ce qui implique :

$$A(x,t) = -\frac{v_{\max}}{\omega} \cos(\omega t - kx) = -\frac{P_{\max}}{\rho c \omega} \cos(\omega t - kx) = -A_{\max} \cos(\omega t - kx) \quad (1.57)$$

$$\boxed{A_{\max} = \frac{P_{\max}}{\rho c \omega} = \frac{v_{\max}}{\omega}} \quad (1.58)$$

Nous remarquons, grâce aux équations (1.53) et (1.57) que le déplacement et la pression sont déphasés de $\frac{\pi}{2}$.

b) Onde progressive sphérique

Les ondes planes n'ont pas de réalité physique car les transducteurs ont des dimensions finies. La notion d'onde sphérique est utilisée pour décrire les champs acoustiques émis par les générateurs ultrasonores. Les vitesses et surpressions acoustiques divergent à partir de la source. Traduisons l'expression du Laplacien de (1.38) en coordonnées sphériques :

$$\frac{2}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\phi)}{\partial r^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (\phi)}{\partial t^2} \quad (1.59)$$

On retrouve une équation de propagation avec pour variable $r\phi$, la solution est la même que pour une propagation plane :

$$\phi(r,t) = \frac{1}{r} F\left(t - \frac{r}{c}\right) + \frac{1}{r} G\left(t + \frac{r}{c}\right) \quad (1.60)$$

Ne gardons que le terme progressif, écrivons les expressions de la surpression et de la vitesse :

$$p_a(r,t) = \frac{\rho}{r} F' \left(t - \frac{r}{c} \right) \text{ et } v(r,t) = \frac{1}{rc} F' \left(t - \frac{r}{c} \right) + \frac{1}{r^2} F \left(t - \frac{r}{c} \right) \quad (1.61)$$

L'équation de la vitesse est la somme de 2 termes. Le second terme est prépondérant au voisinage de l'émetteur alors que premier terme l'est pour des points situés loin de l'origine.

I.2.f Célérité des ondes acoustiques

Dans l'équation de propagation, la célérité est égale à $c = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \cdot \chi}}$. Or, la densité est une propriété intrinsèque des matériaux, et nous connaissons l'expression des coefficients de compressibilité des différents états de la matière, nous trouvons donc l'expression des célérités :

a) Célérité acoustique dans un gaz

La compressibilité d'un gaz parfait s'écrit : $\chi = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{\gamma p}$, avec $p = \frac{\rho RT}{M}$ et $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

La célérité du son dans les gaz vaut donc :

$$c_{\text{gaz}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (1.62)$$

Dans un gaz parfait, la vitesse du son n'est fonction que de la température. Par exemple, dans l'air, la vitesse du son vaut 331 m.s⁻¹ à 0 °C, 346 m.s⁻¹ à 25 °C et 715 m.s⁻¹ à 1000 °C.

Dans un gaz réel, la vitesse du son est légèrement dépendante de la pression. Par exemple, à 20 °C dans l'argon, la vitesse du son vaut 321 m.s⁻¹ à 1 bar et 312 m.s⁻¹ à 1000 bars. Cette différence peut être considérée comme négligeable dans la plupart des conditions d'utilisation.

b) Célérité acoustique dans un liquide parfait

La célérité d'une onde acoustique dans un liquide est $c = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \cdot \chi}}$. Contrairement aux gaz, il

n'existe pas de relation d'état simple exprimant la compressibilité des liquides en fonction

d'autres paramètres. Etant donné que la densité moyenne des liquides est environ 1000 fois plus grande que celle des gaz et leur compressibilité 10000 plus petite, la vitesse du son dans les liquides est environ 3 fois plus élevée que dans les gaz.

c) Célérité acoustique dans un solide isotrope

On rappelle que dans un solide, comme dans un liquide visqueux, il existe 2 types de propagation : longitudinale et transversale. Nous avons également établi que les 2 composantes du vecteur déplacement (longitudinale et transversale) satisfaisaient à l'équation de propagation (1.49) et (1.50) avec les constantes (célérités) suivantes :

$$c_T = \sqrt{\frac{\mu_l}{\rho}} \text{ et } c_L = \sqrt{\frac{\lambda_l + 2\mu_l}{\rho}} \quad (1.63)$$

en fonction des constantes de Lamé. Elles s'expriment également en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson :

$$c_L = \sqrt{\frac{Y \cdot (1 - \zeta)}{\rho \cdot (1 + \zeta) \cdot (1 - 2\zeta)}} \text{ et } c_T = \sqrt{\frac{Y}{2 \cdot \rho \cdot (1 + \zeta)}} \quad (1.64)$$

d) Célérité des ondes acoustiques dans certains matériaux

La célérité de l'onde est fortement dépendante de la nature du milieu de propagation (tableau I.2).

Milieu (25°C)	Vitesse (m.s ⁻¹)	Milieu (25°C)	Vitesse (m.s ⁻¹)
Butane	240	Aluminium onde C _T	3100
Dioxyde de carbone	258	Acier (1% de C) C _T	3220
Air	346	Verre C _L	3500-6000
Ethanol	1170	Cuivre C _L	3700
Plomb C _L	1230	Fer C _L	5000
Eau	1480	Acier (1% de C) C _L	5940
Mercure C _L	1500	Aluminium C _L	6300
Altuglass C _L	2680	Diamant C _L	18000

tableau I.2 Célérité des ondes acoustiques dans différents milieux

La célérité d'une onde acoustique $c = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \cdot \chi}}$ est plus faible si le milieu est dense (ρ élevé) et compressible (χ élevé). Cela signifie que dans un matériau dense et mou (plomb), le son se propage moins vite que dans un matériau léger et dur (diamant).

I.2.g Energie, intensité et puissance acoustique

Pour quantifier l'énergie et la puissance acoustique d'une onde longitudinale, écrivons le développement de l'équation (1.15) à l'ordre 2 en $(\rho - \rho_0)$ [10].

$$E \approx \rho_0 e_0 + \left(\frac{\partial(\rho e)}{\partial \rho} \right)_{s, \rho_0} (\rho - \rho_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2(\rho e)}{\partial \rho^2} \right)_{s, \rho_0} (\rho - \rho_0)^2 + \frac{1}{2} \rho_0 v^2 \quad (1.65)$$

Ecrivons les premier et second principes pour une transformation réversible :

$$de = \delta q - p dV = \delta q + \frac{p}{\rho^2} d\rho = T ds + \frac{p}{\rho^2} d\rho \text{ et } h = e + pV \quad (1.66)$$

On peut déterminer la densité d'énergie acoustique : $E_a = E - E_0$:

$$E_a = \frac{1}{2} \rho_0 v^2 + \frac{p_a^2}{2 \rho_0 c_0^2} = \frac{1}{2} \rho_0 v^2 + \frac{1}{2} \chi p_a^2 \quad (1.67)$$

Le premier terme représente la densité volumique d'énergie cinétique et le second, la densité volumique d'énergie potentielle.

Dans le cas d'une onde progressive plane, la densité d'énergie potentielle est égale à la densité d'énergie cinétique : on dit qu'il y a équirépartition d'énergie. On obtient l'expression de la densité volumique d'énergie acoustique (en $J.m^{-3}$) :

$$E_a = \rho_0 v^2 = \chi p_a^2 \quad (1.68)$$

On définit la densité du flux d'énergie ($W.m^{-2}$), c'est à dire la quantité d'énergie transportée par unité de temps, par l'onde acoustique traversant l'unité de surface perpendiculaire à la direction de propagation, par :

$$\vec{J}_a = c \cdot E_a \cdot \vec{u}_z = p_a \cdot \vec{v} \quad (1.69)$$

Donc
$$|\overline{J}_a| = \rho_0 c_0 v^2 = \frac{1}{\rho_0 c_0} p_a^2 \quad (1.70)$$

L'intensité acoustique I_a est la moyenne temporelle du flux d'énergie acoustique, elle s'exprime en W.m^{-2} (ou W.cm^{-2}) :

$$I_a = \overline{|\overline{J}_a|} = \frac{\rho_0 c_0 v_{\max}^2}{2} = \frac{p_{\max}^2}{2\rho_0 c_0} \quad (1.71)$$

L'intensité acoustique subjective I_{dB} (en dB), qui caractérise le son perçu physiologiquement, est définie par une échelle logarithmique :

$$I_{dB} = 10 \cdot \log \left(\frac{I_a}{I_0} \right) \quad (1.72)$$

Cette grandeur n'a aucune dimension mais il est convenu de l'appeler "intensité en décibel", avec la référence I_0 correspondant à l'intensité subjective 0 Bel. Par convention, elle est égale à 10^{-12} Wm^{-2} , qui correspond à l'intensité acoustique minimale perceptible par une oreille humaine à la fréquence de 1000 Hz.

La puissance acoustique (en W) P_a reçue par une surface S est définie comme suit :

$$P_a = I_a S \quad (1.73)$$

En sonochimie, les milieux ne sont pas considérés comme infinis du fait de la petite taille des espaces de propagation. En milieu fini, on préfère parler de surpression acoustique en un point, plutôt que d'intensité acoustique, car l'énergie est piégée dans certaines zones du fluide.

I.3 Propagation des ondes acoustiques dans un milieu fini

Les propagations que nous étudions ont lieu en milieux finis (espace clos). L'onde sonore est réfléchiée aux interfaces (frontière entre 2 milieux de propriétés acoustiques différentes) ainsi un système d'ondes progressives et régressives s'établit. Dans certaines conditions, des ondes stationnaires peuvent apparaître.

I.3.a Impédance acoustique

Introduisons la notion d'impédance acoustique d'un matériau Z_m comme étant le rapport entre

la surpression et la vitesse : $Z_m = \frac{p}{v}$. Pour une onde progressive plane, ce rapport vaut :

$$Z_m = \rho_m c_m = \sqrt{\frac{\rho_m}{\chi_m}} \quad (1.74)$$

Avec, rappelons le, ρ_m la masse volumique, c_m la célérité de l'onde acoustique et χ_m la compressibilité du milieu.

L'impédance acoustique caractérise la résistance qu'un milieu oppose à sa mise en mouvement lorsqu'il est traversé par une onde sonore, elle est exprimée en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou en Rayleigh ($1 \text{ rayl} = 1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Les impédances acoustiques de différents milieux sont données dans le tableau I.3.

Milieu	Impédance acoustique (en rayl)
Air	413
Eau	$1,5.10^6$
PMMA	$3,3.10^6$
Cuivre	$3,1.10^7$
Fer	$3,9.10^7$

tableau I.3 Impédance acoustique de différents milieux

I.3.b Réflexion et réfraction

Lorsqu'une onde incidente (*i*) progressive (dans le sens des *x* positifs) atteint une interface entre deux milieux (1 et 2), une partie de celle-ci est réfléchi (*r*) sous forme d'onde régressive (dans le sens des *x* négatifs). L'autre partie est réfractée ou transmise (*t*) dans le second milieu sous forme d'onde progressive. La continuité de la surpression et de la vitesse sur une interface impose que :

- La pression doit être la même de part et d'autre de l'interface : $p_i + p_r = p_t$
- La quantité de mouvement est conservée, pour une masse constante : $\vec{v}_i \cdot \vec{u}_x + \vec{v}_r \cdot \vec{u}_x = \vec{v}_t \cdot \vec{u}_x$

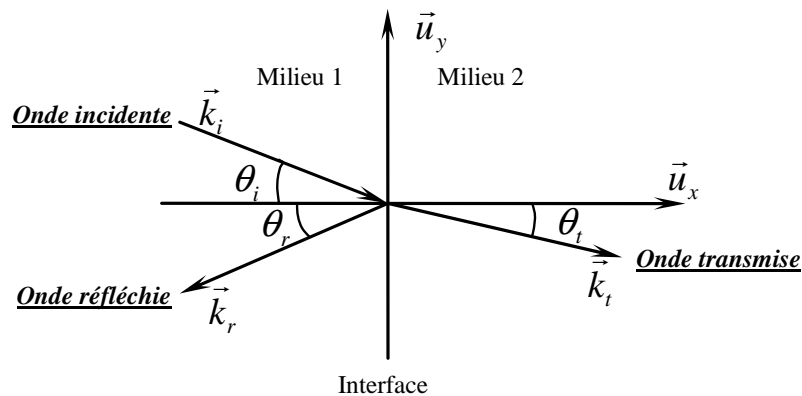


figure I.7 Réflexion et transmission d'une onde progressive incidente sur une surface plane

Ces conditions impliquent que les pulsations des ondes incidente, réfléchi et réfractée soient identiques. Cela signifie que la fréquence d'une onde ne change pas en fonction du milieu de propagation. En introduisant la définition de l'impédance acoustique dans les conditions de continuité :

$$Z_1 v_i + Z_1 v_r = Z_2 v_t \quad (1.75)$$

$$v_i \cdot \cos(\theta_i) - v_r \cdot \cos(\theta_r) = v_t \cdot \cos(\theta_t) \quad (1.76)$$

et sachant que la réflexion et la transmission des ondes acoustiques sont régies par les lois de

Snell-Descartes, soit : $\theta_i = \theta_r$ et $\frac{\sin(\theta_i)}{c_1} = \frac{\sin(\theta_t)}{c_2}$. Nous pouvons définir les coefficients de

réflexion et de transmission en termes de vitesse (r_v et t_v), de surpression (r_p et t_p) et d'énergie acoustique (r_E et t_E) dans le cas d'ondes longitudinales:

- En termes de vitesse :

$$r_v = \frac{v_r}{v_i} = \frac{Z_1 \cdot \cos(\theta_i) - Z_2 \cdot \cos(\theta_t)}{Z_1 \cdot \cos(\theta_i) + Z_2 \cdot \cos(\theta_t)}, \quad t_v = \frac{v_t}{v_i} = \frac{2 \cdot Z_1 \cdot \cos(\theta_i)}{Z_1 \cdot \cos(\theta_i) + Z_2 \cdot \cos(\theta_t)} \quad \text{avec } t_v = 1 + r_v \quad (1.77)$$

- En termes de surpression :

$$r_p = \frac{p_r}{p_i} = \frac{Z_2 \cdot \cos(\theta_i) - Z_1 \cdot \cos(\theta_t)}{Z_1 \cdot \cos(\theta_i) + Z_2 \cdot \cos(\theta_t)}, \quad t_p = \frac{p_t}{p_i} = \frac{2 \cdot Z_2 \cdot \cos(\theta_i)}{Z_1 \cdot \cos(\theta_i) + Z_2 \cdot \cos(\theta_t)} \quad \text{avec } t_p = 1 + r_p \quad (1.78)$$

- En termes d'énergie :

$$r_E = \frac{E_r}{E_i} = \frac{(Z_1 \cdot \cos(\theta_i) - Z_2 \cdot \cos(\theta_t))^2}{(Z_1 \cdot \cos(\theta_i) + Z_2 \cdot \cos(\theta_t))^2}, \quad t_E = \frac{E_t}{E_i} = \frac{4 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot \cos(\theta_i) \cdot \cos(\theta_t)}{(Z_1 \cdot \cos(\theta_i) + Z_2 \cdot \cos(\theta_t))^2} \quad \text{avec } r_E + t_E = 1 \quad (1.79)$$

Nous calculons quelques valeurs de ces coefficients dans le tableau I.4.

Milieu 1	Milieu 2	Z1(rayl)	Z2(rayl)	R	T
Eau	Air	1,50E+06	413	99,89%	0,11%
Eau	Pyrex	1,50E+06	1,31E+07	63,13%	36,87%
Pyrex	Air	1,31E+07	413	99,99%	0,01%
Eau	PMMA	1,50E+06	3,30E+06	14%	86,00%
Eau	Cuivre	1,50E+06	4,46E+07	87,40%	12,60%
Eau	Silicone	1,50E+06	1,50E+06	0%	100%

tableau I.4 Valeurs des coefficients de réflexion et de transmission entre différents milieux

Dans le cas de deux milieux d'impédances acoustiques différentes (Z_1 et Z_3), séparés par un troisième milieu (Z_2) d'épaisseur d , il existe deux interfaces. En écrivant les équations de continuité des déplacements et de la surpression, on trouve l'expression des coefficients de transmission et de réflexion en termes d'énergie :

$$t_E = \frac{4Z_1Z_3}{(Z_1 + Z_3)^2 \cos^2(2\pi d / \lambda) + (Z_2 + Z_1Z_3 / Z_2)^2 \sin^2(2\pi d / \lambda)} \quad \text{et } r_E + t_E = 1 \quad (1.80)$$

Dans le cas particulier où $Z_2 = \sqrt{Z_1Z_3}$ et $d = (2n+1)\frac{\lambda}{4}$, le coefficient de transmission vaut 1.

Ce cas de figure permet de réaliser une adaptation d'impédance entre deux milieux de propriétés acoustiques différentes.

Notons que dans les applications que nous présenterons dans la partie C, l'onde est transmise d'un milieu liquide à un milieu solide. Dans le cas d'une incidence oblique, il se produit des conversions de modes. En effet, l'onde est réfractée sous deux angles avec changement de polarisation et donne lieu à une onde longitudinale et une autre transversale. Nous ne présentons pas cette théorie car nous n'aborderons pas les conversions de modes dans la suite de ce travail.

I.3.c Ondes stationnaires

Lorsqu'une onde progressive plane est réfléchiée dans son milieu d'origine par une interface, l'onde incidente et l'onde réfléchiée interfèrent entre elles et donnent naissance à un système d'ondes stationnaires. Utilisons l'expression de la surpression acoustique induite par une onde progressive plane (1.53) :

$$p_i = p_{i\max} \cdot \sin(\omega t - kx)$$

Supposons que l'incidence soit normale à la surface, la surpression induite par l'onde réfléchiée qui se propage dans l'autre sens s'écrit :

$$p_r = p_{r\max} \cdot \sin(\omega t + kx) \quad (1.81)$$

L'onde résultante s'écrit comme la somme des 2 ondes :

$$p = p_{i\max} \cdot \sin(\omega t - kx) + p_{r\max} \cdot \sin(\omega t + kx) \quad (1.82)$$

Dans le cas d'une réflexion totale ($t_p=1$), on obtient $p_{i\max} = p_{r\max}$, donc :

$$p = 2p_{i\max} \left[\sin(\omega t) \cos(kx) \right] \quad (1.83)$$

C'est une équation à variables séparées, la dépendance spatio-temporelle n'existe plus, il existe donc une période temporelle $T_\omega = \frac{2\pi}{\omega}$ et une période spatiale (longueur d'onde)

$T_x = \lambda = \frac{2\pi}{k}$. Cette onde ne se déplace plus dans l'espace, on l'appelle onde stationnaire et la

surpression s'annule pour les points vérifiant la relation $x = (2n+1)\frac{\pi}{2k} = (2n+1)\frac{\lambda}{4}$ avec n entier. On appelle ces points des nœuds de pression, la surpression acoustique y est nulle. Les

points vérifiant la relation $x = n \frac{\pi}{k} = n \frac{\lambda}{2}$ sont des ventres de pression, la surpression acoustique y oscille entre deux extrema ($\pm 2 p_{\max}$ pour une réflexion totale). Le déplacement des particules $A(x,t)$ étant déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la surpression, les ventres de pression correspondent donc à des nœuds de déplacement et réciproquement.

Dans le cas d'une onde plane, des plans équidistants s'établissent perpendiculairement à la direction de propagation. Ces plans sont tour à tour des ventres et des nœuds de pression, distants entre eux de $\frac{\lambda}{4}$. Ainsi les ventres de pression se situent aux abscisses $x = n \frac{\lambda}{2}$ et les nœuds de pression aux abscisses $x = (2n+1) \frac{\lambda}{4}$. Dans le cas où la surface réfléchissante est une interface rigide (eau – verre), le déplacement des particules au niveau de la paroi est nulle, et dans le cas d'une interface libre (eau – air), c'est la surpression qui est nulle au niveau de la surface (figure I.8).

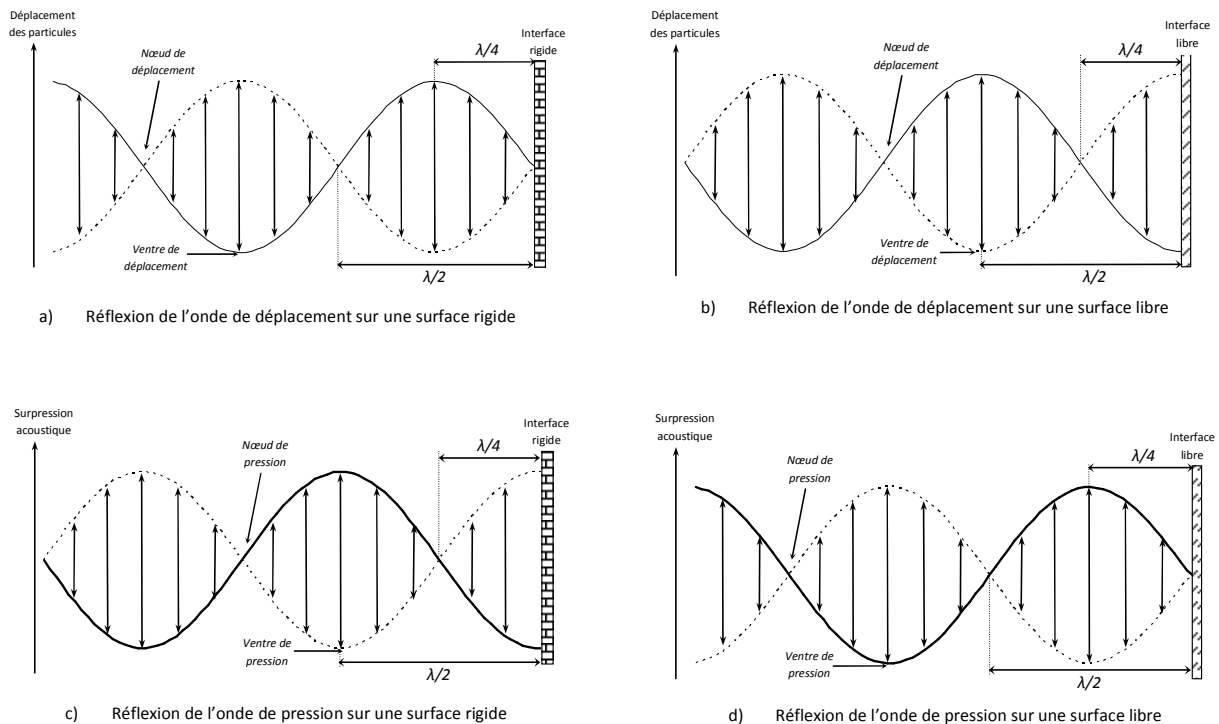


figure I.8 Etablissement d'une onde stationnaire par réflexion de l'onde de déplacement (a,b) et de l'onde de pression (c,d) sur une interface rigide ou libre.

I.3.d Atténuation acoustique dans les fluides

Nous avons supposé jusqu'ici qu'il y avait conservation du flux d'énergie lors de la propagation de l'onde. Or dans un fluide réel, plusieurs mécanismes sont à l'origine de la dissipation progressive et irréversible de l'énergie acoustique qui entraîne une atténuation de l'onde. Le rapport des amplitudes de l'onde de pression entre deux points d'abscisses x_1 et x_2 ($x_2 > x_1$) vaut r_{12} :

$$r_{12} = \frac{P_{2\max}}{P_{1\max}} = e^{-\alpha(x_2-x_1)} \quad (1.84)$$

Ce rapport, en termes d'énergie, d'intensité et de puissance acoustique, est égal au rapport r_{12} au carré :

$$r_{12}^2 = \frac{E_{a_2}}{E_{a_1}} = \frac{I_{a_2}}{I_{a_1}} = \frac{P_{a_2}}{P_{a_1}} = e^{-2\alpha(x_2-x_1)} \quad (1.85)$$

Avec α le coefficient d'atténuation acoustique (en m^{-1}). On le trouve également dans la littérature en décibel : $\alpha(dB) = 10 \log(r_{12})^2$, en Neper : $\alpha(Np) = \frac{20}{\ln 10} \alpha(dB) \approx 8,686 \alpha(dB)$, en $dB.m^{-1}$ ou encore en $Np.m^{-1}$. Par ailleurs, comme l'atténuation dépend de la fréquence, on la trouve parfois en $dB.m^{-1}.Hz^{-1}$ ou encore en $Np.m^{-1}.Hz^{-1}$.

Deux phénomènes sont à l'origine de l'atténuation acoustique, l'absorption et la diffusion :

- **L'absorption** de l'onde qui est due à trois causes :
 - La viscosité du fluide qui est à l'origine des frottements internes des particules du fluide entre elles et des frottements du fluide sur les parois.
 - La conductivité thermique responsable des échanges de chaleur entre les zones du fluide comprimées, dont la température augmente, et les zones du fluide relaxées, dont la température diminue.
 - La relaxation moléculaire qui traduit, dans un fluide polyatomique, un échange d'énergie entre l'onde acoustique et les mouvements internes des molécules (translation, rotation, vibration).

- **La diffusion** du rayonnement ultrasonore dans toutes les directions de l'espace à cause de la présence d'hétérogénéités dans le milieu de propagation. Ces hétérogénéités sont principalement les bulles de cavitation (chapitre II.2), qui elles-mêmes possèdent leur propre mécanisme de dissipation d'énergie.

a) L'absorption acoustique due à la viscosité des fluides

Rappelons le tenseur des contraintes dans un fluide réel (1.11) : $T_{ij} = -p_h \delta_{ij} + \tau_{ij}$, où p_h représente la pression hydrostatique, et τ_{ij} le tenseur des contraintes dû à la viscosité du fluide. Comme dans le chapitre I.2.d, écrivons le taux de déformation, qui est la partie symétrique du tenseur gradient des vitesses (1.41) : $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$.

En considérant le fluide isotrope et newtonien, nous obtenons le tenseur des contraintes dû à la viscosité du fluide (1.42) : $T_{ij} = \lambda_t \varepsilon_{ii} \delta_{ij} + 2\mu_t \varepsilon_{ij}$. Ecrivons ce tenseur avec les coefficients de viscosité :

$$T_{ij} = 2\eta_d \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{ii} \right) + \eta_v \delta_{ij} \varepsilon_{ii} \quad (1.86)$$

Avec $\eta_d = \mu_t$: coefficient de viscosité de cisaillement (viscosité dynamique) en Pa.s, associé aux contraintes tangentielles lors du glissement relatif de deux couches de fluide adjacentes.

Et $\eta_v = \lambda_t + \frac{2}{3} \mu_t$: coefficient de viscosité de volume (second coefficient de viscosité) en Pa.s, qui est lié aux variations de volume du fluide. En introduisant les équations (1.11), (1.41) et (1.86) dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement (1.14), on obtient :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla P + \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{v}) \quad (1.87)$$

En reprenant le calcul de l'équation de propagation et en introduisant l'équation (1.87) à la place de l'équation d'Euler, on obtient l'équation de propagation dans un fluide visqueux :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \frac{b}{c^2} \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} - \Delta \varphi = 0 \text{ ou } \left(1 + \frac{b}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Delta \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \quad (1.88)$$

$$\text{Avec } b = \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d \right) \cdot \frac{1}{\rho_0}$$

Considérons la solution harmonique de l'équation sous la forme : $\varphi = \varphi_0 e^{i[(k+i\alpha_{vis})x - \omega t]}$, dont la partie imaginaire α_{vis} est le coefficient d'absorption due à la viscosité du fluide (en m^{-1}). On en déduit :

$$\alpha_{vis} = \frac{\omega^2}{2\rho_0 c^3} \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_d \right) \quad (1.89)$$

Signalons que les ondes acoustiques de cisaillement (ondes transversales) se propagent dans les fluides visqueux. Leur vitesse est très faible par rapport aux ondes longitudinales. Leur mouvement est donc rapidement découplé de celui des ondes longitudinales. On admet donc que les vitesses des particules dérivent d'un potentiel scalaire.

b) L'absorption acoustique due à la conductivité thermique des fluides

Selon Mason et Lorimer [12], il faut également prendre en compte l'absorption acoustique due à la conductivité thermique des fluides dans l'atténuation globale de l'onde. En effet, il existe un transfert de chaleur entre les zones de compression (augmentation de la température) et les zones de relaxation (diminution de la température). Une unité de volume redonnera moins d'énergie lors de sa détente qu'elle n'en a reçue lors de sa compression, il y a donc une perte d'énergie acoustique. Un coefficient d'absorption α_{th} (en m^{-1}) a été établi par Kirchhoff :

$$\alpha_{th} = \frac{\omega^2}{2\rho_0 c^3} \frac{k_T (\gamma - 1)}{C_p} \quad (1.90)$$

k_T : conductivité thermique du milieu ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, avec C_p et C_v : capacités thermiques à pression et à volume constante ($J \cdot K^{-1}$)

c) Absorption acoustique due à la relaxation moléculaire

Selon Jordan [13], il faut introduire un facteur de relaxation moléculaire dans le calcul de l'absorption acoustique. Pour Fox et Rock [14], ce facteur de relaxation est à prendre en compte pour des basses fréquences, mais devient négligeable à haute fréquence, quand la

période du signal est plus courte que le temps de relaxation. Nous ne tiendrons pas compte de ce facteur d'absorption dans la suite de l'étude.

d) Absorption acoustique dans les fluides

L'absorption acoustique totale (α) comporte donc un terme dû à la viscosité (α_{vis}) et un terme dû à la conductivité thermique du fluide (α_{th}) :

$$\alpha = \alpha_{vis} + \alpha_{th} = \frac{\omega^2}{2\rho_0 c^3} \left(\eta_v + \frac{4}{3}\eta_d + \frac{k_T(\gamma-1)}{C_p} \right) \quad (1.91)$$

L'inconvénient de cette expression est que la seconde viscosité η_v ne peut pas être calculée théoriquement et ne peut être déterminée qu'en mesurant le coefficient d'absorption acoustique. Elle serait comprise entre 2 et 10 dans les liquides et voisine de 0 dans les gaz selon Eckart [15]. Pour l'eau, Litovitz et Davis [16] donnent des valeurs du rapport $\frac{\eta_v}{\eta_d}$ variant

entre 2,33 et 3,11 pour différentes conditions de température et de pression. Fox et Rock [14] ont étudié l'absorption des ondes sonores à des fréquences variant de 7 à 50MHz. Ils ont établi une relation qui donne le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence (en m^{-1}):
 $\alpha_{eau} = 21,5 \cdot 10^{-15} f^2$ et $\alpha_{air} = 5,6 \cdot 10^{-7} f^2$.

Nous remarquons que l'absorption est toujours plus élevée pour les hautes que pour les basses fréquences. Pour qu'une onde progressive perde la moitié de son intensité acoustique dans l'eau à 20 kHz, il faut plus de 40 km, à 500 kHz il faut environ 60 m et à 3 MHz il faut moins de 2 m.

I.3.e Rayonnement d'une source ultrasonore

Nous avons précisé (§I.2.g), qu'en milieu fini, nous préférons parler de niveau de pression acoustique en un point, que de flux d'énergie traversant une surface définie. Pour cela, nous considérons la pression totale en un point M du champ acoustique, comme étant la somme des contributions en pression de chaque élément de surface de la source acoustique. C'est le principe d'Huygens : chaque élément de surface émet une onde sphérique qui interférera avec celle des autres éléments.

Tous les points de la surface émettrice vibrent en phase avec la même amplitude de vitesse (v_S). Nous présentons ici le calcul du potentiel vitesse en un point $M(r,\theta,t)$ dans le plan (Oxz) ,

dans le cas d'un disque émetteur de rayon R_t [17]. L'élément de surface considéré dS est défini par ses coordonnées polaires σ et φ figure I.9.

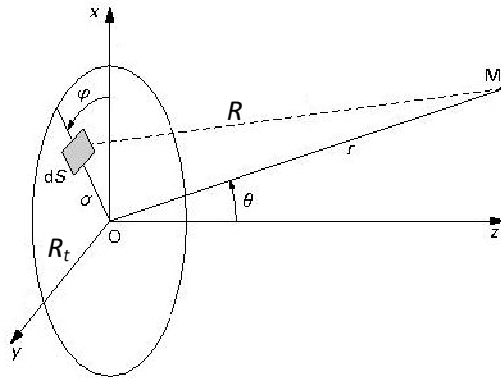


figure I.9 Paramétrage du disque vibrant (type piston dur)

Le potentiel vitesse s'exprime à l'aide l'intégrale de Rayleigh (1.92) :

$$\phi(r, \theta, t) = v_s e^{i\omega t} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \int_0^{R_t} \frac{e^{-ikR}}{R} \sigma d\sigma \quad (1.92)$$

Avec $R = (r^2 + \sigma^2 - 2r\sigma \sin \theta \cos \varphi)^{1/2}$, la distance entre l'élément de surface et le point M considéré. Cette équation est transposable aux calculs de pression acoustique émise par des surfaces concaves [18], en adaptant, bien sûr, le paramétrage de la surface. La figure I.10 donne une représentation du résultat du calcul de cette intégrale, dans le cas d'un disque plan.

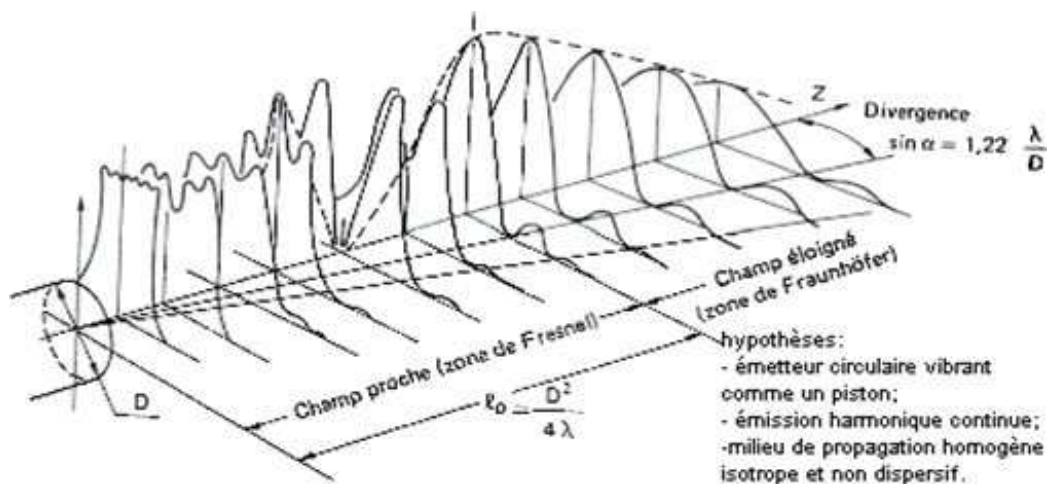


figure I.10 Champ acoustique émis par un transducteur circulaire [19]

Nous pouvons distinguer deux zones bien distinctes, celle de champ proche et celle de champ lointain figure I.11 :

- Zone de champ proche (ou zone de Fresnel). Dans cette zone, l'intensité acoustique s'annule en plusieurs points de l'axe et il existe d'importants pics d'intensité dans les plans radiaux, en particulier quand elle est nulle sur l'axe. En effet, dès que le rayon du transducteur est supérieur à la longueur d'onde ($R_t > \lambda$), la surface émettrice peut être divisée en plusieurs zones de Fresnel, dont les effets peuvent s'annuler par interférences destructives en certains points du champ acoustique.
- Zone de champ lointain (ou zone de Fraunhofer). Dans cette zone, l'onde est établie et elle diverge.

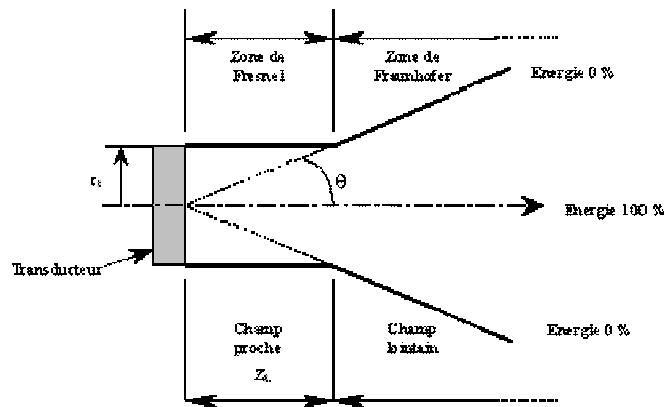


figure I.11 Représentation des zones de champ proche et de champ lointain d'un champ sonore

L'intégration de l'équation (1.92) se simplifie si on calcule le potentiel sur l'axe acoustique (Oz). Dans ce cas $\theta=0$ et la pression acoustique s'écrit [10] :

$$p_a(z,t) = Zv_n \left[1 - e^{(-ik(\sqrt{z^2 + R_t^2} - z))} \right] e^{i(\omega t - kz)} \quad (1.93)$$

Avec Z l'impédance acoustique. Le tracé de cette fonction fait apparaître clairement la frontière entre ces deux zones, pour $z=z_l$. Elle correspond au dernier maximum de la fonction $p_a(z,t)$, c'est-à-dire pour :

$$z_l \approx \frac{R_t^2}{\lambda} \quad (1.94)$$

Avec λ la longueur d'onde.

Nous calculons la limite entre ces deux zones pour les fréquences qui nous intéressent dans cette étude. Rappelons que ces valeurs sont calculées pour des émetteurs circulaires plans, car dans le cas de surfaces concaves, on ne parle plus de champs proche ou lointain.

- A 500 kHz avec $R_t=25$ mm : $z_l=208$ mm
- A 750 kHz avec $R_t=20$ mm : $z_l=200$ mm
- A 3 MHz avec $R_t=20$ mm : $z_l=800$ mm

Dans la zone de champ lointain (pour $z \gg R_t$), l'intégration de l'équation (1.92) sur l'angle φ fait apparaître une fonction de Bessel de premier ordre J_1 :

$$\phi(r, \theta, t) = \frac{R_t^2 v_n}{2r} \frac{2J_1(kR_t \sin \theta)}{kR_t \sin \theta} e^{i(\omega t - kr)} \quad (1.95)$$

La fonction $J_1(x)/x$ est maximale ($=1$) pour $x_1=3,83$, $x_2=7,02\dots$ A une distance r donnée, la pression est maximale pour $\theta=0$, puis elle décroît quand θ augmente et s'annule une première fois pour $k.R_t.\sin \theta = 3,83$, donc pour :

$$\sin \theta_1 = \frac{0,61.\lambda}{R_t} \quad (1.96)$$

En pratique, l'essentiel de l'énergie émise par le disque est contenu dans un cône d'angle $\theta_d=2 \theta_1$, appelé angle de divergence du faisceau :

$$\theta_d \approx 1,22 \frac{\lambda}{R_t} \quad (1.97)$$

Pour $\lambda \ll R_t$.

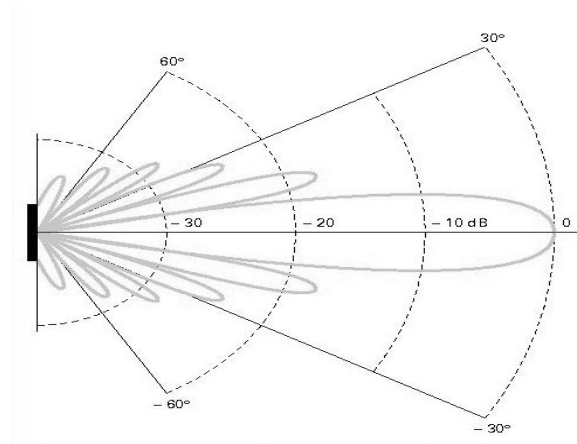


figure I.12 Rayonnement de l'intensité acoustique émise pour une source de rayon $R_t=3\lambda$

La figure I.12 représente un diagramme de rayonnement de l'intensité acoustique émise pour une source de rayon $R_t=3\lambda$. Notons que pour nos transducteurs, le rapport $\frac{\lambda}{R_t}$ varie entre 0,12 et 0,025, ce qui implique de faibles angles de divergence : entre $1,4^\circ$ et 7° .

La figure I.13 montre un calcul de la pression acoustique dans le plan $(0xz)$ pour différente fréquence.

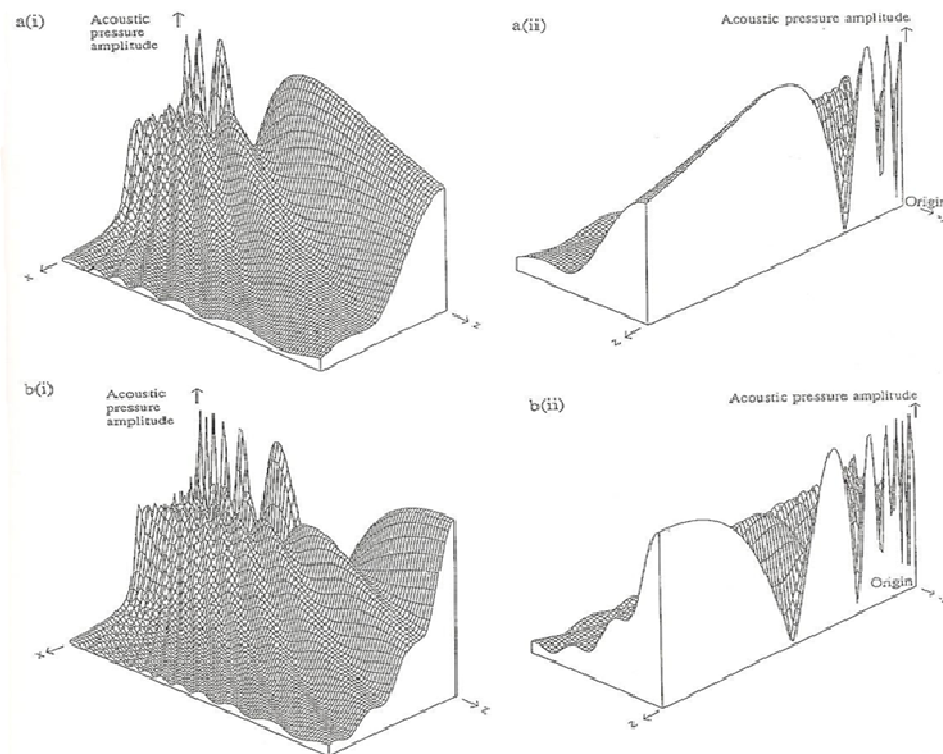


figure I.13 Répartition du champ de pression pour un transducteur circulaire de 6 MHz (a) et 12 MHz (b), placé dans le plan $(0xy)$ [20]

Chapitre II : Interactions ultrasons liquide

Lors de leur propagation dans les milieux (solide, liquide ou gaz), les ultrasons génèrent différents phénomènes, que l'on peut classer en deux catégories : les effets primaires qui sont directement liés à la propagation de l'onde acoustique et les effets secondaires qui sont les conséquences des premiers (principalement dus à la cavitation). Dans les liquides, les phénomènes primaires induits par le passage d'une onde ultrasonore sont : la cavitation acoustique, l'échauffement du milieu de propagation, la pression de radiation, les courants de convection et les ondes de chocs. Les phénomènes secondaires sont la sonolyse de l'eau, les microjets, les geysers, la sonoluminescence, l'érosion, la passivation, la dépassivation... Nous présentons dans ce chapitre, certains de ces phénomènes qui présentent un intérêt pour la sonochimie et plus particulièrement pour notre application.

II.1 Effets thermiques

L'absorption de l'onde acoustique se traduit par une augmentation de la température du milieu de propagation. Elle est le résultat des échanges thermiques entre les phases de compression / relaxation et des frottements visqueux entre les tranches du liquide. L'énergie absorbée par unité de temps et de volume, c'est-à-dire la puissance volumique absorbée Q_{us} (en $W.m^{-3}$) par le milieu de propagation, lors du passage de l'onde monochromatique s'exprime par la relation de Pierce [21] :

$$Q_{us} = \frac{2\alpha}{\rho_0 c_0 \omega^2} \left(\frac{\partial p_a}{\partial t} \right)^2 \quad (2.1)$$

Ce qui revient à :

$$Q_{us} = 2\alpha I_a \quad (2.2)$$

Avec α le coefficient d'absorption et I_a l'intensité acoustique. Cette équation traduit la capacité des ultrasons à induire un échauffement dans le milieu de propagation en l'absence de cavitation. Rappelons que le coefficient d'absorption augmente avec la fréquence, d'où une énergie absorbée plus importante pour les plus hautes fréquences. Par abus de langage, nous appellerons Q_{us} la puissance absorbée dans la suite de cette étude.

Lors d'une propagation en milieu clos (hypothèse de réflexion totale aux interfaces), la totalité de l'énergie acoustique est convertie en chaleur. Même si l'amortissement est faible sur une courte distance, l'onde est confinée dans le réacteur sonochimique (réflexion quasi-totale sur les parois et à l'interface eau / air). Cette hypothèse est valable au dessus et en dessous du seuil de cavitation, mais ne tient pas compte des éventuelles réactions sonochimiques endothermiques comme la sonolyse de l'eau ($\Delta H = -383 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [22].

Une part de l'échauffement du milieu est imputable à l'élévation en température du transducteur lors de la conversion électro-acoustique. Pour des raisons technologiques, cet échauffement est plus important à basses qu'à hautes fréquences.

II.2 Cavitation acoustique

La cavitation est un phénomène qui se traduit par la naissance (nucléation), l'oscillation radiale (croissance) et l'implosion (effondrement) de bulles de gaz et de vapeur, dans un liquide soumis à une dépression. Ce phénomène peut exister aussi bien pour une onde progressive que pour une onde stationnaire. Au vu de nos conditions expérimentales, nous n'étudierons que le cas de la cavitation en régime d'onde stationnaire. Dans ce cas, les bulles de cavitation apparaissent dans les ventres de pression de l'onde, qui correspondent aux zones de forte amplitude de pression.

La particularité de la cavitation acoustique est de concentrer l'énergie acoustique dans un petit volume, ce qui se traduit par des températures en milliers de degrés, des pressions en GPa, des accélérations locales pouvant atteindre 12g, des émissions de photons et des ondes de choc. Par contre, ces phénomènes font de la cavitation acoustique un problème multiphysique complexe, ce qui explique la difficulté de la contrôler, de la prédire et de la modéliser.

II.2.a Les seuils de cavitation

Le comportement des bulles de cavitation dépend de leur taille initiale, de la nature du champ ultrasonore local et de la tension de surface du liquide. On peut distinguer deux comportements dynamiques des bulles de cavitation : la « cavitation stable » qui correspond à l'oscillation de la bulle et la « cavitation inertielle » qui est caractérisée par la croissance explosive de la bulle pendant la phase de raréfaction suivi par une implosion violente.

a) Equilibre statique d'une bulle dans un liquide

Considérons une microbulle de rayon R_0 constituée de gaz et de vapeur d'eau. A l'équilibre, les pressions de gaz p_g et de vapeur p_v s'opposent à la pression hydrostatique du liquide p_h et à la tension de surface σ . La bulle étant à l'équilibre, la pression de vapeur est considérée égale à la pression de vapeur saturante à T_0 : $p_v = p_{vs}(T_0)$.

$$p_g + p_{vs}(T_0) = p_h + \frac{2\sigma}{R_0} \quad (2.3)$$

L'augmentation de l'interface entre deux milieux nécessite de l'énergie, donc sans force compensatrice, une interface a tendance à décroître. Dans le cas d'une bulle, la force compensatrice est la pression de Laplace : $\frac{2\sigma}{R_0}$. Cette force est négligeable pour les bulles de

grande taille mais ne l'est plus pour les bulles de rayon proche de $\frac{2\sigma}{p_0}$ [23]. Par exemple,

pour une bulle d'air dans un liquide à pression atmosphérique ($p_0=1$ bar et $\sigma = 0,072 N.m^{-1}$) :

$\frac{2\sigma}{p_0} = 1,45 \mu m$. C'est précisément l'ordre de grandeur de la taille des bulles de cavitation

acoustique, c'est pour cela que la tension de surface du liquide est un facteur important.

b) Seuil de Blake : équilibre d'une bulle soumise à une dépression acoustique

Considérons maintenant que le liquide soit traversé par une onde acoustique et étudions le cas d'une phase de dépression acoustique p_a , la bulle va croître de R_0 à r et la pression du gaz va chuter de p_g à p'_g . Ces valeurs vérifient l'équation suivante de dilatation du gaz (rapport des volumes) :

$$\frac{p'_g}{p_g} = \frac{R_0^3}{r^3} \quad (2.4)$$

Ecrivons le nouvel équilibre en faisant les hypothèses suivantes : l'expansion de la bulle est isotherme (transformation lente), il n'y a pas d'échange de matière, le gaz est supposé parfait :

$$p_h - p_a = \left(p_h + \frac{2\sigma}{R_0} - p_{vs}(T_0) \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 + p_{vs}(T_0) - \frac{2\sigma}{r} \quad (2.5)$$

Le tracé de la fonction $p_h + p_a = f(r)$ donne la variation du rayon d'équilibre de la bulle en fonction de la pression du liquide.

Cette fonction passe un minimum que l'on nomme « seuil de Blake », qui correspond à la limite de stabilité radiale de la bulle, on la note [23] :

$$p_a^{crit} = p_h - p_{vs}(T_0) + p_h \left(\frac{4\alpha_s^3}{27(1-\alpha_s)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Avec $\alpha_s = \frac{2\sigma}{p_h R_0}$ la pression de Laplace. Ainsi, si la dépression acoustique est en dessous du seuil de Blake, elle devient suffisante pour vaincre la tension de surface et la bulle connaît alors une croissance explosive.

c) Seuil de diffusion rectifiée

Safar [24] propose l'expression suivante comme pression acoustique minimale, pour qu'une bulle de rayon R_D puisse croître par diffusion rectifiée :

$$\frac{p_D}{p_0} = \frac{[3\gamma(1+X_D) - X_D][1 - (f/f_{res})^2](1 - C_g + X_D)^{1/2}}{[6(1+X_D)]^{1/2}} \quad (2.7)$$

Avec $X_D = \frac{2\sigma}{p_0 R_D}$, γ le ratio des chaleurs spécifiques, f la fréquence acoustique, f_{res} la fréquence de résonance de la bulle de rayon R_D , et C_g le coefficient de saturation en gaz ($C_g=1$: saturation). Ce qui signifie que plus la fréquence de résonance de la bulle est proche de la fréquence acoustique et que la saturation en gaz est élevée, plus le seuil de cavitation par diffusion rectifiée est bas.

Richardson [25] donne l'expression de la fréquence de résonance d'une bulle de gaz dans des conditions adiabatiques, valable pour des bulles de grandes tailles ou pour des fréquences élevées. Devin [26] a montré que pour les basses fréquences et pour des bulles de petites tailles, il valait mieux utiliser l'hypothèse de transformation isotherme. Devin unit ces deux hypothèses avec la courbe de « rupture » et donne la valeur du rayon de la bulle en fonction de sa fréquence de résonance :

$$R^* = 1,7(K/\rho c_p f_{res})^{1/2} \quad (2.8)$$

Avec K , ρ et c_p la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique à pression constante.

Ces bulles grossissent par diffusion rectifiée jusqu'à atteindre une taille qui les autorise à vibrer à la même fréquence que les ondes acoustiques. La diffusion rectifiée signifie que le volume de gaz entrant dans la bulle lors de la phase d'expansion est plus important que le volume de gaz sortant de la bulle lors de la phase de compression. Ceci est dû au fait que la surface d'échange avec le liquide est plus petite : la bulle grossit (figure II.1). Ensuite, soit elles implosent moins violemment que les bulles de cavitation inertielle car les gaz amortissent l'implosion, soit elles coalescent puis remontent à la surface et participent au dégazage du liquide.

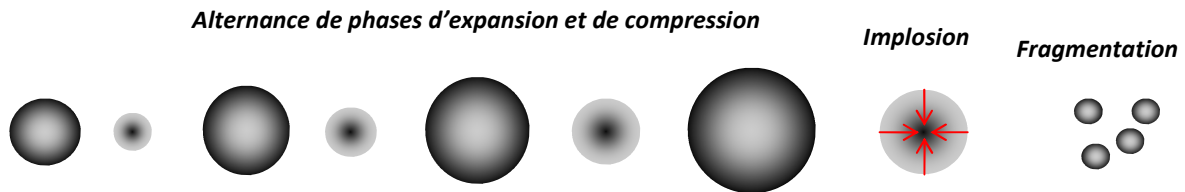


figure II.1 Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée

d) Seuil de cavitation inertielle

Ce seuil de cavitation est calculé par Apfel [27] à partir de l'équation de Rayleigh-Plesset. C'est une étude fréquentielle de la dynamique de la bulle. En dérivant l'équation (2.12) par rapport au temps, en considérant la vapeur compressible, les gaz incompressibles, les termes de viscosités négligeables et la surpression acoustique de la forme $p_a = -P_{max} \cdot \sin(\omega t)$ (on commence par la pression négative), Apfel donne le seuil de cavitation inertielle suivant :

$$R_T = \frac{0,82}{\omega} (r_p - 1) \left(\frac{p_0}{\rho r_p} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{2}{3} (r_p - 1) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.9)$$

Avec $r_p = \frac{P_{max}}{p_0}$, et si $r_p \gg 1$, l'expression devient :

$$R_T = \frac{0,72}{\omega} \left(\frac{p_0}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} r_P^{\frac{5}{6}} \quad (2.10)$$

Pour les fréquences élevées et pour les pressions acoustiques faibles, il faut tenir compte de la viscosité du fluide. Si le temps caractéristique de la viscosité est supérieur au cinquième de la période [27], il faut apporter une correction à l'équation (2.10), qui est définie par le rayon d'inertie R_I :

$$R_I = \frac{0,3}{f} \left(\frac{\Delta p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Exemple : soit une bulle de 20 μm dans l'eau, soumise à un pic de pression acoustique de 0,2 bar. Le temps caractéristique de la viscosité vaut 3 μs , ce qui est négligeable dans le cas d'une onde de 20 kHz (période = 50 μs) mais pas pour une fréquence de 200 kHz (période = 5 μs).

e) Représentation de Apfel

Apfel [27] a rassemblé sur un même diagramme plusieurs seuils de cavitation. La figure II.2 représente l'évolution du rayon d'équilibre de la bulle en fonction de la surpression acoustique pour différentes fréquences.

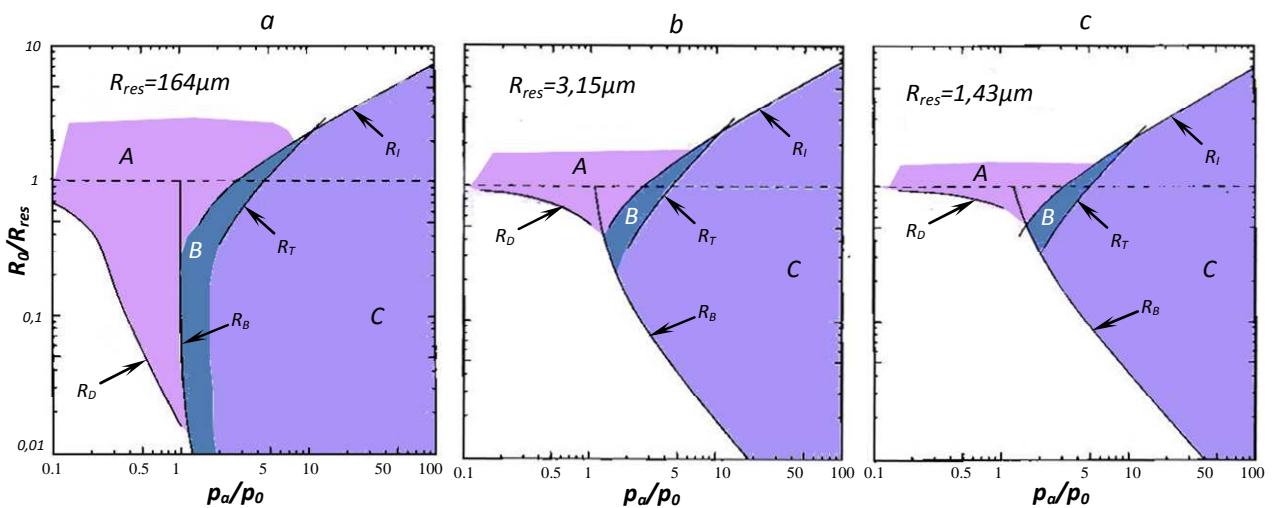


figure II.2 Prédiction de la cavitation dans l'eau saturée d'air à des fréquences de 20 kHz (a), 1 MHz (b), 2,5 MHz (c). On retrouve en abscisse le rapport de pression et le rapport des rayons en ordonnée [27]

Les frontières entre les différentes zones sont :

- R_B : seuil de Blake
- R_D : seuil de diffusion rectifiée
- R_T : seuil de cavitation inertielle
- R_I : seuil d'inertie au-delà duquel les effets d'inertie l'emportent
- R_{res} : rayon de résonance

Trois zones apparaissent distinctement sur la figure II.2 :

- Zone A : la bulle croît par diffusion rectifiée. Les bulles qui atteignent la taille de résonance oscillent en phase avec l'onde acoustique et implosent en formant des microbulles. Cette implosion est amortie par les gaz contenus dans la bulle, elle n'est donc pas responsable des dégradations observables sur la surface des solides. Cette zone est plus grande pour les basses fréquences et pour les liquides ayant une saturation en gaz élevée. Si la saturation en gaz est faible, seules les bulles de taille proche du rayon de résonance auront une croissance par diffusion rectifiée.
- Zone B : la bulle croît par diffusion rectifiée. Elle n'a pas la possibilité d'atteindre le seuil de cavitation inertielle, c'est la cavitation stable. Dans le cas où la bulle atteint le rayon de résonance, elle peut imploser en microbulles.
- Zone C : la bulle connaît une expansion explosive, c'est une bulle de cavitation instable. Son implosion n'est pas amortie, et son énergie est très importante. Par exemple, pour une bulle de diamètre 29 μm et pour obtenir une énergie de l'implosion de 0,1 erg ($1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$), il faut une surpression acoustique de 1,2 bars à 20 kHz et une surpression acoustique de 19 bars à 1 MHz [27].

Cette représentation théorique conduisant à la prédiction des seuils de cavitation, qui semblait établie depuis plusieurs années, est aujourd'hui sujette à controverse. De très récents travaux menés par Robert Mettin et Olivier Louisnard respectivement de l'université de Göttingen et de l'école des Mines d'Albi, proposent une nouvelle approche incluant notamment l'influence de la tension de surface et la dynamique des bulles de cavitation.

II.2.b Dynamique des bulles de cavitation

Après avoir présenté les différents seuils de cavitation, nous nous intéressons maintenant à l'étude dynamique de la bulle. Pour cela, nous utilisons l'équation de Rayleigh-Plesset qui décrit le mouvement de la surface de la bulle en supposant qu'elle se déforme sphériquement et que le liquide est incompressible et non visqueux.

a) L'équation de Rayleigh-Plesset

Considérons une bulle de rayon initial R_0 à t_0 et de rayon r à t . L'énergie cinétique de la bulle est donnée par :

$$\frac{\rho}{2} \int_{R_0}^{\infty} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 4\pi r^2 dr = 2\pi\rho r^3 \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \quad (2.12)$$

La bulle est soumise aux forces de pression (hydrostatique p_h et acoustique p_a), à la tension de surface en compression et à la pression interne p_{int} en expansion. Le travail de ces forces s'écrit :

$$-\int_{R_0}^r \left(p_h + p_a + \frac{2\sigma}{r} - p_{int} \right) 4\pi r^2 dr \quad (2.13)$$

La pression interne p_{int} s'exprime selon l'équation (2.4). L'équation de Rayleigh-Plesset se trouve en effectuant le bilan énergétique de la bulle :

$$\rho \left[r \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right] = \left(p_h - p_v + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^3 - p_h - p_a + p_v - \frac{2\sigma}{r} \quad (2.14)$$

Supposons qu'après avoir grossi, cette bulle atteint le rayon r . Celui-ci est choisi comme le nouveau rayon initial à partir duquel commence la phase d'implosion. Lors de l'effondrement de la bulle, les effets associés à la tension de surface ainsi qu'à la viscosité peuvent être négligés, l'équation se met sous la forme :

$$\rho d \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 r^3 \right] = 2r^2 (p_v - p_h - p_a) dr \quad (2.15)$$

En intégrant cette équation avec $p_h + p_a = cste$ on trouve la vitesse radiale de déformation de la bulle :

$$\frac{dr}{dt} = -\sqrt{\frac{2(p_h + p_a - p_v)}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{r^3} - 1 \right)} \quad (2.16)$$

En l'intégrant une seconde fois entre R_0 et 0 , on trouve le temps théorique d'implosion de la bulle τ_i (s) :

$$\tau_i \approx 0,915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{(p_h + p_a - p_v)}} \quad (2.17)$$

La comparaison avec l'expérience donne d'excellents résultats, justifiant les hypothèses d'approximation : viscosité et tension de surface négligeables.

Pour des diamètres de bulles très petits, il faut tout de même tenir compte de la compressibilité et de la viscosité du fluide. L'étude de l'équation (2.14) fait intervenir :

Le temps caractéristique de la viscosité : $\tau_\eta = \frac{R_0^2}{\eta_c}$ (2.18)

Le temps caractéristique de la pression (due à la compressibilité) : $\tau_p = R_0 \sqrt{\frac{\rho}{p_h - p_v}}$ (2.19)

Le temps caractéristique de la tension de surface : $\tau_\sigma = \sqrt{\frac{\rho R_0}{2\sigma}}$ (2.20)

Ces temps s'additionnent avec l'équation (2.17) pour donner le temps d'implosion de la bulle.

b) Population de bulles

Dans les réacteurs sonochimiques, les bulles sont regroupées sous forme d'amas et interagissent avec l'onde acoustique. La propagation en milieu cavitant est très différente de la propagation en milieu homogène, même pour un faible taux de bulles [28]. En effet, la présence de bulles modifie la compressibilité du milieu et constitue autant d'interfaces qui diffuseront l'onde acoustique. Pour étudier cela, Commender et Prosperetti [29] considèrent une population de n bulles homogènes de rayon R_0 , et définissent la fraction volumique des bulles dans un volume de liquide V :

$$\delta = n \frac{4\pi R_0^3}{3 V} \quad (2.21)$$

La masse volumique du mélange s'écrit $\rho' = \delta \cdot \rho_{gaz} + (1 - \delta) \cdot \rho_{liq}$, on trouve l'expression de la célérité du son dans un milieu cavitant :

$$\frac{1}{c^2} = \frac{\delta}{c_{gaz}^2} + \frac{1 - \delta}{c_{liq}^2} - (\rho_{liq} - \rho_{gaz}) \frac{d\delta}{dp} \quad (2.22)$$

Coakley et Nyborg [30] donnent l'expression de l'atténuation acoustique dans un milieu cavitant en fonction de la surface apparente de la bulle πR_0^2 :

$$\alpha_{cav} = \left(\frac{291}{\delta} \right) \pi R_0^2 \quad (2.23)$$

Données numériques : avec une fraction volumique de bulles de 1% dans l'eau, la célérité de l'onde tombe à 1000 m.s⁻¹ au lieu de 1500 m.s⁻¹ en l'absence de cavitation. Le coefficient d'atténuation à 1 MHz vaut 0,1 m⁻¹ contre 0,02 m⁻¹ en l'absence de cavitation. Les bulles jouent donc un rôle très important dans l'absorption de l'onde qui s'ajoute à la diffusion.

c) Les forces de Bjerknes

Les forces de Bjerknes (primaire et secondaire) sont les forces que subirait le volume de fluide qui remplacerait la bulle, elles sont une généralisation de la force d'Archimède.

La force de Bjerknes primaire F_B résulte du gradient de pression qu'il y aurait dans l'écoulement en l'absence de bulle, elle s'exprime comme suit :

$$F_B = \iint_S -pndS = \iiint_V -\nabla p dV \approx -V\nabla p \quad (2.24)$$

Cette force est proportionnelle au volume de la bulle, lorsque la bulle est en phase d'expansion, son volume augmente et la force de Bjerknes la pousse vers les ventres de pression de l'onde stationnaire avec une forte amplitude. Lors des phases de compression, la force de Bjerknes est de plus faible intensité et en direction des nœuds de pression [31].

La force de Bjerknes secondaire prend en compte, en plus du champ d'accélération de l'onde acoustique, le champ d'accélération produit par une bulle voisine. Il résulte une force dirigée selon l'axe liant les centres des deux bulles [32]. Cette force permet de prédire partiellement l'attraction ou la répulsion de deux bulles de cavitation.

Les forces de Bjerknes ne sont pas les seules forces s'exerçant sur la bulle de cavitation, qui subit également les forces suivantes : la force de masse ajoutée (transport de la couche de fluide autour de la bulle), la force visqueuse, la force de pesanteur et la force d'Archimède.

II.2.c Ondes de choc et microjets générés par les bulles de cavitation

a) Onde de choc

Lors de la phase d'implosion, la bulle de cavitation inertielle s'effondre violemment sur elle-même, elle émet une onde de choc dans le milieu. Les gaz qu'elle contient jouent le rôle d'amortisseur lors de cet effondrement et conduisent à l'oscillation de la bulle, que l'on nomme « bruit acoustique » (figure II.3). La mesure hydrophonique des ondes de choc et des bruits acoustiques est d'ailleurs utilisée pour l'étude des bulles de cavitation [33].

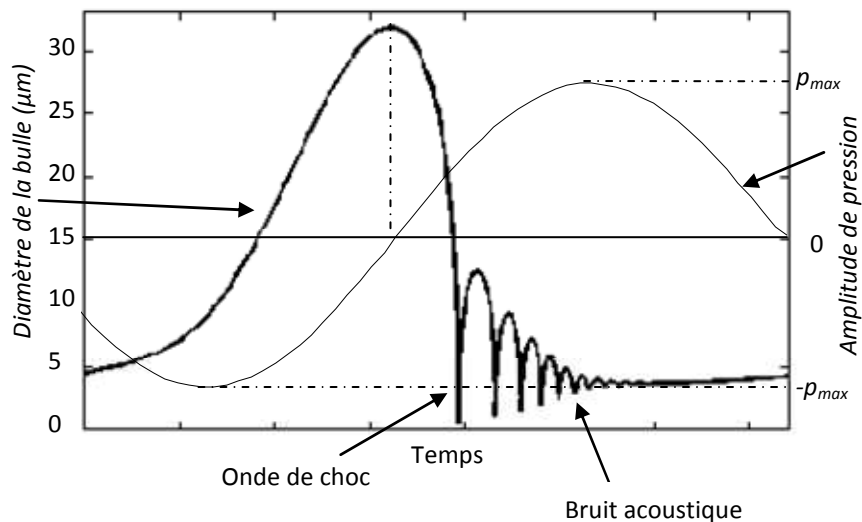


figure II.3 Evolution du rayon d'une bulle de cavitation inertielle sur une période de l'onde acoustique [34]

Sirotyuk [35] donne une valeur de la pression de l'onde de choc lors de l'implosion d'une cavité en fonction de son rayon avant l'implosion (R_{max}), de son rayon à la fin de l'implosion (R_{min}) et de la pression à l'intérieur de la bulle avant l'implosion (p_{int}) :

$$P_{chb} = \frac{p_{int}}{4^{4/3}} \left(\frac{R_{max}}{R_{min}} \right) \quad (2.25)$$

Comme le rayon maximum des bulles est plus élevé à basse fréquence qu'à haute fréquence, l'onde de choc produit par ces bulles de cavitation est plus importante. Ce qui explique, entre autres, l'utilisation de basses fréquences pour le nettoyage par ultrasons.

L'oscillation des bulles de cavitation conduit certains auteurs à les considérer comme des oscillateurs secondaires dans le système [36, 37].

b) Microjets

L'implosion des bulles de cavitation n'est pas la même selon que l'on soit dans le liquide ou au voisinage d'une paroi. En effet, au milieu du liquide, la bulle implose de façon symétrique, tandis qu'au voisinage d'une paroi, l'implosion est asymétrique et donne naissance à des pics de pression de l'ordre de plusieurs centaines de MPa voire de GPa. Ces pics de pression sont les conséquences de deux mécanismes : l'onde de choc due à l'implosion de la bulle et les microjets issus de l'implosion asymétrique.

A proximité d'une surface, la bulle s'effondre sur elle-même sous forme toroïdale en entraînant un microjet dirigé vers la paroi comme le montre la figure II.4. La vitesse des microjets dépend de la pression à laquelle est soumise la bulle au moment de l'implosion.

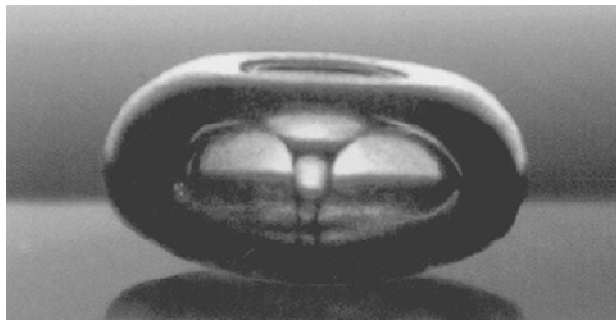


figure II.4 Implosion d'une bulle de cavitation à 10 Hz, à proximité d'une surface rigide, Crum [38]

La vitesse de ces microjets peut atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde [39, 40]. C'est ce phénomène qui confère un pouvoir nettoyant aux ultrasons.

II.3 La pression de radiation et le geyser

II.3.a Pression de radiation

Tout objet (bulle, particule, interface...) placé dans un champ acoustique subit une force de pression qui est appelée pression de radiation. Il est d'usage de distinguer deux pressions de radiation, la pression de Rayleigh et la pression de Langevin.

La pression de Rayleigh est la composante continue de la surpression (valeur moyenne non nulle). En effet, la masse volumique du milieu soumis à une pression acoustique diffère de la masse volumique à l'équilibre. La pression acoustique de Rayleigh a été définie comme la différence entre la pression moyenne sur une surface en mouvement et la pression qui existerait sur un fluide au repos de même densité [41] :

$$P_{rad,rayl} = \frac{(1+\gamma)I_a}{2c} \quad (2.26)$$

La pression de Langevin est définie comme la différence entre la pression moyenne exercée sur un obstacle soumis à un champ acoustique et la pression qui régnerait dans le même milieu au repos derrière cet obstacle. Cette pression s'exprime de la manière suivante :

$$P_{rad,lange} = (1+r_E) \frac{I_a}{c} \quad (2.27)$$

Avec r_E le coefficient de réflexion en énergie et I_a l'intensité acoustique.

La pression de radiation la plus utilisée en sonochimie est la pression de Langevin, car elle s'applique aux systèmes ouverts à l'atmosphère, tandis que la pression de Rayleigh est utilisée dans le cas d'un tube fermé.

On définit la force de radiation sur une surface S par :

$$F_{rad} = P_{rad} \cdot S \text{ (en N)} \quad (2.28)$$

On peut utiliser cette force pour mesurer l'énergie acoustique car elle lui est proportionnelle.

II.3.b Geyser

Cette force de radiation est responsable de la formation d'un geyser (fontaine acoustique) à l'interface eau-air. Cette force provoque un soulèvement de l'interface qui est proportionnel à l'intensité ultrasonore et qui est d'autant plus grand que la viscosité du fluide est faible. Ce geyser peut atteindre plusieurs centimètres voire dizaines de centimètres de hauteur [42]. Si le geyser est suffisamment intense, le milieu peut se disperser en fines gouttelettes. On utilise ce phénomène pour nébuliser des liquides dans la fabrication d'aérosol.

II.4 Les courants de convection

La propagation d'ondes acoustiques peut entraîner la création d'un écoulement à grande échelle connu sous le nom de courant acoustique. On peut distinguer deux types de courants acoustiques : le courant d'Eckart pour lequel le mouvement est créé au sein du fluide par les tensions de Reynolds résultant du passage de l'onde acoustique, et le courant de Rayleigh où les tensions de Reynolds agissent sur les couches limites acoustiques qui se développent le long des parois solides. Nous nous intéresserons aux courants d'Eckart, également connus sous le nom de « vent de quartz » qui sont liés à l'absorption acoustique dans le fluide.

Nous avons vu que lorsqu'un fluide visqueux absorbe l'onde acoustique, l'énergie absorbée initie des courants acoustiques dirigés dans le sens de la propagation de l'onde. Comme l'onde est absorbée, il existe un gradient d'énergie au sein du liquide qui correspond à une force F_z que Nyborg définit par la relation suivante [43] :

$$F_z = \frac{2\alpha}{\rho c} I_a \quad (2.29)$$

Eckart donne une expression de la vitesse $U(r)$ des courants acoustiques en un point repéré par sa position axiale r par rapport à l'axe du transducteur [44, 45] :

$$U(r) = \frac{\alpha I_a R_t^2}{\eta_a c} G(r) \quad (2.30)$$

Avec $G(r)$ un facteur géométrique dépendant du rayon du transducteur (R_t) et du réacteur (R_c), pour un transducteur plan. Eckart [15] donne les expressions suivantes :

$$G(r) = \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{r^2}{R_t^2} \right) - \left(1 - \frac{R_t^2}{2R_c^2} \right) \left(1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_c} \right) \right] \text{ pour } 0 \leq r \leq R_t \quad (2.31)$$

$$\text{Et } G(r) = \left[\left(1 - \frac{R_t^2}{2R_c^2} \right) \left(1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right) - \ln \left(\frac{R_t}{R_c} \right) \right] \text{ pour } R_t \leq r \leq R_c \quad (2.32)$$

De nombreux travaux ont été menés sur l'étude des courants acoustiques. Frenkel [46] et Kamakura [47] donnent une valeur d'environ 2 cm.s^{-1} pour une fréquence de 1MHz et une puissance de 1 W.cm^{-2} . Madelin [44] trouve une valeur de $0,5 \text{ cm.s}^{-1}.\text{W}^{-1}$ à 8 MHz et Cosgrove [48] mesure une vitesse maximale de 5 cm.s^{-1} pour un transducteur de 3,3 MHz à 3 W.cm^{-2} . Toutes ces valeurs sont du même ordre de grandeur, mais dans le cas d'un transducteur focalisé, les vitesses des courants acoustiques sont bien plus élevées du fait de la concentration d'énergie, impliquant une plus grande absorption.

La pression de radiation peut également induire un courant acoustique dans un fluide cavitant par son action sur les bulles de cavitation.

L'échauffement du transducteur est également responsable d'un mouvement convectif du liquide que nous négligerons. En effet, la chaleur émise par nos transducteurs hautes fréquences est assez faible compte tenue du volume du réacteur, ce qui n'est pas le cas à basses fréquences.

Ces courants ont pour effet d'agiter le milieu de propagation, ils sont accélérateurs du transfert de matière, ce qui explique l'intérêt que leur porte la sonochimie.

II.5 Sonoluminescence

La sonoluminescence, découverte par Harvey et Frenkel [49] dans les années 1930, désigne l'émission de lumière dans un liquide soumis à une onde acoustique. Ce phénomène est une conséquence de la cavitation mais son origine est encore mal connue et peut être expliquée soit par une théorie électrique, soit par une théorie thermique (ou du point chaud).

La théorie électrique [49-51] considère l'existence d'une double couche électrique à la surface de la bulle qui se déchargera par effet couronne (corona) lors de son collapse. Cette décharge ionise les gaz rares présents dans la bulle et crée un plasma qui est à l'origine de l'émission lumineuse.

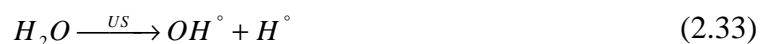
La théorie du point chaud [52, 53] considère que les températures atteintes dans la bulle au moment de l'implosion, provoquent une émission lumineuse comparable à celle d'un corps noir. De plus, les molécules excitées par la recombinaison des radicaux libres se désactivent en émettant des raies lumineuses.

C'est surtout cette dernière théorie qui est utilisée pour étudier la sonoluminescence d'un nuage de bulles (MBSL : Multi Bubble SonoLuminescence) ou d'une bulle seule (SBSL : Single Bubble SonoLuminescence).

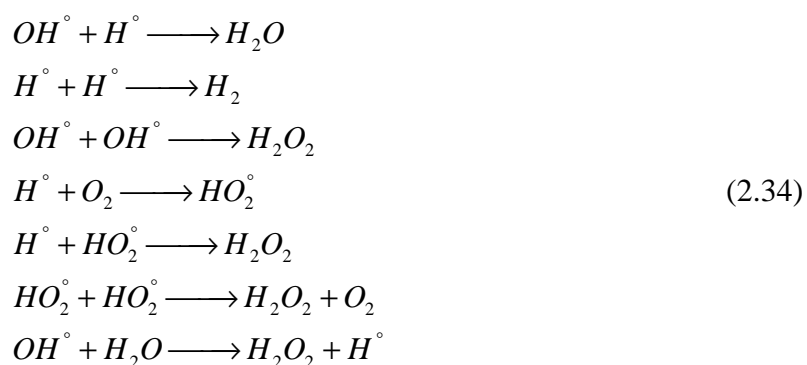
II.6 Sonolyse

Lors de l'implosion des bulles de cavitation inertielle (§ II.2.a) les conditions de température et de pression sont extrêmes (>1000 K et >100 bars). Ces conditions peuvent provoquer la scission des molécules du milieu de propagation (les liquides aqueux dans notre cas) et donner naissance à des radicaux libres dans les zones d'implosion des bulles. Ces radicaux sont ensuite dispersés dans le liquide par l'intermédiaire des courants acoustiques.

La propagation d'ultrasons de puissance dans l'eau va créer une scission homolytique des molécules H₂O pour former des radicaux hydroxyles et hydrogènes [54] :



Ces radicaux interagissent ensuite avec les espèces en solution et plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence du radical HO₂[°] [55-57]. Lorimer donne une liste des recombinaisons possibles des radicaux avec les espèces en solution [58] :



Luche [59] distingue deux types de radicaux :

1. Les radicaux H° et OH° stables dont la durée de vie est supérieure à celle de la bulle de cavitation, qui pourront réagir avec les autres espèces présentes dans le milieu.
2. Les radicaux H° et OH° instables dont la durée de vie est inférieure à celle de la bulle de cavitation, ils se recombinent entre eux dans la bulle et forment de nouvelles espèces chimiques dans l'eau : HO_2° , H_2O_2 , H_2 .

Ces radicaux sont à l'origine de nombreuses réactions d'oxydoréduction et sont utilisés pour interagir avec des ions métalliques ou des composés organiques dissous dans l'eau.

II.7 Cas particulier des ultrasons focalisés (HIFU)

C'est en 1918 que Langevin constata qu'en plaçant sa main dans un faisceau ultrasonore d'1 kW, il ressentait une douleur vive, semblable à une brûlure. Dès lors, l'idée de thérapie ultrasonore par hyperthermie commence à naître dans les esprits. Cependant, l'utilisation d'ultrasons en thérapie ne pouvait se faire qu'en focalisant l'onde acoustique (HIFU) sur une zone restreinte, pour épargner les tissus sains autour de la zone à traiter.

Les avancées technologiques en science des matériaux et en électronique ont permis de réaliser des transducteurs focalisés. C'est en 1942 que Lynn [60] réalise les premières expériences utilisant un transducteur focalisé en médecine, mais il faut attendre l'année 1955 pour que Fry [61] démontre la destruction tissulaire par ultrasons focalisés. On parle alors de chirurgie ultrasonore non invasive. Ce n'est que dans les années 2000 que les HIFU (High Intensity Focused Ultrasound) firent leurs apparitions en sonochimie.

Dans cette étude, nous utilisons à la fois des transducteurs à géométrie plane et concave. Il existe des différences majeures entre ces deux technologies, à savoir les niveaux de densité d'énergie mis en jeu et la morphologie des champs acoustiques.

Dans les chapitres précédents, la surpression acoustique était négligeable devant la pression du fluide au repos. Quand cette condition n'est plus vérifiée, comme au point focal d'un transducteur concave, l'hypothèse de petits déplacements n'est plus vérifiée. L'acoustique des fortes puissances fait apparaître de nouveaux phénomènes que nous présentons dans ce chapitre.

II.7.a Ondes de choc

Les équations de propagation du chapitre I, sont établies avec les hypothèses de petites perturbations et de fluide non visqueux. Quand ces hypothèses ne sont plus vérifiées, les équations de conservation et l'équation d'état ne peuvent plus être linéarisées. Un terme dissipatif et un terme de non-linéarité interviennent dans l'équation de propagation. Nous n'aborderons pas cette branche de l'acoustique dans ce travail, mais nous en présenterons les conséquences directes.

Lors de la propagation d'une onde sinusoïdale (figure II.5.a), la densité du fluide est plus grande dans les zones de compression, que dans les zones de dépression. La célérité de l'onde, étant une fonction de la densité, elle sera plus élevée dans les zones comprimées que

dans les zones en dépression. Les zones de célérité élevée vont se rapprocher des zones de célérité plus lente. L'onde de pression subit une distorsion, pouvant aller jusqu'à l'apparition d'ondes de choc (figure II.5.b et figure II.5.c). Après propagation sur une certaine distance, l'onde de choc est atténuée (figure II.5.d), puis, l'énergie n'étant plus suffisante (déplacement trop faible), l'onde retrouve une forme sinusoïdale (figure II.5.e).

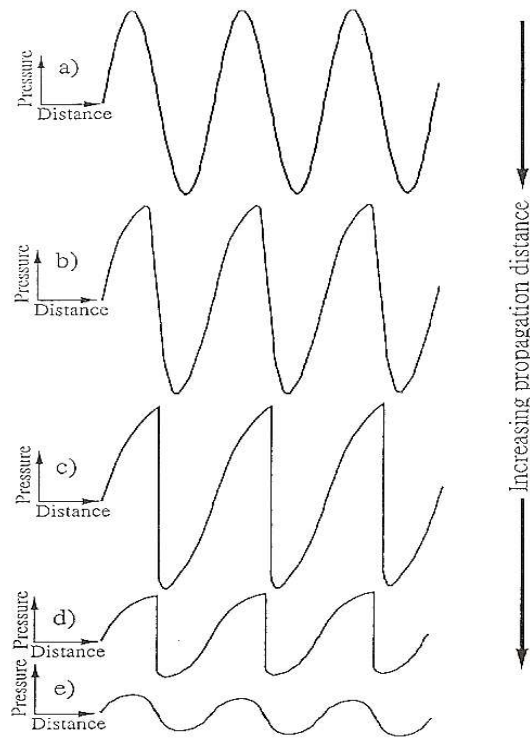


figure II.5 Evolution de la non-linéarité (distorsion) de l'onde. Pression acoustique en fonction de la distance au transducteur [20]

Leighton [20] définit la distance d'apparition de l'onde de choc x_{ch} (en m), en fonction du paramètre de non-linéarité β ($\beta = 3,5$ pour l'eau) (1.25) :

$$x_{ch} = \frac{1}{\beta M k}, \text{ avec } M_{ch} \text{ le nombre de Mach : } M_{ch} = \frac{v}{c} \quad (2.35)$$

Khokhlova [62] donne une valeur de $x_{ch}=75 \text{ mm}$ pour une surpression de 20 bars au point focal d'un transducteur de 1MHz et de $x_{ch}=2,5 \text{ mm}$ pour une surpression de 200 bars au point focal d'un transducteur de 3MHz. Ces valeurs de pression ne sont jamais atteintes dans le cas d'un transducteur plan, mais le sont au point focal d'un transducteur concave. Il est également possible de caractériser l'importance du développement de l'onde de choc avec le paramètre de choc σ_{ch} en fonction de la distance au transducteur z .

$$\text{Pour une onde plane : } \sigma_{ch} = \beta M_{ch} k z = \frac{z}{x_{ch}} \quad (2.36)$$

$$\text{Pour une onde sphérique convergente : } \sigma_{ch} = \beta M_{ch} k r_0 \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \quad (2.37)$$

Avec r_0 la distance focale et r la distance séparant le point focal du point courant.

La décomposition spectrale de l'onde de choc fait apparaître la fréquence fondamentale de l'onde (monochromatique) et plusieurs de ses harmoniques [62]. Cela signifie qu'une onde monochromatique de fréquence f , qui subit une distorsion en onde de choc, se transforme en onde polychromatique composée d'harmoniques de fréquences $f, 2f, 3f...$ Nous avons vu dans le chapitre I.3.d que l'absorption d'une onde acoustique était d'autant plus importante que sa fréquence est élevée. Une onde de choc est donc plus atténuée qu'une onde sinusoïdale. Pour résumer, plus l'intensité de l'onde est élevée, plus l'absorption est forte, ce qui nous amène à la notion de « saturation acoustique » [63]. La saturation acoustique est définie par une pression acoustique maximale qu'il est impossible de dépasser, Khokhlova avance les valeurs suivantes de pression de saturation : 50 MPa à 1 MHz et 25 MPa à 3,5 MHz [62].

II.7.b Cavitation

La particularité du phénomène de cavitation généré par les HIFU est la localisation du nuage de bulles dans la zone focale. Chen [64-66] étudie la naissance et l'évolution de ce nuage de bulles qui possède une structure hélicoïdale dans la zone focale durant les premiers instants de sonication (environ 1 ms). Ensuite, le nuage de bulles prend des formes de grappe ou de banderole au voisinage de la focale et se disperse sous forme irrégulière dans la zone post-focale. Il émet également l'hypothèse que toutes les bulles de cavitation sont formées dans un premier temps au point focal [65] et qu'elles sont ensuite poussées dans la zone post-focale par la force de radiation et le courant acoustique. La présence de ce nuage de bulles au point focal constitue une interface où l'onde acoustique est réfléchiée en direction du transducteur. Cette réflexion augmente l'intensité acoustique dans la zone pré-focale, ce qui explique l'apparition de la cavitation dans cette zone après quelques millisecondes de sonication.

Dans le domaine médical, les chercheurs essaient de maîtriser la dynamique du nuage de bulles pour optimiser les effets thérapeutiques de la cavitation, cette technique est nommée CCW (Cavitation Control Waveform).

Pour cela, Zhu [67] contrôle l'activité cavitationnelle des HIFU par modulation des trains de pulses. Il favorise la cavitation inertielle (la plus énergétique), pendant les cycles où il n'y a pas d'émission. Le rayon des bulles décroît par diffusion des gaz jusqu'à atteindre une taille inférieure au seuil de cavitation inertielle, puis lors du cycle d'émission suivant, ces bulles implosent.

Matsumoto et Ikeda [68, 69] utilisent l'alternance d'émission de pulses hautes et basses fréquences pendant l'émission HF (quelques dizaines de cycles). Les bulles de cavitation se forment et pendant l'émission BF (quelques cycles), le nuage de bulles est soumis à une oscillation forcée. Pendant les cycles de compression de l'onde, le nuage s'effondre violemment sur lui-même et génère une érosion accrue de la surface située à la focale ainsi qu'une onde de choc.

On peut trouver d'autres CCW dans la littérature, comme la modulation d'amplitude, pour abaisser le seuil de cavitation [70], mais nous retiendrons que dans le cas des HIFU, il est possible de contrôler le nuage de bulles de cavitation par modulation du signal.

II.7.c Pression de radiation

La pression de radiation est calculée de la manière suivante pour les transducteurs focalisés en tenant compte des paramètres géométriques $\vartheta = \arcsin\left(\frac{R_t}{d_{foc}}\right)$ avec d_{foc} la distance focale et r_E

le coefficient de réflexion en intensité à l'interface :

$$P_{rad} = \frac{I_a}{2c} (1 + \cos \vartheta) (1 + r_E) \quad (2.38)$$

Cette pression peut atteindre des valeurs importantes au point focal car elle est proportionnelle à l'intensité acoustique I_a .

II.7.d Applications

Les ultrasons possèdent de nombreux domaines d'application, mais les HIFU sont principalement utilisés en médecine. Nous présentons ici brièvement leurs principales utilisations, qui ne sont pas les nôtres mais qui constituent des sources d'inspiration.

A l'origine, les HIFU étaient utilisés pour apporter localement de la chaleur dans les tissus, cette hyperthermie provoque des destructions cellulaires (nécroses des tissus). Leurs premières applications en milieu hospitalier, dans les années 80, concernaient l'ophtalmologie pour le traitement des glaucomes [71, 72], des tumeurs intraoculaires et des décollements de la rétine [73-76]. Malgré son efficacité, cette technique a rapidement été abandonnée au bénéfice des techniques lasers. C'est finalement l'urologie qui est devenue le domaine de prédilection des HIFU dans les années 90 [77].

Aujourd'hui, les HIFU sont utilisés dans de nombreuses thérapies domaines en médecine, comme la destruction de calculs rénaux (lithotripsie), le traitement du cancer de la prostate ou l'ablation de tumeurs. Les actions des ultrasons sur les tissus sont de plusieurs natures : d'une part l'échauffement des tissus dû à l'absorption de l'onde (nécrose à 60-80 °C) [78-80], d'autre part l'érosion par les bulles de cavitation et parfois l'utilisation d'onde de choc pour casser les inclusions solides (calculs) [81-83].

Pour le traitement des cancers de la prostate, deux appareils sont commercialisés [84] : l'Ablatherm[®] de la société Edap-Technomed et le Sonablate[®] de la société Focal Surgery. Le premier travaille à 3 MHz et le second à 4 MHz avec des temps de traitement variant de 3 à 5 secondes pour des puissances de l'ordre de 1500 W.cm⁻². Ces traitements sont réalisés par voie transrectale car ainsi les cibles sont plus facilement accessibles, et la fenêtre acoustique dépourvue de gaz et d'os.

Le traitement extracorporel des organes est un challenge technologique, car les mouvements respiratoires font bouger la cible. Cette technique est actuellement utilisée pour le traitement des cancers du foie, des reins, des seins et des os. La localisation de la cible peut se faire de deux manières, soit par imagerie à résonance magnétique, soit par échographie ultrasonore. Deux appareils sont actuellement commercialisés [84], l'Exablate[®] de la société Insightec et le JC Tumor Therapy[®] de la société Chongqing HAIFU Compagny.

Une technique récemment développée est l'occlusion vasculaire. En effet les ultrasons possèdent des propriétés hémostatiques qui permettent de cautériser les vaisseaux sanguins. Cette méthode est utilisée pour stopper les hémorragies de la rate ou du foie lors d'interventions chirurgicales. Les intensités acoustiques peuvent atteindre 6000 W.cm^{-2} , l'élévation de température au point focal est de l'ordre de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui accélère considérablement la coagulation du sang. A cette température, les fluides tissulaires sont en ébullition et constituent des germes de cavitation qui auront pour conséquence l'agrégation et l'homogénéisation des plaquettes sanguines [85].

De récentes études utilisent la CCW (Cavitation Control Waveform) couplée à l'injection intraveineuse de germes de cavitation pour la destruction de tumeurs. Cette technique en est encore au stade de la validation.

Au vu de toutes ces applications en médecine, il est apparu intéressant pour le laboratoire, d'introduire les HIFU en sonochimie. L'intérêt est d'apporter une forte densité d'énergie locale sur ou dans les matériaux.

Conclusion partie A

Pour présenter notre étude, il était nécessaire de rappeler les connaissances sur la propagation des ondes ultrasonores et sur les phénomènes qu'elles induisent dans les liquides.

Après un bref exposé de l'historique des diverses utilisations des ultrasons, nous avons présenté leurs technologies d'émission. Puis, le caractère temporel des ondes acoustiques et leurs modes de propagation (longitudinale, transversale ou de surface) ont été décrits. Ensuite, nous avons rappelé les équations de propagation dans les différents états de la matière (solide, liquide et gazeux) en écrivant les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie ainsi que les équations d'état dans les fluides et d'élasticité dans les solides. Les solutions de ces équations nous ont permis de définir les notions d'ondes progressive et régressive, de puissance, d'énergie et de célérité acoustique, caractérisant la propagation en milieu infini.

Dans les espaces clos, l'impédance acoustique est le critère essentiel pour aborder les phénomènes de réflexion et de réfraction d'onde. Dans ce cas, les interactions entre ondes progressive et régressive donnent naissance aux ondes stationnaires dont le comportement spatial et temporel peut être découplé.

Dans le cas des fluides réels (visqueux), il existe un transfert d'énergie entre l'onde acoustique et le milieu de propagation, que l'on nomme atténuation, et qui est à l'origine des phénomènes d'échauffement et de mise en mouvement du fluide.

L'interaction principale entre les ultrasons et les liquides est la cavitation acoustique, qui apparaît dans les zones où la dépression acoustique est la plus intense. Nous avons décrit deux types de bulles de cavitation en fonction de leur rayon initial et de leur composition (gaz ou vapeur). La cavitation stable concerne les bulles de plus grande taille remplies de vapeur, qui croissent par diffusion rectifiée. Leur implosion, amortie par la vapeur et les gaz qui la composent, se produit après de nombreux cycles d'oscillation et ne permet pas la libération d'une grande énergie. La cavitation inertielle concerne, quant à elle, les bulles de petite taille qui croissent en quelques cycles et dont l'implosion génère une énergie très intense. Cette énergie engendre à son tour d'autres effets que nous avons également présentés : c'est le cas

de la sonoluminescence, émission lumineuse des bulles de cavitation et de la sonolyse, création de radicaux libres à partir de la rupture des molécules d'eau.

Nous avons terminé par la présentation des HIFU et de leurs effets spécifiques sur les milieux de propagation. Ce type de transducteur de dernière génération, déjà utilisé en médecine, est capable de générer des énergies très élevées de manière localisée. Les théories classiques de l'acoustique linéaire ne suffisent plus pour décrire le comportement de ces ondes acoustiques très intenses. Des effets spécifiques à ce type de matériel, comme les ondes de choc, apparaissent. Si la littérature est riche en ce qui concerne la sonochimie et l'utilisation des HIFU en médecine, il n'existe que peu de publications sur la sonochimie des HIFU.

Ce travail préliminaire nous a permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels induits par les ultrasons. Cette partie servira de base à l'analyse des résultats de la partie expérimentale.

Partie B : Etude du système d'irradiation

Introduction partie B

Dans la première partie, nous avons recensé les interactions entre une onde ultrasonore et le milieu qu'elle traverse. Pour quantifier ces effets dans le cas d'ultrasons de haute fréquence et notamment des HIFU, nous avons réalisé une étude approfondie du système d'irradiation. Ce travail se divise en deux chapitres (III et IV).

Le troisième chapitre présente le matériel ainsi que les méthodes expérimentales utilisés dans cette étude. Nous décrivons en détail les caractéristiques techniques des transducteurs, des enceintes de propagation, ainsi que du système de génération du signal qui ont été conçus spécifiquement pour notre application. Les principales méthodes expérimentales utilisées seront décrites dans leur principe et leur mise œuvre.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation de l'activité acoustique dans nos enceintes de propagation. Nous présenterons d'abord une étude énergétique de nos dispositifs, ainsi que les rendements électroacoustiques de nos transducteurs à l'aide de deux méthodes (calorimétrie et mesure de la pression de radiation). Nous décrirons ensuite la morphologie des champs acoustiques des transducteurs plans et concaves. Leur géométrie sera prédite par une modélisation, puis comparée à des mesures de sonochimiluminescence. Le caractère temporel de l'onde sera évalué par hydrophones et par écholocalisation. L'activité cavitationnelle générée par nos transducteurs sera ensuite observée à l'aide de méthodes tomographiques et quantifiée par dosimétrie. Enfin, les courants convectifs seront mesurés par une méthode optique (Particle Image Velocimetry) et électrochimique (mesure du transfert de matière).

Chapitre III : Matériel et méthodes expérimentales

III.1 Matériel

Le montage expérimental utilisé dans cette étude a été conçu par le laboratoire. Les ensembles présentés dans le chapitre suivant (transducteurs, enceintes de propagation, génération du signal...) sont entièrement interchangeables.

III.1.a Transducteurs

Dans cette étude, nous utilisons des transducteurs de haute fréquence à géométrie plane ou concave. Les caractéristiques géométriques et techniques sont décrites dans ce paragraphe.

a) Transducteurs plans

Ces transducteurs possèdent des surfaces émettrices planes émettant des champs acoustiques de forme cylindrique (figure III.1). Nous disposons de deux types de transducteurs plans, les premiers (T_{pm500}) ont été fabriqués par le LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement) de l'Université de Savoie. Ils sont composés d'un disque monobloc de matériau piézoélectrique collé sur une plaque protectrice en verre. Les seconds (T_{pc500}), conçus spécifiquement pour nos applications par la société Imasonic de Besançon, sont composés d'un disque de matériau composite (fibres piézoélectriques dans une matrice époxy). Ces transducteurs sont présentés dans le tableau III.1.

Nom du transducteur	Fréquence	Type	Diamètre actif (mm)	Puissance électrique maxi (W)
T_{pm500}	500kHz	Monobloc	40	100
T_{pc500}	500kHz	Composite	50	40

tableau III.1 Caractéristiques techniques des transducteurs plans

b) Transducteurs concaves (HIFU)

Ces transducteurs, nommés HIFU (High Intensity Focused Ultrasound), possèdent des calottes sphériques comme surfaces émettrices, leur champ acoustique est un cône (figure III.1). Le rayon de courbure de la zone concave détermine la distance focale géométrique. Les transducteurs HIFU dont nous disposons (société Imasonic) sont en matériau composite. Pour des fréquences inférieures à 1MHz, il existe une différence entre les focales géométrique et

acoustique due à la divergence du faisceau acoustique (§I.3.e). Pour connaître cette différence, nous réalisons une modélisation du champ ultrasonore.

Nom du transducteur	Fréquence	Diamètre actif (mm)	Surface émettrice (cm ²)	Focale géométrique (mm)	Focale acoustique (mm)	Diamètre de la zone focale à -3dB (mm)	Profondeur de champ à -3dB (mm)	Gain maxi en intensité	Gain maxi en pression
T _{fc750}	750kHz	50	19,96	100	90	3,71	46	110	10,5
T _{fc3000}	3MHz	40	13,47	40	39,9	0,5	3,3	4540	67,3

tableau III.2 Caractéristiques techniques des transducteurs HIFU

Dans le tableau III.2 : la profondeur de champ et le diamètre de la zone focale délimitent les zones où l'intensité acoustique est supérieure à la moitié de l'intensité maximale. Les deux dernières colonnes donnent le ratio entre la valeur de l'intensité acoustique (ou de la surpression) au niveau de sa surface émettrice et la valeur de celle-ci au point focal.

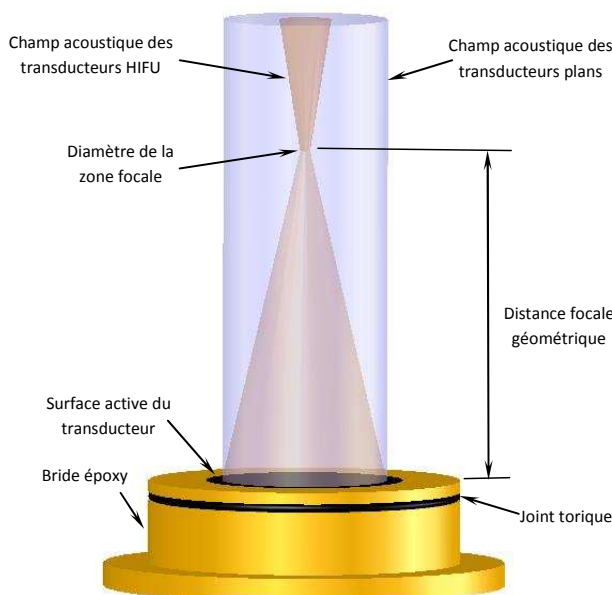


figure III.1 Représentation schématique des champs acoustiques des différents transducteurs

Les caractéristiques techniques détaillées des transducteurs sont présentées en annexe I.

III.1.b Commande du système

a) Génération et mesure du signal

Pour générer la fréquence d'excitation du transducteur, nous utilisons un générateur de fonctions Agilent 33220A (figure III.2). Il est lui-même piloté par un autre générateur de fonctions Agilent 33120A, utilisé comme générateur de porte pour émettre pendant une durée déterminée ou pour générer des séquences pulsées. Ce signal est amplifié à l'aide d'un

amplificateur de puissance AR Worldwide[®] 150A100B de 150W puis transmis aux transducteurs par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance. L'utilisation de câbles coaxiaux permet d'éviter les interférences avec les autres appareils et les risques d'émission d'ondes de radiofréquence de forte puissance. Pour contrôler la forme du signal, un oscilloscope Lecroy WaveSurfer42XS est connecté en amont du transducteur, dont la température est contrôlée par ailleurs à l'aide d'un thermocouple. Un coupleur Amplifier Research DC2600A de -50 dB est connecté en sortie d'amplificateur à un milliwattmètre Rohde&Schwartz NRVD muni de deux sondes URV5-Z2. Nous mesurons ainsi la puissance électrique transmise au système et la puissance réfléchie due à l'inadaptation électrique du montage et aux réflexions acoustiques dans les enceintes de propagation.

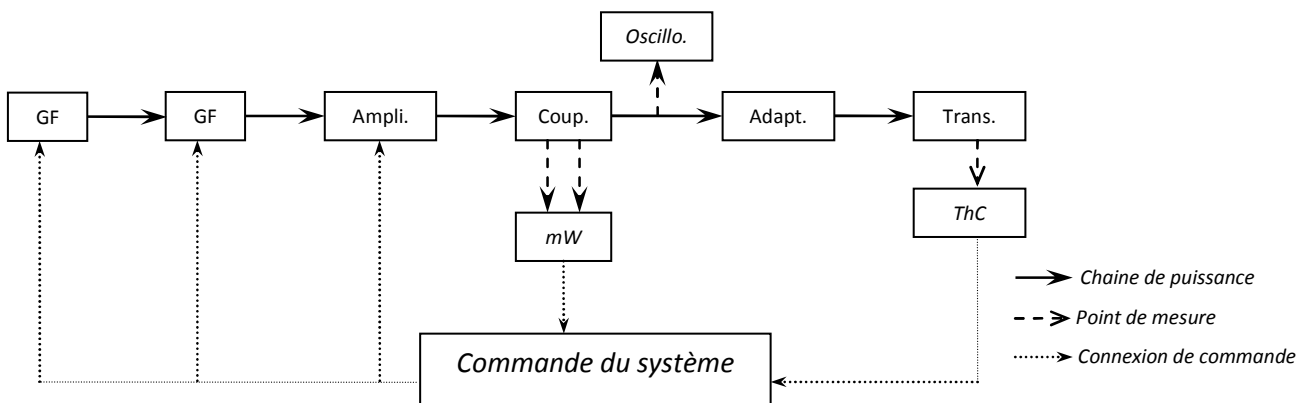


figure III.2 Représentation schématique de la génération du signal et de la commande du système expérimental

b) Pilotage du système

Les générateurs de signaux, l'amplificateur de puissance et le milliwattmètre sont connectés à un boîtier d'interface NI-GPIB-USB-HS, et le thermocouple du transducteur à un module analogique NI-USB-9162. Les deux boîtiers sont reliés à un microordinateur équipé du logiciel Labview8.5[®] qui permet de commander le système par programmation graphique. Ceci nous a permis :

- De réaliser un arrêt d'urgence en cas de surchauffe du transducteur afin d'éviter la température de Curie des matériaux piézoélectriques, consécutive à un échauffement rapide (quelques secondes) en cas de réflexion au niveau de la zone focale.
- D'émettre des pulses, ce qui n'est pas possible directement avec le générateur de signal Agilent 33120A. Nous pouvons donc alterner des phases d'émission sinusoïdale ou de

modulation d'amplitude avec des phases d'émission continue à 0V. Nous avons vu dans le paragraphe II.7.d, que l'émission de pulses acoustiques favorise le phénomène de cavitation.

- De regrouper les commandes de quatre instruments sur un même instrument virtuel.

Ce système est évolutif, il pourra notamment permettre le positionnement de la cible au point focal (pilotage de servomoteurs) et l'asservissement de la puissance efficace transmise au système (compensation de la variation d'impédance électrique du transducteur en fonction de la température). Nous pourrions également mesurer les propriétés acoustiques des matériaux en équipant ce système d'hydrophones.

III.1.c Dispositif expérimental

a) Enceintes de propagation

Nous utilisons deux dispositifs :

- Des réacteurs cylindriques en verre Pyrex à double paroi et fond creux, de diamètre interne 93 mm pour différentes hauteurs : 250 mm et 125 mm. Le transducteur est maintenu à la base du réacteur à l'aide d'une bride. Ce type de matériau chimiquement inerte est dédié aux mesures électrochimiques.

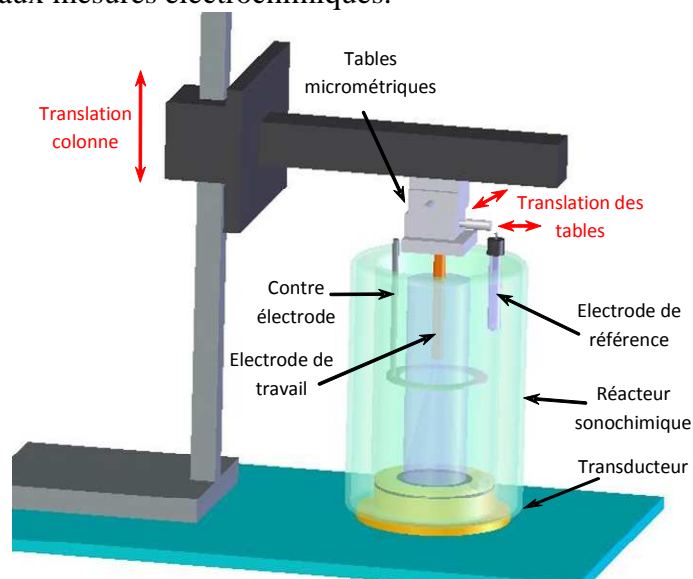


figure III.3 Représentation du réacteur sonochimique

- La cuve en PVC de base carrée de 200 mm de côté et de 250 mm de hauteur. La bride du transducteur est centrée sur une paroi latérale du bac. Cette enceinte, dédiée aux

applications qui ne mettent pas en jeu de réactifs chimiques, permet une précision accrue dans le positionnement des échantillons.

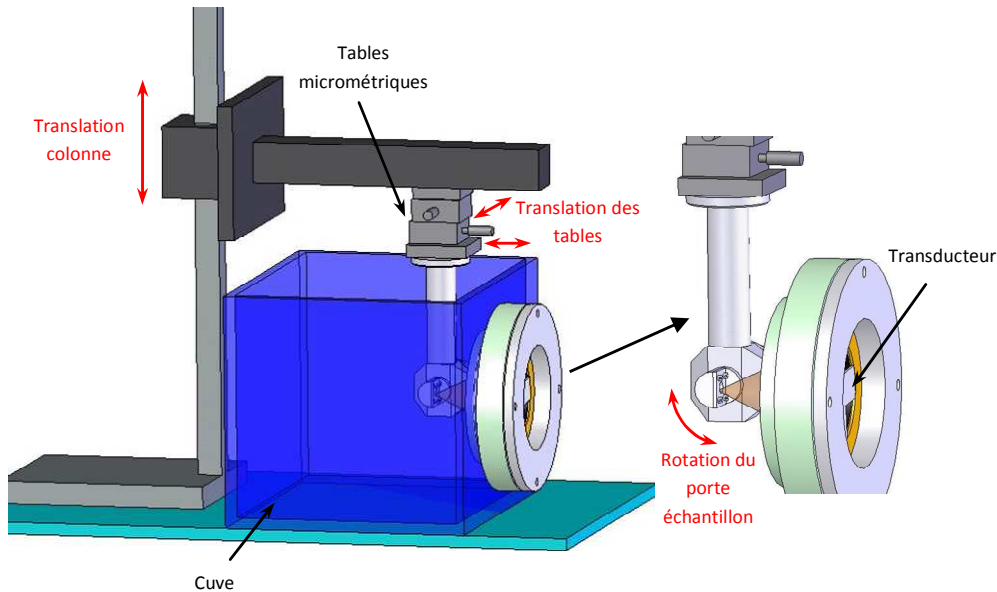


figure III.4 Représentation de la cuve de propagation

b) Système de positionnement

Pour déplacer les électrodes ou les échantillons, nous utilisons une colonne qui permet le déplacement vertical d'un support sur lequel sont montées deux tables de déplacement micrométriques pour les déplacements dans le plan horizontal. Le positionnement des échantillons est réalisé par écholocalisation : émission d'un train d'ondes de faible amplitude et analyse temporelle de son écho à l'aide de l'oscilloscope. Une liaison pivot permet d'incliner l'échantillon pour éviter les réflexions sur le transducteur lors d'irradiations de forte puissance.

III.2 Méthodes expérimentales

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux méthodes permettant de mesurer l'activité acoustique dans nos enceintes de propagation. La mesure de la puissance électrique fournie aux transducteurs est généralement réalisée à l'aide d'un wattmètre, mais la mesure de l'énergie effectivement transmise au milieu est beaucoup plus délicate. Or, pour permettre une bonne compréhension des phénomènes induits par les ultrasons, il est nécessaire de connaître les principales caractéristiques du champ acoustique.

Diverses méthodes permettent de quantifier l'intensité acoustique locale ou globale : la calorimétrie, la pression de radiation, les hydrophones, la mesure des champs de pression et de déplacement...

D'autres méthodes sont utilisées pour mesurer les effets induits par les ultrasons. Il s'agit de la tomographie, la dosimétrie de Fricke ou la chimiluminescence du Luminol pour l'étude de la cavitation, ou encore la Particle Image Velocimetry et la méthode diffusionnelle pour la caractérisation des courants acoustiques. Les mesures électrochimiques permettent également l'analyse des microjets induits par l'implosion des bulles de cavitation.

Nous présentons dans ce paragraphe les principales techniques que nous utiliserons dans cette étude.

III.2.a Calorimétrie

Nous avons vu dans le paragraphe II.1 que lors d'une propagation en milieu clos, la totalité de l'énergie acoustique était transformée en chaleur. En considérant le réacteur comme adiabatique, la mesure de l'élévation de température du milieu en fonction du temps nous renseigne sur la puissance acoustique transmise au milieu.

Pour réaliser cette mesure, nous plaçons un thermocouple Checktemp1[®] dans le réacteur en dehors du champ acoustique (pour éviter l'absorption de l'onde dans le mortier du thermocouple) et nous relevons l'élévation de température en fonction du temps. La puissance nécessaire pour élever la température du volume de liquide est considérée comme égale à la puissance acoustique transmise au milieu. On détermine donc la puissance acoustique par calorimétrie avec l'équation suivante :

$$P_a^{cal} = mc_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad (3.1)$$

Avec P_a^{cal} : la puissance acoustique déterminée par calorimétrie (en W), m : la masse d'eau dans le réacteur (en kg), c_p : la chaleur spécifique à pression constante de l'eau (4,18 kJ.kg⁻¹.K⁻¹), T : la température du milieu (en K) et t : le temps de sonication (en s).

Cette méthode de quantification de la puissance acoustique est très largement utilisée en sonochimie [86-88], mais il faut rester prudent quant à son interprétation. En effet, la chaleur est dissipée dans le milieu par plusieurs mécanismes : l'absorption de l'onde dans le milieu, la chaleur émise par les bulles de cavitation et l'échauffement du transducteur. Il faut également rappeler que cette technique est une mesure globale de puissance et qu'elle ne renseigne pas sur le niveau local d'intensité acoustique dans le réacteur.

III.2.b Mesure de la pression de radiation

Nous avons vu dans les paragraphes II.3 et II.7.c que toutes les interfaces placées dans un champ acoustique subissaient une pression de radiation acoustique qui est proportionnelle à l'intensité acoustique (pression de radiation de Langevin). En plaçant une cible dans le champ acoustique et en mesurant la force à laquelle elle est soumise, on en déduit la valeur de l'intensité acoustique frappant la surface de la cible. Cette mesure, contrairement à la calorimétrie, est une mesure locale dépendant de la portion du faisceau prise en compte et de sa distance au transducteur.

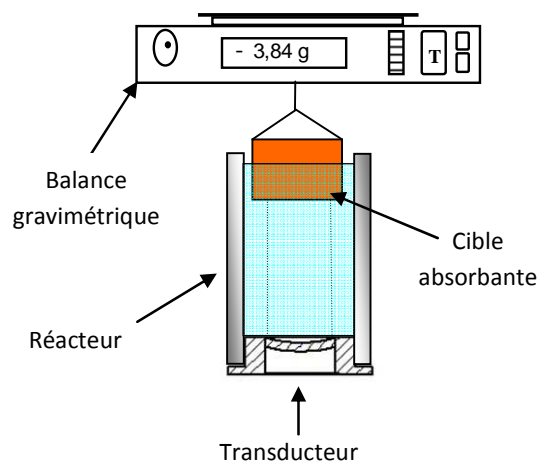


figure III.5 Principe de la mesure de la pression de radiation

Cette technique est normalisée [89] et s'applique aussi bien aux transducteurs plans que focalisés [90, 91]. Elle consiste à placer une cible suspendue à une balance gravimétrique dans le champ acoustique. Les relations unissant la puissance acoustique (P_a^{rad}) à la force de radiation (F_{rad}) sont :

Pour un transducteur plan, d'après l'équation (2.27) :

$$P_a^{rad} = \frac{cF_{rad}}{1+r_E} \quad (3.2)$$

Pour un transducteur focalisé, d'après l'équation (2.38) :

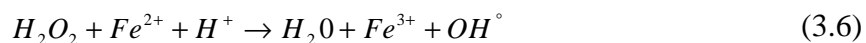
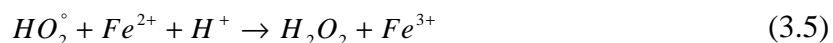
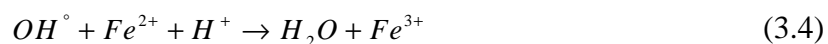
$$P_a^{rad} = \frac{2cF_{rad}}{(1+\cos\vartheta)(1+r_E)} \quad (3.3)$$

Cette mesure peut être réalisée soit avec une cible absorbante : l'intensité acoustique est transmise et absorbée dans la cible, soit avec une cible réfléchissante de géométrie conique : l'onde est réfléchiée sur les cotés de la cible. Le coefficient de réflexion r_E vaudra respectivement environ 0 et 1. Dans notre cas, nous utilisons une cible plane absorbante en élastomère (silicone) de taille suffisamment grande pour couvrir tout le champ acoustique. Son impédance acoustique est la même que celle de l'eau (1,5 Mrayl donc $R \approx 0$) et son épaisseur est suffisante pour absorber la totalité de l'énergie. Le montage expérimental est schématisé sur la figure III.5. Une membrane en polyéthersulfone (PES) est placée entre le transducteur et la cible pour éviter que le courant acoustique ne fausse la mesure.

III.2.c Dosimétrie de Fricke

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.5, l'implosion des bulles de cavitation crée des radicaux libres et du peroxyde d'hydrogène par sonolyse de la molécule d'eau. La détermination de la quantité de ces espèces par dosimétrie est un moyen de caractériser l'activité chimique des ultrasons. Il existe de nombreuses méthodes permettant ce dosage [92] et notre expérience nous a conduit à choisir la dosimétrie de Fricke pour sa simplicité de mise en œuvre et pour la stabilité des ions utilisés.

Son principe est le dosage par spectrophotométrie UV des ions Fe^{3+} issus de l'oxydation des ions Fe^{2+} par les radicaux libres (3.4)(3.5) et le peroxyde d'hydrogène (3.6) :



On en déduit la concentration de Fe^{3+} [93] :

$$[Fe^{3+}] = [OH^\circ] + 3[HO_2^\circ] + 2[H_2O_2] \quad (3.7)$$

La concentration en ions Fe III sera un indicatif sur la quantité de radicaux et de peroxyde d'hydrogène formés. Iida [92] détermine le rendement sonochimique $G(Fe^{3+})$, c'est-à-dire la quantité de radicaux formés par unité d'énergie acoustique :

$$G(Fe^{3+}) = \frac{[Fe^{3+}]}{P_a t} V_T \quad (3.8)$$

Avec V_T le volume total de liquide (en L), P_a : la puissance acoustique (en W) et t : le temps de sonication (en s). Il faut tout de même rester prudent quant à l'interprétation du rendement sonochimique, car une partie des radicaux se recombinent entre eux pour donner de l'eau ou des gaz (H_2 et O_2) qui n'oxyderont pas le Fe III et échappent ainsi à la mesure.

Cette dosimétrie est réalisée avec la solution suivante :

- 0,25 mM de $(Fe(SO_4)_2(NH_4)_2, 6H_2O)$: sel de Mohr
- 0,4 M de H_2SO_4
- 1 mM de NaCl

Durant la sonication de la solution balayée par un flux d'air (saturation), des prélèvements sont réalisés toutes les deux minutes. L'absorbance de ces prélèvements (à 304 nm) est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (HITACHI U-2001®), l'appareil ayant été préalablement étalonné avec des solutions de chlorure de Fe III de concentrations comprises entre 50 et 250 $\mu M.L^{-1}$. L'absorbance de la solution est une fonction affine de la concentration en ions Fe III (annexe II).

Remarque : Il est également possible de déterminer le pourcentage de chaque radical en couplant d'autres techniques de dosimétrie à celle de Fricke [92, 93], mais nous ne les utiliserons pas dans cette étude.

III.2.d Transfert de matière

Comme nous l'avons décrit au chapitre II.4, l'absorption acoustique dans les liquides engendre des courants convectifs. Pour mesurer la perturbation de l'hydrodynamique dans les fluides due à la propagation des ultrasons, nous utilisons ici la méthode diffusionnelle.

Les processus électrochimiques mettent en jeu des phénomènes de transfert électronique (ou de charges) et ionique (ou de matière) ainsi que des réactions d'absorption / désorption aux interfaces. En imposant au système le transfert de matière comme phénomène à cinétique limitante, nous suivons son évolution en mesurant le courant indépendamment du transfert de charges.

Pour cela, rappelons que le transfert ionique dans un électrolyte dilué (migration, convection, diffusion) est régi par les équations de Nernst-Planck. Dans le cas où un électrolyte support est utilisé, la migration des ions dans le champ électrique peut être négligée. Dans ces conditions, le transport des espèces vers une électrode dans une solution ne se fait que par diffusion et convection. Le flux spécifique molaire résultant s'exprime par :

$$\vec{J}_{D-C} = \vec{J}_D + \vec{J}_C = -D \cdot \vec{\nabla} C + C \cdot \vec{v} \quad (3.9)$$

- \vec{J}_{D-C} : densité de flux molaire de transport ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- \vec{J}_D : densité de flux molaire de transport par diffusion ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- \vec{J}_C : densité de flux molaire de transport par convection ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- D : coefficient de diffusion de l'espèce considérée ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- C : concentration de l'espèce considérée ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- \vec{v} : vitesse du liquide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Le flux de diffusion est proportionnel au gradient de la concentration au voisinage de l'électrode. Le profil des concentrations dans cette zone étant complexe, nous le linéarisons en

suivant le modèle Nernst. La figure III.6 représente la variation réelle et linéarisée de la concentration en fonction de la distance à l'électrode.

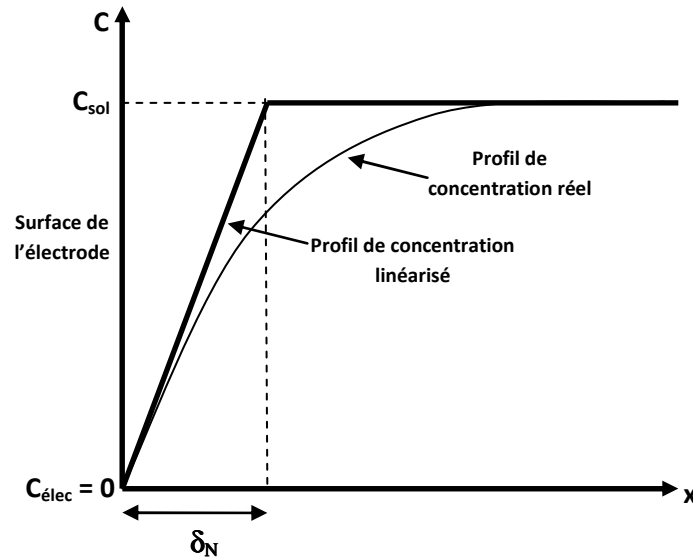


figure III.6 Profil de concentration au voisinage d'une électrode suivant le modèle de Nernst

Ce modèle permet de définir une couche limite de diffusion (couche de Nernst) dont l'épaisseur δ_N dépend de la convection dans le liquide. Rappelons que cette couche n'a pas de signification réelle, elle n'est que le résultat de cette modélisation. Elle nous permet néanmoins d'écrire le flux de diffusion sous la forme :

$$J_D = -D \frac{C_{\text{sol}} - C_{\text{élec}}}{\delta_N} \quad (3.10)$$

Avec

- C_{sol} : Concentration de l'espèce considérée en solution (mol.m^{-3})
- $C_{\text{élec}}$: Concentration de l'espèce considérée à la surface de l'électrode (mol.m^{-3})
- δ_N : Epaisseur de la couche limite de diffusion (m)

La densité de courant résultant du transfert électronique à la surface de l'électrode associée à ce flux d'ions s'écrit (rendement faradique =1) :

$$|\vec{j}_D| = n.F.|\overline{J}_D| = \left| \frac{nFD}{\delta_N} (C_{\text{sol}} - C_{\text{élec}}) \right| \quad (3.11)$$

Quand le flux de consommation de l'espèce à la surface de l'électrode est trop important par rapport aux capacités d'approvisionnement de la couche limite fixée par l'écoulement, la diffusion devient un facteur limitant. Dans ce cas, toutes les espèces arrivant à la surface de l'électrode sont immédiatement consommées, ce qui implique une concentration nulle au niveau de l'électrode. Ecrivons la densité de courant limite de diffusion :

$$|\vec{j}_D|_{\text{lim}} = \left| \frac{nFD}{\delta_N} C_{\text{sol}} \right| = |nFk_D C_{\text{sol}}| \quad (3.12)$$

Avec $k_D = \frac{D}{\delta_N}$, le coefficient de transfert de matière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), qui représente la vitesse de transport par diffusion dans la couche de Nernst. Ce coefficient est constant dans un fluide immobile et va croître sous l'effet de la convection :

$$k_D = \frac{|\vec{j}_D|_{\text{lim}}}{nFC_{\text{sol}}} \quad (3.13)$$

Le coefficient de diffusion est dépendant de l'espèce électroactive et des caractéristiques géométriques de l'électrode. Pour nous affranchir de ces dépendances, nous utilisons le nombre adimensionnel de Sherwood, qui nous permet de comparer les différents résultats mesurés avec des électrodes de formes différentes. Le nombre de Sherwood est défini par :

$$Sh = \frac{k_D \cdot R_{\text{elec}}}{D} \quad (3.14)$$

Avec R_{elec} : le rayon extérieur de l'électrode de travail (m).

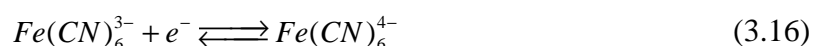
Il est également possible de relier la densité de courant limite à la vitesse d'un flux d'électrolyte qui produirait le même effet en condition silencieuse (sans ultrasons). En utilisant les équations de diffusion et de conservation de la matière, Pollet et Hihn [94] ont déterminé cette relation :

$$U_{\text{app}} = \frac{1}{(0,45 \cdot n \cdot F \cdot C_{\text{sol}})^2} \cdot D^{-4/3} \cdot \nu^{1/3} \cdot R_{\text{elec}} \cdot |\vec{j}_D|_{\text{lim}}^2 \quad (3.15)$$

Avec

- U_{app} : vitesse apparente du flux au sein de la solution ($m.s^{-1}$)
- ν : viscosité cinématique (en Stokes ou $m^2.s^{-1}$),

Pour réaliser ces mesures dans les conditions d'une cinétique de réaction limitée par la diffusion – convection, nous utilisons une solution contenant des espèces électroactives faiblement concentrées de ferrocyanure et ferricyanure de potassium en présence d'un sel support assurant le transfert électronique (NaOH). L'avantage du couple ferri/ferrocyanure de potassium est la rapidité du transfert de charges.



Nous utilisons un montage classique à trois électrodes et nous suivons l'allure du courant électrique en fonction de la surtension imposée à l'aide d'un potentiostat. L'électrode de travail est déplacée dans le champ acoustique pour pouvoir cartographier les écoulements dans le réacteur.

III.2.e Chimiluminescence du luminol

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II.5, les bulles de cavitation luminescent naturellement. L'analyse de cette émission lumineuse pourrait nous renseigner sur la géométrie des zones cavitationnellement actives. Or, cette émission étant de faible intensité, nous préférons utiliser la chimiluminescence du luminol qui est beaucoup plus intense pour déterminer ces zones.

Le luminol ou le 3-aminophthalhydrazide est connu pour émettre une lumière bleue (430nm) visible à l'œil quand il est oxydé. La réaction d'oxydation conduit à la formation de l'ion aminophthalate qui se désactive par phosphorescence figure III.7.

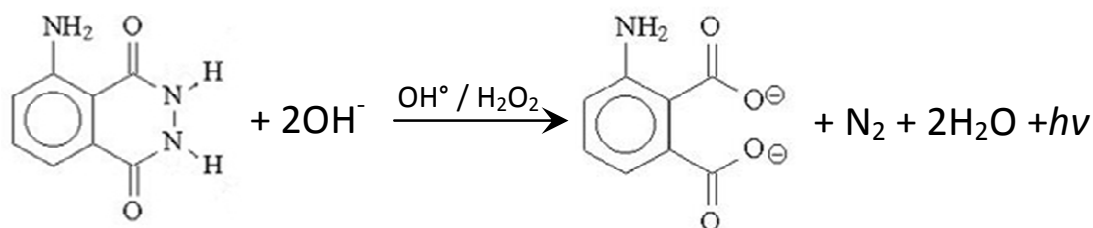


figure III.7 Réaction d'oxydation du Luminol

Dans nos sonoréacteurs, le luminol peut être oxydé par les radicaux libres ou le peroxyde d'hydrogène, mais certains radicaux ne participent pas à la réaction du fait de leur recombinaison. Cette méthode expérimentale nous renseigne sur les zones sonochimiquement actives mais elle n'est pas quantitative.

III.2.f Tomographie et Particle Image Velocimetry

La tomographie laser est une technique d'imagerie qui permet d'observer un phénomène dans une coupe plane. Une caméra filme l'objet qui est éclairé par une nappe laser.

La P.I.V. (Particle Image Velocimetry) est une méthode tomographique de mesure de vitesse de particules placées dans un fluide en écoulement [95]. Nous l'utiliserons pour mesurer la vitesse des courants acoustiques. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec le département ENYSIS de l'Institut FEMTO-ST, UMR CNRS 6174 de l'Université de Franche-Comté.

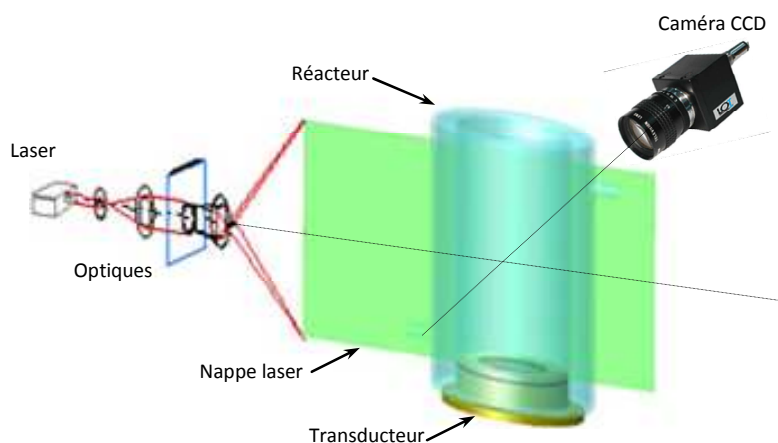


figure III.8 Montage expérimental de la mesure par P.I.V.

Le liquide estensemencé de microparticules de polymère (Rilsan 30 μm) ayant une densité proche de celle de l'eau pour assurer leur suspension. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure III.8.

Un laser Continuum Nd-Yag (532 nm) traverse un système optique constitué d'une lentille cylindrique qui permet de découper le faisceau en une nappe plane. Cette nappe coupe le réacteur cylindrique suivant l'axe de propagation acoustique. Deux impulsions laser sont émises en un court laps de temps et deux photographies sont prises concomitamment à l'aide d'une caméra rapide CCD (Sensicam PCO 12 bits, 1280 x 1024 pixels). Le laser et la caméra sont synchronisés à l'aide d'un signal TTL. Les paramètres expérimentaux sont détaillés en annexe III.

Ces deux photos sont ensuite traitées à l'aide du logiciel INSIGHT 3D, les positions des particules sont repérées sur la première image et comparées avec celles de la seconde image. Connaissant le déplacement des particules ainsi que l'intervalle de temps entre les photographies, le champ de vecteurs vitesses dans le plan optique peut être calculé. Pour obtenir une mesure correcte, nous enregistrons 50 paires d'images par configuration et calculons une corrélation de ces 50 résultats.

Chapitre IV :Caractérisation de l'activité acoustique

Dans ce chapitre, nous proposons de décrire l'activité acoustique en termes d'énergie, de morphologie des champs ultrasonores, d'activité cavitationnelle et de courants convectifs des différents transducteurs haute fréquence que nous possédons au laboratoire. Pour préserver le HIFU de 3 MHz (Tfc3000) utilisé dans le cadre du projet ULTRASUR, ce transducteur n'a pas subi la totalité des tests.

IV.1 Etude énergétique

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude énergétique des transducteurs, en transposant les méthodes de quantification d'énergie classiquement effectuées en sonochimie pour les transducteurs plans aux transducteurs HIFU.

IV.1.a Mesure calorimétrique

Nous réalisons la mesure des puissances calorimétriques pour quatre transducteurs du laboratoire selon la méthode expérimentale décrite au chapitre III.2.a. Nous suivons l'évolution de la température d'un litre d'eau en fonction du temps, dans le réacteur cylindrique en Pyrex. Des essais préliminaires ont montré qu'à ces fréquences et contrairement aux basses fréquences [96], le volume de liquide n'influe pas sur la quantité de chaleur transmise au système.

La figure IV.1 représente la puissance calorimétrique calculée à partir de l'équation (3.1) en fonction de la puissance électrique fournie aux transducteurs.

La reproductibilité de la méthode est étudiée en réalisant une série de dix mesures dans les mêmes conditions opératoires. L'incertitude entre ces différentes valeurs est inférieure à 2%. Cette méthode de quantification de la puissance acoustique, bien qu'elle ne soit pas normalisée (contrairement à la méthode de la pression de radiation), offre des résultats répétables, permettant une comparaison entre les transducteurs.

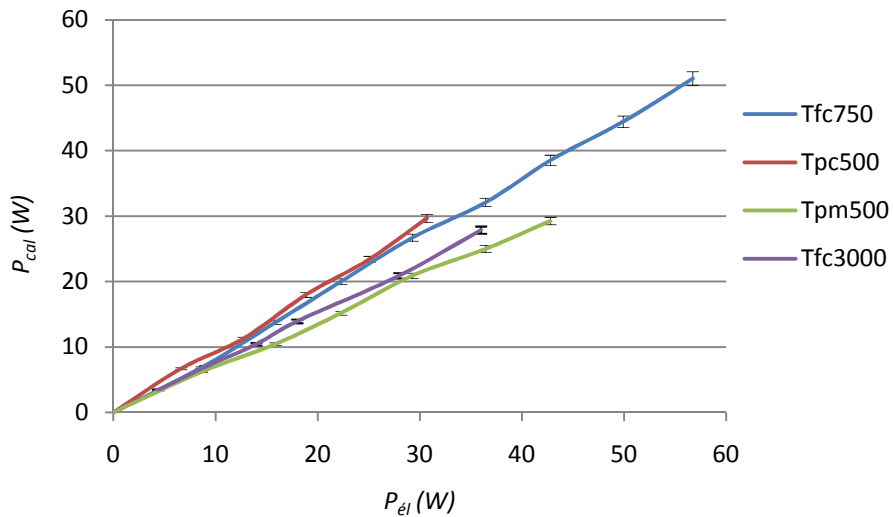


figure IV.1 Puissance transmise au système mesurée par calorimétrie en fonction de la puissance électrique fournie aux transducteurs

A partir des résultats du tableau IV.1 nous calculons les rendements électroacoustiques des transducteurs par calorimétrie (η_{cal}) à l'aide de la relation suivante :

$$\eta_{cal} = \frac{P_a^{cal}}{P_{el}} \quad (4.1)$$

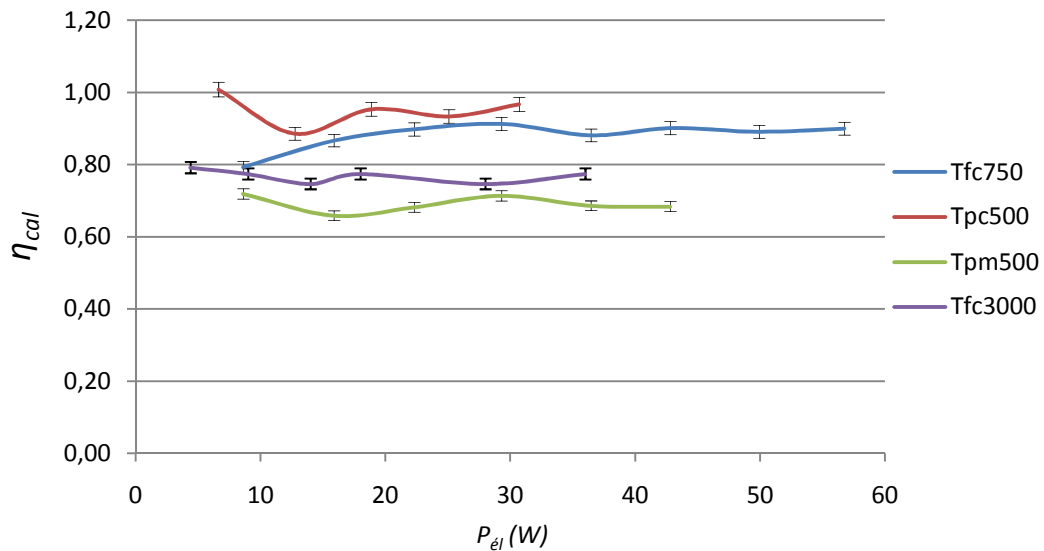


figure IV.2 Rendements des transducteurs mesurés par calorimétrie

Les rendements représentés sur la figure IV.2 sont sensiblement constants en fonction de la puissance électrique, nous calculons les rendements électroacoustiques moyens de chaque transducteur.

Transducteur	Tpm500	Tpc500	Tfc750	Tfc3000
Rendement calorimétrique	69% ± 2%	95% ± 2%	88% ± 2%	76% ± 2%

tableau IV.1 Rendements des transducteurs mesurés par calorimétrie

Nous pouvons noter que les rendements des transducteurs composites (95, 88 et 76%) sont plus élevés que celui du transducteur monobloc (69%). Cela s'explique en partie par les pertes dues aux réflexions dans la couche de colle et dans la plaque d'adaptation du transducteur monobloc. Nous pouvons donc affirmer que nos transducteurs composites ont des rendements plus élevés que nos transducteurs monoblocs (essais sur 3 transducteurs monoblocs). Le rayon de courbure des HIFU semble également être un paramètre influant sur cette mesure. En effet plus le rayon de courbure du transducteur est petit, plus son rendement est faible.

Rappelons également qu'une l'élévation de fréquence signifie une faible épaisseur des céramiques piézoélectriques. L'impédance électrique du transducteur est donc faible et difficile à adapter à celle du système de génération électrique : le transducteur est quasiment en court-circuit. Même si ce phénomène n'est pas pris en compte dans le calcul du rendement, il a pour conséquence une élévation de température de l'adaptateur d'impédance.

Il faut également noter que le rendement électroacoustique dépend de l'état de vétusté du transducteur. Une étude de leur vieillissement, actuellement effectuée dans le cadre du projet ULTRASUR que nous présenterons dans la partie C, met en évidence le risque de perte de rendement dû aux échauffements répétés des transducteurs (dépolarisation).

IV.1.b Mesure de la pression de radiation

La puissance acoustique des transducteurs est mesurée selon la méthode normalisée décrite au paragraphe III.2.b. La poussée radiative est mesurée, puis convertie en puissance acoustique à l'aide des équations (3.2) et (3.3).

La mesure doit être réalisée sur un laps de temps très court (quelques secondes) afin d'éviter le gonflement de la cible. En effet, la cible absorbe l'énergie acoustique, chauffe, se dilate et la poussée d'Archimède s'exerçant sur celle-ci s'en trouve modifiée. Ce laps de temps très court permet également d'éviter les problèmes de cavitation, car les bulles ont tendance à remonter sous la cible et à exercer une poussée supplémentaire.

La figure IV.3 représente les puissances acoustiques mesurées à l'aide de la pression de radiation pour trois transducteurs (Tpm500, Tpc500, Tfc750) en fonction de la puissance électrique fournie aux transducteurs.

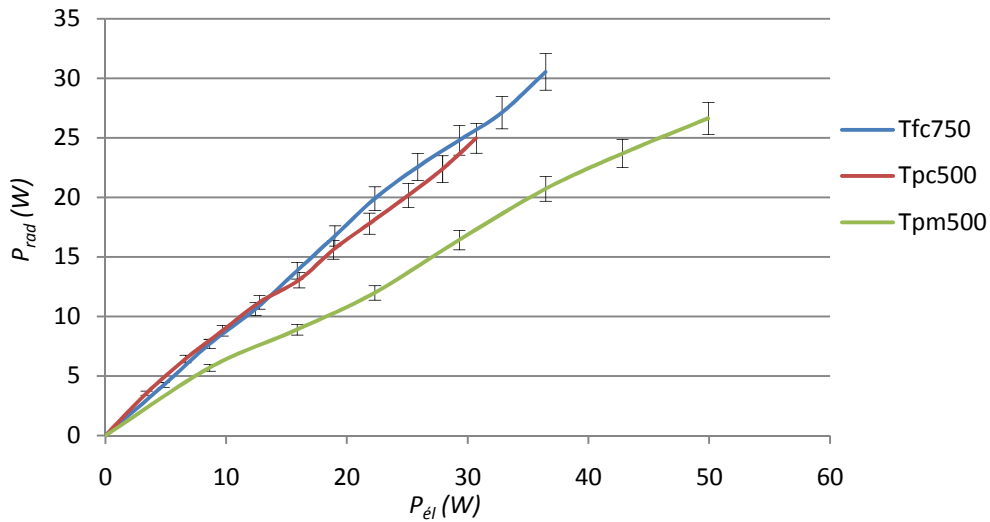


figure IV.3 Puissance transmise au système mesurée à l'aide de la pression de radiation en fonction de la puissance électrique fournie aux transducteurs

Cette méthode présente une incertitude de 5% (série de dix mesures dans les mêmes conditions opératoires). Elle peut être utilisée pour une mesure locale de puissance en positionnant la cible dans certaines zones du réacteur ou globale si la cible couvre la totalité du champ acoustique, ce qui est notre cas.

De la même manière que pour le rendement calorimétrique, nous calculons les rendements des transducteurs par pression de radiation (η_{rad}) à l'aide de la relation suivante :

$$\eta_{rad} = \frac{P_a^{rad}}{P_{el}} \quad (4.2)$$

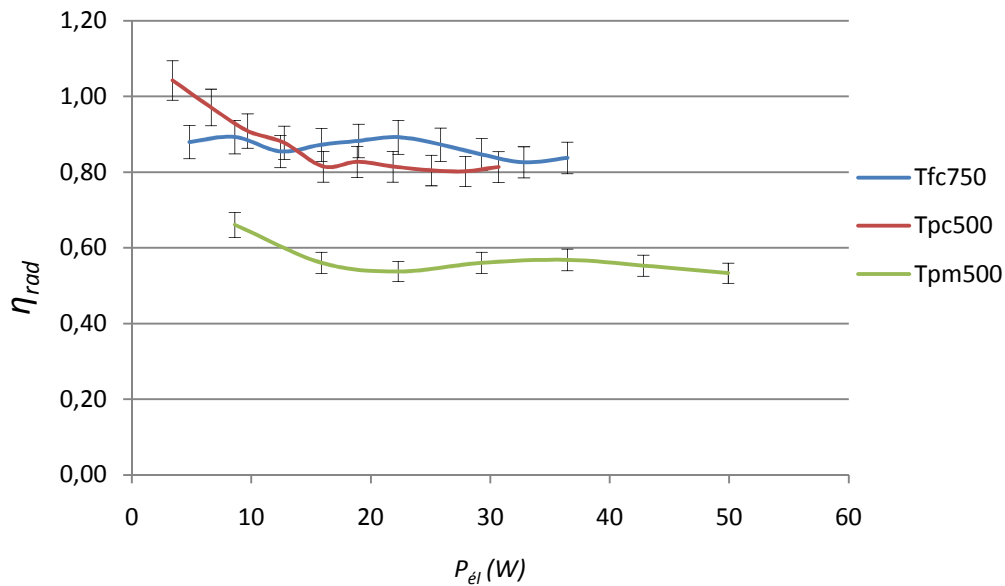


figure IV.4 Rendements des transducteurs mesurés à l'aide de la pression de radiation

Transducteur	Tpm500	Tpc500	Tfc750
Rendement calorimétrique	58% ± 5%	87% ± 5%	87% ± 5%

tableau IV.2 Rendements des transducteurs mesurés avec la pression de radiation

La mesure de la pression de radiation confirme les résultats obtenus en calorimétrie, les transducteurs composites ont des rendements environ 30% plus élevés que les transducteurs monoblocs. Une étude comparative récente, réalisée par Shaw et Odnott, confirme ces résultats pour les HIFU [97]. Ils trouvent une bonne corrélation entre les deux techniques précédentes et concluent que la calorimétrie est plus longue à mettre en œuvre, mais présente l'avantage d'être insensible à la direction de propagation des ondes.

IV.1.c Conclusion : comparaison des méthodes

A partir des résultats précédents, nous comparons les deux méthodes de mesure de la puissance acoustique. Les courbes de la figure IV.5 présentent les rendements des transducteurs mesurés par calorimétrie et par la pression de radiation.

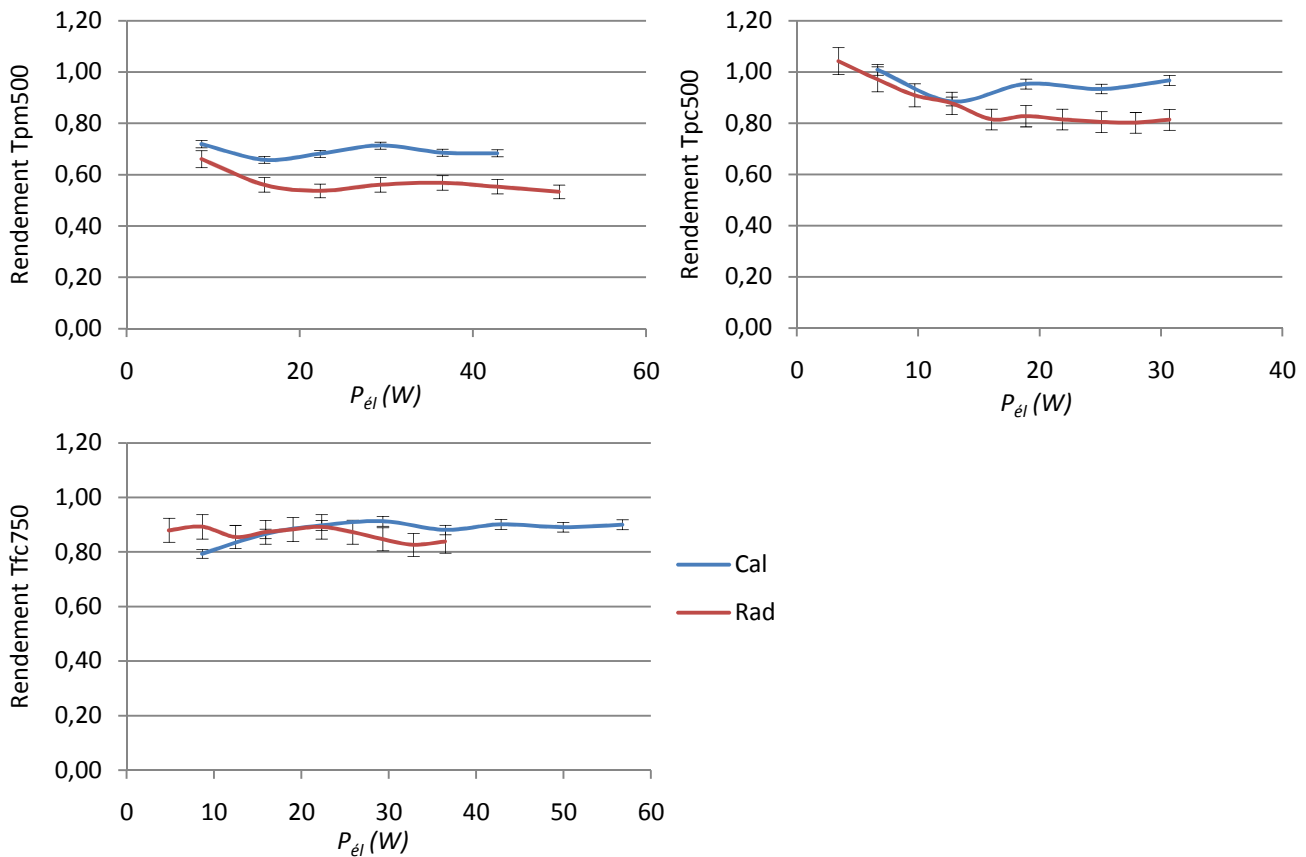


figure IV.5 Rendements des transducteurs

a) Transducteurs plans

Dans le domaine des faibles puissances (<10W), les deux méthodes offrent des résultats similaires. Pour les puissances supérieures à 10W, la méthode de la pression de radiation donne des rendements inférieurs à ceux déterminés par la calorimétrie. Cette différence s'explique par l'apparition de la cavitation. Quand le seuil de cavitation est atteint, les bulles diffractent l'onde acoustique dans tout le volume de propagation, le trajet pour atteindre la cible est plus long et l'atténuation plus importante. La puissance atteignant la cible est donc plus faible que dans le cas d'un trajet direct.

Nous remarquons également que le rendement moyen du transducteur monobloc est environ 25% plus faible que celui du transducteur composite. Cette différence s'explique en partie par les réflexions acoustiques au niveau de la couche de colle et de la lame d'adaptation en verre, plus difficiles à traverser qu'une lame d'adaptation en résine.

b) HIFU

Ces résultats montrent que les techniques de mesure de puissance acoustique classiques sont applicables aux transducteurs focalisés (HIFU).

Contrairement aux transducteurs plans, les deux méthodes donnent sensiblement les mêmes résultats sur toute la gamme de puissance. Ceci peut s'expliquer par l'étroitesse du nuage de bulles, qui reste très localisé, contrairement à celui des autres transducteurs.

Ces mesures, réalisées sur les transducteurs composites, confirment par ailleurs les données du constructeur (Imasonic).

IV.2 Morphologie des champs acoustiques

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la morphologie des champs acoustiques. Nous réalisons, dans un premier temps, leur modélisation pour connaître la répartition théorique de l'énergie. Puis, dans un second temps, nous utiliserons des techniques d'écholocalisation et de mesure de pression par hydrophone (Imasonic), pour étudier le caractère temporel de l'onde acoustique. Nous terminerons par la visualisation de la géométrie du champ acoustique à l'aide de la sonochimiluminescence.

IV.2.a Modélisation des champs acoustiques

Pour connaître l'allure du champ de pression théorique des transducteurs, nous réalisons une modélisation basée sur l'intégrale de Rayleigh présentée au paragraphe I.3.e. Cette technique considère que la pression en un point du champ est égale à la combinaison des contributions émises par la surface assimilée à un ensemble de sources ponctuelles. Ces résultats, obtenus à l'aide du logiciel Ultrasim, sont issus d'une collaboration avec la société Imasonic.

Les graphiques de la figure IV.6 représentent l'évolution du gain en intensité acoustique du HIFU Tfc750, le long de l'axe de propagation (graphique de gauche) et sur le plan radial situé au niveau de la focale (graphique de droite).

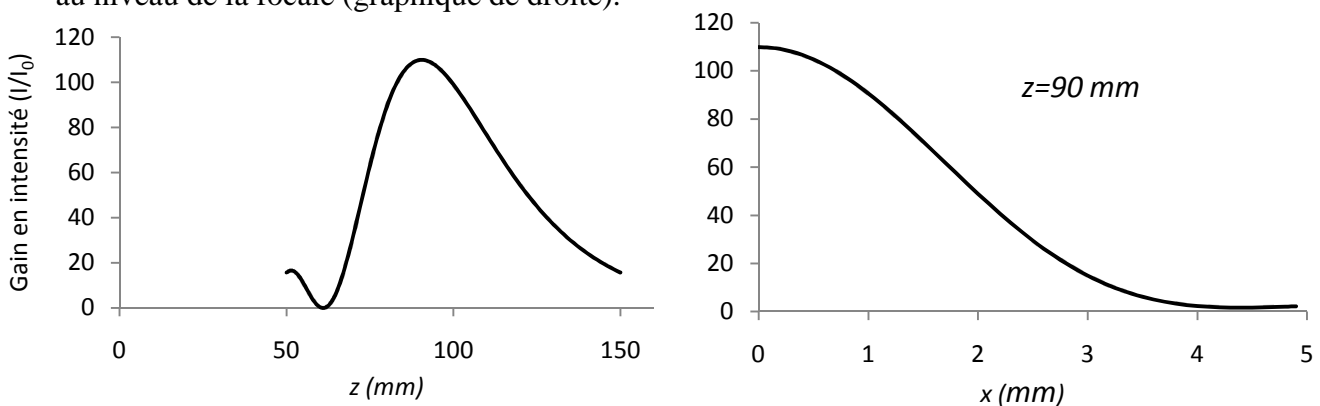


figure IV.6 Gain en intensité du Tfc750 sur l'axe acoustique (à gauche) et perpendiculairement à celui-ci au niveau de la focale (à droite).

L'intensité acoustique le long de l'axe de propagation du Tfc750 présente une annulation à 60 mm du transducteur qui correspond à une zone où la somme des contributions de chaque élément de surface est nulle. C'est un phénomène bien connu, surtout en optique, que l'on nomme interférence destructive. Un gain maximum de 110 est trouvé à une distance de 90 mm de la surface émettrice (annexe I). Rappelons que la focale acoustique est déterminée par cette méthode, et que la différence entre la focale géométrique et acoustique, significative dans le cas de ce transducteur, est due à la compétition entre les phénomènes de focalisation et de divergence du faisceau ultrasonore.

Après la focale, l'intensité acoustique décroît de la même manière que si nous étions dans le champ lointain d'une émission générée par un transducteur plan (§ I.3.e).

Sur le plan radial coupant l'axe acoustique au niveau de la focale, l'intensité acoustique décroît sur une distance très courte. Elle est quasiment nulle à une distance de 4 mm de l'axe.

Nous observons sur la figure IV.7, la répartition du gain en pression acoustique au voisinage de la surface. L'échelle à droite du graphique donne la valeur du rapport entre la pression acoustique au point considéré et celle au niveau de la surface émettrice.

Les valeurs de la profondeur de champ à -3dB (46 mm) et de la largeur du faisceau à la focale à -3dB (3,71 mm) sont également déterminées à l'aide de cette modélisation (§ III.1.a).

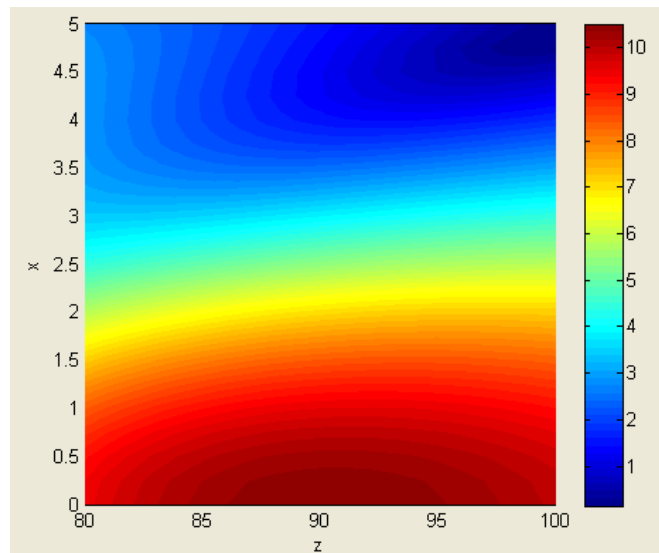


figure IV.7 Gain en pression du Tfc750 au voisinage de la focale

Les courbes de la figure IV.8 représentent l'évolution du gain en intensité acoustique du HIFU Tfc3000, le long de l'axe de propagation (graphique de gauche) et sur le plan radial situé au niveau de la focale (graphique de droite).

L'intensité acoustique s'annule le long de l'axe acoustique en plusieurs points, la dernière annulation se situe vers 36,5 mm de la surface émettrice. Le gain maximum de ce transducteur est calculé à 4540, ce qui lui confère un gain de focalisation 41 fois plus élevé que celui du Tfc750. La focale acoustique se situe à 39,9 mm du transducteur, ce qui est très légèrement inférieur à la focale géométrique (40 mm). Rappelons que la différence entre focale géométrique et acoustique est d'autant plus grande que le rayon de courbure est élevé et que la fréquence est basse.

Notons également d'autres annulations de l'intensité acoustique sur l'axe de propagation dans la zone post-focale, ce que nous n'observons pas dans le cas du Tfc750.

Dans le plan radial, l'intensité décroît fortement en fonction de la distance à l'axe acoustique, ce qui montre la nécessité de réaliser un positionnement très précis de la cible à irradier.

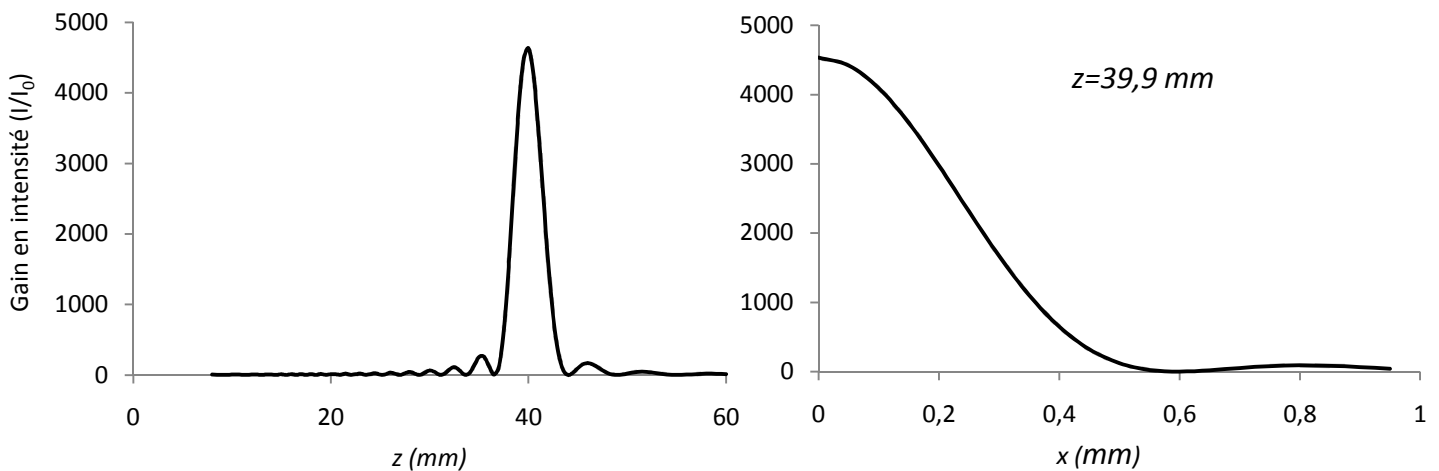


figure IV.8 Gain en intensité du Tfc3000 sur l'axe acoustique (à gauche) et perpendiculairement à celui-ci au niveau de la focale (à droite)

La zone de focalisation de ce transducteur (figure IV.9) est beaucoup plus étroite, la profondeur de champ à -3 dB est calculée à 3,29 mm et la largeur du faisceau à 506 μm .

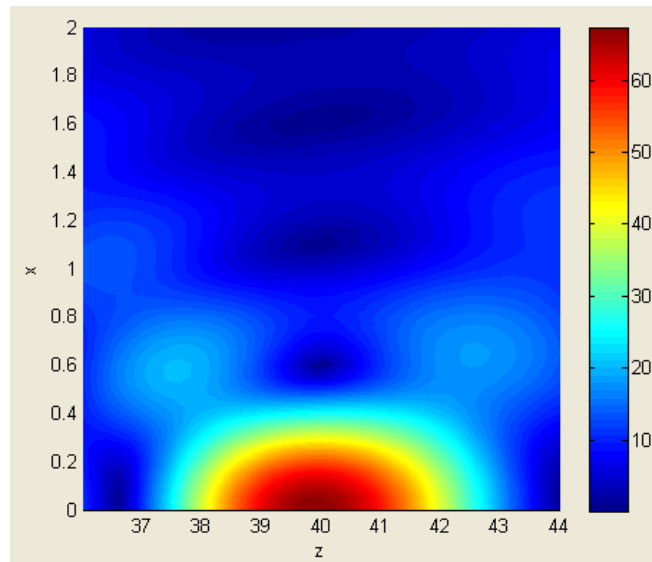


figure IV.9 Gain en pression du Tfc3000 au voisinage de la focale

La figure IV.10 donne une présentation du gain en pression du Tfc3000 sur l'intégralité du champ acoustique (fenêtre de 60 x 20 mm²). Le transducteur est situé à gauche de la figure. Nous pouvons observer le pic de pression à la focale, et des gains plus élevés sur l'enveloppe du cône de propagation par rapport à l'axe acoustique.

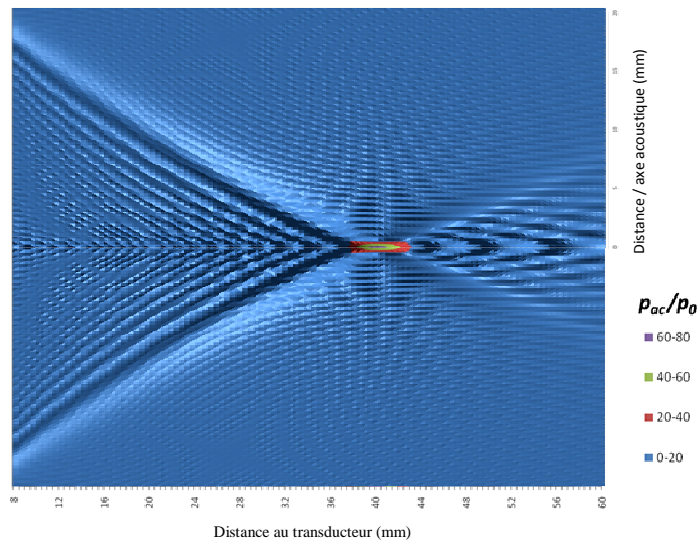


figure IV.10 Gain en pression du Tfc3000 sur un plan coupant l'axe acoustique

La figure IV.11 offre une autre représentation de la figure précédente, sur un demi-plan coupant l'axe de propagation, permettant une observation de la distribution de la pression dans le champ acoustique.

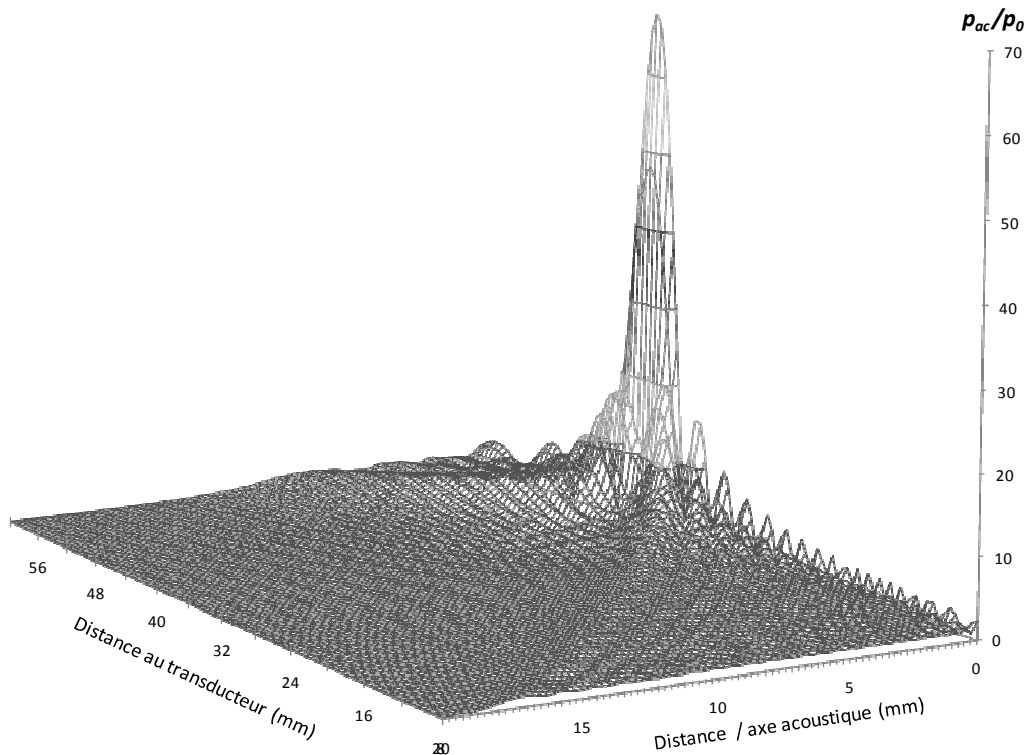


figure IV.11 Gain en pression du Tfc3000 sur un demi-plan coupant l'axe acoustique

IV.2.b Echolocalisation

L'écholocalisation consiste à envoyer un train d'ondes (quelques périodes du signal) sur une cible située dans le champ acoustique, puis d'en analyser l'écho (niveau de tension et temps de voyage) à l'aide d'un oscilloscope (figure IV.12). Dans le cas des HIFU, l'écho a une amplitude maximale quand la cible est à la focale : le signal est réfléchi sur la totalité de la surface émettrice. Pour ce type de mesure, nous n'utilisons pas l'amplificateur de puissance car les niveaux de tensions utiles sont faibles : inférieurs à 1 V.

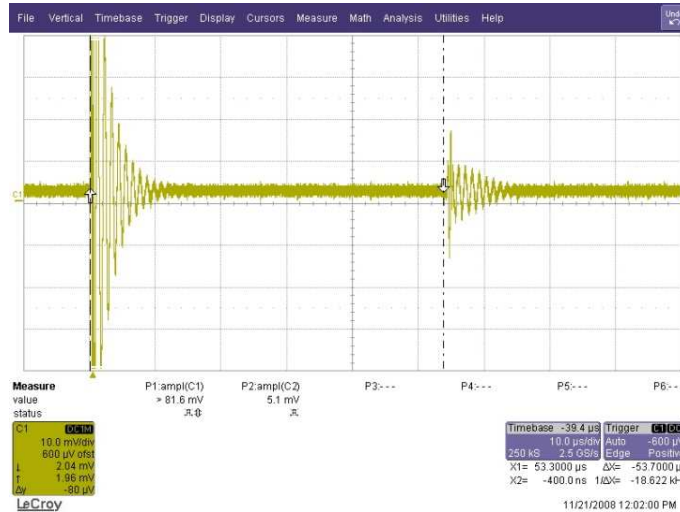


figure IV.12 Principe de l'écholocalisation

La figure IV.13 représente le rapport entre la tension réfléchiée et la tension émise en fonction de la distance entre la cible et la focale.

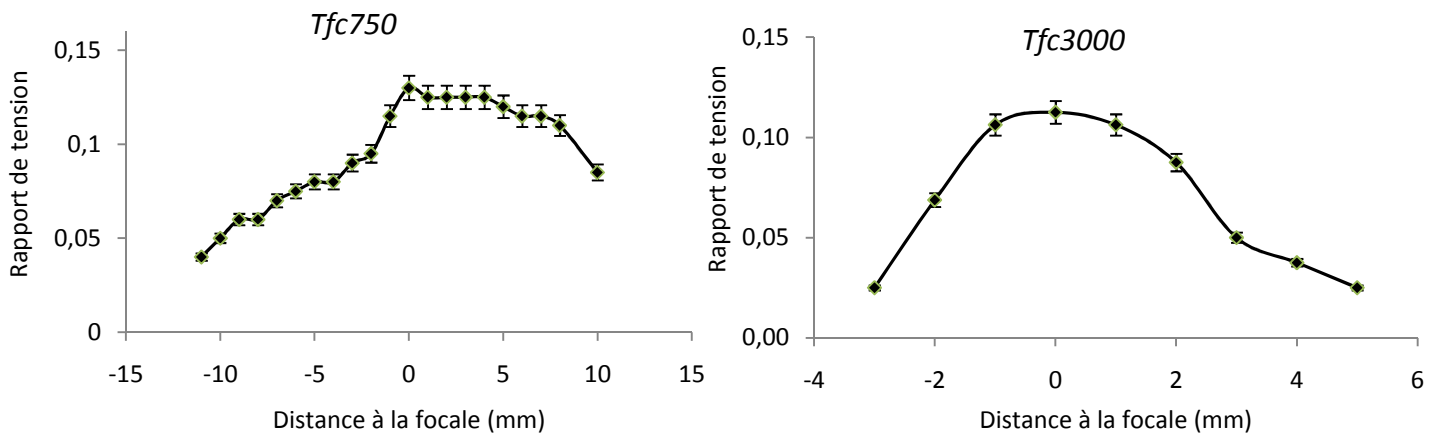


figure IV.13 Echolocalisation des transducteurs HIFU

Cette technique permet de localiser la focale géométrique du transducteur, les résultats sont en accord avec les modélisations réalisées dans le paragraphe IV.2.a.

C'est une mesure spatiale, elle occulte le caractère temporel de l'onde acoustique (forme de l'onde en fonction du temps). Pour connaître la forme de l'onde de pression à la focale, nous réalisons des mesures avec un hydrophone.

IV.2.c Mesure par hydrophone à la focale

Cette mesure consiste à placer un hydrophone à la focale et à enregistrer le signal à l'oscilloscope. La figure IV.14 montre l'évolution de la forme de l'onde de pression en fonction de la tension délivrée au transducteur ainsi que la transformée de Fourier du signal. Cette mesure est réalisée à 2,5 MHz, fréquence qui est dans la bande passante du transducteur.

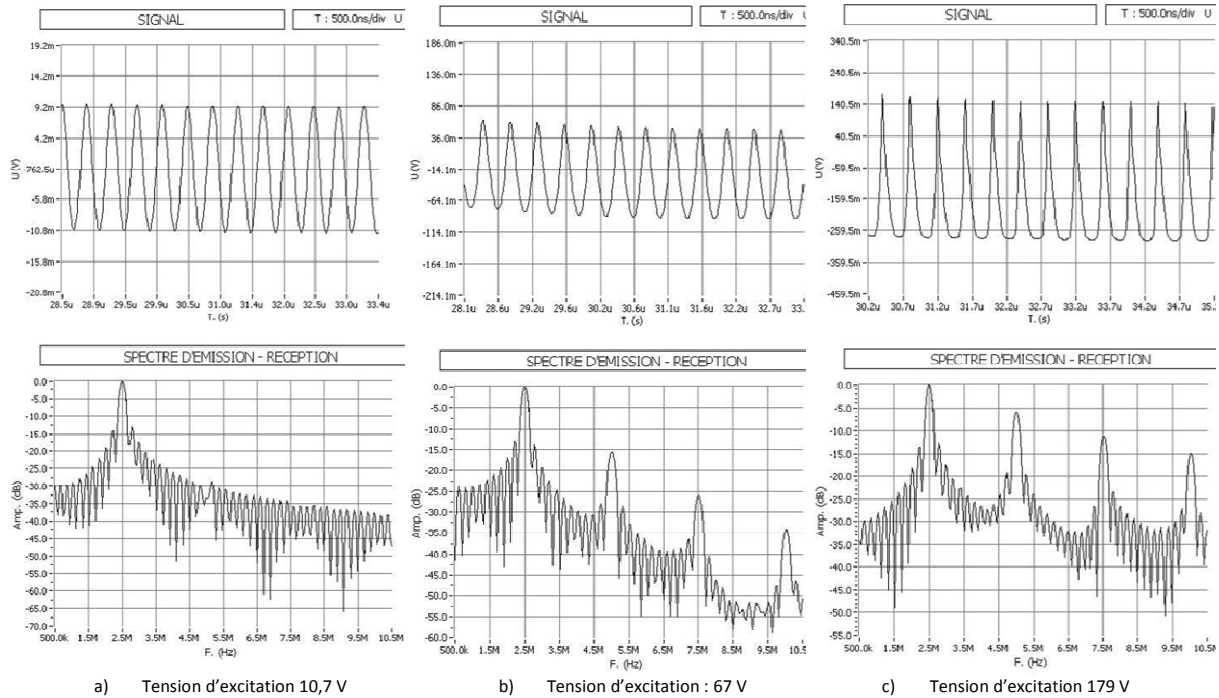


figure IV.14 Allure de l'onde de pression au point focal du transducteur

Tfc3000

Notons que pour une tension de l'ordre de 10 Vpp (environ 0,3 W électrique, pression acoustique à la focale : 15 bars), l'onde présente une forme sinusoïdale. La transformée de Fourier de ce signal ne présente donc que la fréquence fondamentale (2,5 MHz). Quand la puissance délivrée au transducteur augmente, nous pouvons observer l'apparition d'harmoniques qui sont engendrées par la distorsion de l'onde acoustique (§ II.7.a). Plus la puissance est élevée, plus l'onde tend vers une forme d'onde de choc. Pour une tension de 67 Vpp (10,6 W électrique ; pression acoustique à la focale : 92 bars), la première harmonique (5 MHz) est à un niveau de -15 dB, la seconde (7,5 MHz) à -25 dB et la troisième (10 MHz) à -35 dB. Cela signifie que l'on ne retrouve que 96,6 % du signal dans sa fréquence fondamentale au point focal. Pour une tension de 179 Vpp (75,4 W électrique, pression acoustique à la focale : 245 bars), les harmoniques atteignent respectivement les valeurs de -6 dB, -11 dB et -15 dB, seul 73 % de l'onde est encore dans sa fréquence fondamentale. Ceci

implique, comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.7.a, une absorption accrue de l'onde au niveau de la focale.

Les oscillations des transformées de Fourier sont dues à la largeur temporelle de la fenêtre de l'oscilloscope (5 μ S). Pour s'en affranchir, il faudrait être capable de réaliser la transformée de Fourier sur un signal infini. Nous remarquons également une asymétrie de l'onde de pression, grandissant avec la tension fournie au transducteur, phénomène associé à l'évolution de l'onde en onde de choc [62].

IV.2.d Chimiluminescence du luminol

Nous utilisons la méthode de sonochimiluminescence (SCL) du Luminol décrite au paragraphe III.2.e pour déterminer les morphologies des champs cavitationnels de nos transducteurs. Nous travaillons avec une solution saturée en oxygène de composition suivante : 10^{-1} M de NaOH et 10^{-3} M de Luminol. Un appareil photo CANON PowerShot G2 (4 MPixels) fixé sur un trépied permet d'avoir la même fenêtre de prise de vue pour chaque photographie. L'ouverture du diaphragme est de F2.5, l'obturateur reste ouvert 10 s avec une sensibilité ISO 400. Le montage est placé dans une boîte noire.

a) Transducteurs plans :

Les photos de luminescence des transducteurs Tpm500 et Tpc500 sont présentées sur la figure IV.15 et la figure IV.16. Les transducteurs sont situés en bas de la zone photographiée. L'appareil photo est placé de manière à observer la totalité du champ acoustique.

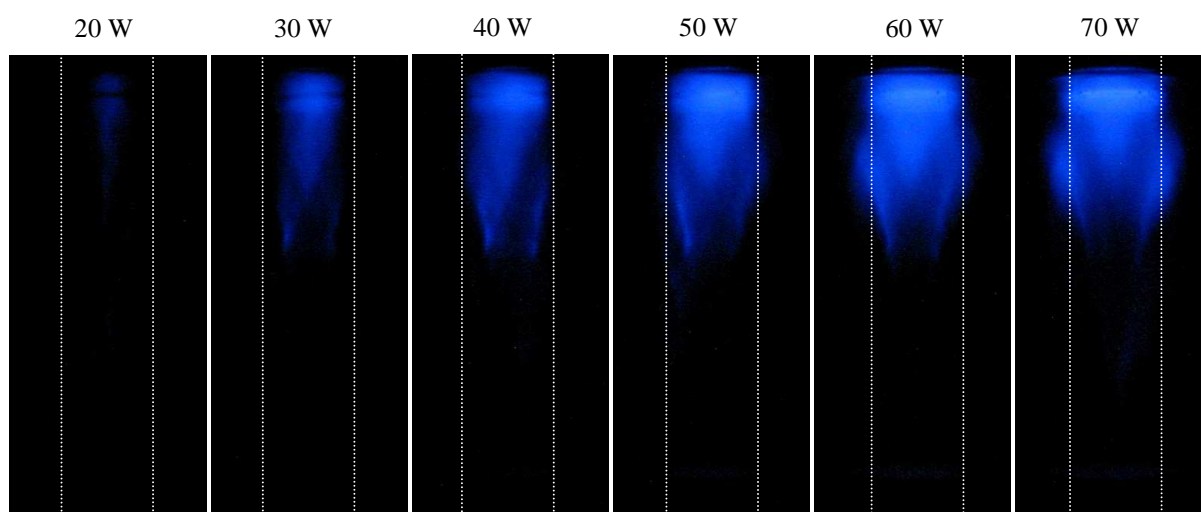


figure IV.15 Photographies de SCL du transducteur Tpm500

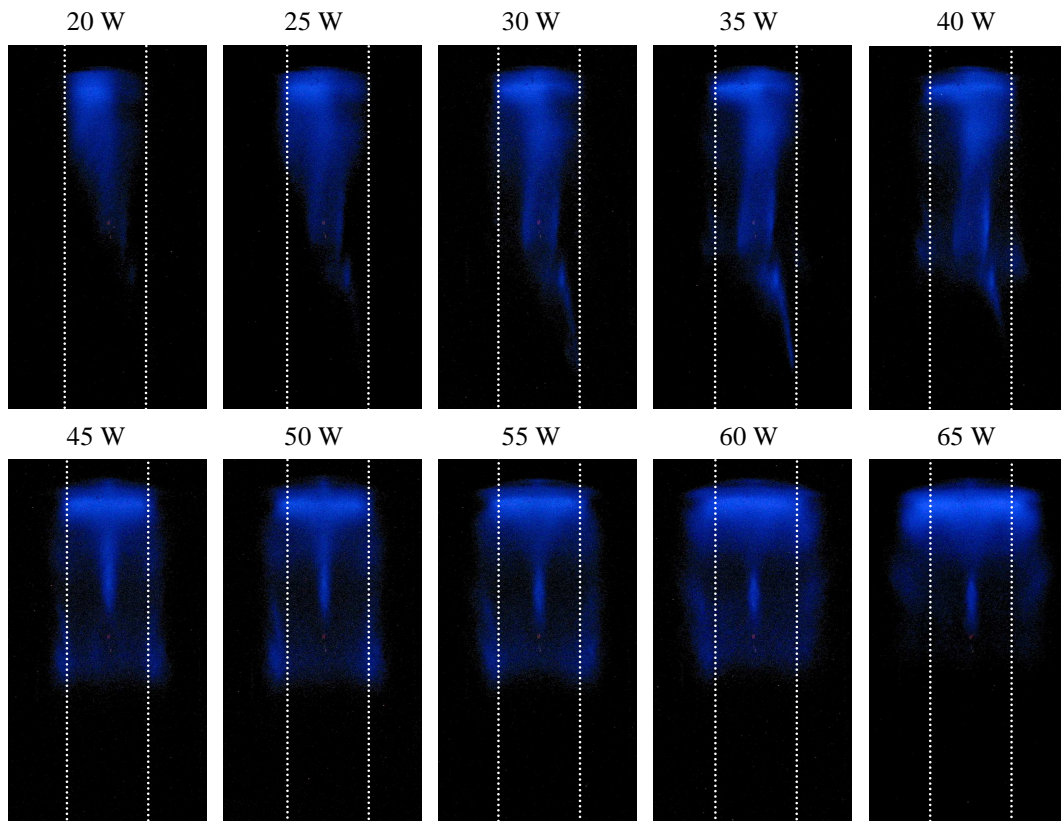


figure IV.16 Photographies de SCL du transducteur Tpc500

Nous pouvons remarquer que les formes générales des champs acoustiques sont des cylindres, approximativement de mêmes diamètres que les zones actives des transducteurs.

Notons l'absence totale d'activité cavitationnelle dans la zone avoisinant les transducteurs, confirmant une zone de champ proche où l'onde n'est pas encore établie. Les formes des champs acoustiques des deux transducteurs plans (monobloc et composite) évoluent sensiblement de la même manière. Dans un premier temps, la SCL apparaît sous la surface libre (interface liquide/air), et préférentiellement à proximité de l'axe acoustique du transducteur, pour ensuite s'allonger en direction du transducteur et s'élargir radialement. Nous observons, pour des intensités encore plus élevées ($2,5 \text{ W.cm}^{-2}$) que la zone luminescente fait chemin inverse et s'agrandit vers la surface libre, tout en continuant à s'élargir.

L'apparition de la luminescence au niveau de la surface libre s'explique par la différence d'impédance acoustique entre l'eau et l'air. L'onde est réfléchiée sur cette interface et la superposition des ondes incidente et réfléchiée va générer des niveaux de pression qui vont faire caviter le liquide sous l'interface. L'activité cavitationnelle est plus importante autour de l'axe acoustique car c'est là que la puissance est la plus élevée, comme le montre la modélisation du paragraphe I.3.e.

L'éloignement de la SCL par rapport au transducteur pour des puissances élevées s'explique par la vitesse du courant acoustique à des puissances élevées (§ IV.4). Ce courant pousse les bulles de cavitation (radicaux libres) en direction du sens de propagation de l'onde.

Sur les images de sonoluminescence du transducteur Tpm500, on peut distinguer une alternance de strates claires et sombres, phénomène caractéristique d'une onde stationnaire qui est établie dans le milieu de propagation. YASUI observe également ce phénomène pour une fréquence de 100 kHz [98].



***figure IV.17 Visualisation de l'onde stationnaire grâce à la SCL du transducteur
Tpm500***

Les images de SCL du transducteur Tpc500 montrent une asymétrie du champ acoustique pour des puissances inférieures à 50 W, que nous ne pouvons pas expliquer. Cette asymétrie disparaît pour les puissances supérieures.

b) Transducteurs HIFU :

Les photos de luminescence des transducteurs HIFU Tfc750 et Tfc3000 sont présentées respectivement sur la figure IV.18 et la figure IV.19. Comme précédemment, les transducteurs sont situés en bas de la zone photographiée et l'appareil photo est placé de manière à observer la totalité du champ acoustique.

Les formes générales des champs acoustiques des HIFU observées par sonochimiluminescence sont des cônes, ce qui est en accord avec la géométrie des transducteurs.

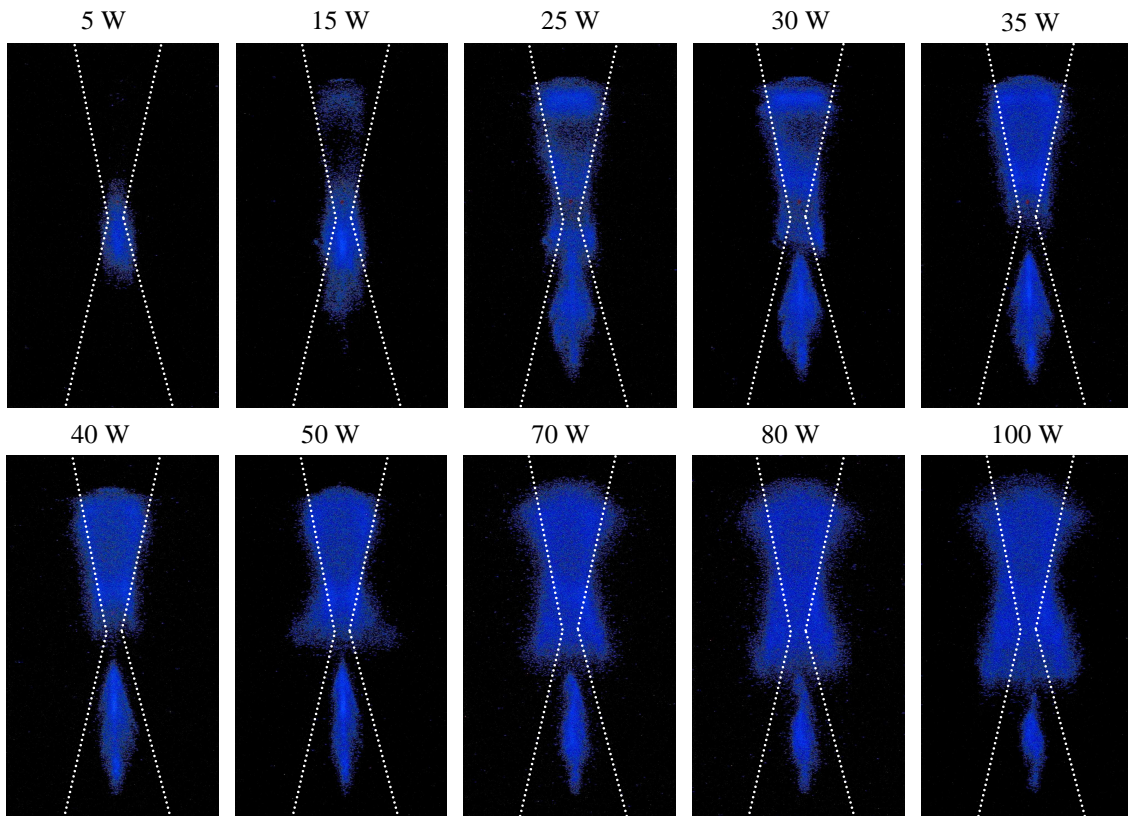


figure IV.18 Photographies de SCL du transducteur Tfc750

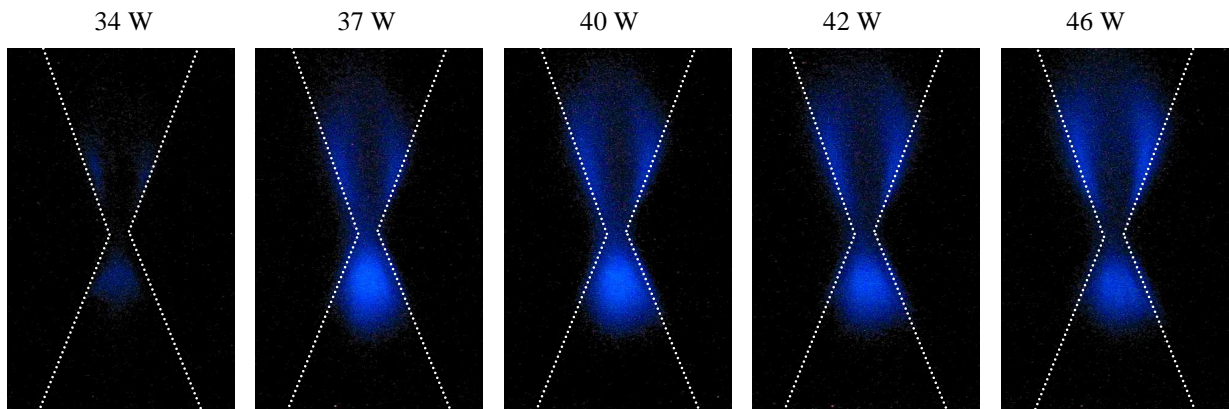


figure IV.19 Photographies de SCL du transducteur Tfc3000

Comme pour les émetteurs plans, nous n'observons aucune activité lumineuse dans la zone avoisinant le transducteur.

Les champs acoustiques des deux HIFU évoluent de la même manière en fonction de la puissance électrique. Pour les basses puissances, l'activité cavitationnelle est concentrée en dessous de la focale, puis elle se scinde de part et d'autre de celle-ci. Pour des puissances plus élevées, la zone focale s'assombrit et la luminescence apparaît très clairement de part et d'autre de la focale. Dans le cas du transducteur Tfc750, nous remarquons que pour des

puissances très élevées, la partie luminescente supérieure tend à s'élargir et à s'étirer vers la focale alors que la partie inférieure se rétrécit et s'étire vers le transducteur.

L'apparition de la SCL sous la focale s'explique par la dynamique du nuage de bulles lors des premiers instants de son apparition. En effet, supposons que lors des premières millisecondes d'apparition de la cavitation, le nuage soit situé au niveau du point focal. Ce nuage constitue ensuite, pour les millisecondes suivantes, un obstacle à la propagation et réfléchit l'onde acoustique en direction du transducteur. La superposition de cette onde réfléchie et de l'onde incidente tendra à déplacer le nuage de bulles vers le bas de la focale. Cette hypothèse a été formulée récemment dans les travaux de Chen, où le nuage de cavitation a été filmé dans les premières millisecondes de sa germination [66]. Les résultats trouvés ici confirment ce phénomène qui explique également l'absence de SCL sur l'axe acoustique dans la zone post-focale.

L'apparition d'une zone de SCL au dessus de la focale pour des puissances plus élevées montre que les niveaux de puissance sont suffisants pour faire caviter le liquide avec le Tfc750. Quant au Tfc3000, l'émission de photons est faible sur l'axe acoustique en aval de la zone focale. Nous verrons dans le paragraphe IV.3.a, la présence d'un cluster de bulles au niveau de la focale qui constitue un obstacle à la propagation de l'onde. Les traces de SCL dans cette zone sont dues à l'action commune des forces Bjerknes, des courants acoustiques et de la force de radiation s'exerçant sur le nuage de bulles initial. Les bulles formées dans la zone focale sont poussées dans le sens de propagation de l'onde par ces forces et la luminescence se fait dans la zone post-focale.

Dans le cas du Tfc750, la descente de la partie supérieure de la SCL pour des puissances très élevées trouve la même explication que la germination du nuage de bulles en dessous du point focal. A cette puissance, le nuage de bulles est très dense, il réfléchit l'onde en direction du transducteur et le seuil de cavitation est atteint à un niveau plus bas.

La présence d'une zone sombre au niveau de la focale ne trouve pas d'explication triviale, car l'intensité acoustique y est maximale, comme le prouvent les mesures de morphologie par écholocalisation (§ IV.2.b) et le confirment les mesures de tomographie (§ IV.3) qui montrent une activité cavitationnelle très intense à cet endroit. Nous sommes donc en présence d'une zone de forte activité acoustique et cavitationnelle avec néanmoins l'absence d'émission SCL.

Afin d'éviter toute conclusion erronée due à un artefact de mesure, nous décidons de compter les photons émis par la SCL de manière locale et de les comparer à l'analyse des images de sonochimiluminescence.

IV.2.e Quantification de la SCL par comptage de photons

Pour cette mesure, nous travaillons avec la même solution de Luminol que précédemment. Nous utilisons une fibre optique (diamètre de 750 μm et cône d'acceptance de 36°) placée dans un capillaire en verre qui est orienté perpendiculairement à l'axe acoustique, et fixée au système de positionnement décrit dans le paragraphe III.1.c. pour pouvoir la déplacer le long de l'axe de propagation. Cette fibre est connectée à un compteur de photons Perkin Elmer SPCM-AQR-14 (bruit d'obscurité de 100 coups/s), lui-même connecté à une carte de comptage ORTEC MCS-pci. Le tout est placé dans une boîte noire afin de minimiser la luminosité parasite de la pièce plongée dans l'obscurité. Nous mesurons la quantité de photons reçue par le compteur pendant 10 s (durée identique à l'ouverture de l'obturateur pour les photos) pour une position donnée dans le réacteur.

Ce comptage est réalisé pour le transducteur Tfc750. Les résultats sont présentés sur la figure IV.20. Il est important de noter que ces mesures ont été réalisées à des niveaux de puissance plus faibles que dans le paragraphe précédent, du fait du vieillissement du transducteur. Cela ne constitue pas une gêne par rapport à notre objectif qui consistait à vérifier que l'analyse des images de SCL et le comptage de photons donnent des résultats similaires, afin d'écartier définitivement tout artefact de mesure.

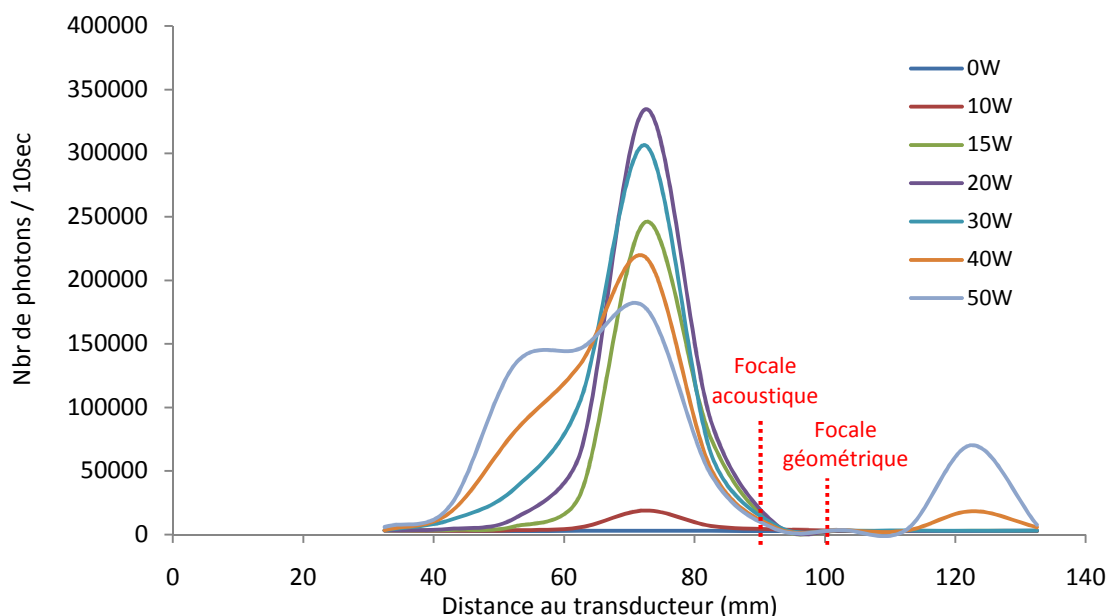


figure IV.20 Comptage de photons issus de la SCL du transducteur Tfc750

La figure IV.20 montre l'apparition de la SCL à environ 73 mm de la surface émettrice, cette zone émet de plus en plus de photons jusqu'à environ 30 W. La SCL va ensuite s'atténuer sur cette zone pour se déplacer en direction du transducteur et pour des puissances de l'ordre de 40 W, nous observons une apparition de SCL dans la zone post-focale. Rappelons qu'ici, nous n'observons pas la morphologie idéale du champ acoustique du fait que notre transducteur soit partiellement endommagé. Comparons maintenant les résultats de la quantification de la SCL au comptage de pixels sur les images de la figure IV.21.

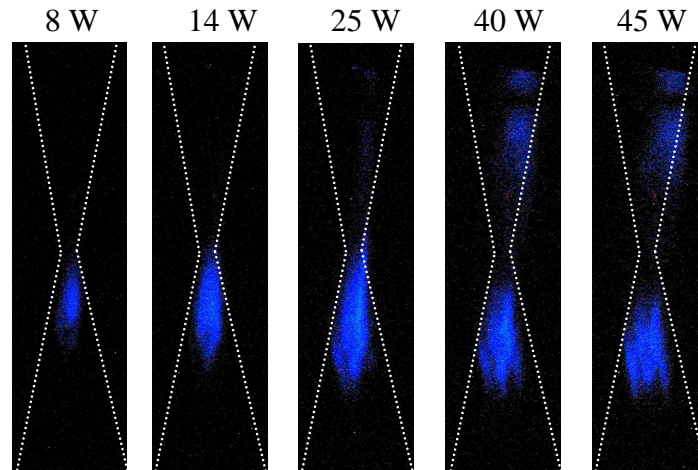


figure IV.21 Images de SCL utilisées pour le comptage de pixels

Le traitement des images consiste à compter l'intensité lumineuse de pixels de couleur bleue sur les photographies de SCL. Ce comptage est réalisé à l'aide du logiciel Matlab[®] et peut être décomposé en 4 étapes :

1. La première étape consiste à redimensionner l'image de manière à être centré sur la zone de luminescence.
2. La deuxième étape est la soustraction de l'image de fond (sans ultrason) à l'image à analyser, pour éliminer les réflexions lumineuses parasites.

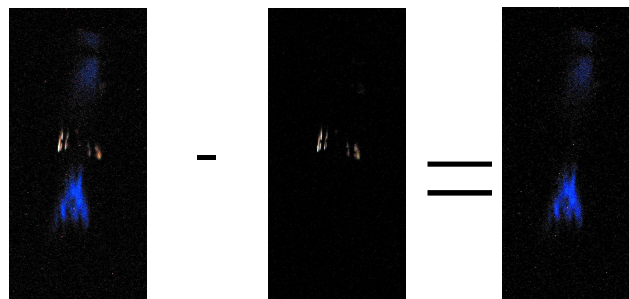


figure IV.22 Exemple de suppression des réflexions parasites (étape 2)

3. La troisième étape consiste à appliquer un filtre de couleur bleue sur l'image pour donner un contraste plus net à la photographie et pour atténuer les pixels parasites (points blancs).
4. La dernière étape est le comptage des pixels sur l'image d'extension jpeg. Ce type de fichier se présente sous la forme d'une matrice à trois dimensions : deux dimensions identifiant la ligne et la colonne du pixel et la troisième représentant l'intensité lumineuse des trois couleurs de bases (système Rouge, Vert, Bleu : codé sur 8 bits). A partir de l'image filtrée, nous additionnons les trois couleurs de base pour chaque pixel. Nous intégrons ces valeurs sur une zone représentant au mieux le cône d'acceptance de la fibre optique. Ces valeurs sont des sommes de niveaux de couleurs et n'ont donc pas d'unité.

Pour connaître le rapport nombre de pixels / mm, nous plaçons préalablement un objet de dimension connue (réglet) dans le champ optique.

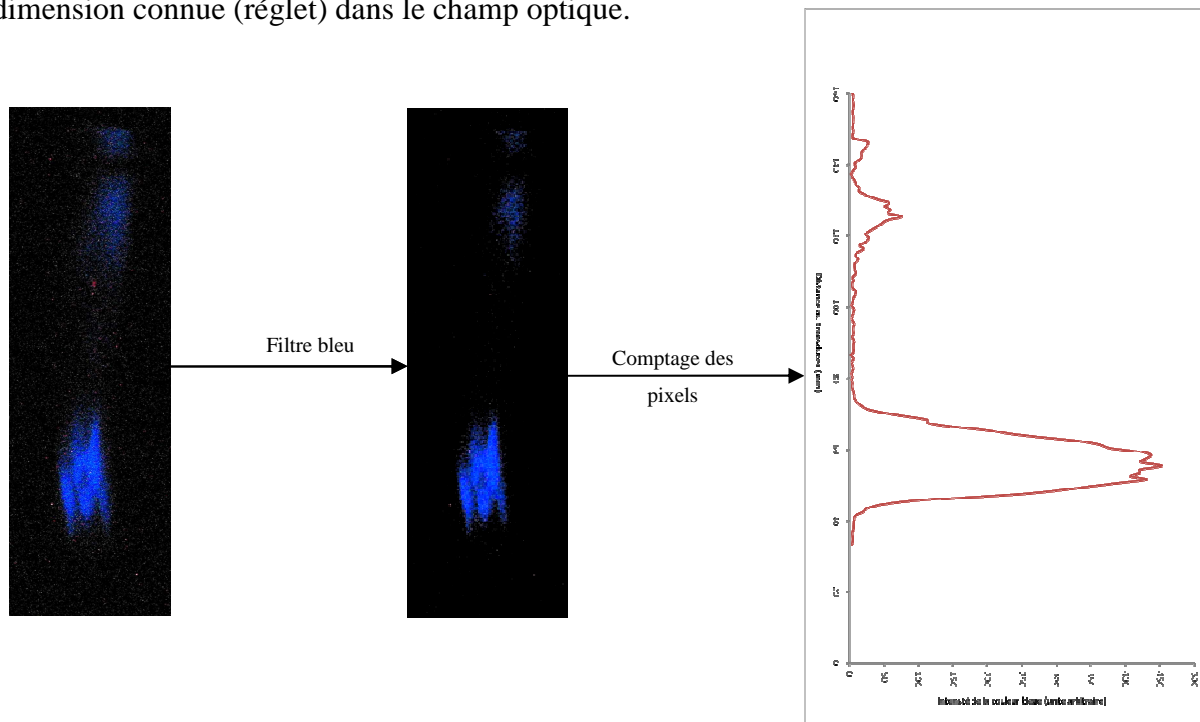


figure IV.23 Représentation graphique des étapes 3 et 4 du traitement des images de SCL

La figure IV.24 représente l'évolution de la SCL en fonction de la puissance acoustique, obtenue par cette méthode.

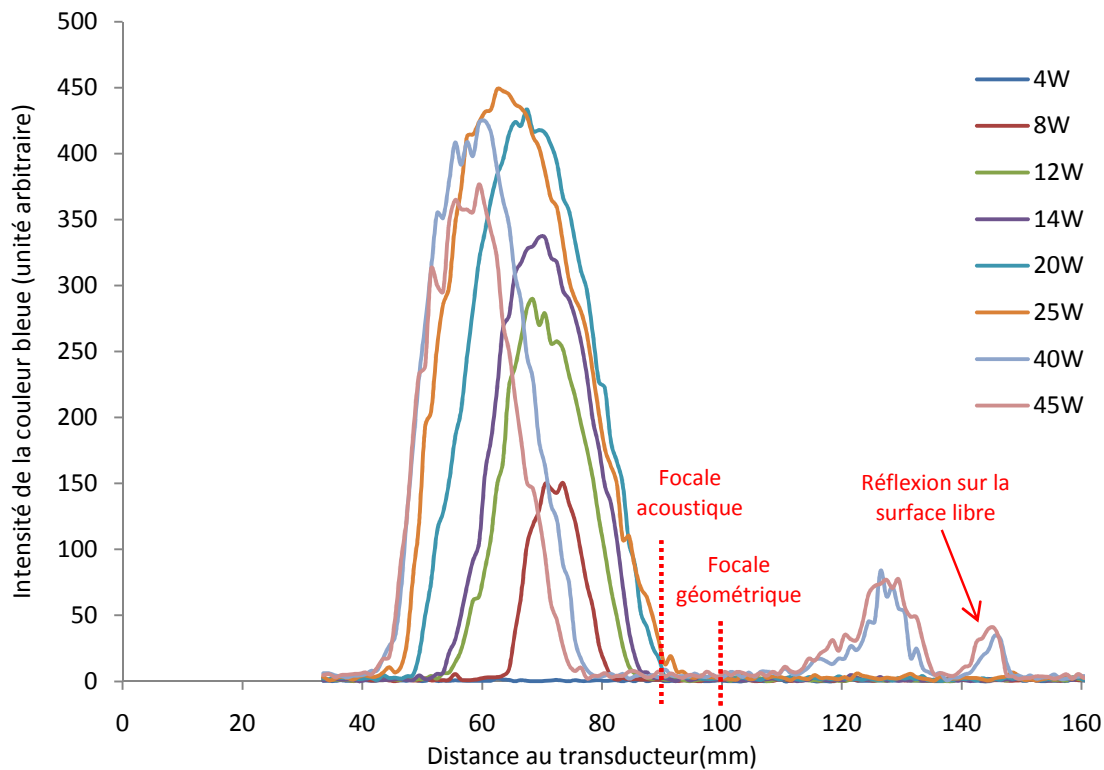


figure IV.24 Mesure de l'intensité lumineuse sur les images de SCL du Tfc750

La figure IV.24 présente une allure globalement similaire à la figure IV.20, avec l'apparition de la SCL à la même distance du transducteur pour les deux méthodes de quantification. Cette zone s'élargit ensuite en direction de la source et son pic d'intensité lumineuse tend à décroître pour des puissances supérieures à 30 W. Notons également le phénomène de réflexion de la lumière sur la surface libre (figure IV.24) que nous n'obtenons pas avec le comptage de photons.

Nous obtenons également la confirmation de l'absence de SCL au niveau de la focale. Les études d'Atanaka et Mitome [32, 99-101] offrent des éléments de réponses sur les origines de ce phénomène. Ils expliquent l'étouffement de la SCL dans les régions cavitationnellement très actives par la dynamique des bulles de cavitation. Dans une onde stationnaire, les forces de Bjerknes agissent localement sur les bulles de cavitation. La force de Bjerknes principale est une action de l'onde sur la bulle, sa direction dépend de la taille de la bulle et de l'amplitude de pression de l'onde. Sous l'effet de cette force, les bulles de petite taille sont attirées vers les ventres de pression et celles de grosse taille, vers les nœuds. La force de Bjerknes secondaire est une interaction entre les bulles, les bulles de même taille vibrant en phase sont attirées alors que les bulles de taille différente vibrant en déphasage se repoussent. Pour des intensités acoustiques élevées, les bulles vont coalescer sous l'effet de la force

secondaire de Bjerknes et former un cluster (nuage de bulles) qui s'éloigne du ventre de pression sous l'effet de la force primaire de Bjerknes. L'implosion des bulles libère donc moins d'énergie (car éloignée du ventre de pression), la formation de radicaux libres responsables de la SCL est moindre. Rappelons également que ces clusters forment des obstacles à la propagation de l'onde, et donc diminuent la cavitation en aval de ceux-ci.

Une hypothèse complémentaire consiste à dire que, d'une part les forces exercées sur ces bulles, et d'autre part leur déformation dues à leurs vitesses élevées ont tendance à les faire imploser de manière asymétrique (énergie libérée plus faible : § II.2). Ceci contribuerait également à l'étouffement général de la SCL au niveau de la focale des HIFU.

IV.2.f Conclusion

Pour conclure sur la morphologie des champs acoustiques des HIFU, nous pouvons dire que l'intensité est principalement localisée au niveau de la focale ainsi que, dans une moindre mesure, sur l'enveloppe du cône de propagation. Le gain décroît de façon drastique quand on s'éloigne légèrement de la focale, ce qui montre la nécessité d'un positionnement précis de la cible à irradier.

Les niveaux de pression atteints engendrent une distorsion de l'onde sinusoïdale en onde de choc, ce qui signifie une atténuation plus importante dans les matériaux irradiés.

La SCL reste une bonne technique pour déterminer les zones réactionnelles, elle montre cependant ses limites dans le cas de transducteurs HIFU. Si les problèmes de saturation trouvent une solution dans le comptage de photons, les très fortes puissances atteintes à la focale et la baisse d'activité réactionnelle qui en découle rendent son exploitation difficile.

IV.3 L'activité cavitationnelle

Dans ce paragraphe nous utilisons des techniques d'observation, comme la photographie et la tomographie, pour localiser les zones de cavitation. Nous décrivons l'organisation des zones cavitationnellement actives dans le milieu de propagation, ainsi que les mouvements relatifs des bulles et leurs interactions avec l'onde acoustique.

IV.3.a Zones cavitationnellement actives

Pour localiser ces zones, nous aurions pu utiliser les images de SCL, avec néanmoins des restrictions pour les intensités acoustiques trop élevées (focale de HIFU). Cependant, la SCL

nous donne accès à la seule image de la répartition des bulles de cavitation inertielle, car rappelons que les bulles de cavitation stable n'implosent pas avec assez d'énergie pour créer des radicaux libres. Dans ce paragraphe, une autre technique de tomographie laser est réalisée en collaboration avec le département ENISYS du laboratoire FEMTO-ST à Belfort.

a) Transducteurs plans :

Pour ce type de transducteur, les bulles de cavitation sont localisées principalement au niveau de la surface libre et lorsqu'un obstacle est placé dans le champ acoustique, elle est plus intense au niveau de sa surface pour des raisons de réflexion (§ IV.2). Les photographies des bulles de cavitation (cavitation stable) présentées sur la figure IV.25, montrent qu'elles sont situées sur des strates distantes entre elles d'une demi-longueur d'onde (1,5 mm à 500 kHz).

Cette localisation particulière s'explique par le fait que des bulles de cavitation naissent dans les ventres de pression de l'onde stationnaire (onde plane). En effet, c'est dans ces zones que la variation de pression est la plus importante : elle varie entre $-2p_{max}$ et $2p_{max}$ (§I.3.c). Les conditions de pression atteintes lors du cycle de raréfaction autorisent la naissance des bulles qui vont ensuite croître par diffusion rectifiée (§ **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) dans le cas de la cavitation stable. Comme un ventre de pression correspond à un nœud de déplacement (figure I.8), les bulles de cavitation sont piégées dans ces zones distantes entre elles d'une demi-longueur d'onde. La première d'entre elles étant située sur la surface rigide ou à une distance d'un quart de longueur d'onde de la surface libre (figure I.8).

Ces constatations corroborent l'observation de SCL sur la figure IV.17, et confirment qu'une onde stationnaire est établie dans le milieu de propagation [102].

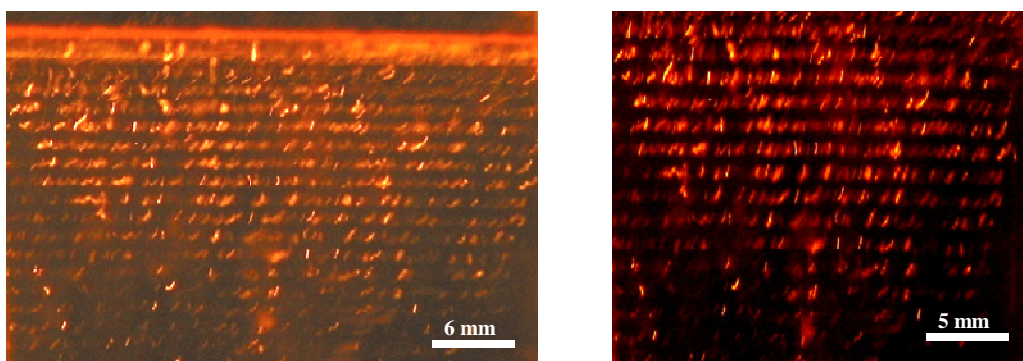


figure IV.25 Photographie des strates de bulles de cavitation du transducteur Tpm500 pour une puissance de 20 W

b) HIFU

Dans le cas des HIFU, nous observons des strates de bulles disposées sur des arcs de cercles entre le transducteur et la focale. Comme précédemment, ces zones correspondent à des ventres de pression de l'onde sphérique.

Un cluster de bulles est également visible au niveau de la focale, comme le montre la figure IV.26. Cette constatation confirme l'hypothèse émise au paragraphe traitant de l'absence de luminescence à la focale des HIFU (§ IV.2.d), qui stipulait la présence d'une forte activité cavitationnelle dans cette zone.

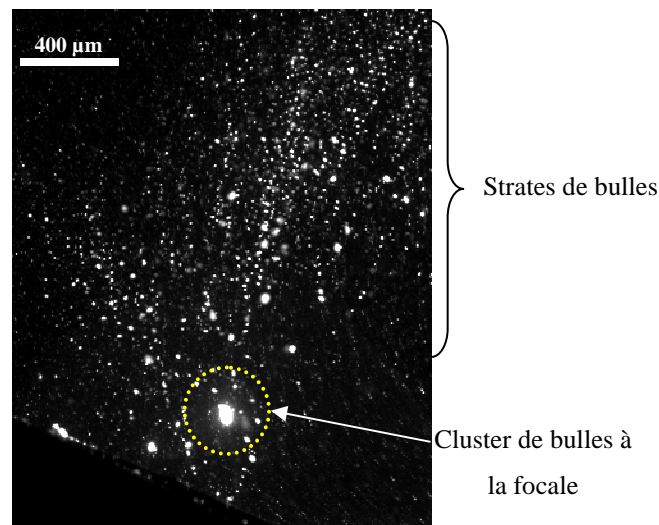


figure IV.26 Photographie d'un nuage de bulles à la focale du Tfc3000

Les objets irradiés sur la figure IV.27 sont choisis en fonction des différentes utilisations que nous ferons des transducteurs. Dans le cas du Tfc3000, nous présentons l'irradiation d'une feuille d'acier revêtue de résine qui fera l'objet d'une étude dans la partie C de ce manuscrit. Dans celui du TFC750, nous observons l'allure du nuage de bulles au voisinage d'une électrode en polytétrafluoroéthylène. Le choix de l'électrode est motivé par les mesures que nous présenterons dans le paragraphe IV.4.b et par les activités de l'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces de l'Institut UTINAM orientées vers l'électrochimie.

Nous remarquons, pour une cible placée à la focale (interface rigide), une forte activité cavitationnelle à l'interface. Ceci est directement lié au niveau d'intensité acoustique régnant dans cette zone, ainsi qu'aux conditions de réflexion décrites au chapitre I.3.c. Ces amas de bulles au niveau de la surface sont responsables des dégradations observées sur les objets soumis à une irradiation ultrasonore intense [96]. CHEN en décrit la dynamique pour les HIFU au voisinage d'un tissu humain [103].

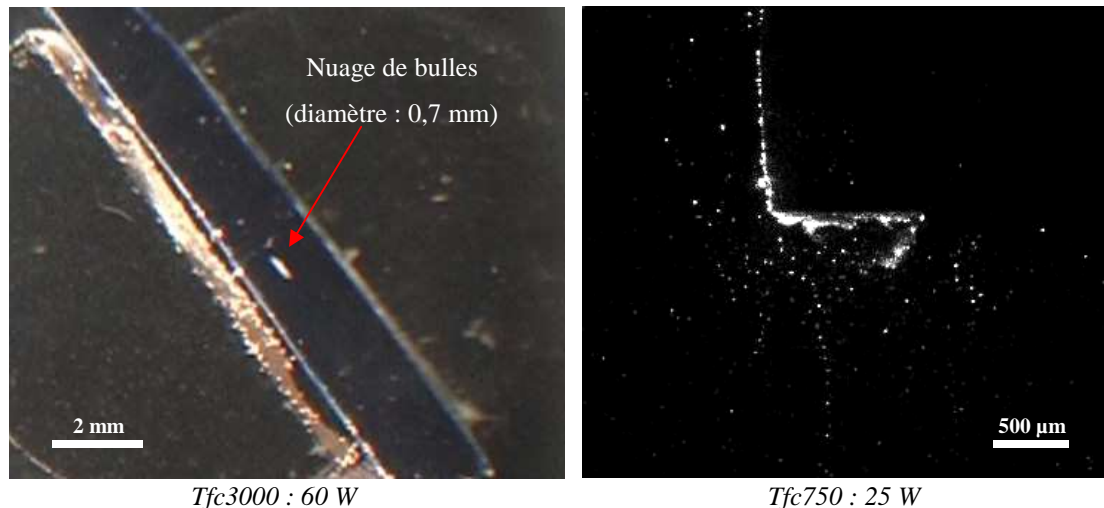


figure IV.27 *Activité cavitationnelle en présence d'une cible placée à la focale des transducteurs HIFU. Plaque en inox peinte pour le Tfc3000 et électrode en PTFE pour le Tfc750*

IV.3.b Cinétique des bulles de cavitation

Que ce soit dans le cas des transducteurs plans ou focalisés, les bulles de cavitation peuvent avoir deux types de comportement dynamique. Dans le cas de puissances faibles ou d'irradiation d'une surface rigide, les bulles sont en lévitation dans les ventres de pression. Dans la suite de cette étude, nous l'appellerons « cavitation stationnaire ». Dans le cas de puissances élevées, d'irradiation de surface libre ou d'émission pulsée, les bulles auront tendance à amorcer un mouvement de translation dans le sens de propagation de l'onde. Nous l'appellerons « flux de bulles de cavitation ».

En cavitation stationnaire, les bulles sont organisées en strates parallèles à la surface du transducteur (onde stationnaire). Au sein de ces strates situées aux ventres de pression de l'onde, les bulles naissent, croissent, implosent ou coalescent entre elles. Lorsqu'elles implosent en quelques cycles (bulles de cavitation inertielle), nous ne pouvons les observer car leur durée de vie est trop courte (quelques microsecondes). Elles sont responsables de la plupart des effets sonochimiques, dont la création de radicaux libres. Lorsque leur durée de vie est plus grande (cavitation stable), elles forment de grosses bulles qui remontent à la surface et participent au dégazage du liquide. Ces bulles sont observables et peuvent être filmées. La figure IV.28 montre une zone partielle du nuage de bulles, le transducteur (Tfc750) étant placé à droite de l'image. Dans un premier temps, les bulles circulent et coalescent au sein des mêmes strates (a, b, c) pour former des lignes de bulles de grosse taille.

Ces lignes s'écrasent ensuite sur elles-mêmes (d, e) pour former une très grosse bulle (f) qui est projetée en direction du sens de propagation de l'onde.

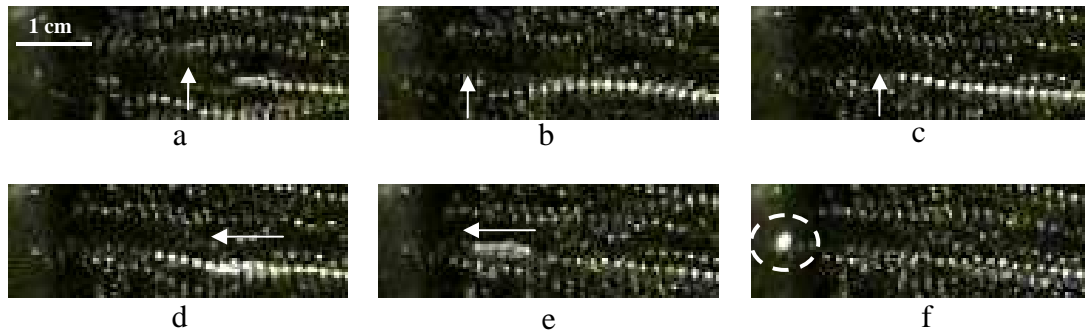


figure IV.28 *Dynamique du nuage de bulles du transducteur Tfc750, transducteur à droite de l'image. a) t_0 , b) t_0+40 ms, c) t_0+80 ms, d) t_0+120 ms, e) t_0+160 ms, e) t_0+200 ms*

Il existe un seuil de puissance à partir duquel toutes les bulles de cavitation vont être mises en mouvement dans le liquide (flux de bulles de cavitation), phénomène que l'on observe systématiquement avec les transducteurs de basses fréquences (20 à 100 kHz) [104, 105]. Ce seuil est atteint quand les forces exercées sur les bulles (forces de Bjerknes, pression de radiation) sont plus grandes que la force de lévitation. A haute fréquence, il est observable préférentiellement quand on irradie une surface libre (interface liquide / gaz) ou dans le cas d'émission pulsée. Ce seuil est difficilement quantifiable car il dépend de la présence ou non de germes de cavitation (bulles de gaz ou impuretés dans l'eau, présence d'un objet dans le champ acoustique).

La figure IV.29 est une image de ce phénomène. En dessous de la focale, les bulles sont nombreuses et de petite taille, à l'image d'un nuage de poussières. En traversant la zone focale, elles semblent coalescer pour se métamorphoser dans la zone post-focale sous forme de trainées regroupées sur l'enveloppe du cône de propagation. La zone axiale supérieure est très peu active, comme nous l'observons sur les images de la figure IV.19. Pour accentuer le contraste de cette image, nous opérons un traitement de l'image avec Matlab[®], les zones de cavitation ressortent en dégradé de couleur.

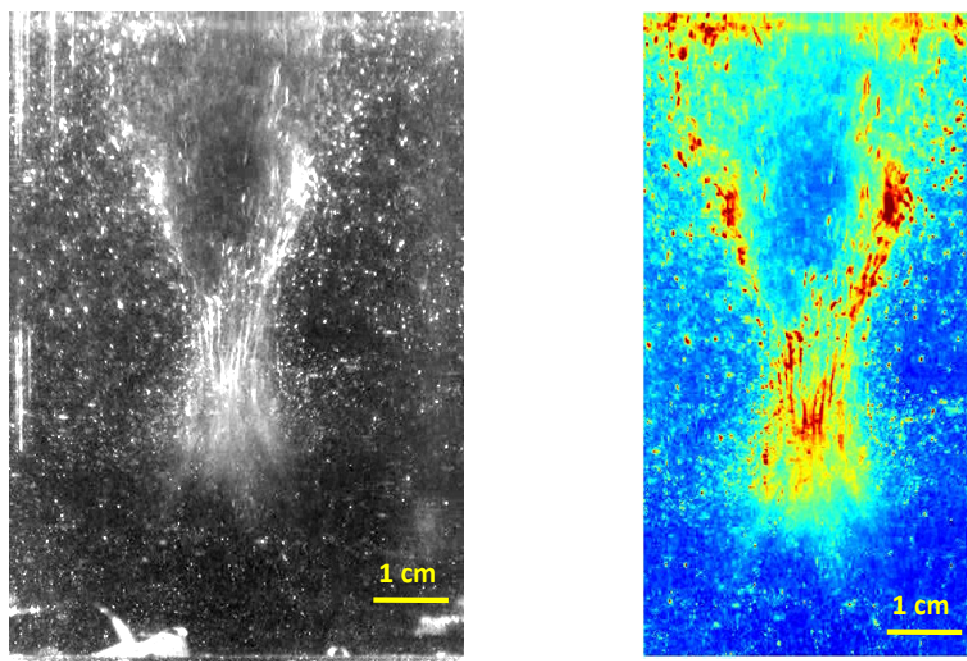


figure IV.29 Photographie du nuage de bulles de cavitation du transducteur Tfc3000 (en bas de l'image) pour une puissance de 30 W. Image source et image traitée.

IV.3.c Dosimétrie de Fricke

Rappelons que l'activité chimique créée par les ultrasons est principalement due à l'implosion des bulles de cavitation inertielle [106-108]. La dosimétrie de Fricke, décrite au paragraphe III.2.c, permet de connaître la quantité de radicaux libres créés par les ultrasons dans notre solution. La figure IV.30 présente le rendement sonochimique en fonction de la puissance fournie au transducteur (Tfc750).

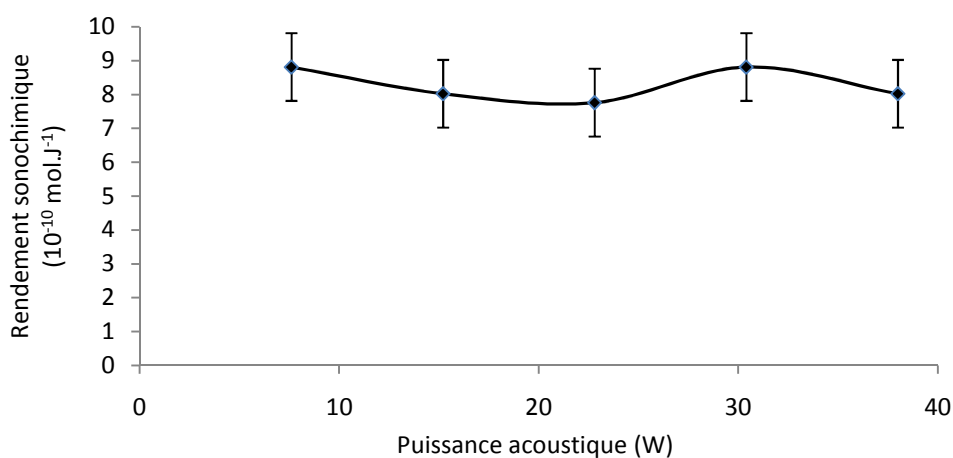


figure IV.30 Rendement sonochimique du transducteur Tfc750

Le rendement sonochimique est quasiment constant dans ce domaine de puissances, sa valeur moyenne est de $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$. Une évolution linéaire entre la quantité de radicaux formés et la puissance acoustique a déjà été observée dans d'autres travaux sur les HIFU [109].

Pour les transducteurs plans de haute fréquence, Mark [93] remarque également ce phénomène de saturation du rendement sonochimique. Il étudie ce rendement en fonction de la fréquence à puissance constante, il trouve un maximum de $35 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ pour une fréquence d'environ 300 kHz. Iida [92] trouve un rendement sonochimique de $12,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à 130 kHz. Pour les basses fréquences (20 et 40 kHz), Mandroyan [105] trouve des valeurs comprises entre 5 et $10 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$.

Koba [110] résume toutes ces valeurs en fonction de la fréquence, il donne des valeurs variant de 2,3 à $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ pour des basses fréquences (de 20 à 45 kHz) et d'environ $20 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ pour des fréquences comprises entre 100 et 500 kHz. Il remarque une chute de ce rendement pour les fréquences supérieures ($2,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à 1,2 MHz).

Nous pouvons affirmer que le rendement sonochimique du HIFU de 750 kHz est meilleur que pour un transducteur de basse fréquence. Par contre, nous en concluons que les HIFU sont sonochimiquement moins actifs que les transducteurs plans de même fréquence. Notons néanmoins que le volume irradié par un HIFU est moins important que celui d'un transducteur plan de même diamètre. Si nous rapportons la valeur du rendement sonochimique au volume théorique irradié, nous trouvons une valeur de $22,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$, qui est du même ordre de grandeur que les valeurs citées dans les publications ci-dessus.

IV.3.d Conclusion

L'activité cavitationnelle des transducteurs plans et des HIFU est localisée sur des strates parallèles correspondant aux ventres de pression de l'onde ultrasonore. Dans le cas particulier des HIFU, des amas de bulles sont visibles aux focales acoustiques, ce qui en fait des zones cavitationnellement très actives. Tous nos transducteurs de haute fréquence, qu'ils soient plans ou concaves, génèrent une activité sonochimique équivalente par rapport au volume irradié.

IV.4 Les courants convectifs

Pour approfondir la caractérisation des transducteurs HIFU, nous réalisons la mesure des champs de vitesses des courants acoustiques. En effet, en sonochimie, ces courants présentent un intérêt certain, car ils augmentent le transfert de matière à la surface des obstacles placés dans le champ acoustique. Ils auront également une importance significative dans les applications que nous présenterons dans la Partie C. Ces mesures ne sont pas effectuées avec les transducteurs plans, car ils sont déjà bien décrits dans la littérature [48, 102, 111-113].

Pour réaliser ces mesures, nous utilisons la technique P.I.V. (Particle Image Velocimetry) présentée au paragraphe III.2.f., que nous comparons avec des mesures électrochimiques du transfert de matière, présentées au paragraphe III.2.d.

IV.4.a Particule Image Velocimetry

La méthode P.I.V. a été utilisée dans plusieurs configurations. Les premiers essais consistent à irradier une surface libre dans le réacteur sonochimique. Pour les seconds essais, nous utilisons une cuve en PVC comme enceinte de propagation. Enfin, des cibles sont placées dans le champ acoustique.

a) Irradiation d'une surface libre :

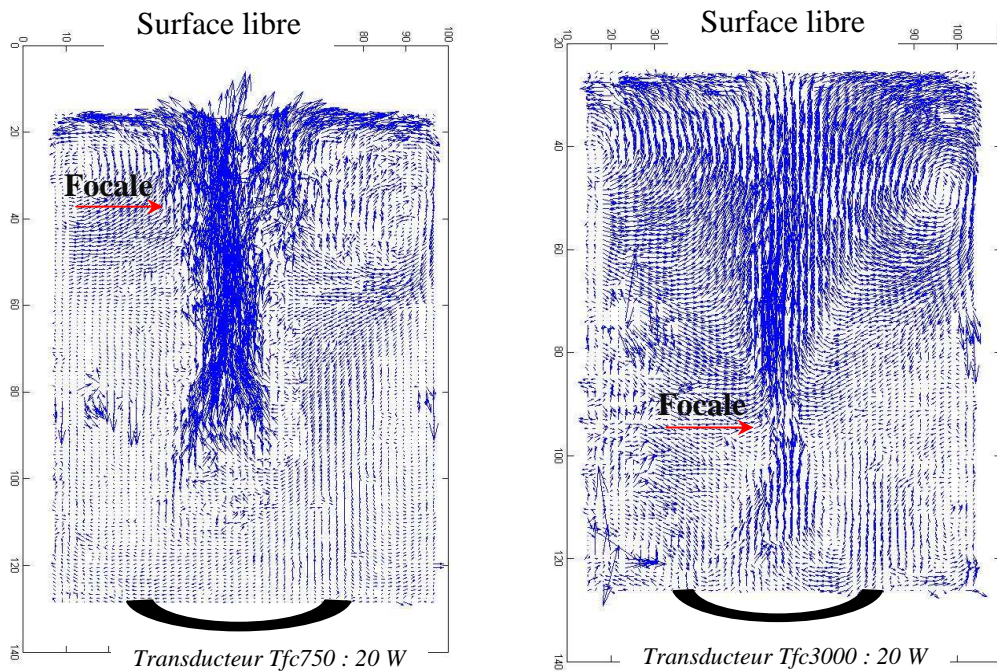


figure IV.31 Distribution des champs de vecteurs vitesses de deux HIFU irradiant une surface libre

La figure IV.31 représente les champs de vecteurs vitesses des deux HIFU (Tfc750 et Tfc3000) en l'absence de cavitation. Nous remarquons la forme conique des champs de vecteurs pour les deux transducteurs et le fait que les vitesses maximales se situent sur l'axe acoustique. Un flux de recirculation tourbillonnaire est observable au niveau des parois dans la zone supérieure du réacteur.

La figure IV.32 donne l'évolution de la vitesse axiale moyenne en fonction de la distance au transducteur à différentes puissances pour le Tfc750. Cette mesure est réalisée en présence de bulles de cavitation, car il nous est impossible d'éviter ce phénomène pour des puissances supérieures à 2 W avec ce transducteur. Précisons également que les particules de polyamide (Rilsan de diamètre 30 μm) destinées à la mesure constituent des germes de cavitation, par conséquent le seuil de cavitation s'en trouve diminué.

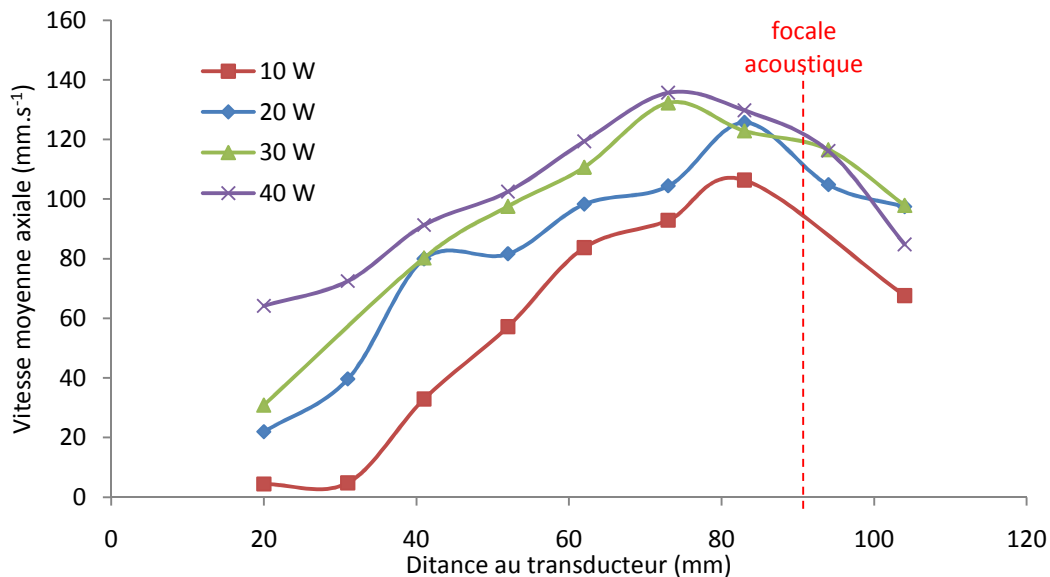


figure IV.32 Evolution de la vitesse moyenne des particules sur l'axe du HIFU Tfc750 en fonction de la distance au transducteur (avec flux de bulles).

La vitesse axiale moyenne est obtenue en réalisant la moyenne des composantes axiales des vecteurs vitesses situés dans une zone de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ centrée sur l'axe de propagation. Nous faisons glisser cette zone du transducteur jusqu'à la surface libre dans notre procédure de calcul utilisant Matlab[®].

Le graphique (figure IV.32) nous montre que les vitesses axiales maximales se situent à une distance comprise entre 70 et 80 mm de la surface du transducteur, soit en dessous de la focale acoustique. Cette valeur maximale ne varie quasiment pas en fonction de la puissance

et semble subir un phénomène de saturation pour des puissances supérieures à 20 W : aux alentours de 130 mm.s^{-1} . Par contre, nous remarquons une augmentation de la vitesse axiale moyenne dans la zone proche du transducteur en fonction de la puissance. En effet, si nous regardons l'évolution de celle-ci à une distance fixe de 20 mm du transducteur, elle passe de quelques mm.s^{-1} pour 10 W à plus de 60 mm.s^{-1} pour 40 W.

La figure IV.33 représente l'évolution de la vitesse axiale moyenne des particules en fonction de la distance au transducteur Tfc3000. Contrairement à la figure IV.32, nous sommes dans des conditions de cavitation stationnaire.

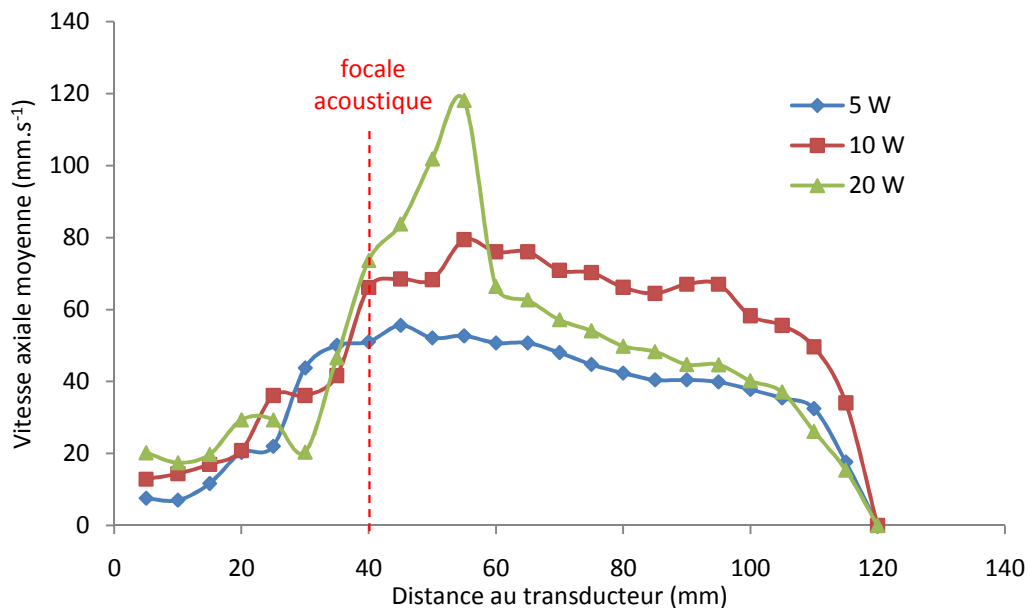


figure IV.33 Evolution de la vitesse moyenne des particules sur l'axe du HIFU Tfc3000 en fonction de la distance au transducteur (cavitation stationnaire).

Nous remarquons que les vitesses axiales maximales sont situées entre 45 et 55 mm du transducteur, donc au-delà de la focale. En mode « cavitation stationnaire », la valeur maximale de la vitesse augmente avec la puissance comme le prévoit l'équation d'Eckart.

La figure IV.34 récapitule l'évolution des vitesses axiales maximales en fonction de la puissance. Nous observons les seuils de « flux de bulles » des deux HIFU, ces seuils sont en deçà de leurs valeurs dans l'eau pure du fait de la présence de traceurs, qui rappellent le, constituent des germes de cavitation.

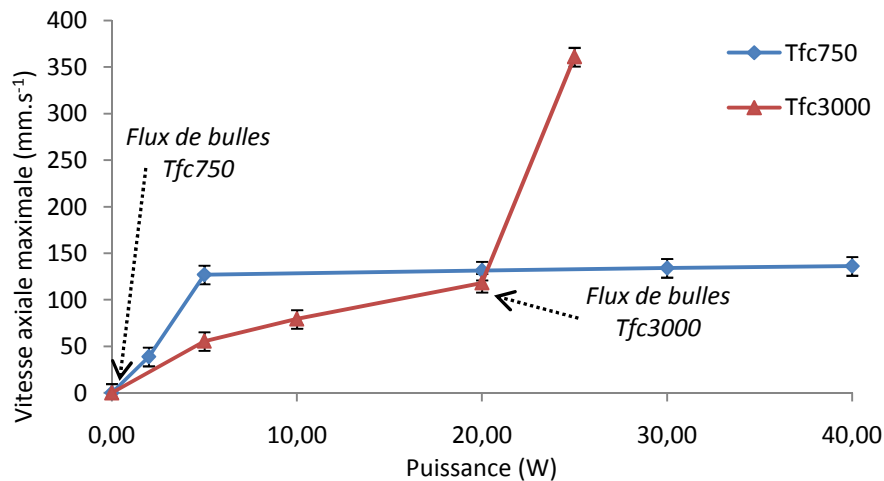


figure IV.34 Champs de vecteurs vitesses des HIFU mesurés par P.I.V. en fonction de la puissance acoustique

Dans le cas du Tfc3000, l'évolution de cette vitesse axiale en fonction de la puissance est de type logarithmique pour des puissances inférieures à 20 W. Cette constatation est inattendue, car nous sommes théoriquement en présence de courants d'Eckart, qui sont proportionnels à l'intensité et à l'atténuation acoustique. Cela d'autant plus que nous avons observé, dans le paragraphe IV.2.c, une distorsion de l'onde de pression pour ce HIFU, qui devrait engendrer une atténuation accrue de l'onde pour des puissances élevées. Nous pensions donc obtenir une courbe de type exponentiel. Pour une puissance supérieure à 20 W, le « flux de bulles » s'amorce et sa contribution vient s'ajouter au courant convectif d'Eckart. Cela se traduit par une discontinuité de la courbe en question.

Dans le cas du Tfc750, nous remarquons le même type de comportement, avec un seuil de « flux de bulles » si faible qu'il est difficilement détectable (environ 2 W). Pour les puissances supérieures à 5 W, la courbe présente un plateau qui signifie une saturation des courants acoustiques. Bien que cela ne soit pas mesurable, nous pouvons supposer que le comportement du Tfc750 aux faibles puissances (< 2 W) devrait être semblable à celui du Tfc3000 avant cavitation (< 20 W).

Ces observations illustrent l'hypothèse qu'il existe deux contributions à la mise en mouvement convectif du liquide. La première, mesurable en l'absence de flux de bulles, correspond au courant acoustique d'Eckart que nous avons présenté dans le paragraphe II.4. Rappelons que ce courant est généré suivant le sens de propagation, par un transfert d'énergie entre l'onde acoustique et le milieu de propagation qui provient des forces de frottement

visqueux. La seconde contribution s'observe dans un milieu cavitant et est due à l'agitation hydrodynamique engendrée par le flux de bulles de cavitation. En effet, les bulles de cavitation stable soumises à différentes forces sont projetées dans le sens de la propagation de l'onde, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe IV.3.b. et donnent naissance à un flux convectif dans le sonoréacteur.

Ces mesures nous montrent la forme des champs de vitesses dans une enceinte de propagation vide. Il nous est apparu indispensable de les répéter en plaçant un obstacle dans le champ acoustique, puisque ce sera le cas dans nos applications.

b) Irradiation d'une électrode placée à la focale des HIFU

La figure IV.35 montre les courants de convection acoustique à la surface d'une électrode placée à la focale des HIFU. Nous pouvons observer une forte activité à la surface de l'électrode ainsi que le long de celle-ci.

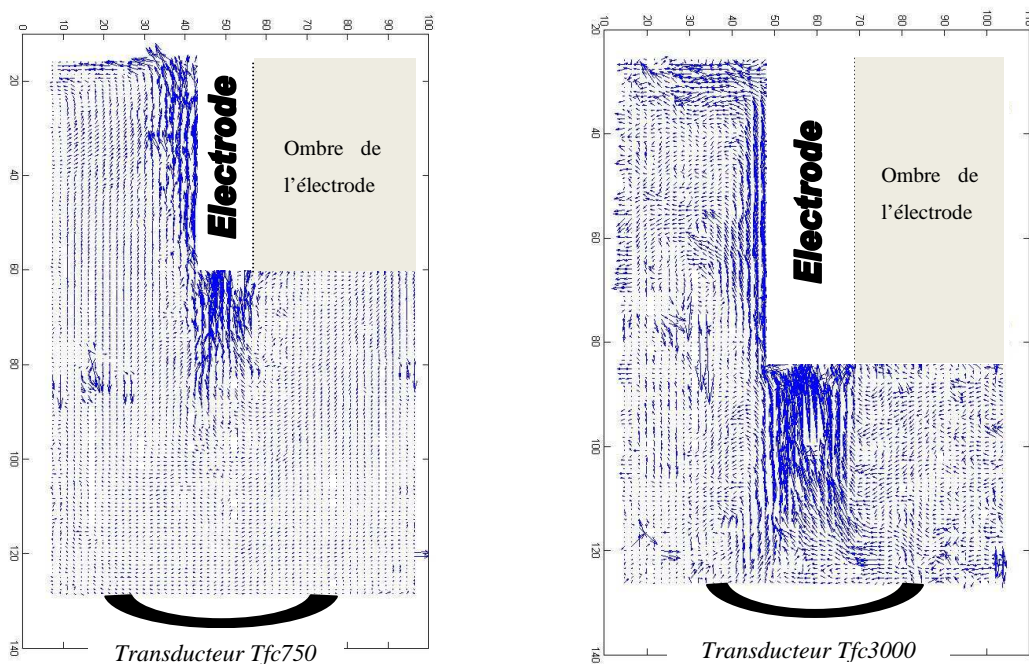


figure IV.35 Allure des champs de vecteurs vitesses à la surface d'une électrode placée dans le champ acoustique

Les graphiques de la figure IV.36, représentent l'évolution des vitesses normales et tangentielles à la surface de l'électrode, que nous déplaçons le long de l'axe acoustique. Comme observé en l'absence d'obstacle pour le Tfc750, les deux vitesses sont maximales à environ 80 mm de la surface émettrice. Par contre, pour le Tfc3000, les maxima de vitesses

sont situés au niveau de la focale (à 40 mm), alors qu'en l'absence d'électrode, ils se situent au-delà de la focale, c'est-à-dire entre 45 et 55 mm du transducteur (figure IV.33).

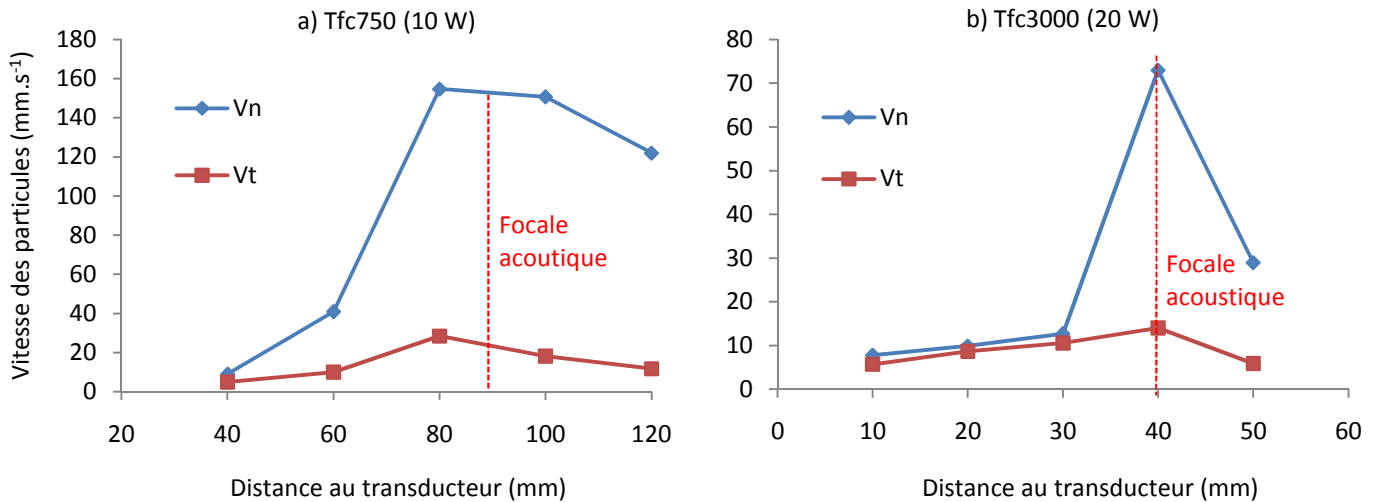


figure IV.36 Evolution des vitesses normales (v_n) et tangentielles (v_t) des courants de convection sur la surface d'une électrode placée dans le champ acoustique.

Les vitesses mesurées par P.I.V. sont plus grandes pour le Tfc750 que pour le Tfc3000, ce qui n'est pas prévu par la théorie, car le courant convectif d'Eckart est 16 fois plus grand à 3 MHz qu'à 750 kHz. Nous pouvons émettre trois hypothèses permettant d'expliquer les raisons qui nous amènent à sous-estimer ces vitesses. La première considère un décalage entre la nappe laser et l'axe acoustique, qui aurait pour conséquence une diminution importante des vitesses, compte tenu de la chute drastique de l'intensité acoustique au voisinage de la focale (figure IV.9). La seconde suspecte la perturbation de la mesure par des bulles de cavitation stationnaire au niveau de la surface irradiée, comme nous l'avons observé sur la figure IV.26. La figure A.3 de l'annexe IV illustre ce phénomène, nous pouvons distinguer des zones le long de l'axe acoustique où le calcul des vecteurs vitesses n'a pas pu être réalisé à cause de bulles de cavitation. La dernière hypothèse serait un défaut de corrélation due à la confusion entre les particules, du fait du fort gradient de vitesse au niveau de la focale.

Pour vérifier ces hypothèses, nous regardons si la conservation de la matière est respectée dans l'écoulement. Pour cela, nous vérifions si le profil des vitesses sur la section située à 70 mm du transducteur est égal à celui traversant la section à 80 mm multiplié par le rapport des

sections (annexe V). Pour cela, nous considérons un écoulement dans un cône ayant la géométrie du champ acoustique théorique.

Les résultats de ce calcul montrent une bonne corrélation entre les résultats calculés et les valeurs mesurées à la focale. Les mesures semblent donc correctes, malgré l'écart par rapport à la théorie.

Pour conclure ce paragraphe, nous dirons que les courants acoustiques mesurés par P.I.V. pour les HIFU sont de l'ordre de quelques centimètres par seconde. Ces valeurs sont proches de celles mesurées dans le cas de transducteurs basse fréquence [114].

IV.4.b Mesures électrochimiques

La dernière technique utilisée pour mesurer les courants convectifs dans le sonoréacteur est l'étude du transfert de matière présentée dans le paragraphe III.2.d. Notre laboratoire possède une grande expérience de la caractérisation électrochimique des effets induits par des ultrasons : courants acoustiques et microjets induits par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation [94, 114, 115].

Nous travaillons avec une solution faiblement concentrée pour être dans les conditions d'une cinétique de réaction limitée par la diffusion-convection. Elle est composée d'espèces électroactives : ferricyanure et ferrocyanure de potassium (5 mM) dans la soude (NaOH à 0,2 M), ainsi l'épaisseur de la couche de diffusion ne dépend alors que de la convection propre de l'écoulement. Nous faisons un bullage d'argon dans cette solution pour la dégazer. A l'aide d'un potentiostat Tacussel PGZ 301, nous faisons varier le potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) à une vitesse de balayage de 50 mV.min⁻¹ et nous mesurons le courant circulant entre l'ET et la contre-électrode (CE).

Dans un premier temps, nous réalisons la mesure avec une ET en platine de diamètre 2 mm, une CE en platine et une ER au Calomel saturé. L'ET est polie toutes les 3 mesures pour éliminer les éventuelles traces d'oxydation ou de pollution.

La figure IV.37 représente l'évolution des courants cathodiques et anodiques limites, avec l'électrode placée à la focale, dans les trois conditions suivantes : milieu non perturbé, électrode tournant à 200 tours.min⁻¹ et sous irradiation ultrasonore de 20 W avec le HIFU Tfc750. Remarquons que sous irradiation ultrasonore, les courants limites de convection - diffusion oscillent autour de leurs valeurs moyennes. Ce phénomène d'oscillation est dû à

l'implosion des bulles de cavitation à la surface de l'électrode, c'est un phénomène temporel qui ne dépend pas du potentiel appliqué. Nous pouvons déjà observer une forte augmentation des courants limites pour une irradiation de 20 W.

Nous observons également une légère oscillation (quelques μA) du plateau de diffusion de période égale à la demi-longueur d'onde quand on déplace l'électrode de travail le long de l'axe acoustique, ceci s'explique par l'établissement d'une onde stationnaire dans le réacteur [116]. Pour ne pas inclure les variations dues à cette oscillation dans la mesure, nous choisissons de prendre les valeurs moyennes.

Notons également la symétrie entre les courants limites cathodiques et anodiques. Cette observation nous amène à ne travailler que sur un seul plateau (cathodique), c'est-à-dire réaliser un balayage en tension de 200 à -200 mV/ECS au lieu de -200 à 600 mV/ECS pour les mesures systématiques en fonction des paramètres opératoires.

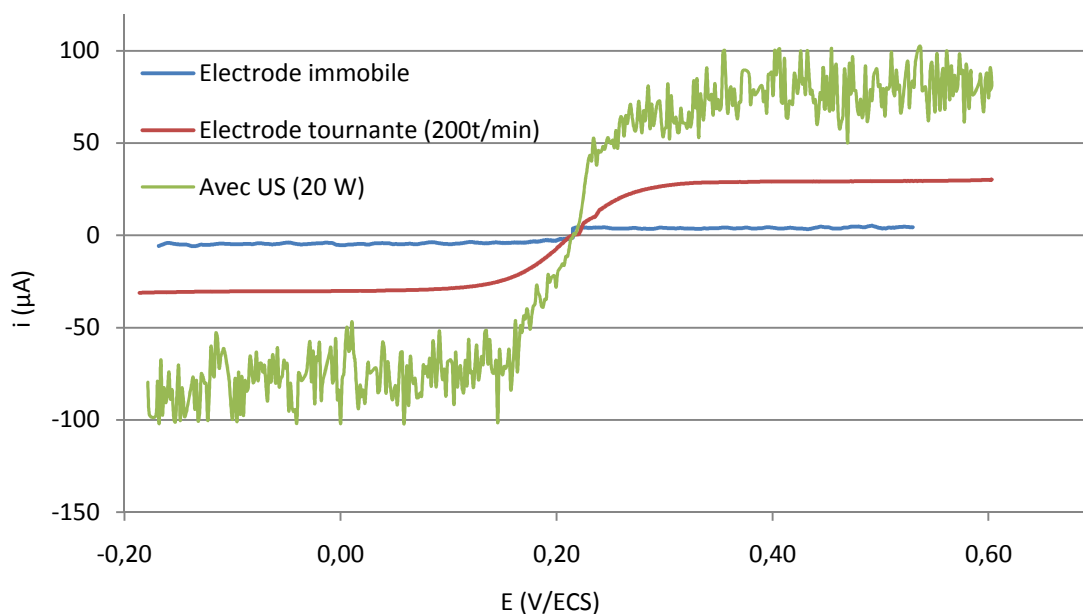


figure IV.37 Voltampérogramme du couple $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ dans NaOH sur une électrode en platine de 2 mm de diamètre : immobile, tournant à 200 t/min et sous irradiation ultrasonore de 20 W.

Ces premiers essais ont été réalisés avec une électrode de référence au Calomel saturé. Pour la suite de cette étude, nous utiliserons une pseudo électrode de référence en platine. Pour un potentiel de 0 V/EPt, nous aurons une intensité nulle (balayage de 0 à -400 mV).

Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce, nous réalisons des mesures préliminaires de transfert de matière sur l'électrode tournante en platine (annexe VI). Cela nous permet de trouver le coefficient de diffusion de l'espèce $Fe(CN)_6^{4-}$ (anode) à 20°C :

$$D_{Fe(CN)_6^{4-}} = (5,60 \pm 0,21) \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1} \quad (4.3)$$

A titre de comparaison, Trabelsi [111] trouve une valeur du coefficient de diffusion de $9 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$.

Avant de présenter les résultats des mesures du transfert de matière, il convient de rappeler qu'il existe deux contributions générant les courants acoustiques qui sont représentées sur la figure IV.38. La première, proportionnelle à la puissance acoustique, est due au transfert d'énergie entre l'onde acoustique et le milieu de propagation par les forces de frottement visqueux. Dans ce cas, l'activité cavitationnelle est de type stationnaire (bulles en lévitation dans les ventres de pression). Ce mode de cavitation que nous avons nommé « cavitation stationnaire » est caractérisé par la partie centrale de la courbe. La seconde contribution est provoquée par une perturbation de la position d'équilibre des bulles en lévitation. Ce qui correspond généralement au dépassement d'un seuil d'intensité acoustique ou à la présence d'objets en déplacement dans le champ ultrasonore. Mais elle peut également être déclenchée par d'autres phénomènes (forces entre les bulles...) difficiles à prévoir, et semble apparaître parfois de manière aléatoire. Ce mode de cavitation que nous avons nommé « flux de bulles de cavitation » est caractérisé par la partie gauche de la courbe.

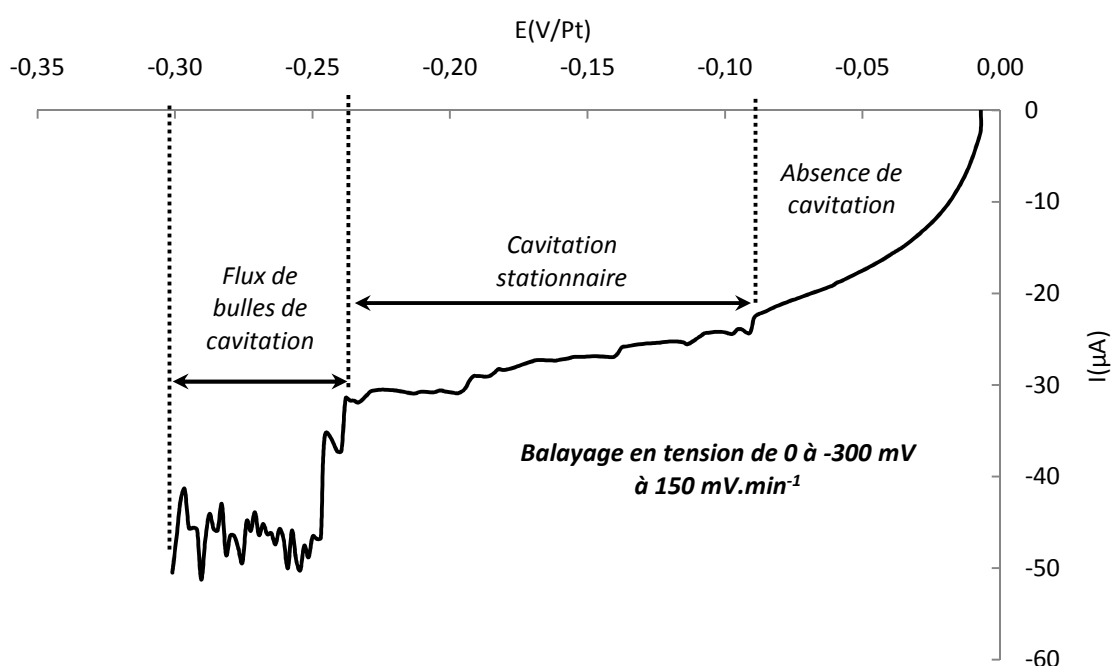


figure IV.38 Effet des différents modes de comportement des bulles de cavitation sur une mesure électrochimique du transfert de matière à 5 W

La figure IV.38 illustre l'évolution du transfert de matière sur l'électrode en fonction des différents types de comportement des bulles de cavitation. Nous réalisons un balayage en tension de 0 à -300 mV ($150 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$) sous irradiation ultrasonore de 5 W que nous démarrons au début de l'expérience. Dans un premier temps, nous n'observons aucun effet de la cavitation sur la mesure, jusqu'à -90 mV (36 s). Dans un deuxième temps (-90 à -240 mV), des bulles stationnaires apparaissent dans le liquide. Leurs effets sur la mesure sont assez faibles, elles provoquent une petite chute de courant et un léger bruit sur la courbe (oscillation des bulles). Dans un troisième temps, le flux de bulles de cavitation est déclenché (par un choc sur le réacteur), ce qui provoque une forte chute du courant cathodique (augmentation de la vitesse du courant de convection) ainsi que son oscillation autour d'une valeur moyenne (implosion de bulles sur l'électrode).

Pour étudier les courants acoustiques en mode cavitation stationnaire, nous plaçons l'électrode dans le réacteur avant l'émission d'ultrasons. Ces mesures sont délicates car le mouvement convectif global risque de s'amorcer au cours de la mesure, il faut alors la recommencer. Ceci explique pourquoi nous ne réalisons les mesures que pour de basses puissances (10 W maxi).

Pour mesurer le transfert de matière dans le cas d'un mouvement global (flux de bulles), nous déplaçons l'électrode dans le champ acoustique, le mouvement convectif s'amorce et s'auto-entretient par la suite.

Nous présentons donc la mesure des courants acoustiques en fonction des deux comportements des bulles de cavitation.

a) Cavitation stationnaire

Nous présentons ici la mesure du transfert de matière dans un milieu en cavitation stationnaire. La figure IV.39 montre l'évolution du nombre de Sherwood pour le transducteur Tfc750 sur une électrode que l'on déplace dans le réacteur parallèlement à l'axe acoustique (sur l'axe, à 1, 2 et 3 mm de l'axe). Rappelons que le nombre de Sherwood nous affranchit des caractéristiques géométriques du réacteur et de l'espèce électroactive utilisée.

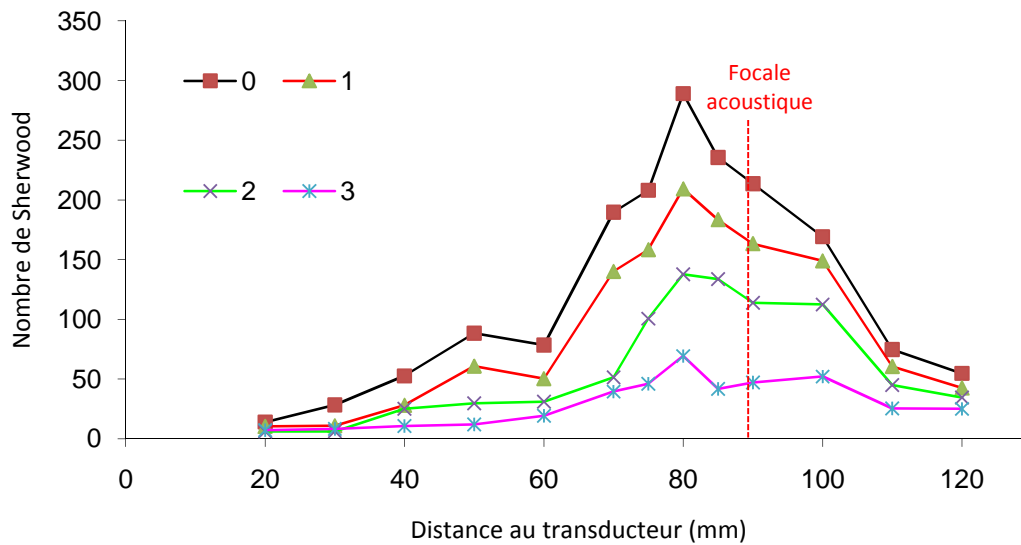


figure IV.39 Evolution du nombre de Sherwood le long de l'axe acoustique et à différentes distances de celui-ci (0, 1, 2 et 3 mm) à 10 W

Comme pour les mesures de P.I.V., de sonoluminescence et d'écholocalisation, le maximum de transfert de matière est observé à une distance d'environ 80 mm de la surface active du transducteur Tfc750, soit un peu avant la focale acoustique. L'évolution suit la même tendance quand on s'éloigne de l'axe acoustique, tout en diminuant d'intensité. La figure IV.40 donne une représentation cartographique des résultats précédents sur un demi-plan passant par l'axe acoustique du transducteur

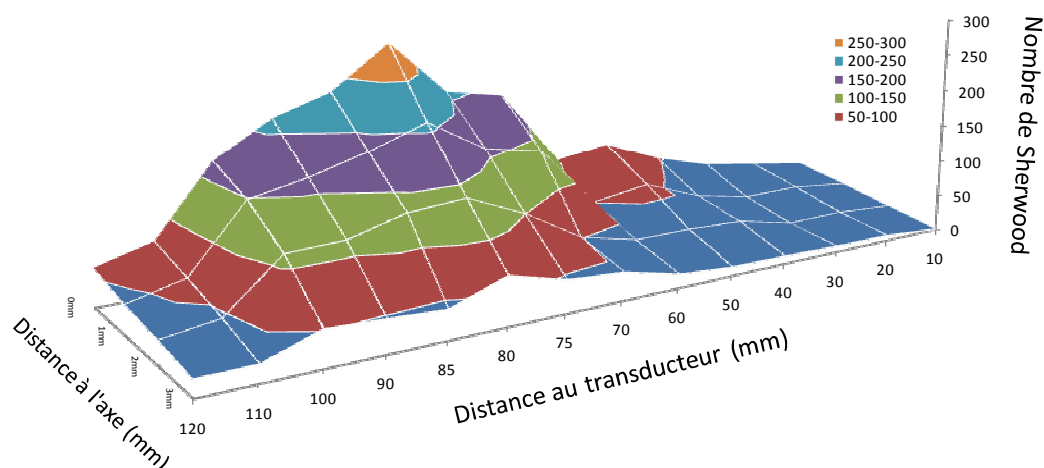


figure IV.40 Représentation cartographique de l'évolution du nombre de Sherwood sur un demi-plan adjacent à l'axe acoustique à 10 W

Nous remarquons également une diminution du nombre de Sherwood à une distance de 60 mm du transducteur qui est due à un creux d'intensité acoustique dans cette zone consécutives aux phénomènes d'interférences destructives, comme le montre les modélisations du paragraphe IV.2.a.

b) Flux de bulles de cavitation

Nous pouvons remarquer que le courant convectif à la focale en présence d'un flux de bulles de cavitation dépend peu de la puissance acoustique (figure IV.42). Le nombre de Sherwood reste constant, il varie entre 400 et 530, ce qui confirme les mesures de P.I.V. qui montraient une saturation des vitesses des particules à la focale en milieu cavitant.

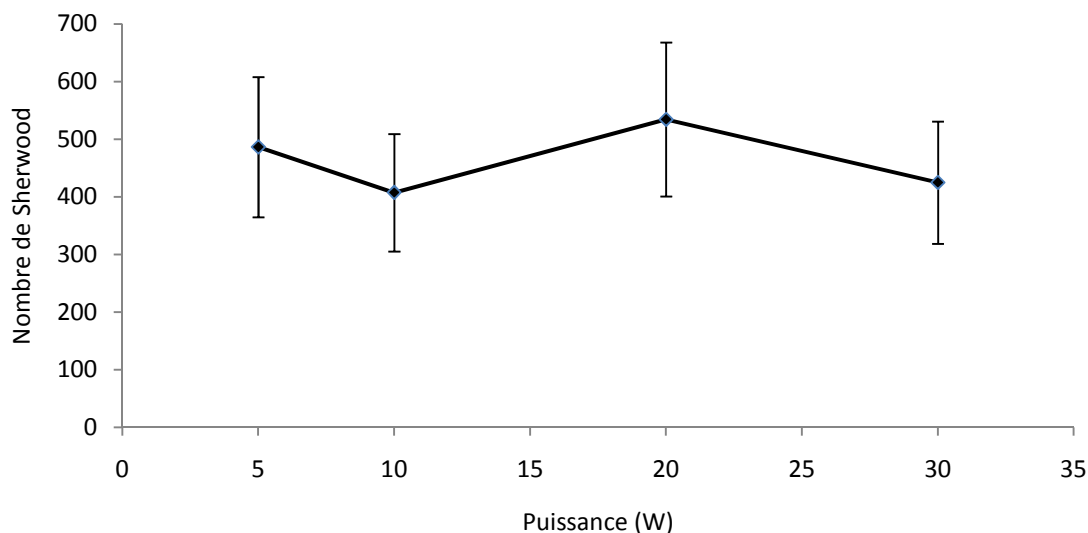


figure IV.41 Evolution du nombre de Sherwood sur une électrode placée à la focale du Tfc750 en fonction de la puissance en milieu cavitant

Cette valeur du nombre de Sherwood est environ 2 à 3 fois plus élevée que pour un transducteur plan de haute fréquence, qui s'explique par le gain de focalisation. Viennet [102] trouve une valeur maximale de 280 pour un transducteur de 500 kHz à 35W et Trabelsi [111] de 110 à 561 kHz pour 50 W. Viennet compare le Sherwood entre basses et hautes fréquences et trouve des valeurs deux fois plus élevées pour les hautes fréquences.

Nous restons tout de même prudents quant à la précision de ces résultats, car les radicaux libres (espèces oxydantes) sont susceptibles d'augmenter légèrement la valeur du plateau de diffusion anodique et de diminuer celle du plateau cathodique, comme le remarque Maisonhaute [115].

IV.4.c Calcul de la vitesse équivalente

Nous proposons maintenant de comparer les résultats des mesures électrochimiques des courants acoustiques aux valeurs théoriques calculées à l'aide de l'équation d'Eckart (2.2) présentée dans le paragraphe III.2.d.

Pour comparer ces résultats, il faut convertir le courant limite de diffusion en vitesse équivalente. Pour cela, nous calculons la vitesse d'un flux d'électrolyte qui donnerait le même effet électrochimique en condition silencieuse, à l'aide de l'équation de Pollet-Hihn (3.15). Cette comparaison est réalisable car nous avons mesuré les courants acoustiques en mode « cavitation stationnaire ».

En ce qui concerne le calcul théorique de la vitesse, nous utilisons les résultats de la modélisation acoustique du paragraphe IV.2.a pour connaître l'évolution de l'intensité acoustique le long de l'axe du transducteur. Le facteur géométrique de cette équation est calculé à 0,496. La valeur de ce facteur n'est pas calculée en dehors de l'axe acoustique, car l'équation n'est pas adaptée à la géométrie de nos transducteurs. Par ailleurs, la bibliographie ne nous renseigne pas sur ce calcul dans le cas des HIFU.

Les résultats, présentés sur la figure IV.42, sont calculés pour une puissance de 10 W.

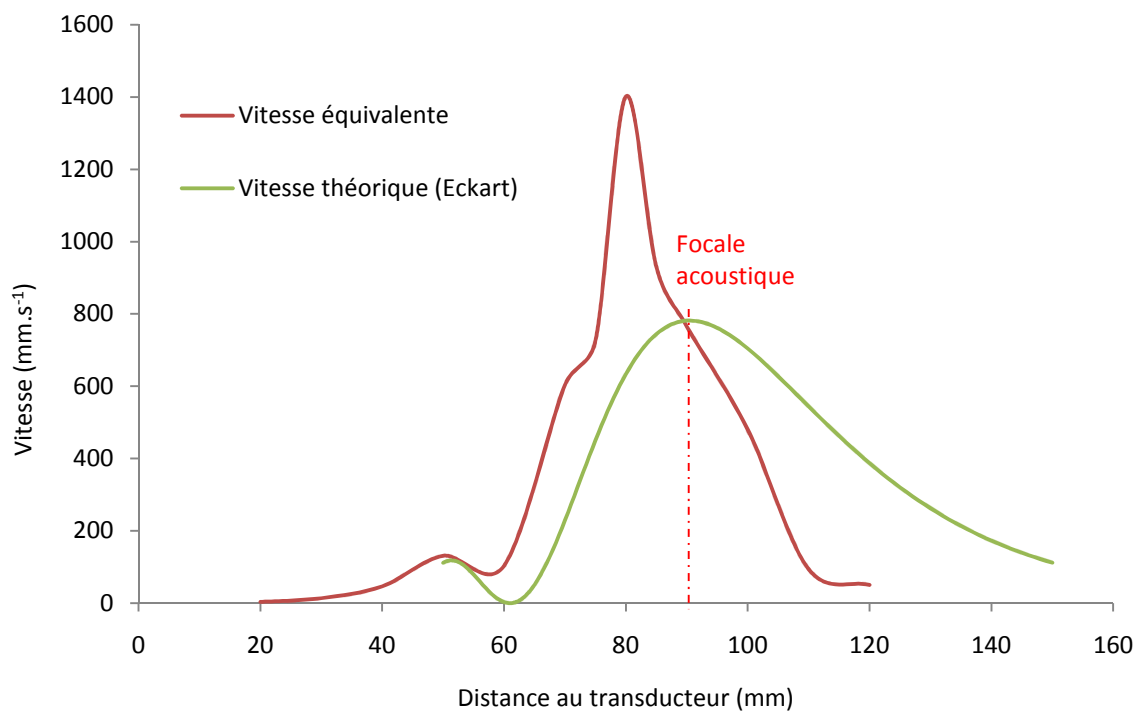


figure IV.42 Comparaison de la vitesse équivalente mesurée par électrochimie avec la vitesse théorique d'Eckart pour le Tfc750 à 10 W

Les deux courbes présentent une évolution similaire sous la focale et nous remarquons une chute des vitesses à une distance d'environ 60 mm du transducteur. Cette chute correspond à une baisse de l'intensité acoustique dans cette zone du fait des interférences destructives que nous avons présentées dans le paragraphe IV.2.a.

La vitesse théorique du courant augmente ensuite jusqu'à un maximum ($0,78 \text{ m.s}^{-1}$) qui se situe au niveau de la focale acoustique (à 90 mm du transducteur). Par contre, la vitesse mesurée électrochimiquement, atteint son maximum ($1,40 \text{ m.s}^{-1}$) à 80 mm du transducteur. Cette différence de position entre les maxima s'explique par la présence de bulles de cavitation sous la focale, qui ont pour effet de perturber la progression de l'onde acoustique, qui n'atteint pas son maximum dans la zone focale, mais légèrement avant.

L'écart entre la vitesse maximale mesurée et la vitesse théorique peut être due à deux phénomènes. D'une part, à l'oscillation des bulles de cavitation au voisinage de l'électrode quand elle est placée à la focale, qui introduit une contribution complémentaire importante au calcul de la vitesse équivalente et d'autre part à la distorsion de l'onde acoustique qui engendre une atténuation accrue dans la zone focale. Cette dernière hypothèse nous semble moins probable dans ce cas de figure où la puissance délivrée au transducteur est très faible (10 W). Remarquons que ces phénomènes ont pour conséquence de doubler la valeur de la vitesse maximale, ce qui est loin d'être négligeable.

Après avoir atteint son maximum, la courbe expérimentale décroît plus rapidement qu'elle ne devrait le faire théoriquement. Cette constatation nous amène à penser que l'hypothèse des bulles constituant un obstacle à la propagation de l'onde est la plus acceptable.

A titre indicatif, nous calculons la valeur des vitesses apparentes dans le cas d'un flux de bulles de cavitation et nous trouvons des valeurs comprises entre 2,3 et $4,1 \text{ m.s}^{-1}$.

IV.4.d Conclusion

Nous avons mis en évidence deux types de courants convectifs, le premier est dû à l'absorption de l'onde et le second au mouvement de translation ou à l'oscillation des bulles de cavitation. La combinaison de deux méthodes de mesure a permis de mesurer la contribution de chacun. Nous trouvons des vitesses de l'ordre de la dizaine de centimètres par seconde dans le cas des HIFU.

Conclusion partie B

Après avoir présenté le matériel et les méthodes expérimentales, nous avons mesuré les effets induits par nos transducteurs dans les milieux de propagation. Nos conclusions portent sur plusieurs points.

Nos transducteurs constitués de matériaux composites, de quelque nature qu'ils soient (plans ou concaves), présentent des rendements électroacoustiques environ 30% plus élevés que nos transducteurs monoblocs. Les techniques de mesures de puissance acoustique transmise au milieu réactionnel, classiquement utilisées en sonochimie pour les émetteurs plans, sont applicables aux émetteurs concaves (HIFU).

L'utilisation de HIFU en sonochimie permet d'atteindre des niveaux d'intensité acoustique locale très importants ($> 10^3 \text{ W.cm}^{-2}$) avec des fréquences élevées (plusieurs MHz), alors qu'ils étaient réservés jusque-là aux basses fréquences ($< 100 \text{ kHz}$). Les niveaux de pression générés par ce type de transducteur sont donc principalement localisés à la focale et sur l'enveloppe du cône de propagation. Le phénomène de distorsion de l'onde acoustique observé généralement à ces niveaux de puissance a été mesuré, et implique une atténuation accrue de l'onde.

Alors que l'activité cavitationnelle des transducteurs plans est localisée sur des strates parallèles correspondant aux ventres de pression de l'onde ultrasonore, celle des HIFU se situe principalement à la focale acoustique sous forme d'amas de bulles. D'une manière générale, tous nos transducteurs de haute fréquence, qu'ils soient plans ou concaves, génèrent une activité cavitationnelle équivalente par rapport au volume irradié.

La mesure des courants convectifs générés par les transducteurs de haute fréquence a permis de différencier deux contributions à l'agitation globale d'un réacteur ultrasonore. La première est due à l'absorption de l'onde dans le milieu de propagation connue sous le nom de courant d'Eckart, et la seconde est déclenchée par un mouvement global des bulles de cavitation dont l'équilibre dans les ventres de pression n'est plus assuré du fait des forces extérieures qu'elles subissent. Les vitesses mesurées peuvent atteindre quelques dizaines de centimètres par seconde.

Partie C : Applications

Introduction partie C

Dans la partie précédente, la particularité des réacteurs sonochimiques utilisant des HIFU a été présentée. Nous avons observé un gain acoustique, une activité cavitationnelle et une vitesse des courants acoustiques très intensément localisés à la focale. Cela confère aux HIFU de grandes potentialités dans différents domaines industriels. Il est apparu intéressant d'utiliser cette forte densité d'énergie dans les matériaux et sur leur surface, ce qui nous a conduit à étudier les phénomènes régissant les interactions entre un polymère et une onde acoustique focalisée.

Pour cela, nous avons commencé par l'irradiation ultrasonore de polymères massifs, constituant des milieux de propagation à part entière (milieu semi infini : peu d'interaction avec l'extérieur). Nous avons testé divers polymères présentant des propriétés acoustiques et thermiques différentes, pour en comprendre les mécanismes de dégradation. Une acquisition thermique dans les matériaux pendant l'irradiation nous a permis de suivre l'évolution de l'énergie acoustique absorbée. L'analyse thermique différentielle, quant à elle, permettra d'étudier les transitions de phases des polymères irradiés.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux films minces de polymères. Dans ce cas, les échanges avec le milieu environnant auront une très grande importance. Nous étudierons l'influence de l'épaisseur des films sur les dégradations observées, puis nous réaliserons des analyses structurales pour en comprendre les mécanismes.

Nous avons eu l'opportunité, à l'aide de ces résultats encourageants, de développer un procédé permettant de réaliser des dépôts sélectifs de métaux précieux par ablation ultrasonore localisée d'une résine de masquage, pour la fabrication de connecteurs. Le développement d'une méthode de mesure des paramètres de l'ablation à l'aide d'une acquisition thermique a été mise au point. Puis l'application de certaines techniques présentées dans la partie précédente a permis d'étudier l'activité cavitationnelle et les courants acoustiques au voisinage de la surface irradiée. Enfin, nous avons réalisé une optimisation du procédé à l'aide de la méthodologie des plans d'expérience.

Chapitre V : Interaction ultrasons / polymères

Ce chapitre est le seul de la partie C, nous présentons l'irradiation de polymères massifs de différentes natures (thermoplastiques et thermodurcissables), puis nous étudions l'interaction des ultrasons focalisés avec des films de polyéthylène de différentes épaisseurs. Nous terminerons par la présentation des résultats d'une application industrielle réalisée dans le cadre du projet ULTRASUR.

V.1 Polymères massifs

Deux familles de polymères ont été testées, des thermoplastiques et des thermodurcissables pour disposer d'informations sur deux comportements à priori très dissemblables.

Rappelons que la différence fondamentale entre ces deux familles de polymères est la structure chimique. Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées, dont les liaisons chimiques sont de type covalent dans les chaînes macromoléculaires, et de type Van der Waals entre les chaînes. Les thermodurcissables quant à eux sont formés de réseaux tridimensionnels dont les liaisons interatomiques sont toutes de type covalent. Rappelons que les liaisons de Van der Waals sont bien plus faibles que les covalentes, ce qui confèrent à ces deux familles, des propriétés chimiques et thermiques très différentes. En effet, les thermoplastiques sont fusibles et solubles, alors que les thermodurcissables ne le sont pas.

Différents polymères massifs ont été irradiés. Pour les thermoplastiques, il s'agit de : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polyamide (PA), polyéthylène téréphtalate (PET) et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Pour les thermodurcissables, cela concerne : le polyuréthane (PU), les résines époxydes et le polyimide (PI). Le tableau V.1 regroupe les propriétés acoustiques et thermiques de certains polymères, avec la précaution que ces valeurs sont présentées à titre d'exemple, car elles varient en fonction de leur composition chimique et de leur taux de cristallinité [117-119].

Dans ce paragraphe, nous utilisons le HIFU Tfc750 et les irradiations sont réalisées en incidence normale car la réflexion à l'interface eau / polymère est assez faible (impédances acoustiques voisines).

Polymère	Densité (kg.m ⁻³)	Température de fusion (°C)	Impédance acoustique (Mrayl)	Célérité longitudinale (m.s ⁻¹)
PE(BD)	920	113	1,79	1950
PE(HD)	960	114	2,33	2430
PP	880	162	2,4	2740
PVC	1380	240	3,27	2380
PS	1040	180	2,55	2450
PMMA	1190	190	3,3	2750
PA 6.6	1120	255	2,9	2600
PTFE	2140	227	2,97	1390

tableau V.1 Propriétés acoustiques et thermiques de quelques polymères

V.1.a Observations

a) Polymères thermoplastiques

Les matériaux irradiés sont des parallélépipèdes de plusieurs centimètres de cotés (largeurs et longueurs) et d'épaisseurs variant de 3 à 8 mm. Ces échantillons sont situés de telle manière que la focale acoustique du Tfc750 soit positionnée au niveau de la surface la plus proche du transducteur. L'onde ultrasonore les traverse dans le sens de l'épaisseur.

La figure V.1 présente une vue de dessus des différents types de polymères irradiés pendant quelques secondes (de 10 à 30 s). Les photographies sont prises à l'aide d'une loupe binoculaire de marque Zeiss Stemi 2000-C (grossissement x20). Notons que l'utilisation de polymères transparents (amorphes) permet d'observer les dégradations au sein du volume.

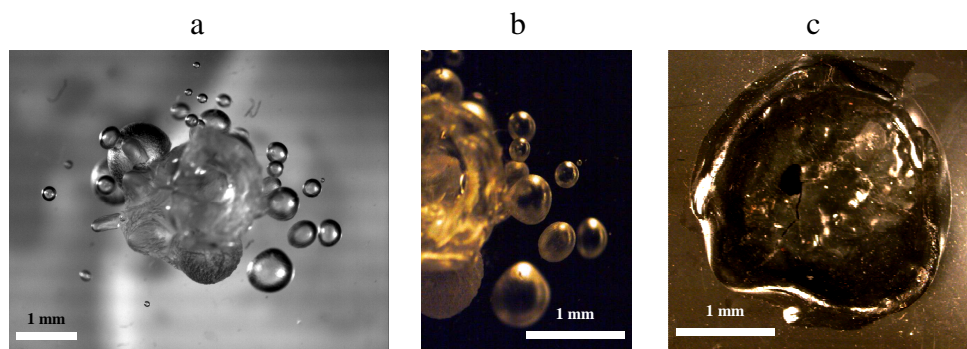


figure V.1 Dégradation du PMMA (a et b) et du PP (c) soumis à une irradiation ultrasonore de 40 W pendant quelques secondes

Les polymères thermoplastiques irradiés ne présentent pas tous les mêmes altérations. Mais dans un premier temps, elles apparaissent toutes au sein du volume du matériau sans altération apparente de la surface. Puis, pour des temps d'irradiation plus longs, la surface peut se fissurer dans certains cas (figure V.2.b) ou se percer dans d'autres (figure V.1.c).

Les photographies de la figure V.2 présentent des vues en coupe des zones dégradées par les ultrasons pendant plusieurs secondes (environ 30 s). Les surfaces irradiées sont situées à gauche des photographies. Les différents polymères présentés sont, a : le polyoxyméthylène (POM), b et c : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et d : le polypropylène (PP).

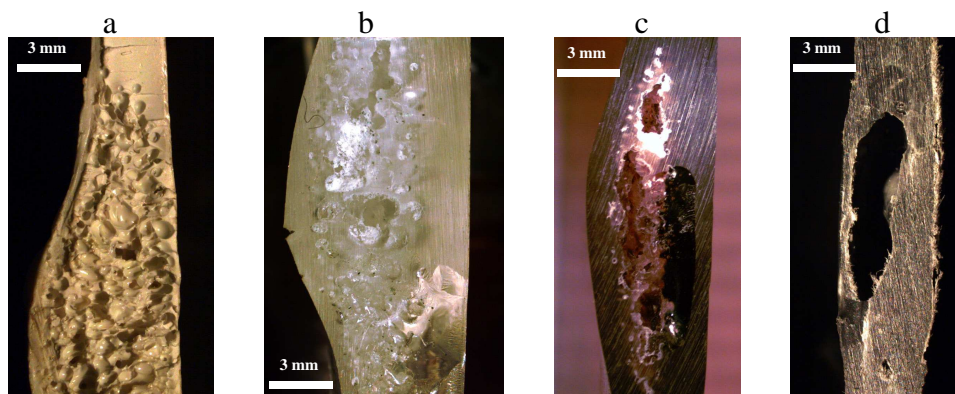


figure V.2 Coupes des zones dégradées de différents polymères irradiés pendant environ 30 s à 40 W. a : POM ; b et c : PMMA ; d : PP

Nous observons un gonflement de la surface de tous les polymères irradiés, l'épaisseur initiale peut être doublée par ce phénomène. Nous notons également la présence de petites cavités qui ont la forme de bulles dans la matrice de certains polymères (POM et PMMA, figure V.2 a et b), qui tendent à grossir pour des temps d'irradiation plus long (PMMA, figure V.2 c). La taille des bulles peut varier de quelques micromètres à plusieurs millimètres. Pour d'autres types de polymères (PP, PE,...), les dégradations de la matrice se présentent sous forme de grosses cavités (figure V.2 d), de plusieurs millimètres de long, qui peuvent aller jusqu'à percer la surface pour les temps de sonication les plus longs (figure V.1.c).

Dans les cas où des bulles se forment dans le polymère, la réalisation de films ainsi qu'une observation à la loupe binoculaire à des temps réguliers, nous permettent de décrire leur formation et leur coalescence. Pour des temps courts, elles naissent dans la matrice sous forme sphérique, puis la pression de gaz qu'elles renferment augmente jusqu'à libération de celle-ci vers la zone de moindre pression la plus proche (dans l'amas de bulles). La figure V.3 illustre ce phénomène (vue de dessus). Des bulles sphériques naissent à l'extérieur de l'amas, puis coalescent avec les autres bulles par l'intermédiaire de canaux permettant au gaz de s'échapper.

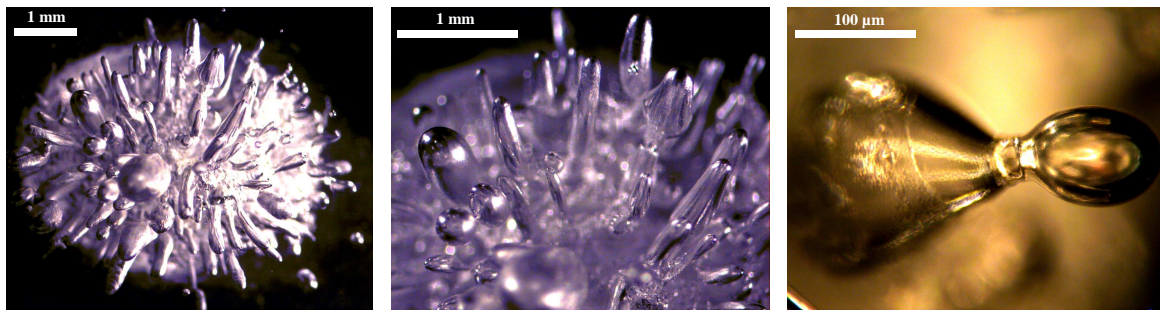


figure V.3 Dégradation sous forme d'amas de bulles dans une matrice de PMMA à différents grossissements

Toutes ces observations indiquent que l'effet principal d'une irradiation ultrasonore sur un polymère massif est l'augmentation de température due à l'absorption de l'énergie acoustique. La présence de bulles dans certains polymères peut s'expliquer par la contribution de deux phénomènes : l'ébullition du polymère et / ou la cavitation du polymère fondu, de manière assez semblable à ce qui est observé dans les tissus humains [84, 120, 121].

Notons également que la présence de bulles, de grosses cavités, ou de fissures, perturbe fortement la progression de l'onde [120] en la réfléchissant et la diffusant dans toutes les directions de l'espace.

b) Polymères thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont irradiés avec le HIFU Tfc750 pour des puissances électriques variant entre 10 et 50 W. Le temps d'irradiation est d'environ 30 s.

La figure V.4 présente une vue de dessus (à gauche) et deux vues en coupe (au centre et à droite) d'un échantillon de polyimide irradié par la droite.

Nous observons également une dilatation importante (1 à 2 millimètres) et très rapide (quelques secondes) des matériaux étudiés (PU, Epoxy, PI), pour des puissances moyennes comprises entre 30 à 40 W. La surface et une partie du volume tendent à noircir.

Ces dégradations sont dues à l'absorption de l'onde acoustique dans la matrice. L'augmentation de température provoque une dilatation du matériau. Les polymères thermodurcissables ne pouvant pas fondre, ils sont contraints de manière importante par la dilatation thermique. Il s'ensuit des gonflements, des craquelures, et des fissures.

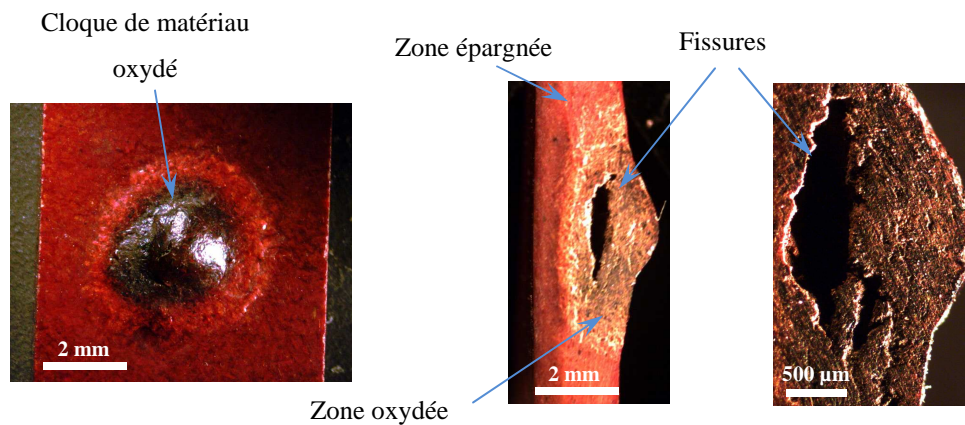


figure V.4 Exemple de dégradation d'un polyimide soumis à une irradiation ultrasonore de 40 W pendant 30 s

En voyant le faciès du polyimide irradié (noircissement), on peut également penser que la température monte jusqu'à l'oxydation de la zone irradiée.

Afin de connaître les conditions thermiques régnant dans le volume des matériaux irradiés, nous réalisons un suivi de la température dans le polymère durant une irradiation.

V.1.b Acquisition thermique dans un polymère massif

Pour cette étude, nous choisissons de travailler sur des échantillons de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pour faciliter les observations. L'avantage de ce matériau est d'être 100 % amorphe (transparent), ce qui va permettre de relier l'apparition de bulles avec les conditions thermiques régnant dans sa matrice.

a) Acquisition thermique

Le but de cette acquisition est de mesurer la température à différentes profondeurs dans un échantillon de PMMA massif (thermoplastique). Pour réaliser ces mesures, nous découpons des parallélépipèdes de PMMA dont nous usinons les faces pour en garantir le parallélisme et dimensionner les échantillons avec précision ($30\pm 0,1 \times 30\pm 0,1 \times 8 \text{ mm}^3$). Pour tenir compte de la distribution dans la largeur et dans l'épaisseur, la démarche suivante est utilisée. Chaque échantillon comporte une seule rangée d'alésages située à une distance définie de la surface. Cette rangée est constituée de huit emplacements (diamètre 1,2 mm) distants entre eux de 1 mm (figure V.5).

Nous plaçons ensuite huit thermocouples gainés en acier inoxydable (diamètre 1 mm) dans les emplacements préalablement remplis d'un gel de couplage thermique (graisse silicone), pour

éviter le parasitage de la mesure par d'éventuelles bulles d'air. Les thermocouples sont connectés à un système d'acquisition thermique permettant d'enregistrer simultanément les huit signaux dans un fichier tableur. Ce système a été développé grâce à l'aide de P. Boldo de l'Université de Savoie.

Lorsque l'échantillon est irradié, la mesure de température concerne donc des thermocouples placés à une distance égale de la surface irradiée en fonction du temps. Un deuxième échantillon, possédant une seule rangée d'alésage mais à une distance supérieure de la surface irradiée est ensuite placé dans le champ ultrasonore. Il donne accès à la valeur des températures en fonction du temps à une distance plus grande. Cette démarche est répétée avec sept échantillons possédant des rangées d'alésages situées à des distances de la surface comprises entre 1 et 7 mm.

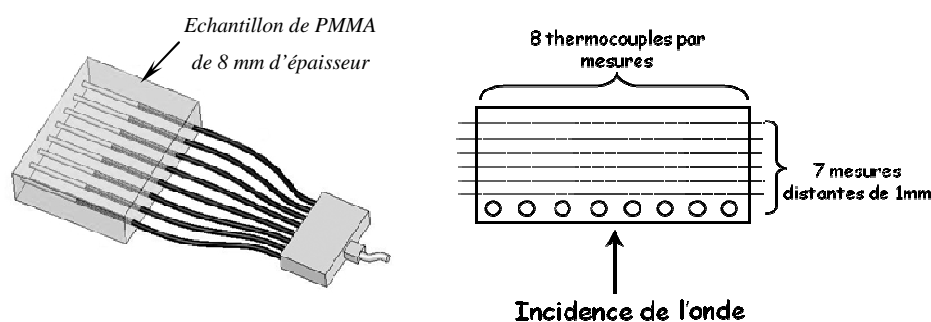


figure V.5 Positionnement de 8 thermocouples dans un échantillon de PMMA

Le système d'acquisition comporte donc 8 thermocouples connectés à un module ADAM 4018 (Module 8 voies thermocouples paramétrables voie par voie). Le signal RS-232 résultant est converti en signal RS-422/485 à l'aide d'un module ADAM 4522, qui est lui-même connecté au port série d'un microordinateur.

Nous plaçons le centre de l'échantillon au niveau de la focale acoustique du HIFU Tfc750.

La courbe de la figure V.6 montre l'évolution temporelle de la température dans le PMMA en fonction de la profondeur de la mesure dans le polymère, pour une puissance électrique de 40 W. Chaque point de la courbe est calculé comme étant la moyenne de la variation de température sur les quatre thermocouples les plus proches de la zone irradiée.

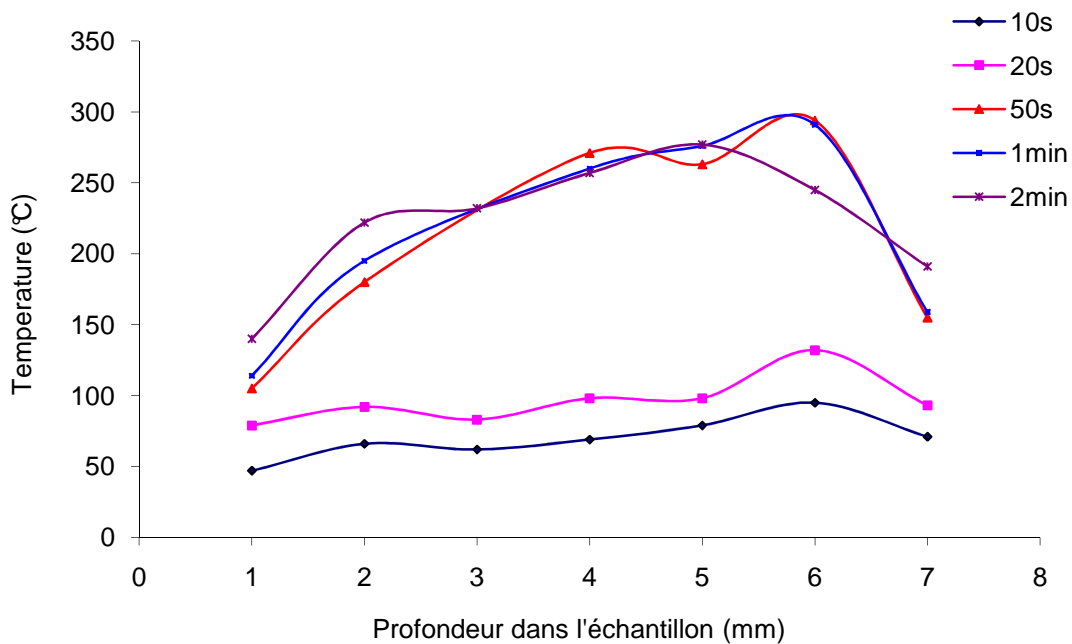


figure V.6 Evolution de la température en fonction de la profondeur dans le PMMA pour différents temps d'irradiation

Durant les 20 premières secondes, la température augmente quasiment uniformément dans le volume du polymère. Pour des durées d'irradiation plus longues, la température est maximale au centre de l'échantillon et chute sensiblement au voisinage des interfaces. Elle plafonne à une température d'environ 300 °C au cœur de l'échantillon. Après environ 40 s d'irradiation, une bulle apparaît au centre de la matrice (figure V.7).

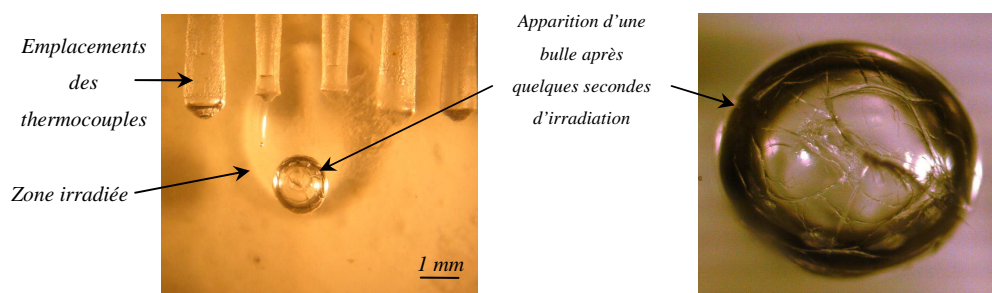


figure V.7 Echantillon de PMMA irradié pendant une minute

Le maximum de chaleur se situe au centre de l'échantillon, qui correspond à l'emplacement de la focale et au minimum d'échange thermique avec le liquide de propagation (eau), contrairement aux zones proches des interfaces où la température est plus faible.

Les cinétiques d'augmentation de température sont mesurées sur la figure V.8.

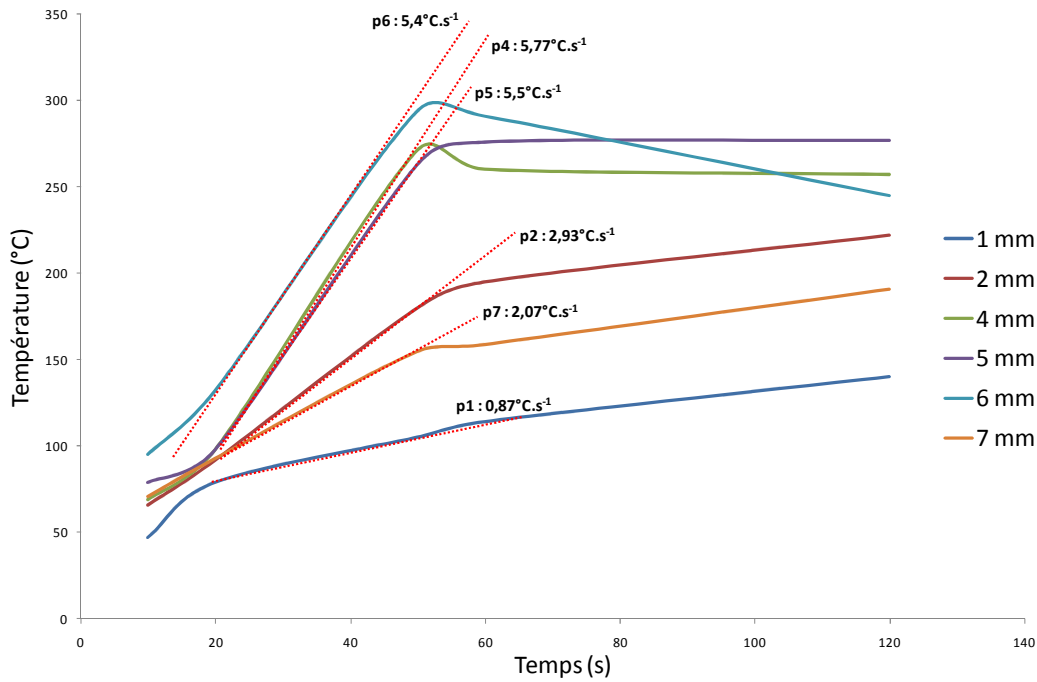


figure V.8 Evolution de la température en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs dans le PMMA

A partir de la valeur des pentes, nous calculons la puissance volumique reçue par l'échantillon Q_r (W.m^{-3}), pour les différentes profondeurs, à l'aide de la relation issue de l'équation (3.1) :

$$Q_r = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.4)$$

Le volume considéré est une tranche de l'échantillon correspondant à la zone d'influence des quatre thermocouples centraux, c'est un cylindre de 4 mm de diamètre et de 1mm de hauteur ($4\pi \text{ mm}^3$). La puissance reçue par l'échantillon est calculée à partir des résultats de l'acquisition thermique (figure V.8) pour une masse volumique de 1190 kg.m^{-3} et une chaleur spécifique de $2096 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Cette courbe expérimentale (figure V.9) présente un plateau au centre de l'échantillon, qui signifie un dépôt d'énergie constant dans cette zone (équilibre) de $1,341.10^7 \text{ W.m}^{-3}$. Par contre, la puissance reçue chute considérablement aux niveaux des interfaces, ce qui est dû aux échanges thermiques avec le liquide de propagation. Cette chute est plus importante au niveau de la face orientée en direction du transducteur, ceci s'explique par la contribution des courants acoustiques dans la diminution de la résistance thermique de l'interface eau / paroi de PMMA. Les pertes de chaleur sont donc plus importantes dans cette direction.

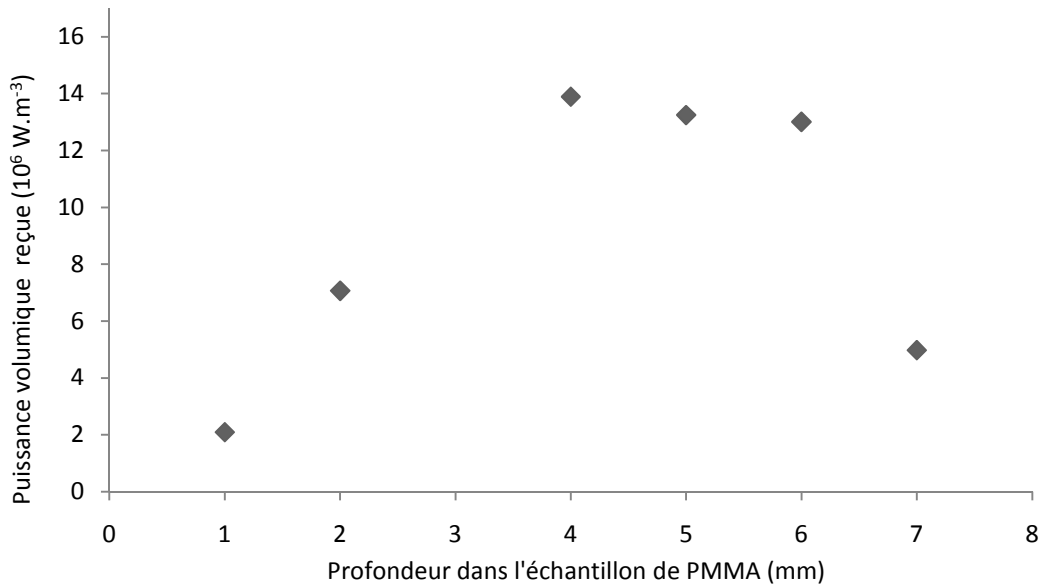


figure V.9 Calcul de la puissance volumique reçue par l'échantillon de PMMA

Ces résultats nous montrent le caractère non adiabatique du bilan énergétique, dans le cas d'une irradiation de l'ordre de la minute, malgré le faible coefficient de conductivité thermique du PMMA ($k_T=0,18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Ecrivons le bilan énergétique de notre volume irradié, en considérant la loi de Fourier appliquée à notre étude :

$$Q_r = Q_{us} + k_T \Delta T \quad (4.5)$$

Cette équation traduit le fait que la puissance totale reçue par l'échantillon Q_r est égale à la puissance acoustique absorbée Q_{us} moins la puissance quittant le milieu par pertes thermiques. Le calcul théorique de la puissance acoustique absorbée a été présenté au paragraphe II.1 et nous le réalisons ci-dessous. Par contre celui de la puissance thermique diffusée dans le milieu est plus délicat, compte tenu des changements d'état du PMMA au cours de la sonication et de l'influence des courants acoustiques.

b) Calcul théorique de la puissance acoustique absorbée : Q_{us}

Dans le but de comparer la puissance totale reçue avec la puissance acoustique absorbée dans le volume considéré de l'échantillon ($4\pi \text{ mm}^3$), nous évaluons cette dernière à l'aide des résultats de la modélisation du champ acoustique (§ IV.2.a). Deux types d'évaluation ont été réalisés, la première utilise l'équation de Pierce (§ II.1), qui donne la puissance reçue en fonction de l'intensité acoustique dans la zone étudiée. L'autre considère le cas de réflexions

multiples dans l'échantillon. Notons que dans les deux cas, nous ne prenons pas en compte les conversions de mode de l'onde, c'est-à-dire l'apparition d'ondes transversales dans le solide (PMMA).

Avant tout, la densité de flux d'énergie acoustique traversant une section perpendiculaire à l'axe de propagation de l'onde est calculée. La surface étudiée est un disque de 4 mm de diamètre, centré sur l'axe de propagation, correspondant à la zone mesurée par les quatre thermocouples.

Pour cela, nous déterminons l'intensité acoustique au niveau de la surface émettrice du transducteur, en fonction de la puissance électrique délivrée par l'amplificateur (40 W), de la puissance réfléchiée par l'inadaptation électrique (11,7 W) et du rendement électroacoustique du transducteur (0,88). Sa valeur est estimée à $1,25 \text{ W.cm}^{-2}$ et dépend de la précision des différentes mesures, notamment de la détermination du rendement.

Ensuite, pour estimer l'intensité acoustique sur la surface considérée au niveau de la l'interface eau / PMMA, la valeur moyenne du gain en intensité sur la section située à 86 mm du transducteur (distance focale – demi épaisseur de l'échantillon) est calculée à 82,95 (annexe VII). En considérant le coefficient de réflexion à l'interface (0,86) et en négligeant l'absorption acoustique dans l'eau, l'intensité pénétrant l'échantillon sur la surface considérée vaut $89,17 \text{ W.cm}^{-2}$.

Le gain entre deux sections adjacentes (g_n) est le rapport entre le gain moyen à la section n (gain à la section n par rapport à la surface du transducteur) et le gain moyen à la section n-1 (calculés au § IV.2.a) :

$$g_n = \frac{G_n}{G_{n-1}} \quad (4.6)$$

Précisons que nous ne prenons pas en compte le phénomène de réfraction de l'onde (§ I.3.b) qui tend à rapprocher la focale de la surface irradiée. Le décalage de la focale est d'environ 1 mm dans le cas présent.

Méthode de Pierce

Nous calculons la puissance absorbée à l'aide de l'équation de Pierce (2.2) et des propriétés acoustiques du PMMA que nous mesurons (annexe VIII). Pour cela, nous considérons que l'intensité acoustique traversant une section est égale à celle traversant la section précédente multipliée par le gain g_n entre les sections et par un facteur d'atténuation dépendant de la distance entre ces deux sections.

$$I_n = g_n \cdot e^{-2\alpha(z_n - z_{n-1})} \cdot I_{n-1} \quad (4.7)$$

La méthode de Pierce nous donne directement la puissance absorbée en fonction de l'intensité acoustique. Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure V.11. Nous trouvons une puissance absorbée de :

$$Q_{us}(Pierce) = 1,804 \cdot 10^7 \text{ W.m}^{-3}$$

Elle est quasiment constante en fonction de l'épaisseur, ce qui semble cohérent au vue de la répartition énergétique au niveau de la focale du Tfc750 (figure IV.7). Pour ce transducteur, la profondeur de champ (à -3dB) vaut 46 mm, ce qui est très grand par rapport à l'épaisseur de l'échantillon (8 mm).

Méthodes des réflexions multiples

Cependant, la méthode de Pierce, théoriquement adaptée à la propagation d'une onde dans un milieu homogène, ne prend pas en compte les réflexions de l'onde dans l'échantillon. Pour la valider dans nos conditions particulières, nous calculons la puissance absorbée dans l'échantillon en considérant le cas d'une onde progressive avec de multiples réflexions.

Pour cela, l'intensité acoustique est considérée constante entre les différentes sections du volume car elle ne varie que de 4 % entre sa valeur minimale et maximale.

Considérons I_0 : l'intensité d'irradiation, I_{Ti} et I_{Ri} les intensités sortant de l'échantillon par transmission / réflexion, I'_{ti} et I'_{ri} correspondant aux intensités transmises I_{ti} et réfléchiées I_{ri} dans l'échantillon après atténuation dans l'épaisseur.

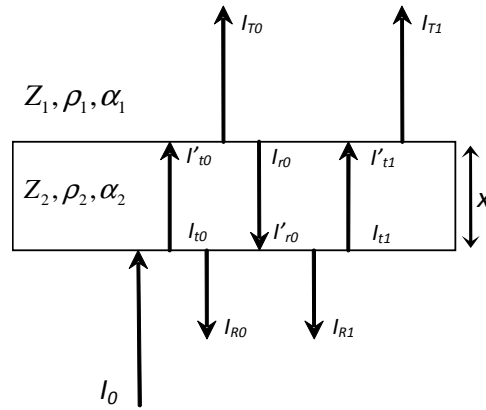


figure V.10 Réflexion multiple d'une onde progressive dans l'échantillon de PMMA, en prenant en compte le phénomène d'absorption

Les rapports d'intensité s'expriment par les relations suivantes, avec un coefficient d'absorption acoustique du PMMA de $10,48 \text{ m}^{-1}$:

$$\frac{I_{t0}}{I_0} = \frac{I_{T0}}{I_{t0}} = \frac{I_{R1}}{I_{r0}} = \dots = \frac{4 \cdot Z_1 \cdot Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} = t_E = 0,859 \quad (4.8)$$

$$\frac{I'_{t0}}{I_{r0}} = \frac{I'_{r0}}{I_{r0}} = \dots = e^{-2 \cdot \alpha \cdot x} = \beta_a = 0,845 \quad (4.9)$$

Avec t_E le coefficient de transmission et β_a le facteur d'atténuation, nous en déduisons le rapport entre l'intensité absorbée I_{abs} et l'intensité d'irradiation I_0 , en considérant que l'énergie sortant de l'échantillon n'y rentre plus :

$$I_{abs} = I_0 - I_{R0} - \sum_{i=0}^{\infty} (I_{Ti} + I_{Ri}) \quad (4.10)$$

Avec

$$\frac{I_{R0}}{I_0} = 1 - t_E \quad (4.11)$$

$$\frac{I_{Ti}}{I_0} = t_E^2 \beta_a^{2i+1} (1 - t_E)^{2i} \quad (4.12)$$

$$\frac{I_{Ri}}{I_0} = t_E^2 \beta_a^{2i+2} (1 - t_E)^{2i+1} \quad (4.13)$$

$$\frac{I_{abs}}{I_0} = 1 - (1 - t_E) - t_E^2 (1 + \beta_a (1 - t_E)) \sum_{i=0}^{\infty} \beta_a^{2i+1} (1 - t_E)^{2i} = 0,151 \quad (4.14)$$

Ce rapport nous permet de trouver l'intensité absorbée dans l'échantillon. En utilisant la valeur moyenne de l'intensité sur la surface irradiée, définie en annexe VII ($103,7 \text{ W.cm}^{-2}$), nous trouvons $I_{abs}=15,66 \text{ W.cm}^{-2}$. En supposant que cette intensité est absorbée uniformément sur l'épaisseur de l'échantillon, nous trouvons la puissance volumique absorbée dans celui-ci par la méthode des réflexions multiples :

$$Q_{us}(RM)=1,956.10^7 \text{ W.m}^{-3}$$

Cette valeur est tout à fait comparable à celle trouvée avec l'équation de Pierce, présentée ci dessus : $Q_{us}(Pierce)=1,803.10^7 \text{ W.m}^{-3}$

Nous pouvons donc remarquer une assez bonne corrélation entre ces deux méthodes de calcul que nous vérifierons dans le paragraphe suivant.

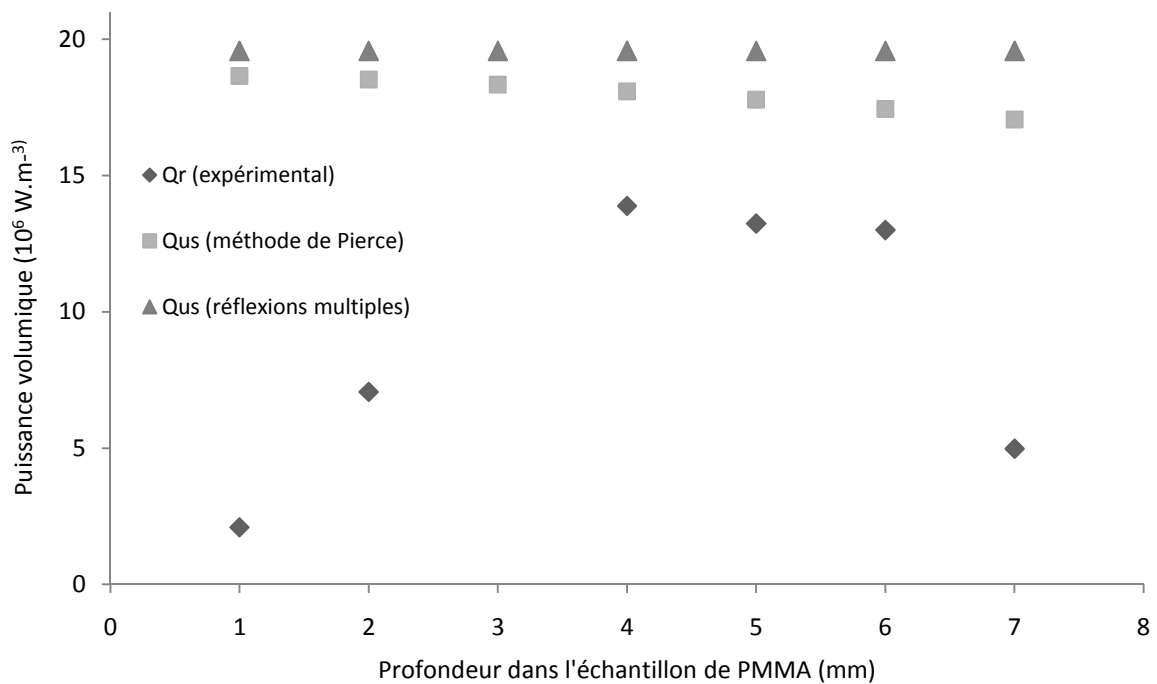


figure V.11 Puissance reçue par l'échantillon (mesurée) et puissance acoustique absorbée (calculée avec 2 méthodes) dans l'échantillon de PMMA

Par contre, nous remarquons une nette différence (34,5 % sur le plateau) entre la puissance reçue par l'échantillon (mesurée) et la puissance acoustique absorbée (calculée). Elle est due

aux échanges de chaleur avec le milieu de propagation comme nous l'avons présenté ci-dessus, mais elle peut être accentuée par l'éventuelle présence de bulles de cavitation au niveau de la surface irradiée. Il faut donc prendre des précautions pour utiliser ces méthodes dans le cas d'un échantillon de polymère massif.

Pour prendre en compte tous ces phénomènes dans l'évaluation théorique de la puissance reçue, il faudrait réaliser un code de calcul en couplant les différents phénomènes (niveau de pression acoustique, absorption, échanges de chaleur, variations des propriétés thermiques et acoustiques du matériau, cavitation...), ce qui dépasse nos besoins.

Nous pouvons tout de même affirmer que les valeurs calculées constituent des limites supérieures de puissance qu'il est possible de déposer dans ce matériau pour une irradiation de 40 W électrique.

c) Conclusion

Nous avons montré que la température dans l'échantillon peut atteindre plus de 300 °C en moins d'une minute. Pour étudier les mécanismes de dégradation du PMMA en fonction de la température, nous réalisons une analyse thermique différentielle dans le paragraphe suivant.

Nous savons également qu'une partie non négligeable de l'énergie d'irradiation est diffusée dans le milieu de propagation.

V.1.c Analyse thermique différentielle

Pour compléter cette étude sur l'irradiation de polymères massifs, il est nécessaire de mieux connaître les polymères irradiés et en particulier les évolutions de leurs transitions de phases. Pour cela, nous réalisons les mesures à l'aide de la DSC1 STAR[®] System (Differential Scanning Calorimetry). La DSC est une technique d'analyse thermique différentielle à flux de chaleur, basée sur la mesure de la différence de température existant entre un creuset de référence vide et un autre contenant l'échantillon, au cours d'un balayage en température (quelques degrés par minute). Elle permet de déterminer la nature des polymères ainsi que leur histoire thermomécanique.

Nous présentons la courbe de DSC du PMMA non irradié pour identifier les modifications structurales lors d'une montée en température jusqu'à 300 °C, valeur atteinte lors de l'irradiation. A titre d'exemple, nous présenterons l'étude d'un polymère dont les transitions de phases sont facilement détectables, pour visualiser leurs modifications induites par une irradiation ultrasonore (polyéthylène téréphtalate PET).

a) Polyméthacrylate de méthyle : PMMA

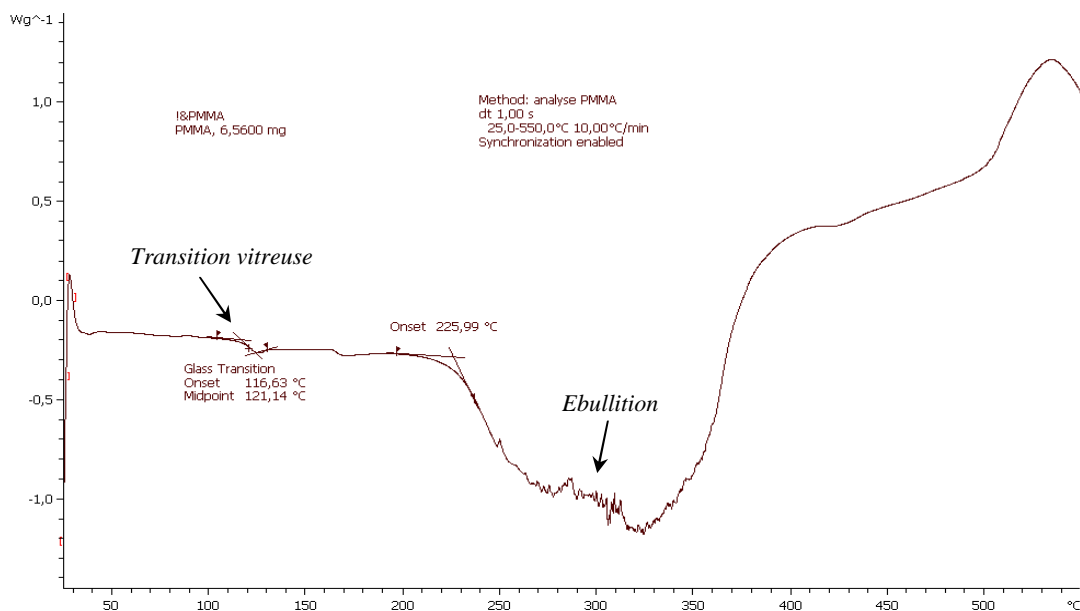


figure V.12 Analyse thermique différentielle du PMMA brut

Les résultats de cette mesure montrent l'absence de pic de fusion (PMMA 100 % amorphe) et une zone d'ébullition qui commence aux alentours de 226 °C. En fait, la vaporisation concerne le méthacrylate de méthyle (monomère MMA), car dès 226 °C, le polyméthacrylate

de méthyle commence à dépolymériser. Ce phénomène de dépolymérisation est bien connu et décrit dans la littérature [122]. Nous proposons le schéma réactionnel de sa dégradation en monomères de MMA :

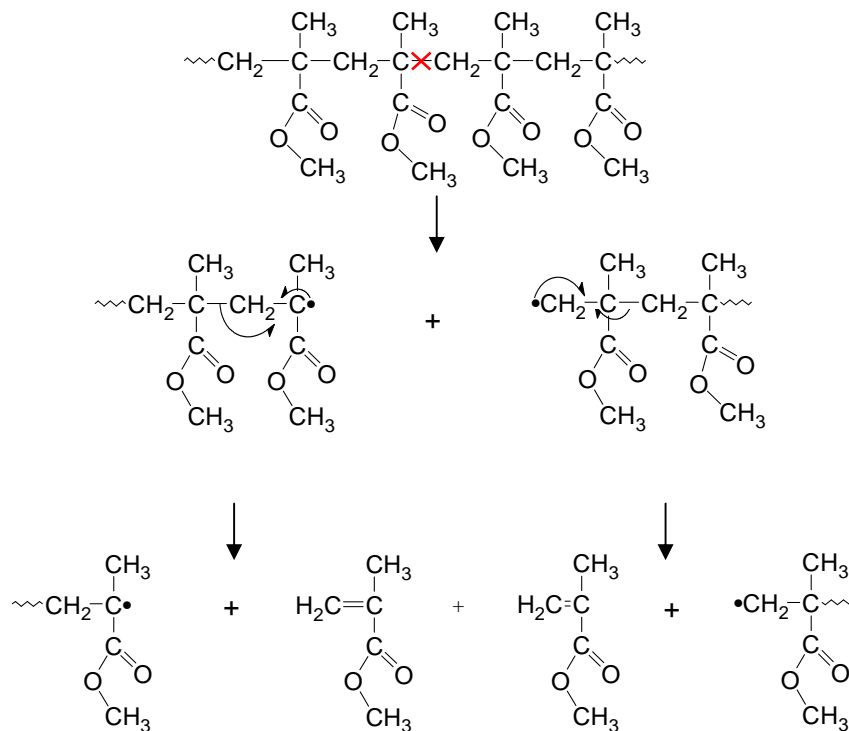


figure V.13 Mécanisme réactionnel de la scission d'une chaîne de PMMA

Comme dans le PMMA, la liaison la plus faible est la liaison monomère – monomère, la macromolécule se rompt préférentiellement à ce niveau ce qui donne lieu à deux macroradicaux. Cette rupture amorce une dépolymérisation en chaîne du polymère, phénomène qui sera expliqué à la fin de ce paragraphe.

Le méthacrylate de méthyle se retrouve donc à l'état gazeux ($T_{vap}(MMA)=101\text{ }^{\circ}\text{C}$) dans la matrice du polymère qui forme les bulles observées au début de ce chapitre. Cependant, nous n'excluons pas pour autant la possibilité de présence de bulles de cavitation, en plus des bulles issues de la vaporisation.

Pour estimer la contribution de chacun des phénomènes, nous comparons les dégradations observables sur un échantillon de PMMA irradié à celles d'un autre porté à température d'ébullition dans un four à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis trempé à l'eau froide pour en figer la forme. Nous observons une similitude au niveau de la taille et de la densité des bulles entre les deux types de dégradations (figure V.1.a et figure V.14). Les bulles sont également reliées entre elles par

de petits canaux qui constituent des échappatoires pour la vapeur qu'elles contiennent. Remarquons que la sphéricité est moindre dans le cas des bulles de vaporisation obtenues sans ultrasons. Il semble que l'onde acoustique, en faisant vibrer les bulles d'évaporation, leur confère une sphéricité qu'elles ne possèdent pas naturellement.

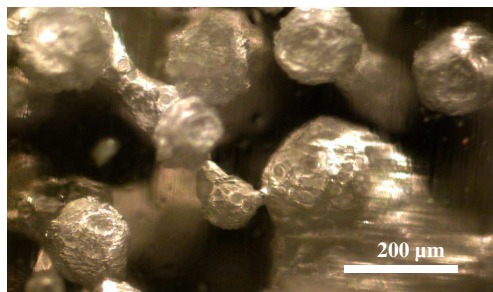


figure V.14 Morphologies des bulles dans un PMMA porté à 300 °C et refroidi à l'eau

Il serait intéressant de connaître le seuil de cavitation dans le PMMA ramolli (au dessus de la température de transition vitreuse 115 °C), en déterminant la pression de vapeur saturante du PMMA en fonction de la température. Cette prédiction serait cependant trop aléatoire du fait de la présence de germes de cavitation qui abaissent sensiblement le seuil cavitation.

b) Polyéthylène téréphtalate : PET

Pour étudier l'influence d'une irradiation ultrasonore sur les modifications de la phase cristalline d'un polymère, nous avons augmenté le taux de cristallinité d'un PET amorphe en le chauffant entre sa température de transition vitreuse et sa température de fusion (150 °C). Puis, nous l'avons laissé refroidir lentement dans le four. Le PET s'opacifie et présente un taux de cristallinité (X_c) de 30,8%, contre 10 % dans son état initial (annexe IX).

Les courbes de DSC du PET recuit et du PET recuit puis irradié (à 40 W) sont présentées sur la figure V.15. Sur la courbe du PET irradié, nous voyons apparaître un pic de cristallisation vers 130 °C, qui n'existe pas pour l'autre courbe. Cette observation signifie que l'irradiation ultrasonore diminue la phase cristalline du matériau ($X_c=28,5\%$). Ceci s'explique facilement par une absorption de chaleur qui entraîne la fusion du PET. L'eau agit comme un liquide de trempe qui diminue le temps de cristallisation. L'irradiation du PET et d'une manière générale, des thermoplastiques, engendre une diminution du taux de cristallinité.

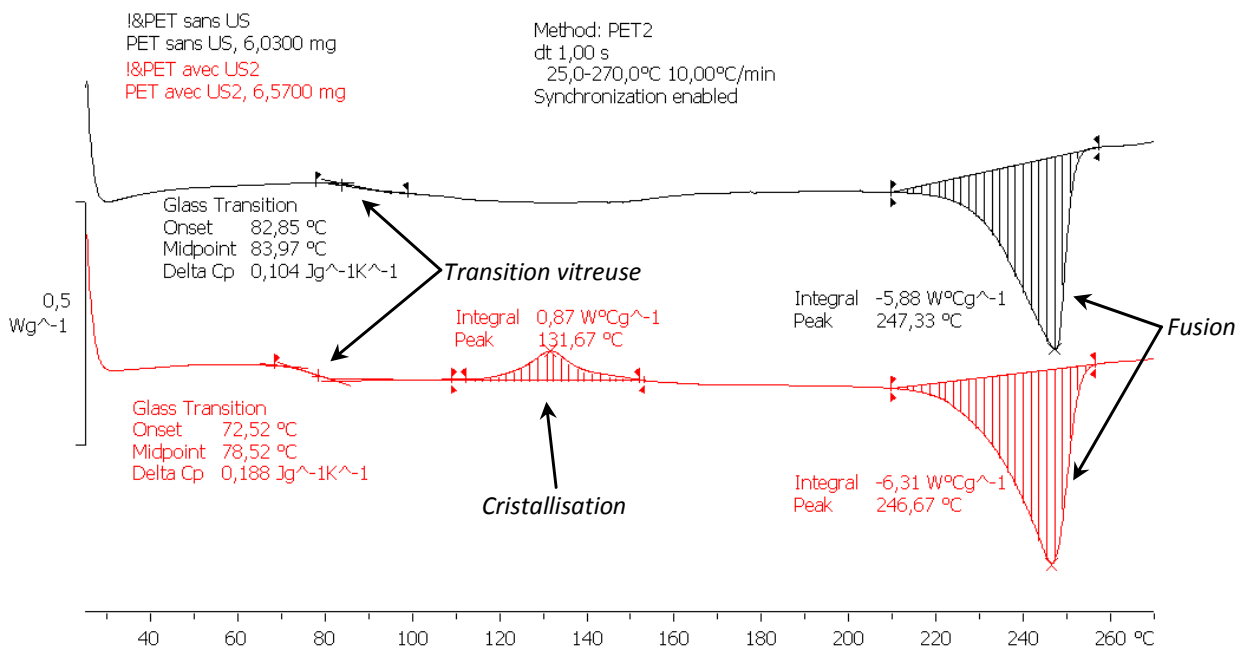


figure V.15 Analyse thermique différentielle du PET recuit (courbe au-dessus) et recuit puis irradié (Tfc3000) à 40 W (courbe en-dessous)

L'abaissement de la Tg (de 84 °C à 78,5 °C) atteste d'une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère et indique une scission des chaînes de PET par thermo oxydation. Nous proposons ici une hypothèse de mécanisme réactionnel :

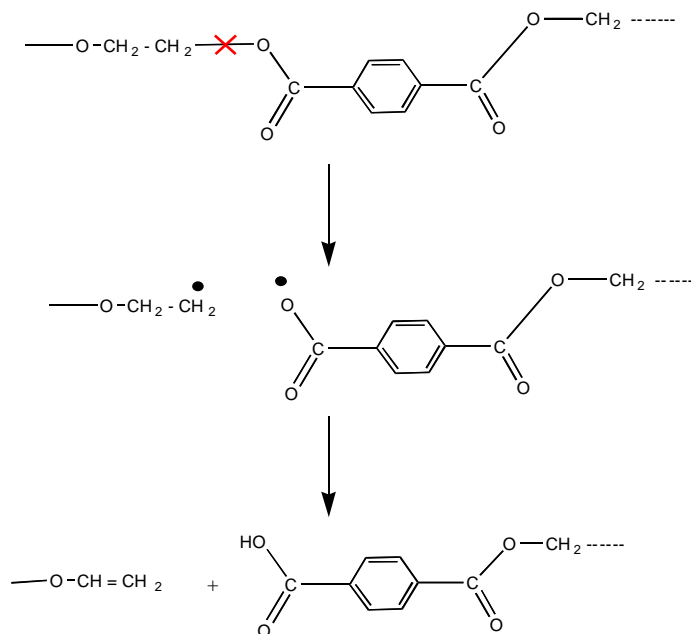


figure V.16 Mécanisme réactionnel de scission d'une chaîne de PET

La liaison de plus faible énergie (C-O) se rompt et génère deux macroradicaux qui se désactivent par dismutation. La chaîne macromoléculaire initiale est donc scindée en deux chaînes de plus petites tailles, ce qui explique la diminution de la température de transition vitreuse.

c) Dégradation thermique anaérobie des polymères

Rappelons qu'une liaison chimique A-B est caractérisée par son énergie de dissociation qui est l'énergie nécessaire pour amener les fragments A et B à une distance infinie l'un de l'autre. Une élévation de température se traduit par une augmentation de l'énergie vibrationnelle de la molécule autour de sa position d'équilibre. La probabilité pour qu'une molécule se trouve dans un état énergétique permettant la dissociation augmente avec la température pour les faibles énergies de dissociation. Dans le cas des polymères, la probabilité pour qu'une liaison parvienne au niveau de dissociation est faible. Mais un autre facteur peut intervenir, c'est la propagation en chaîne d'un processus radicalaire de dégradation à partir d'un site d'amorçage résultant, lui, d'une coupure par excitation vibrationnelle [122]. C'est ce phénomène qui est à la base des différentes dégradations observées sur les matériaux étudiés (PET et PMMA).

D'une manière générale, la dégradation thermique des polymères thermoplastiques se traduit par une scission des chaînes macromoléculaires. Les chaînes rompues se présentent alors sous la forme de macroradicaux qui vont se recombinaient différemment selon les polymères : soit ils se désactivent mutuellement par dismutation, soit la coupure primaire amorce une dépolymérisation.

Les polymères caractérisés par une liaison monomère-monomère faible réagiront principalement par dépolymérisation, c'est le cas du polyméthacrylate de méthyle, du polyoxyméthylène, du polyméthylstyrène, du polyisobutyle...

Les polymères caractérisés par une liaison monomère-monomère forte réagiront quant à eux principalement par dismutation. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, du polystyrène...[122]

V.1.d Conclusion

Les dégradations de polymères massifs sont générées principalement par la quantité de chaleur reçue par la matrice. Elles dépendent de l'énergie d'irradiation, des échanges

thermiques avec le milieu environnant, et des propriétés acoustiques du matériau : coefficient d'absorption et impédance acoustique.

Les types de dégradations (forme, taille...) sont dépendants de la nature du polymère, ainsi que de leur comportement thermique (T_g , T_f , T_{vap} , $T_{oxydation}$). En fonction de ces caractéristiques, l'irradiation engendrera un gonflement du matériau par dilatation thermique, puis, soit une fusion (PET), soit une oxydation de la matrice (thermodurcissables) ou encore une vaporisation du monomère (PMMA) et des sous produits de fragmentation de chaîne.

Dans tous les cas, l'irradiation ultrasonore de polymères massifs conduit à la scission des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe, par dégradation thermique anaérobie. Nous n'excluons pas la présence de bulles de cavitation au sein du polymère, même si elles n'ont jamais pu être clairement mises en évidence.

D'une manière générale, les dégradations observées sur les polymères irradiés, de quelque nature qu'ils soient, peuvent être rapprochées de celles obtenues en les portant à haute température.

Remarquons la possibilité de réaliser des trempes localisées sur des polymères thermoplastiques. Nous pouvons, par exemple, apporter une transparence à certaines zones du PET, ce qui pourrait être un outil pour la réalisation d'instruments dédiés à l'optique.

V.2 Films de polyéthylène

Après avoir étudié les interactions entre les ultrasons focalisés et les polymères massifs, nous nous intéressons à l'irradiation de films minces, pour nous rapprocher des conditions de l'application industrielle développée dans le cadre du projet ULTRASUR.

Nous souhaitons évaluer l'influence de l'épaisseur d'un film polymère, en termes d'absorption d'énergie et de dégradation obtenues. Nous verrons également l'intérêt de placer un réflecteur sous le film en ce qui concerne la vitesse de dégradation.

Pour cela, nous utilisons des films de Polyéthylène de Haute Densité (PEHD) fournis par GoodFellow®. Ils ne contiennent ni antioxydants, ni antistatiques, ni anti UV... Le taux de cristallinité mesuré à l'aide de la DSC est de 33 % (annexe X). Le choix de ce polymère s'explique par sa simplicité structurale $[CH_2 - CH_2]_n$, qui facilite l'interprétation par le fait qu'il ne comporte pas d'oxygène. De plus, son vieillissement chimique et thermique fait l'objet de nombreuses publications.

Les résultats des essais de modifications structurales des films ont été réalisés avec le HIFU Tfc3000 pour des épaisseurs de 15 à 100 μm .

V.2.a Evaluation théorique de l'énergie acoustique absorbée

Avant de réaliser les essais, nous calculons la puissance théorique qu'un film de polyéthylène est capable d'absorber pour une irradiation de 40 W effectif. Pour cela, nous utilisons les deux méthodes de calcul présentées dans le paragraphe V.1.b, avec un coefficient de transmission (t_E) de 0,953 ($Z_{PE}=2,33$ Mrayls) et un facteur d'atténuation β_a variant avec l'épaisseur de l'échantillon. Ce facteur est calculé avec un coefficient d'absorption du polyéthylène de $\alpha_{PE} = 43,75 \text{ m}^{-1}$ à 2,5 MHz [123]. L'intensité acoustique incidente est considérée comme la valeur moyenne du gain (annexe VII) sur un disque d'impact de 1 mm de diamètre ($G=2360$) centré sur l'axe de propagation. Ce choix est justifié par la taille des dégradations observées et par la première annulation de l'intensité dans ce plan (à 0,6 mm de l'axe acoustique). Nous considérons l'intensité acoustique constante dans l'épaisseur de l'échantillon.

La puissance absorbée dans la matrice du polymère, calculée avec l'équation de Pierce (2.2), vaut :

$$Q_{us}(Pierce) = 4,538.10^9 \text{ W.m}^{-3}$$

En utilisant la méthode des réflexions multiples, nous trouvons une valeur de :

$$Q_{us}(RM) = 4,528.10^9 \text{ W.m}^{-3}$$

Elle est quasiment constante en fonction des épaisseurs pour lesquelles nous l'avons calculée : 15, 25, 50 et 100 μm .

Ce qui confirme la bonne corrélation entre les deux méthodes de calcul. Nous remarquons également que la différence entre les deux méthodes tend vers zéro quand l'épaisseur tend vers zéro.

Dans le but d'augmenter l'intensité absorbée sans augmenter la puissance électrique, nous calculons le supplément énergétique qu'apporterait la présence d'une surface réfléchissante placée derrière l'échantillon. Dans ce cas, l'équation (4.14) devient :

$$\frac{I_{abs}}{I_0} = 1 - (1 - t_{E1}) - t_{E1} (t_{E2} + \beta_a t_{E1} (1 - t_{E2})) \sum_{i=0}^{\infty} \beta_a^{2i+1} (1 - t_{E1})^i (1 - t_{E2})^i \quad (4.15)$$

Avec t_{E1} , le coefficient de réflexion à l'interface eau / PE et t_{E2} , le coefficient de réflexion à l'interface PE / réflecteur. Nous choisissons de travailler avec un réflecteur en acier, car ce métal possède une impédance acoustique élevée ($Z_{acier}=46\text{Mrayls}$). En prenant les mêmes conditions, en termes d'intensité acoustique et de volume considéré que ci-dessus, nous trouvons une énergie absorbée de :

$$Q_{us}(RM)=8,422.10^9 \text{ W.m}^{-3}$$

Ce calcul théorique montre l'intérêt de placer ce type de réflecteur derrière la surface irradiée. L'énergie absorbée est multipliée par 1,86 ce qui est un avantage certain pour augmenter l'efficacité des irradiations sans augmenter la puissance acoustique. Dans la suite de cette étude, les films de polyéthylène seront donc irradiés avec un réflecteur en acier.

Remarquons également que l'épaisseur des films ne constitue pas un paramètre influant sur la quantité d'énergie absorbée.

Pour conclure cette étude préliminaire, nous réalisons le calcul pour une irradiation des films avec le HIFU Tfc750 en considérant le même volume irradié. Nous trouvons une puissance

absorbée de $1,04 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$, ce qui est environ 40 fois moins qu'avec le HIFU Tfc3000 et justifie donc le choix de ce dernier.

Calculons le temps nécessaire pour faire fondre la zone considérée, qui est un cylindre de 1 mm de diamètre et de longueur égale à l'épaisseur du film. Pour cela, nous utilisons les propriétés thermiques des films de polyéthylène que nous mesurons à l'aide de la DSC. Pour une chaleur spécifique du PE de $2,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ et une enthalpie de fusion de $96,64 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, il faut apporter $361 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ pour passer du film solide à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ au film fondu à $115 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cette valeur peut théoriquement être atteinte en 76 ms (sans réflecteur) ou 41 ms (avec réflecteur) avec le HIFU Tfc3000, et en 3,12 s avec le HIFU Tfc750. Pour ce calcul, nous considérons une masse volumique du PE de $900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Nous sommes conscients que ces valeurs ne prennent pas en compte de nombreux phénomènes, surtout les échanges de chaleur avec le milieu environnant. Mais elles constituent des estimations et donnent des ordres de grandeurs indispensables pour les campagnes d'essais.

Ces estimations nous aident également à comprendre pourquoi aucune dégradation n'est observée sur les films de PE lors d'une irradiation avec le HIFU Tfc750. En effet, le temps de 3 s n'est pas assez court pour négliger les échanges thermiques avec l'eau, surtout au vu de l'épaisseur des films.

V.2.b Observations

Les essais préliminaires nous ont amenés à irradier les films de polyéthylène de différentes épaisseurs (15, 25, 50 et $100 \mu\text{m}$) pendant des durées différentes (de 5 ms à 10 s). Pour émettre le signal pendant des laps de temps aussi courts, nous devons utiliser les deux générateurs de fonctions. En effet, ces générateurs ne peuvent pas émettre pendant une durée finie, nous utilisons donc le HP33120A comme générateur de portes logiques (créneaux 5 Vpp), connecté en tant que trigger externe au HP33220A qui génère le signal d'excitation. Ce dernier émettra quand le signal du second sera à l'état « 1 » (+2,5V).

Les dégradations sont observées à la loupe binoculaire (figure V.17 et figure V.18). Elles ne ressemblent pas à celles observées sur les polymères massifs, leurs morphologies sont ordonnées de manière plus géométriques. L'altération des films se fait sous forme d'amas et de lignes de petites cavités dans le volume du film. Le motif des dégradations présentent des

parties qui semblent organisées (lignes parallèles et perpendiculaires, forme de peigne). Elles apparaissent après environ 10 ms d'irradiation pour toutes les épaisseurs de film, et croissent pendant les 500 premières millisecondes, puis leur taille n'évolue plus ensuite.

Épaisseur : 100 µm

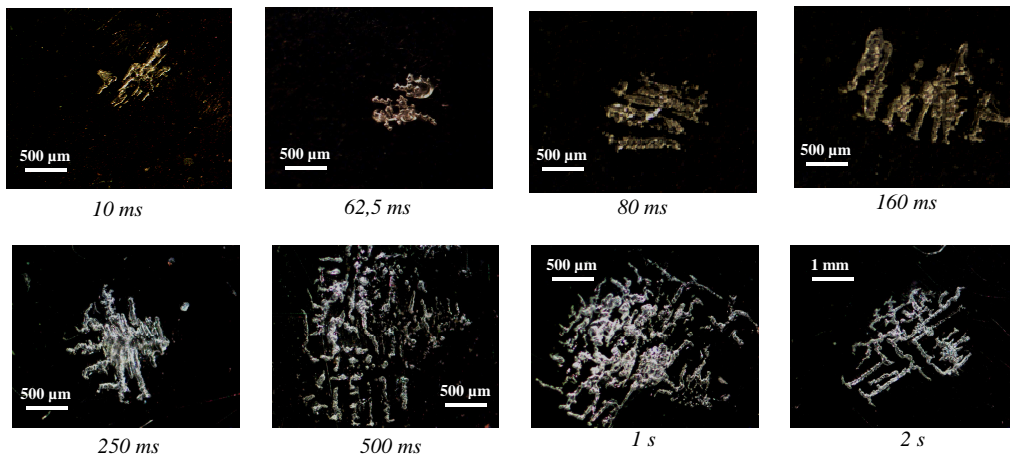


figure V.17 Degréations d'un film de PE de 100 µm pour différents temps d'irradiation à 40 W

Notons la différence entre les dégradations observées sur les films de 100 µm et ceux de 25 µm. Sur ces derniers (figure V.18), les lignes de bulles sont toutes parallèles et ne présentent pas d'angle droit, contrairement aux photographies de la figure V.17.

Épaisseur : 25 µm

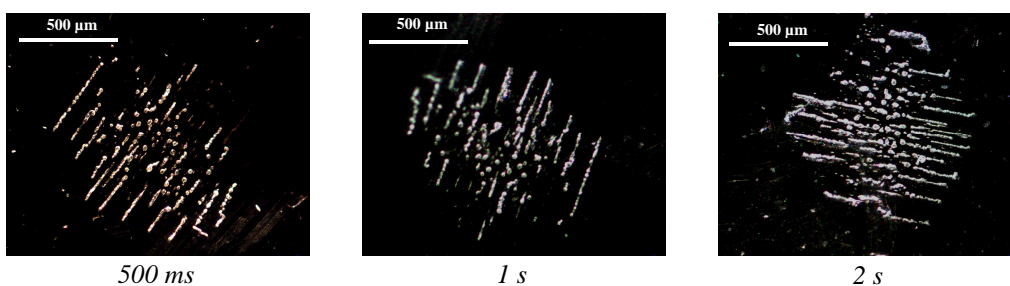


figure V.18 Degréations d'un film de PE de 25 µm pour différents temps d'irradiation à 40 W

Ce type de dégradations ne correspond pas à des phénomènes de fusion, car leur temps d'apparition (environ 10 ms) ne permet pas un dépôt d'énergie suffisant pour les faire fondre (minimum 41 ms). Une fois présentes dans la matrice du polymère, les bulles dispersent fortement l'onde ce qui limite l'évolution des modifications.

L'observation au microscope (figure V.19) fait apparaître des lignes de cavités de forme non sphérique reliées entre elles. Ces lignes sont entourées d'une trainée de déformation. On peut également noter la présence de bulles isolées. Précisons que ces cavités sont remplies d'eau au moment de l'observation, ce qui prouve que la surface est percée et que l'eau a pénétré le polyéthylène pourtant très hydrophobe.

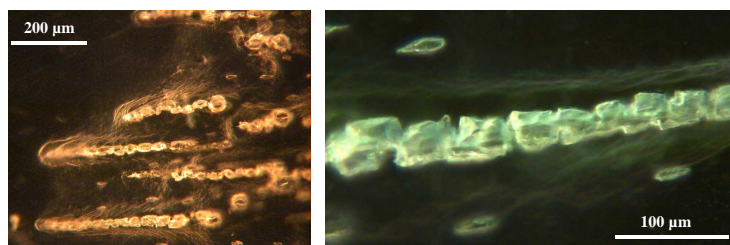


figure V.19 Observation d'une ligne de bulle dans la matrice du polyéthylène

La présence de bulles ne peut pas être reliée à l'ébullition du polyéthylène car celui-ci ne peut pas s'évaporer par dépolymérisation comme dans le cas du PMMA (V.1.c). Nous attribuerons cette présence à des bulles de cavitation générées dans l'eau qui pénètrent la surface et se propagent dans la matrice.

Ces remarques nous amènent à penser que les lignes de bulles suivent des directions qui sont intrinsèques au matériau. L'unique différence entre ces deux films de PE, mise à part leur épaisseur, est leur mode de mise en forme, les films minces sont plus étirés que les films épais. Nous émettons donc l'hypothèse selon laquelle les trajectoires suivies par les bulles de cavitations pourraient correspondre aux lignes de contraintes du matériau, voire aux cristallites. En effet les travaux de F. Addiego [124], montrent que pour de forts étirements du polyéthylène, les parties cristallines ont tendance à s'organiser dans des géométries semblables à celles que nous observons.

Notons également que ce type d'altération (présence de bulles) est également observé en l'absence de réflecteur.

V.2.c Analyse structurale des films

a) Analyse thermique différentielle

Dans le but d'évaluer les effets d'une irradiation ultrasonore sur les modifications des phases cristalline et amorphe des films de polyéthylène, nous présentons l'analyse thermique différentielle des films de 100 µm d'épaisseur ayant subi des irradiations de 0,5 et 2 secondes.

Les résultats des analyses sur les films de moindre épaisseur donnant les mêmes résultats, ils ne seront pas présentés ici.

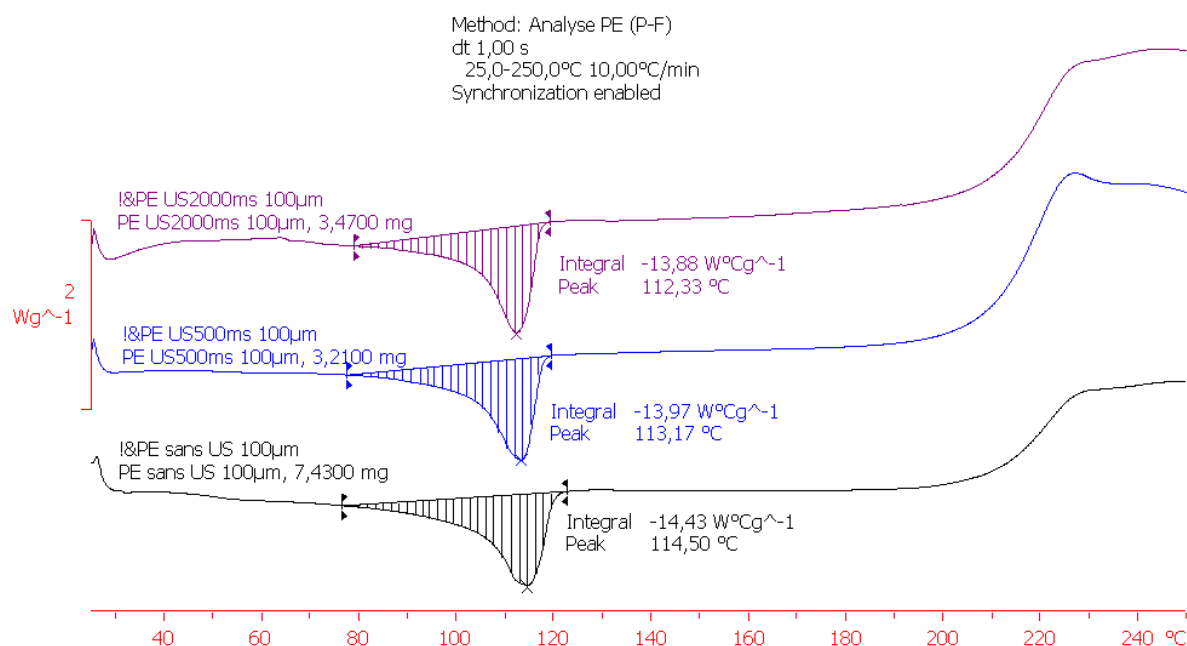


figure V.20 Courbes DSC du polyéthylène vierge (en bas) et irradié à 40 W pendant 500 ms (au milieu) et 2 s (en haut)

Les spectres de DSC ne montrent pas de changements significatifs du pic de fusion de la phase cristalline qui est très compacte donc très résistante aux agressions physiques et chimiques. Il est donc naturel que lorsque des dégradations apparaissent à basse température, elles soient concentrées dans la phase amorphe. La température de transition vitreuse aurait été un critère significatif des transformations de la phase amorphe, mais sa valeur de -110 °C ne permet pas sa mesure dans nos conditions expérimentales.

On peut tout de même indiquer la tendance d'une légère diminution du taux de cristallinité et de la température de fusion en fonction du temps d'irradiation. Ces constatations vont dans le sens d'une diminution de la taille des cristallites.

Si, comme nous l'avons stipulé dans le paragraphe précédent, les échantillons n'ont pas atteint la température de fusion, cette légère diminution du taux de cristallinité peut s'expliquer par la rupture de cristallites due à l'action mécanique des bulles de cavitation dans la matrice du film.

b) Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR)

L'objectif est d'analyser les modifications de surface que pourrait engendrer l'irradiation ultrasonore et en particulier l'action des radicaux libres provenant de la sonolyse de l'eau (II.6). En effet, le phénomène de cavitation que nous avons observé sur les photographies des films, suggère une forte activité radicalaire sur et dans le film. Si ces radicaux libres interagissent avec la surface, nous pourrions les détecter avec cette méthode d'analyse.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Prestige21 de Shimadzu[®]. Le faisceau subit des multi réflexion sur une profondeur de l'ordre de $3,6 \mu\text{m}$ à 2000 cm^{-1} et $1,8 \mu\text{m}$ à 1000 cm^{-1} . Les échantillons sont séchés dans un autoclave à une température 70°C et une pression de quelques millibars pendant une douzaine d'heures, pour éliminer l'eau présente dans la matrice. La comparaison de spectres entre une zone vierge et une zone irradiée de l'échantillon est représentée sur la figure V.21.

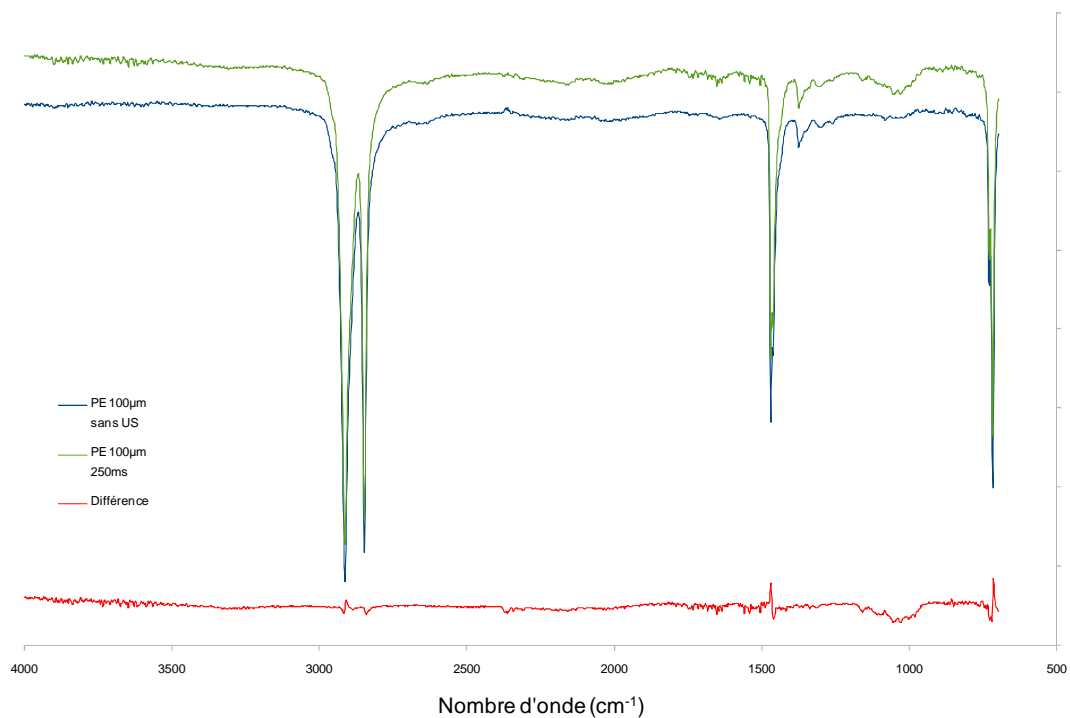


figure V.21 Spectre infrarouge (ATR) du polyéthylène (100 μm) vierge et irradié 250 ms à 40 W

La correspondance entre les pics observés et liaisons interatomiques mises en vibration est précisée dans le tableau V.2.

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Liaison
2914	élongation asymétrique des liaisons C-H des groupements méthylènes
2849	élongation symétrique des liaisons C-H des groupements méthylènes
1471	déformation des liaisons C-H des groupements méthylènes dans la phase cristalline
1464	déformation des liaisons C-H des groupements méthylènes dans la phase amorphe
1050-1110	élongation des liaisons C-O des groupements éthers, esters et acides carboxyliques
729	balancement dans le plan des liaisons C-H des groupe CH ₂ (n>4) dans la phase cristalline
717	balancement dans le plan des liaisons C-H des groupe CH ₂ (n>4) dans la phase amorphe
oscillations entre 3900 et 3600	présence d'eau dans le film
oscillations entre 1800 et 1500	présence d'eau dans le film

tableau V.2 Bandes d'absorption en ATR de la figure V.21

Le spectre montre une forte bande d'élongation vers 1050 cm⁻¹ qui n'existe pas sur le spectre du PE vierge. Dadbin et Zenkiewicz [125, 126] attribuent cette bande aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des fonctions éther, ester ou acide carboxylique dans le PE. Cette détection des liaisons C-O indique une interaction entre la surface du PE et les radicaux libres issus de la sonolyse de l'eau.

L'oxydation radicalaire du PE se traduit généralement par l'apparition de fonctions carboxyliques [122]. Notons l'absence des bandes d'absorption des groupements hydroxyles (O-H) à 3200 cm⁻¹ (observés pour les acides carboxyliques) et des bandes de vibration d'élongation des doubles liaisons carbone/oxygène vers 1750 cm⁻¹. Cette absence empêche de déterminer un mécanisme d'oxydation radicalaire du polyéthylène.

Rappelons que cette technique est une analyse de surface qui ne nous renseigne pas sur les éventuelles interactions radicaux / PE aux niveaux de dégradations observées dans le volume du film.

V.2.d Conclusion

Le mécanisme d'interaction des ultrasons focalisés avec sur les films polymères est très différent de celui des polymères massifs. Rappelons que les blocs de polyéthylène fondent en quelques secondes (effet thermique) alors que les films sont endommagés par l'action de la cavitation en quelques millisecondes à puissances égales (effet cavitationnel). A ces échelles, l'épaisseur n'est pas un facteur influent sur la rapidité d'apparition des dégradations ni sur la quantité d'énergie absorbée.

Les analyses structurales ne nous permettent pas de proposer un mécanisme complet de détérioration du polyéthylène, mais l'influence de l'action radicalaire est mise en évidence par l'apparition des liaisons C-O.

La présence d'un réflecteur derrière le film permet en principe de déposer plus de chaleur ce qui intéressant pour notre application future, mais n'a pas d'influence dans le cas du PE qui n'est pas dégradé thermiquement.

V.3 Ablation sélective d'une résine de masquage

Nous présentons ici une application industrielle que nous avons développée dans le cadre d'un transfert de compétences (projet ULTRASUR). Nous ne nous intéresserons ici qu'aux résultats ayant une relation directe avec le travail présenté ci-dessus.

Après une présentation générale du projet, nous détaillerons les effets de l'irradiation sur ce type de matériau, puis nous conclurons par la réalisation d'une étude d'optimisation du procédé.

V.3.a Le projet ULTRASUR

Le projet ULTRASUR labélisé par le Pôle de Compétitivité des Microtechniques de Franche-Comté, regroupe deux entreprises : Imasonic (Besançon) et C&K Components (Dole) et deux laboratoires de l'université de Franche-Comté, FEMTO-ST et I-UTINAM. Il a pour objectifs, d'une part la fiabilisation des transducteurs HIFU par la modélisation thermomécanique de leur vieillissement et d'autre part, l'étude de faisabilité d'applications industrielles innovantes dans le domaine du traitement de surface en microélectronique. Le laboratoire I-UTINAM et plus particulièrement l'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces intervient principalement dans la seconde partie du projet.

a) Problématique :

De manière générale dans l'industrie de la connectique, des dépôts de métaux localisés sont utilisés pour améliorer les propriétés fonctionnelles des composants, comme par exemple, le contact électrique ou la soudabilité. Ces dépôts électrolytiques, surtout quand ils concernent des métaux précieux, doivent être limités à des zones bien localisées du produit. L'utilisation de procédés de masquage sélectifs dans ce domaine industriel constitue la solution la plus courante.

Les bandes à revêtir (substrat) sont en défilement continu à grande vitesse (plusieurs dizaines de mètres par minute) dans les bains de galvanoplastie : dégraissage, nickelage, dorure... Elles sont conditionnées sous forme de grandes bobines qui se déroulent d'un côté de la chaîne de traitement (substrat brut) pour s'enrouler de l'autre côté (substrat recouvert). Ce type de traitement, nommé reel-to-reel, apporte des contraintes techniques supplémentaires.

Actuellement, la principale technique de dépôt sélectif consiste en un plaquage sur la bande de courroies protectrices percées d'une gorge ou de trous aux endroits où le substrat doit être

revêtu (brevet C&K Components). L'inconvénient majeur de cette technique nommée « unité à courroies » provient des défauts d'étanchéité entre la courroie et le substrat ainsi que sa faible sélectivité, ce qui engendre un surplus de métal noble déposé.

Pour remplacer cette technique, nous proposons un procédé constitué des étapes successives suivantes :

- Recouvrir la bande d'une résine protectrice
- Ablater sélectivement la résine à l'aide d'ultrasons focalisés
- Déposer le métal précieux
- Eliminer la résine restante

b) Objectifs :

La mise en place effective de ce procédé repose sur l'étude de faisabilité de l'étape clef : l'ablation sélective d'une résine de masquage par HIFU. Notons qu'il s'agit ici d'éliminer totalement la résine du substrat.

Les résultats issus de l'étude des interactions polymères / ultrasons focalisés obtenus jusqu'à présent trouvent une application directe, et permettrons de parfaire notre compréhension des mécanismes mis en jeu.

Après avoir sélectionné une résine qui répond favorablement aux différentes contraintes du procédé, nous avons ensuite évalué les critères d'ablation en termes de durée et de surface ablatée. Ces données nous permettent d'optimiser la méthode pour être en adéquation avec le cahier des charges de l'application industrielle.

V.3.b Choix des résines

Pour sélectionner une résine appropriée, les contraintes mécaniques et chimiques que la résine devra supporter tout au long de son parcours dans la chaîne de galvanoplastie ont été recensées. La résine doit répondre aux critères suivants :

- Adhérence sur le substrat : résister au pliage à 90° (rayon de courbure 25 mm)
- Maîtrise et homogénéité des épaisseurs : épaisseur constante à $\pm 10\%$

- Tenue aux bains de galvanoplastie : résister aux bains de dégraissage alcalins (chimique, cathodique et anodique), à l'activation acide et aux bains cyanurés de métaux précieux.
- Facilité de mise en œuvre : les modes d'application, de polymérisation et d'élimination de la résine devront être compatibles avec les contraintes du reel-to-reel.
- Ne contenir aucun constituant chimique figurant sur liste de la directive européenne RoHS (restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques).

Chacun de ces critères est validé par un ou plusieurs tests qui ne sont pas présentés ici. Précisons que la tenue aux bains cyanurés ainsi que la gamme de pH variant de 1 à 12 font du critère chimique le plus contraignant de cette sélection.

La résine devra en outre présenter une aptitude à l'ablation ultrasonore qui sera évaluée par une irradiation de 30 W pendant 30 s avec le Tfc3000. Si la résine est altérée, le test est considéré comme valide. Les photographies de la figure V.22 présentent les différents types de dégradations des films en fonction de la nature des films polymères (polypyrrole, polyamide et époxy-acrylate).

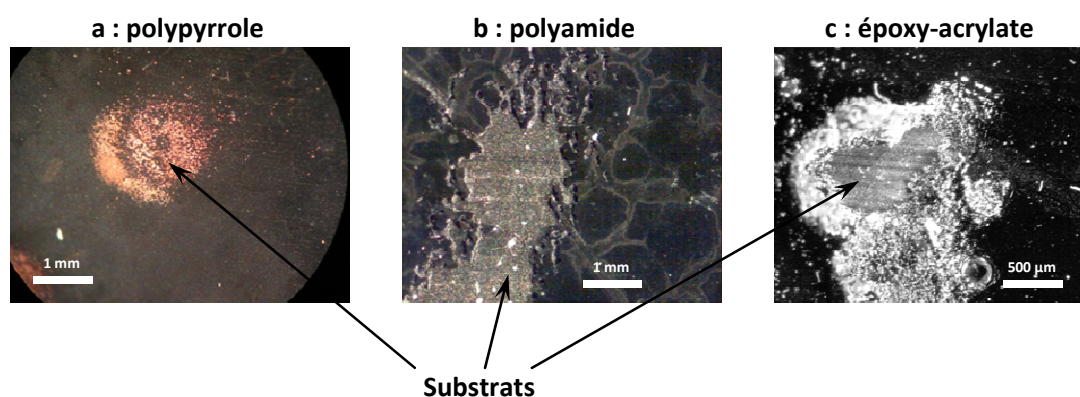


figure V.22 Différents types de dégradations obtenus en 30 s, en fonction de la nature du polymère

Il est difficile de trouver une résine satisfaisant à tous ces critères. Après un large appel d'offre auprès de fournisseurs et la réalisation de tests de qualification rapides sur plusieurs dizaines de produits, deux familles de résines sont sélectionnées : les polyamides et les époxy-acrylates.

Pour servir d'illustration, nous présentons les résultats issus de l'étude des paramètres influant l'ablation sur une résine époxy-acrylate électrophorétique. Cette résine présente plusieurs avantages de par son mode de déposition et ses propriétés physico-chimiques :

- Résine époxy-acrylate : cette résine est un copolymère prépolymérisé dans la solution aqueuse, qui durcit par évaporation de solvant et qui est réticulable aux ultraviolets. L'avantage de ce matériau est la possibilité de modifier ses propriétés physiques en jouant sur le temps de séchage et d'insolation. Ce copolymère appartient à la famille des thermodurcissables, mais nous pouvons l'utiliser comme thermoplastique en évitant son exposition aux UV. Dans ce cas, la résine résiste tout de même aux bains de galvanoplastie et possède déjà de bonnes propriétés mécaniques.
- Mode d'application : la cataphorèse est une technique d'électrodéposition qui est généralement utilisée pour des peintures dans l'industrie automobile. La résine est sous forme de micelles en suspension dans une solution aqueuse, qui migrent vers la cathode sous l'effet du champ électrique. Ce mode de déposition s'intègre bien dans le procédé de fabrication qui est constitué d'une succession de bains électrolytiques. De plus, la bande n'a pas besoin d'être séchée, contrairement aux autres modes de déposition (spray, rouleau...).

Pour déposer cette résine en laboratoire, le substrat à recouvrir joue le rôle de cathode et une plaque en acier inoxydable celui d'anode. Ils sont placés dans une cuve contenant un bain de résine maintenue sous agitation. L'échantillon subit un protocole de préparation de surface classique (annexe XI), puis il est mouillé pendant 40 s dans le bain de résine avant d'imposer la tension d'électrolyse (entre 50 et 250 V) pendant 20 s. Le dépôt est autolimitant, l'épaisseur déposée étant fonction uniquement de la température du bain. Le film de résine est ensuite séché par un flux d'air chaud (à 90°C).

Comme nous l'avons précisé dans ce paragraphe, cette résine présente de grands avantages puisque nous pouvons faire varier son taux de solvant et de réticulation en fonction des temps de séchage et d'insolation UV. Elle possède néanmoins l'inconvénient d'être une résine commerciale complexe, dont nous ne connaissons pas la composition chimique exacte.

V.3.c Essais préliminaires d'ablation

Dans les paragraphes suivants, nous déterminerons les paramètres les plus influents sur les mécanismes d'ablation. Avant de réaliser une étude systématique, des essais préliminaires en faisant varier le taux de réticulation de la résine ont été réalisés. Ce choix est directement lié aux constatations faites lors de l'irradiation de polymères massifs concernant la différence entre les altérations observées sur les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Les résultats des premiers essais montrent deux types d'altération de surface complètement différents (figure V.23).

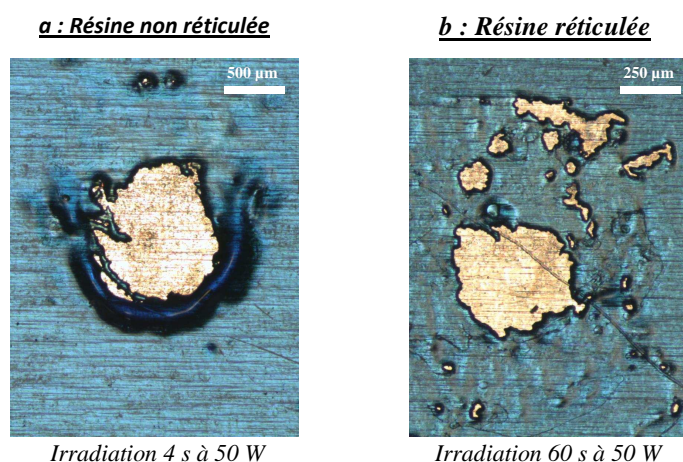


figure V.23 Différents types d'altération de la résine en fonction de son taux de réticulation (figure a : 0 % et figure b : 100 %)

Sur la résine polymérisée mais non réticulée (figure V.23.a), c'est-à-dire en l'absence totale d'insolation UV, nous observons une zone ablatée d'environ 1 mm² avec un bourrelet de résine fluée sur son contour. La zone dégagée est nette et franche, elle est visiblement obtenue par une poussée de la matière souple. Par contre, la résine réticulée s'altère différemment (figure V.23.b), l'ablation se faisant en plusieurs points avec absence de fluage. Les morceaux de résine sont arrachés de la surface, et aucun bourrelet n'est visible en périphérie des zones ablatées. De plus, les temps nécessaires à l'obtention d'une surface dégagée sont environ dix fois plus longs pour la résine réticulée.

Ces observations suggèrent que la fusion (ou le ramollissement) du film et le fluage de la matière fondue (ou ramollie) sont les contributions prédominantes à l'ablation de la résine non réticulée. Par contre, tout se passe comme si les dégradations observées sur une résine réticulée étaient dues à l'érosion de la surface par impact des bulles de cavitation.

Dans le cadre de notre application qui a pour finalité un dispositif industriel de reel-to-reel, l'ablation d'une résine non réticulée s'est vite imposée comme la solution la plus pertinente. En effet, la vitesse d'ablation est un critère prédominant, elle doit être réalisée dans des temps très courts (inférieur à la seconde). De plus, nous savons que la résistance aux bains de galvanoplastie n'impose pas la réticulation de la résine, ce qui rendra son élimination plus aisée.

Pour étudier et quantifier ce phénomène de fusion / fluage, nous procédons en deux parties. La première consiste en une étude thermique de la résine pendant un processus d'ablation et la seconde s'intéresse aux courants acoustiques et aux bulles de cavitation frappant le film de résine.

V.3.d Acquisition thermique

Les résultats précédents montrent que le taux de séchage de la résine est un facteur influant du processus d'ablation. Une technique spécifique de mesure a été mise en œuvre pour étudier son influence sur l'élévation de température dans le film. Son principe consiste à mesurer les variations de température d'un thermocouple revêtu de résine à différents taux de polymérisation. L'épaisseur de la résine est d'environ 20 μm et la puissance électrique fournie au Tfc3000 est de 90 W.

Avant de présenter ces résultats, nous étudions l'irradiation du thermocouple seul (soudure d'étain entre deux fils chrome-nickel / aluminium-chrome) afin de réaliser une mesure témoin.

a) Irradiation du thermocouple :

L'élévation de température pour l'irradiation du thermocouple non recouvert de résine est présentée sur la figure V.24.

Nous pouvons mesurer plusieurs paramètres à partir de ces courbes. Le plus intéressant est la pente de montée en température ($p_{m0}=16,25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) qui caractérise la puissance reçue par le volume. La pente de descente en température ($p_{d0}=-6,43 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) à la fin de l'irradiation décrit les échanges thermiques entre le thermocouple et le milieu d'immersion.

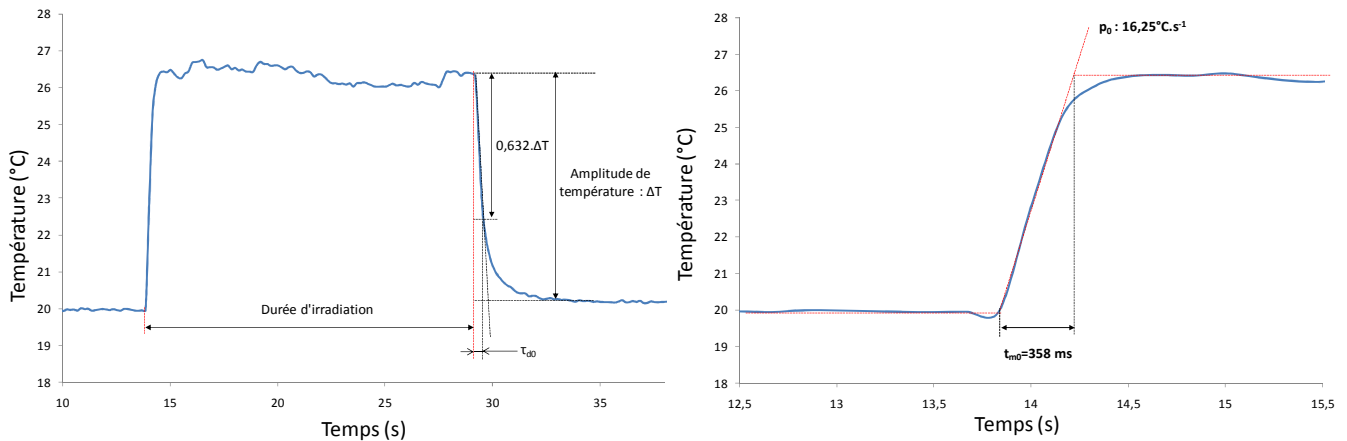


figure V.24 *Elévation de température du thermocouple lors de son irradiation à 90 W*

Nous pouvons également mesurer le temps de montée ($t_{m0}=358 \text{ ms}$) qui correspond à la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'énergie acoustique absorbée dans le volume du thermocouple et l'énergie dissipée dans l'eau par pertes thermiques. Le temps de descente ($t_{d0}=740 \text{ ms}$) est la durée nécessaire au thermocouple seul pour redescendre à la température du liquide quand on stoppe l'irradiation. Comme il existe une contribution prédominante à l'interface eau / paroi (système du premier ordre), il est possible de définir une constante de temps caractéristique des échanges thermiques entre le thermocouple et le liquide. Cette constante correspond à l'inertie du capteur en milieu d'immersion immobile (figure V.24), elle vaut $\tau_{d0} = 450 \text{ ms}$.

b) Thermocouple revêtu de résine :

Pour le thermocouple revêtu de résine (figure V.25), une rapide montée en température est observée jusqu'à un optimum, qui correspond à l'absorption de l'onde dans le système résine + thermocouple. Puis, la température chute suite à l'élimination de la résine. Nous identifions les valeurs caractéristiques de l'ablation sur la figure V.25 :

- La variation de la pente qui prend en compte la puissance reçue par le film de résine.
- La température maximale du pic, relative à la température de la résine au moment de l'ablation. Pour trouver la température réelle dans la résine, il faudrait prendre en compte le rapport entre le volume du thermocouple et le volume de résine, mais ce paramètre ne sera pas calculé, nous nous limiterons à une étude comparative de la valeur des pics.

- Le temps d'ablation qui correspond à la durée entre le début de sonication et la valeur maximale du pic. Le temps de descente est considéré comme le temps qu'il faut au thermocouple pour atteindre un nouvel équilibre sans résine.

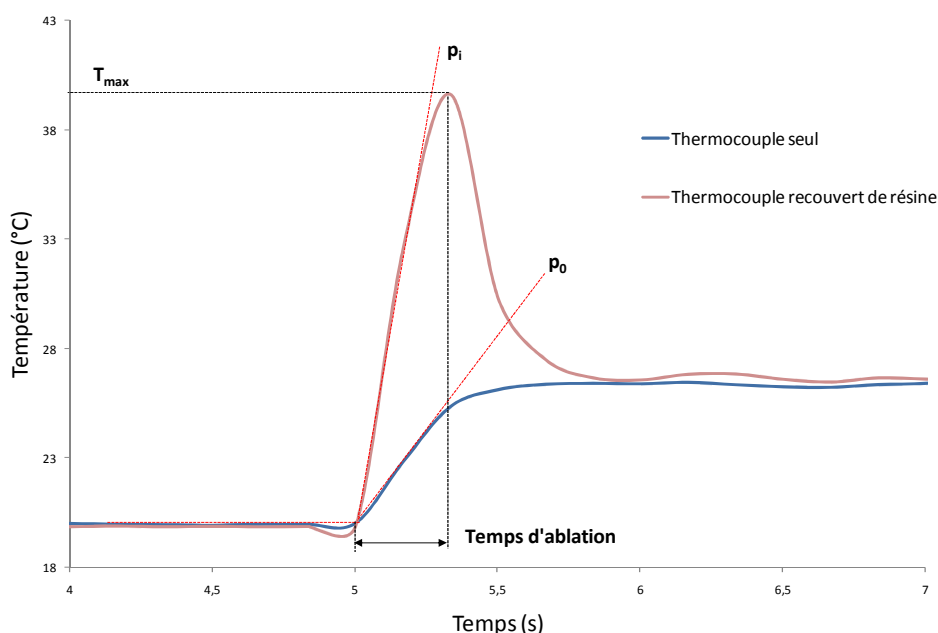


figure V.25 Elévation de température du thermocouple recouvert de résine pendant le processus d'ablation lors de son irradiation à 90 W

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir comparer ces différents paramètres qui ne sont pas accessibles par ailleurs. En effet, les propriétés acoustiques du film en fonction de son taux de séchage ou de polymérisation dépendent fortement de la température. Dans nos conditions d'exploitation, ces valeurs permettent de définir plus facilement le temps de séchage qui se traduira par une distance dans le procédé reel-to-reel.

La figure V.26 présente le comportement du film de résine à l'irradiation pour différents temps de séchage (de 0 à 50 s). Les trois premières courbes (4, 12 et 20 s) présentent le même profil, avec une montée rapide et des maxima de température compris entre 35 et 38 °C. La courbe correspondant à 30 s de séchage donne un temps d'ablation plus long avec une forte élévation de température dans le film, et pour un temps de 50 s, la courbe montre un fort aplatissement, indice d'un temps d'ablation très long et d'une température atteinte dans la résine plus faible.

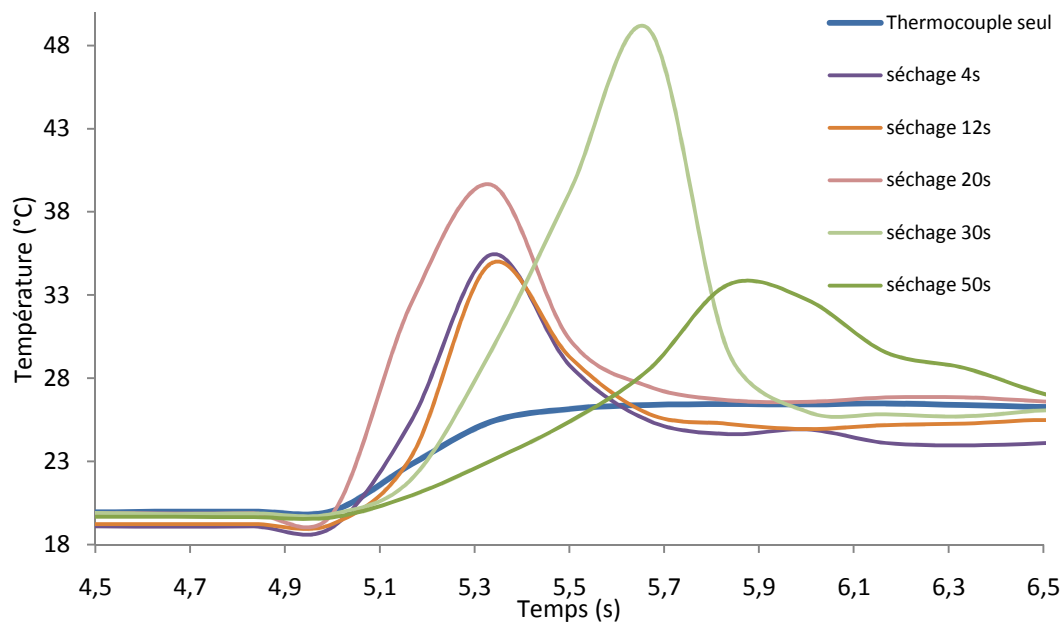


figure V.26 *Elévation de température du thermocouple recouvert de résine pour différents temps séchage à 90 W*

Cela se traduit par des pentes de montée en température à peu près constantes pour des temps de séchage inférieurs à 30 s, leur valeur est comprise entre 43 et 52 °C.s⁻¹. En revanche, pour des temps supérieurs à 30 s, elle diminue sensiblement, ce qui signifie une baisse de l'énergie reçue par le système (thermocouple + résine).

Il est difficile d'attribuer ces évolutions à un seul phénomène, car en séchant, les propriétés acoustiques (absorption et impédance) de la résine évoluent. Nous pouvons néanmoins supposer que l'impédance acoustique augmente avec le taux de séchage (résine moins chargée en solvant : annexe XII). Par contre, en ce qui concerne l'absorption, il est impossible de conclure.

Les cinétiques d'absorption de chaleur les plus fortes sont attribuées aux résines séchées durant moins de 30 s. Nous pouvons mettre en correspondance ce temps avec le temps nécessaire pour avoir un taux de séchage égal à 1 (= 25 s), que nous définissons en annexe XII.

Concernant la valeur des pics de température, elle est constante pour des temps de séchage courts, puis elle augmente pour atteindre une valeur très élevée à 30 s. La température d'ablation est donc plus élevée pour des séchages longs (compris entre 16 et 30 s), alors que la température de fusion de la résine est la même en fonction de son taux de séchage (annexe XII). En effet, dans le cas d'un séchage long, la résine adhère mieux au substrat, ce qui

augmente d'une part le temps d'ablation et d'autre part la valeur du pic. Puis, pour des temps de séchage très longs, la puissance reçue chute fortement et les pics de température sont plus faibles. La chute de température après l'ablation décrit l'inertie du capteur en milieu d'immersion agité. Nous avons calculé les constantes de temps et nous trouvons des valeurs comprises entre 150 et 170 ms, contre 450 ms dans le cas du thermocouple seul. Cette différence s'explique par la contribution des courants acoustiques dans le refroidissement du capteur.

Les résultats montrent clairement que le temps d'ablation, défini ci-dessus, augmente pour des séchages supérieurs à environ 12 s, ce qui est en accord avec la diminution de la puissance reçue par le volume. Pour résumer, nous pouvons dire que l'augmentation du taux de séchage conduit à un temps d'irradiation plus long et une température d'ablation plus importante.

Ces essais nous ont conduits à réaliser (figure V.27) des mesures sur des films présentant différents taux de réticulation (insolation U.V. de 0 à 60 s).

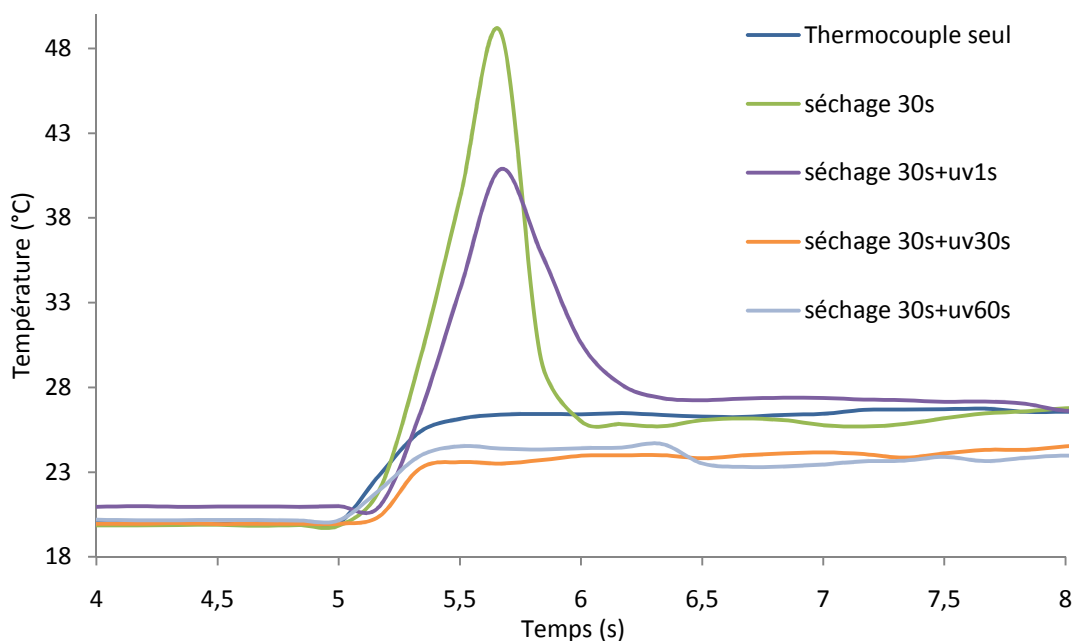


figure V.27 *Elévation de température du thermocouple recouvert de résine pour différents temps d'exposition aux UV à 90 W*

Nous observons, pour des expositions aux U.V. inférieures à 30 s une diminution de la pente ainsi qu'une forte augmentation de la durée d'ablation, ce qui va dans le même sens de ce que nos remarques précédentes. Par contre, pour des durées d'exposition supérieures, le pic disparaît complètement et le plateau de température reste inférieur à celui mesuré avec le

thermocouple seul. Le film de résine réticulé constitue donc une barrière à la pénétration des ultrasons dans le système, du fait de son impédance acoustique élevée qui agit comme une paroi réfléchissante de l'onde, et cela entraîne une intense activité cavitationnelle à la surface. Dans ce cas, la résine est tout de même ablatée, mais par le mécanisme d'érosion par impact de bulles de cavitation.

Pour conclure sur cette méthode de mesure, nous pouvons dire qu'elle permet de distinguer les deux mécanismes d'ablation en terme de température et qu'elle définit approximativement la gamme de séchage (entre 0 et 15 s) pour laquelle le temps d'ablation est optimal (entre 300 et 400 ms).

Nous ne présenterons pas les résultats d'intégrations de ces pics car ils ne sont pas significatifs. Le volume de résine concerné est désolidarisé du volume étudié pour des temps variables, la conservation de la matière n'est donc pas respectée.

Remarquons également que nous ne pouvons pas exclure la germination de bulles de cavitation dans l'épaisseur du film de résine, particulièrement lorsqu'il est gorgé d'eau (taux de séchage inférieur à 1, annexe XII).

V.3.e Courants convectifs et activité cavitationnelle

a) Courants acoustiques

Nous avons vu que les courants acoustiques avaient une influence très importante lors de l'ablation. Il était donc important de mesurer les courants convectifs à proximité de l'échantillon avec la méthode de P.I.V. (§ III.2.f) pendant une phase d'irradiation. Les mesures sont réalisées pour différentes inclinaisons du porte-échantillon (figure V.28).

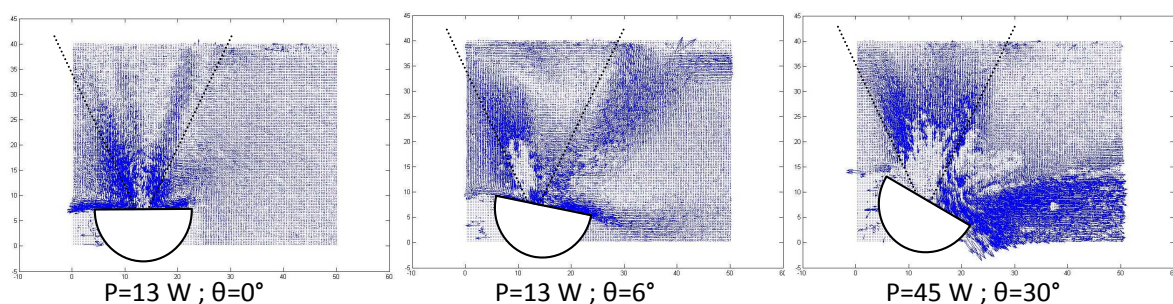


figure V.28 *Mesure de la vitesse des courants acoustiques par P.I.V. pour différentes inclinaison de l'échantillon*

Nous remarquons sur figure V.28 une forte perturbation de la mesure du fait de la présence de bulles de cavitation stationnaire, plus importante pour les fortes puissances. La détermination des vitesses axiale et tangentielle est réalisée par un traitement des fichiers sources utilisant Matlab®. Nous trouvons des vitesses axiales moyennes comprises entre 3 et 5 cm.s⁻¹ à 13 W et supérieures à 15 cm.s⁻¹ à 45 W, avec dans ce cas, une grande incertitude sur la mesure. Les vitesses tangentielles sont de l'ordre du centimètre par seconde à 13 W pour les deux inclinaisons et de quelques centimètres par seconde à 45 W. Notons que les vitesses tangentielles sont maximales du côté de l'angle obtus entre l'axe de propagation et le surface de l'échantillon (coté droit sur les images figure V.28). Le bourrelet de matière, créé par les courants acoustiques, est toujours situé de ce côté.

Dans le cas d'irradiation en incidence normale, la matière fluée est répartie tout autour de la zone endommagée, comme le montre la figure V.29.

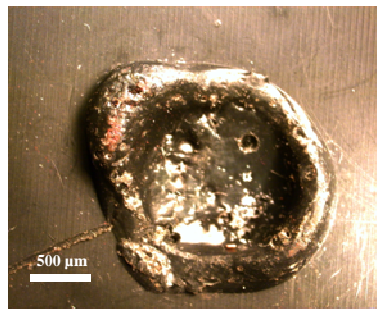


figure V.29 Zone fondue et fluée sur un échantillon de polypropylène

La propreté du substrat après ablation est assurée par l'action combinée des courants acoustiques et des microjets créés par les bulles de cavitation (principe du nettoyage par ultrasons, § II.2.c).

b) Activité cavitationnelle

Enfin, nous proposons une observation tomographique des nuages de bulles de cavitation au niveau de la surface. La focale du Tfc3000, située en haut des photos de la figure V.30, coïncide avec la surface de l'échantillon.

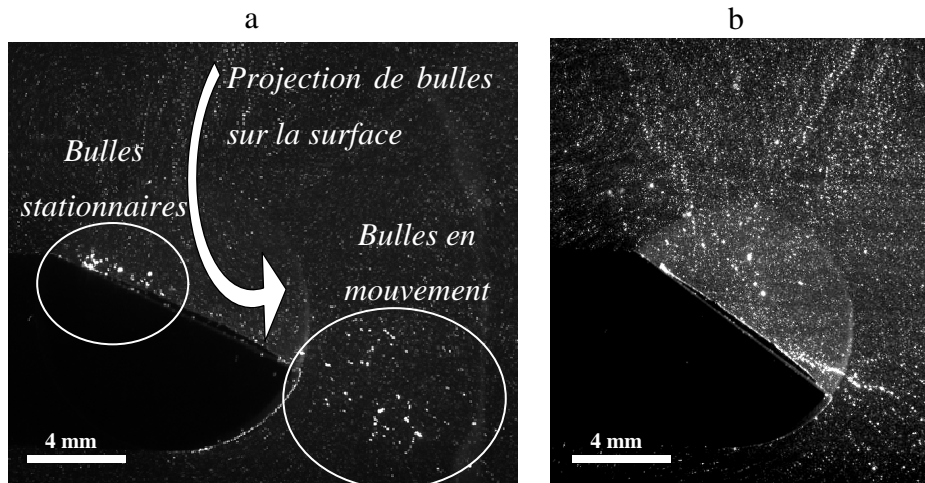


figure V.30 Image tomographique de bulles de cavitation lors d'une irradiation continue (a) ou pulsée (b)

Lors d'une irradiation continue, nous observons un amas de bulles stationnaires au niveau de la surface qui est la cause de la perturbation de la mesure PIV précédente, ainsi que des bulles projetées en direction de l'échantillon (figure V.30.a).

Dans le cas d'une irradiation pulsée (100 ms ON, 100 ms OFF), la quantité de bulles projetées est plus grande et aucune activité cavitationnelle stationnaire n'est observée au niveau de la surface (figure V.30.b). Ce type d'émission favorise le phénomène d'ablation par impact de bulles, et dans ce cas, le contrôle de la cavitation par modulation de la forme de l'onde (Cavitation Control Waveform) peut s'avérer intéressant [67-69].

Nous disposons maintenant d'assez d'indications concernant l'influence des différents facteurs sur le mécanisme d'ablation pour réaliser une étude d'optimisation du procédé.

V.3.f Optimisation du procédé

Dans le cadre du projet ULTRASUR, nous cherchons à identifier les variables pertinentes et leur influence sur le phénomène d'ablation, afin d'établir un modèle validé et robuste. Une telle démarche peut être menée à bien avec le minimum d'expériences et donc pour un temps et un coût optimisés en ayant recours à la méthodologie des plans d'expériences [127-132], qui propose des stratégies expérimentales optimales en fonction des objectifs fixés et des moyens disponibles.

Une partie de cet outil méthodologique, appelée méthodologie des surfaces de réponses [128-132], permet d'établir les relations qui existent entre les facteurs et les propriétés étudiées (réponses). Ceci est obtenu en modélisant le phénomène, c'est-à-dire en traduisant la relation de cause à effet entre les facteurs et une propriété d'intérêt par un modèle mathématique, en général du type polynomial. Après avoir déterminé les valeurs des coefficients du modèle, les relations obtenues sont traduites mathématiquement et graphiquement pour déterminer un optimum ou un compromis acceptable. Pour calculer les coefficients des modèles postulés, plusieurs types de plans d'expériences sont appliqués. Les plus fréquemment utilisés sont : les plans composites, les réseaux uniformes de Doehlert [133] et les plans de Box-Behnken [128-132].

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Pr Ayedi de l'Ecole d'Ingénieur de Sfax en Tunisie. Nous avons opté pour un plan de Box-Behnken. Le choix de ce plan est motivé par différentes considérations, dont notamment :

- L'attribution de trois modalités ou niveaux pour chaque facteur étudié.
- La disposition des points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude c'est-à-dire sur une sphère dans un espace à trois dimensions et une hypersphère pour plus de trois.
- L'adjonction de nouvelles variables d'étude sans perdre le bénéfice de l'information primaire, à condition de les maintenir à un niveau constant.

a) Présentation de la méthodologie : plan de Box-Behnken

Modèle :

Un plan d'expériences de Box-Behnken permet d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique du second degré traduisant la relation de cause à effet entre k facteurs d'une étude et la réponse expérimentale retenue, Y. La forme générale du modèle s'écrit:

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j + \sum_{j=1}^k \sum_{h=j+1}^k b_{jh} X_j X_h + \sum_{j=1}^k b_{jj} X_j^2 \quad (4.16)$$

Avec :

- \hat{Y} : fonction de réponse estimée (calculée) par le modèle
- X_j : variables du système
- b_0 : constante du modèle
- b_j : coefficient traduisant l'effet principal de la variable j
- b_{jh} : coefficient traduisant l'interaction entre les variables j et h
- b_{jj} : coefficient traduisant une influence non linéaire de la variable j.

Domaine d'étude et transformation des facteurs :

Le domaine d'étude est défini en attribuant à chaque variable U_j sa valeur moyenne $U_j(0)$ et son pas de variation ΔU_j .

Pour comparer les effets des variables réelles U_j , il importe de les transformer en variables codées (X_j), centrées et réduites. La relation de passage s'écrit:

$$X_j = \frac{U_j - U_j(0)}{\Delta U_j} \quad (4.17)$$

Avec : $U_j(0)$: valeur de la variable U_j au centre du domaine expérimental choisi; ΔU_j : pas de variation de la variable U_j .

Le nombre de niveaux associés à chaque variable est égal trois à savoir $X_j = -1, 0$ et 1 .

Matrice d'expériences :

Dans le cas général, un plan de Box-Behnken comportant k facteurs nécessite la réalisation de $N = 2k(k-1)+1$ essais, soit 13 essais pour $k = 3$ et 25 essais pour $k=4$.

La matrice d'expériences en termes de variables codées, relative à un plan à 4 facteurs, ce qui est le cas de notre étude, est donnée en annexe XIII. Les tests statistiques de validité des résultats expérimentaux nécessitent la réalisation d'un nombre N_0 d'expériences supplémentaires au centre du domaine d'étude. On choisit en général trois expériences supplémentaires au centre pour pouvoir estimer l'erreur expérimentale avec trois degrés de liberté. On est donc amené à conduire 28 expériences pour un plan à quatre facteurs.

Les réponses mesurées, dans les conditions définies par chaque ligne de la matrice d'expériences permettent de déterminer les valeurs des coefficients du modèle par la méthode des moindres carrés.

L'évaluation de la qualité du modèle est présentée en annexe XIV.

b) Mises en œuvre du plan de Box-Behnken

Les facteurs fixes :

Au regard des observations faites dans les paragraphes précédents, nous choisissons de maintenir à une valeur constante les facteurs suivants.

- La fréquence : seul le HIFU Tfc3000 sera utilisé pour cette étude car il est capable de déposer beaucoup plus d'énergie dans le film que le HIFU Tfc750.
- L'inclinaison de l'échantillon : nous travaillons avec une incidence oblique minimum, calculée à 30° , car la réflexion de l'onde à l'interface eau / métal est de l'ordre de 80 – 90 %. Cette incidence permet d'éviter la réflexion de l'énergie acoustique en direction de la surface émettrice du transducteur, qui aurait pour conséquence une altération prématurée du composite due à un échauffement trop intense. La photographie de SCL de la figure V.31, illustre la déviation de l'onde réfléchie pour une inclinaison de l'échantillon de 45° et une puissance électrique de 60 W.

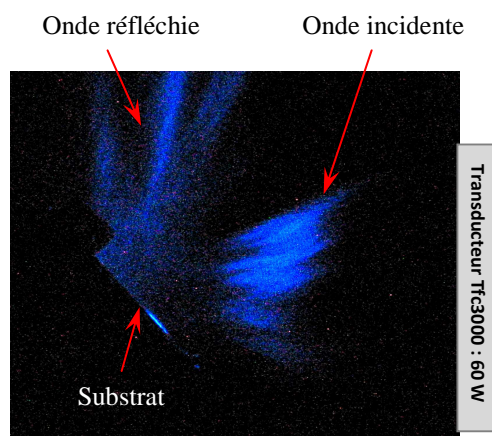


figure V.31 Image de sonochimiluminescence du Luminol lors de l'irradiation d'un substrat métallique incliné de 45° par rapport à l'axe acoustique pour une puissance de 60 W

- Séquence de tir continu : les essais d'irradiation en séquence pulsée n'offrant pas de résultats encourageants pour la résine non réticulée (temps d'ablation plus long), nous choisissons de travailler en séquence d'irradiation continue.

Les facteurs variables et leurs domaines d'étude :

Dans ces conditions, quatre paramètres de fonctionnement (U_j) du procédé ont été retenus pour la conduite du plan d'expériences, à savoir :

- U_1 : le temps d'irradiation, noté $t(s)$.
- U_2 : la puissance acoustique, notée $P(W)$: elle dépend du matériel dont nous disposons et des caractéristiques techniques du transducteur. Dans notre cas, la puissance maximale que nous pouvons générer avec l'amplificateur (120 W), correspond à la puissance maximale que peut supporter le transducteur pour ces durées d'émission. Des essais d'échauffement du transducteur ont été réalisés en conditions critiques (annexe XV), c'est-à-dire une ablation à 120 W de 200 ms toutes les 300 ms. Le transducteur a répondu convenablement à ces tests avec une température de fonctionnement en régime stationnaire de 45 °C.
- U_3 : température du bain de résine, notée $T(^{\circ}C)$. Elle détermine l'épaisseur de résine car elle lui est proportionnelle selon les données du fournisseur. Les épaisseurs ont été mesurées en fonction de la température du bain et les résultats montrent une fonction affine entre les deux, sur un domaine [20-30°C]. Notons tout de même que le facteur exact est la température du bain et non l'épaisseur de la résine.

- U4 : le temps de séchage de la résine, noté $t_s(s)$. Nous choisissons de la faire varier entre 0 et le temps de séchage maximum que nous déterminons à l'aide de la DSC (disparition du pic d'évaporation).

Les variables codées correspondantes sont désignées par X_i (avec $i=1..4$). Le domaine d'étude est défini en attribuant à chaque variable U_j sa valeur moyenne $U_j(0)$ et son pas de variation ΔU_j . Ces valeurs sont résumées dans le tableau V.3.

	Facteur	Centre	Pas de variation
U1	t(s)	1000	500
U2	P(W)	90	30
U3	T(°C)	25	4
U4	$t_s(s)$	8	8

tableau V.3 Domaine d'étude des 4 facteurs

Les réponses mesurées

La réponse quantifiable correspondant au mieux à notre application industrielle est la surface de substrat mise à nu (résine trouée). Pour la mesurer, nous réalisons des mesures topographiques (figure V.32) à l'aide d'un microscope Infinitefocus[®] d'Alicona (annexe XVI).

L'inconvénient de cette mesure optique est qu'elle ne détecte pas les éventuelles traces de pollutions dues à des résidus de résines subsistant sur le substrat. Ces pollutions peuvent perturber le dépôt du métal précieux, qui constitue l'étape suivante du processus de fabrication. Pour quantifier ce phénomène, nous réalisons un dépôt d'étain électrolytique sur la zone mise à nu, puis nous mesurons la surface d'étain déposée sur le substrat après avoir retiré la résine de masquage (figure V.32). Le rapport entre la surface du substrat mis à nu et la surface du dépôt d'étain nous renseigne sur le degré de propreté de l'ablation.

Les réponses mesurées sont :

- La surface ablatée S_{ab} notée Y_1 (mm^2)
- La surface du dépôt d'étain S_{sn} notée Y_2 (mm^2)

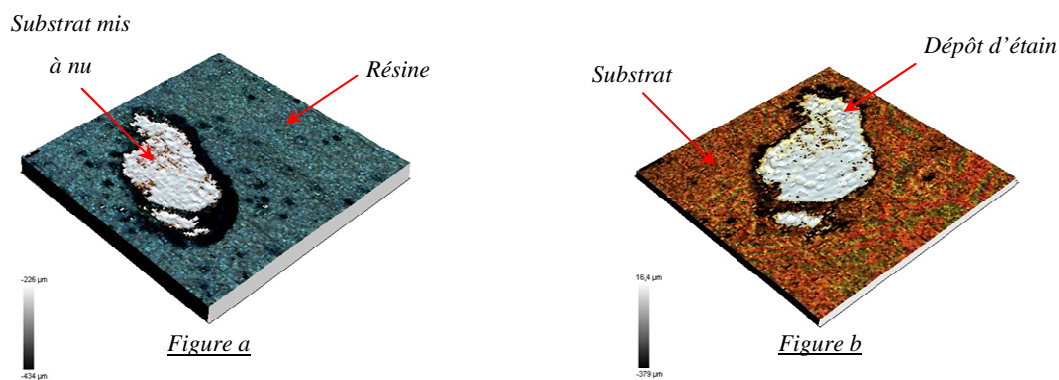


figure V.32 Images topographiques d'un substrat recouvert de résine avec une zone ablatée (figure a) et d'un substrat étamé débarrassé de sa résine (figure b)

Plan d'expérimentation :

Les conditions opératoires des 28 expériences du plan de Box-Behnken à quatre variables sont décrites dans la matrice du plan d'expérimentation (en variables naturelles) représentée en annexe XVII. Dans le même tableau figurent les réponses mesurées pour chaque essai. Il convient de préciser que l'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Nemrod_W[®] [134].

c) Etudes des différentes réponses

Equations des modèles mathématiques ajustés

Les coefficients ainsi que leurs écarts types sont calculés pour les deux réponses par la méthode des moindres carrés (tableau V.4).

Nom	Coefficient	Ecart-Type	Signif. %	Coefficient	Ecart-Type	Significatif %
	\hat{Y}_1			\hat{Y}_2		
b0	0.7415	0.0829	< 0.01 *	0.5785	0.0775	< 0.01 *
b1	0.2048	0.0478	0.0896 *	0.1600	0.0447	0.338 **
b2	0.2963	0.0478	< 0.01 *	0.2413	0.0447	0.0122 *
b3	-0.0618	0.0478	21.9	0.0051	0.0447	91.1
b4	-0.4648	0.0478	< 0.01 *	-0.4158	0.0447	< 0.01 *
b11	-0.0082	0.0677	90.6	-0.0656	0.0633	31.8
b22	-0.0200	0.0677	77.2	-0.0650	0.0633	32.3
b33	-0.0897	0.0677	20.8	-0.0515	0.0633	43.0
b44	-0.1455	0.0677	5.1	-0.0416	0.0633	52.2
b12	-0.0435	0.0829	60.8	0.0840	0.0775	29.8
b13	-0.1490	0.0829	9.5	-0.1112	0.0775	17.5
b23	-0.0848	0.0829	32.5	-0.0055	0.0775	94.4
b14	-0.1673	0.0829	6.5	-0.1143	0.0775	16.4
b24	-0.2017	0.0829	3.01 ***	-0.2302	0.0775	1.08 ***
b34	-0.1210	0.0829	16.8	-0.1210	0.0775	14.2

* : significatif au niveau de confiance 99,9%. ** : significatif au niveau de confiance 99%.

***: significatif au niveau de confiance 95%

tableau V.4 Valeurs des coefficients des réponses \hat{Y}_1 et \hat{Y}_2 et études statistiques.

Les modèles mathématiques ont pour expression :

$$S_{ab} (mm^2) = 0,7415 + 0,2048X_1 + \dots - 0,0082X_1^2 + \dots - 0,0435X_1X_2 + \dots \quad (4.18)$$

$$S_{Sn} (mm^2) = 0,5785 + 0,16X_1 + \dots - 0,0656X_1^2 + \dots - 0,084X_1X_2 + \dots \quad (4.19)$$

Pour juger de la validité des modèles, nous réalisons l'analyse de la variance pour chaque réponse (tableau V.5). L'étude des résidus est présentée en annexe XIX.

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Significatif %
$\hat{Y}_1 : S_{ab}$					
Régression	4,812	14	0,3437	12,5158	< 0,01 *
Résidus	0,357	13	0,0275		
Validité	0,3409	10	0,0341	6,3306	7,8
Erreur	0,0162	3	0,0054		
Total	5,169	27			
$\hat{Y}_2 : S_{Sn}$					
Régression	3,5277	14	0,252	10,4957	< 0,01 *
Résidus	0,3121	13	0,024		
Validité	0,2317	10	0,0232	0,8649	62,6
Erreur	0,0804	3	0,0268		
Total	3,8398	27			

*: significatif au niveau de confiance 99,9%

tableau V.5 Analyse de la variance des réponses \hat{Y}_i

L'analyse de ce tableau montre que les valeurs du rapport F_{exp} : 6,3306 et 0,8649 pour les deux modèles \hat{Y}_1 et \hat{Y}_2 respectivement sont inférieures à la valeur critique de Fisher [135] : $F_{0,05}(10,3) = 8,79$. Les modèles sont donc validés. De plus, les valeurs 12,5158 et 10,4957 du rapport de la variance de la régression sur celle des résidus pour les deux modèles \hat{Y}_1 et \hat{Y}_2 respectivement étant supérieures à la valeur critique de Fisher au niveau de confiance $\alpha=0,05$ soit $F_{0,05}(14, 13) = 2,55$ nous conduisent à conclure que les modèles estimés sont de très bonnes qualités. L'ensemble de ces résultats est du reste confirmé par les valeurs du coefficient de détermination R^2 : 0,93 et 0,92 respectivement.

d) Analyse des résultats

Pour les deux réponses, l'examen du tableau V.2 montre que :

- Le facteur X_1 , c'est à dire le temps d'irradiation, est significatif avec un effet positif. Toute augmentation du temps d'irradiation se traduit par celle de la surface ablatée et du degré de propreté. Ceci montre son rôle majeur dans le processus d'ablation.
- Le facteur X_2 (puissance acoustique) est significatif et a un effet positif alors que le facteur X_4 (temps de séchage) a un effet négatif. On ne peut cependant discuter leur effet séparément car leur interaction est aussi un effet significatif.
- Le facteur X_3 (température du bain de résine) n'est pas significatif. Au seuil de confiance 95%, la variation de la température et donc de l'épaisseur de résine n'affecte pas celle des deux réponses d'intérêt.

Compte tenu de l'interaction entre les facteurs X_2 et X_4 , nous représentons sur la figure V.33 et la figure V.34, les courbes d'isoreponses et les surfaces de réponse aussi bien pour la surface ablatée que celle d'étain, pour un temps d'irradiation et une température fixés à leur valeur moyenne : 1000 ms et 25 °C.

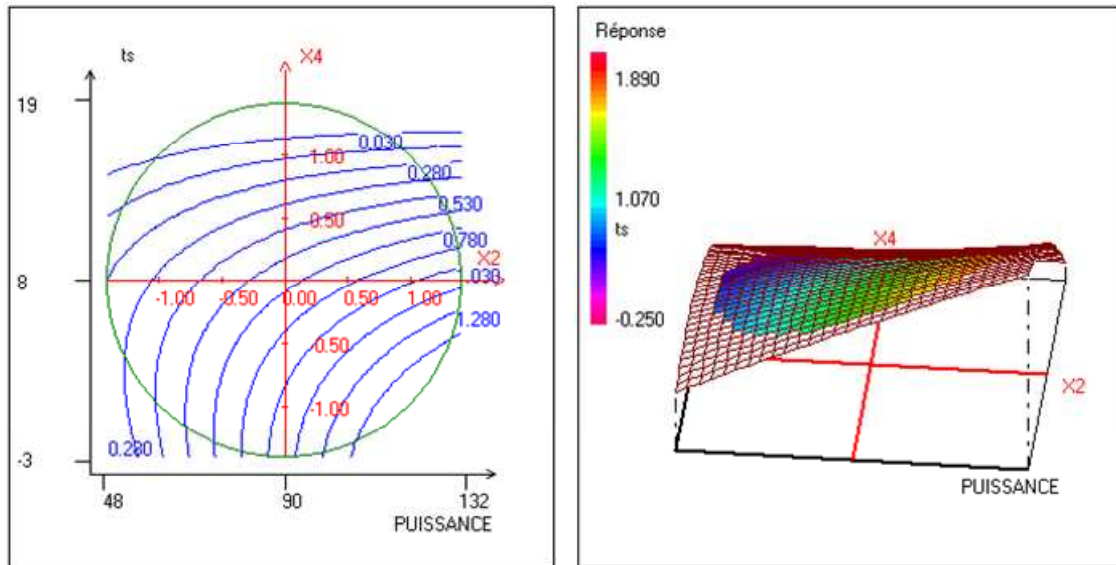


figure V.33 Courbes d'isorréponses et surface de la réponse S_{ab} dans le plan 24 (puissance, temps de séchage). Les autres facteurs (X_1 et X_3) sont fixés au centre de leur domaine.

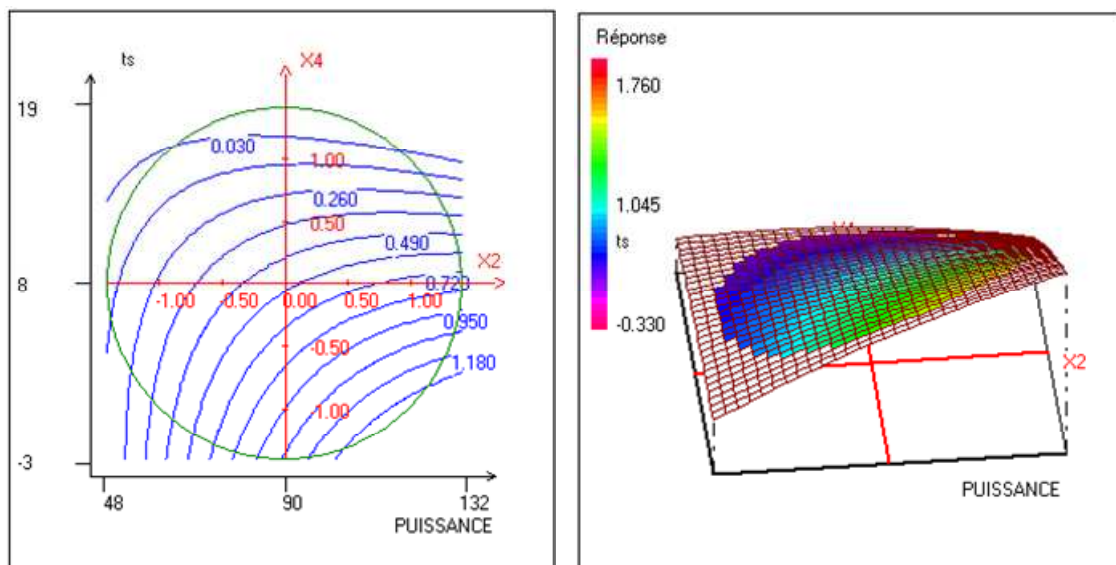


figure V.34 Courbes d'isorréponses et surface de la réponse S_{sn} dans le plan 24 (puissance, temps de séchage). Les autres facteurs (X_1 et X_3) sont fixés au centre de leur domaine.

L'examen de ces graphiques révèle des surfaces ablatées et étamées importantes pour des valeurs élevées de la puissance d'irradiation (facteur X_2) et des faibles valeurs du temps de séchage de la résine (facteur X_4) dans le domaine étudié.

Ces conclusions doivent alors être affinées en faisant appel à un outil d'aide à l'interprétation : l'analyse du chemin optimal [128-132].

A ce stade il convient de préciser que l'analyse du chemin optimal permet de déterminer pour toute hypersphère de rayon R, centrée à l'origine du domaine d'étude, un point, donc des conditions expérimentales X_j , où la valeur de la réponse étudiée est optimale (min ou max). Dans notre cas R vaut 1.

Le chemin optimal de la réponse surface ablatée en fonction de la distance par rapport au centre du domaine est représenté sur la figure V.35.a. La partie droite de chaque figure correspond à la maximisation de la réponse et la partie gauche à sa minimisation. Comme le montre la figure V.35.a, le maximum de la réponse S_{ab} est atteint à la distance 1. Les coordonnées du maximum en variables codées sont $X_1= 0,45$; $X_2= 0,55$; $X_3= -0,1$ et $X_4= -0,7$ (figure V.35.b). Soit un temps d'irradiation de 1225 ms, une puissance d'environ 107 W, une température du bain de 24,6 °C et un temps de séchage de 2,4 s.

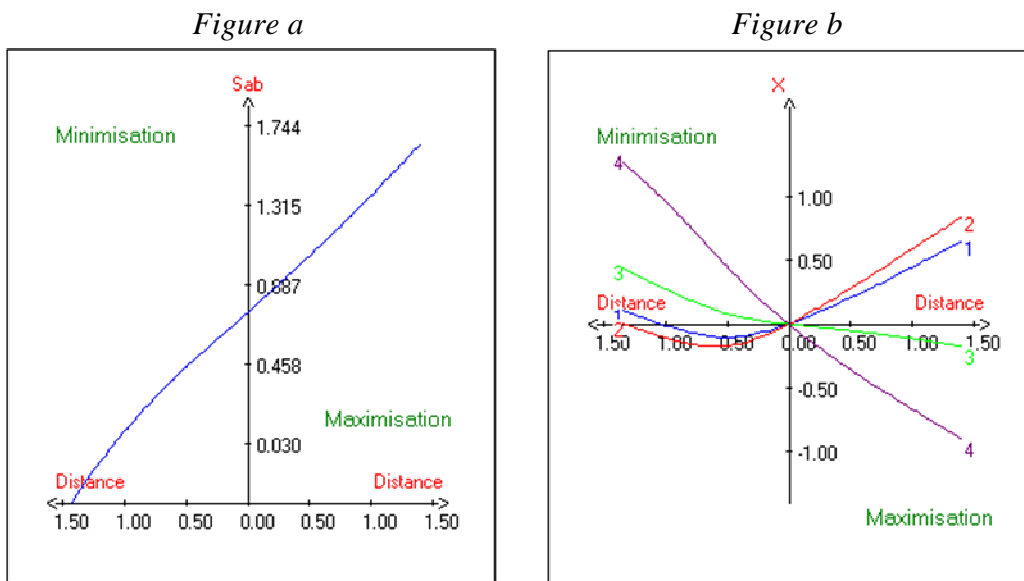


figure V.35 (a) : Chemin optimal de la réponse surface ablatée, \hat{Y}_1 ; (b) : coordonnées des point du chemin optimal de la réponse \hat{Y}_1 pour chaque variable codée X_j ($j=1-4$)

Il faut retenir que la réponse surface ablatée est fortement influencée par l'état de séchage de la résine, et dans une moindre mesure, par le temps et la puissance d'irradiation. Cette remarque ainsi que celles des paragraphes précédents nous amènent à penser que les

propriétés thermiques et acoustiques de la résine varient de manière importante en fonction de son taux de séchage.

En adoptant la même démarche pour la fonction surface d'étain déposé, on peut observer que sa maximisation est obtenue pour $X_1= 0,3$; $X_2= 0,55$; $X_3= 0,1$ et $X_4= -0,7$ (figure V.36). Soit un temps d'irradiation de 1150 ms, une puissance d'environ 107 W, une température du bain de 25,4 °C et un temps de séchage de 2,4 s.

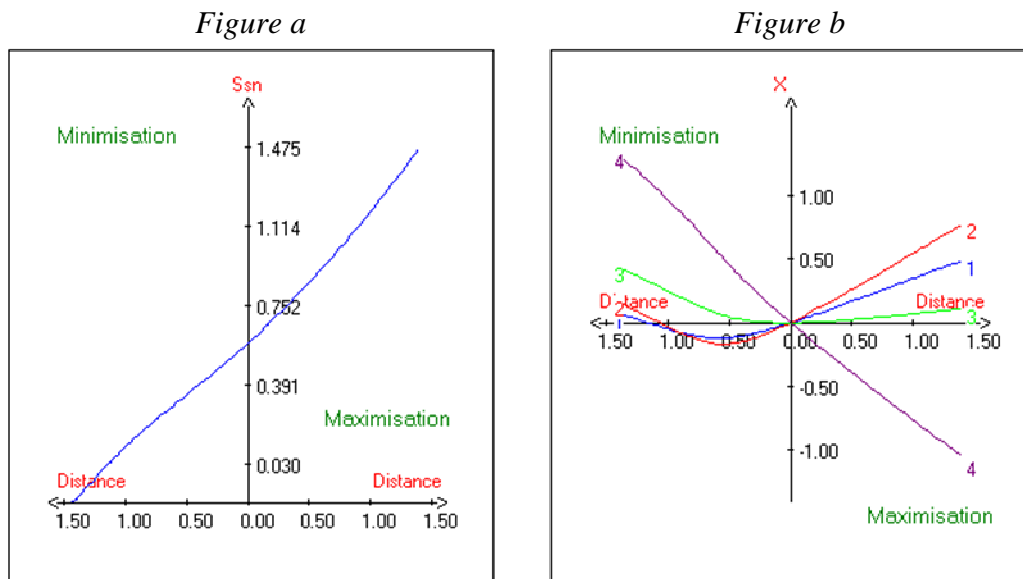


figure V.36 (a) : Chemin optimal de la réponse surface étamée, \hat{Y}_2 ; (b) : coordonnées des point du chemin optimal de la réponse \hat{Y}_2 pour chaque variable codée X_j ($j=1-4$)

L'ensemble de ces résultats permettent de déterminer les conditions opératoires conduisant à un rapport $\frac{S_{Sn}}{S_{ab}}$ maximum, soit $X_1= 0,3$; $X_2= 0,55$; $X_3= 0$ et $X_4= -0,7$ c'est à dire un temps d'irradiation de 1150 ms, une puissance d'environ 107 W, une température du bain de 25 °C et un temps de séchage de 2,4 s.

V.3.g Conclusion et perspectives

Cette étude nous a permis de distinguer les différents mécanismes intervenant dans un processus d'ablation d'une résine de masquage. Nous les avons isolés, en modifiant l'état de la résine (taux de séchage et de réticulation), pour les étudier indépendamment. Pour cela, nous avons mis au point une technique de mesure à l'aide d'un thermocouple permettant d'identifier l'influence des différents paramètres sur l'élévation de température dans le

système thermocouple résine. Nous avons également observé les courants acoustiques et le comportement des bulles de cavitation au voisinage de la surface irradiée.

Nous retenons que les phénomènes de fusion et de fluage sont prépondérants et agissent de manière combinée sur une résine séchée moins de 30 s. Dans ce cas, l'ablation est rapide (moins d'une seconde) et une superficie d'environ 1 mm² est découverte d'un seul tenant.

Pour les résines séchées plus de 30 s ou pour celles qui ont subi une réticulation, le mécanisme d'ablation est l'érosion de la surface par impacts de bulles de cavitation. Dans ce cas, la durée est supérieure à la minute et l'ablation se fait en plusieurs points (multipoints). Ce type d'ablation n'a pas été étudié en détail, mais il est envisageable d'utiliser la technique du contrôle du nuage de bulles de cavitation, par modulation du signal d'excitation du transducteur, pour diminuer le temps d'action nécessaire.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'éventuelle présence de bulles de cavitation dans le film, mais nous pensons que ce phénomène est susceptible d'exister dans le cas où la résine est chargée d'eau (taux de séchage <1).

Pour quantifier l'influence des différents facteurs sur le mécanisme d'ablation par fusion / fluage et pour maximiser la surface ablatée, nous avons réalisé une étude d'optimisation. Les résultats montrent la forte interaction entre la puissance acoustique et le taux de séchage de la résine. Ce dernier a été jugé optimum à 2,4 s pour une épaisseur de résine de 20 µm. Ces paramètres constituent un point de repère très important pour le projet ULTRASUR et la mise au point de la ligne pilote industrielle, ainsi que les choix d'évolution des transducteurs de nouvelle génération devant équiper le dispositif.

Cette technique a été brevetée en juin 2008 sous le numéro de dépôt 08 53892 : « Procédé de dépôt sélectif d'un métal précieux sur un support par ablation ultrasonore d'un élément de masquage et son dispositif ».

Conclusion partie C

La compréhension des interactions entre les matériaux polymères et une onde ultrasonore focalisée a suivi plusieurs étapes.

Tout d'abord, nous avons étudié les mécanismes de dégradations de polymères massifs de plusieurs millimètres d'épaisseur soumis à une irradiation ultrasonore. Il a été constaté que les effets principaux sont dus à l'absorption de l'onde dans les polymères, qui engendre une forte élévation de température, suivie d'une dilatation importante. Les dégradations, observées dans la matrice et non en surface, sont principalement d'ordre thermique et correspondent à des ruptures de chaînes macromoléculaires pour les liaisons interatomiques les plus faibles. Les macroradicaux issus de cette scission se recombinent ensuite différemment en fonction de la nature du polymère. Les polymères thermoplastiques irradiés présentent une diminution du taux de cristallinité due à un phénomène de trempe ainsi qu'une réduction de la température de transition vitreuse due à la scission des macromolécules.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'irradiation de films de polyéthylène sous forme de films minces de différentes épaisseurs (de 15 à 100 μm). Les calculs préliminaires ont montré que l'épaisseur n'influe pas sur la quantité d'énergie absorbée. D'ailleurs les dégradations observées présentent les mêmes morphologies pour les quatre épaisseurs testées et ne ressemblent pas à celle du polyéthylène massif. En effet, alors que le polyéthylène massif fond en quelques secondes, les films sont endommagés par la pénétration des bulles de cavitation en quelques millisecondes. Les analyses structurales ont mis en évidence l'action des radicaux sur la surface, elles ne nous permettent cependant pas de proposer un mécanisme réactionnel de la détérioration.

Ces résultats ont permis de développer l'application industrielle concernant l'ablation d'une résine de masquage dans le domaine de la galvanoplastie. Ils nous ont notamment guidés pour sélectionner une résine adéquate et pour comprendre les différents mécanismes intervenant lors d'un processus d'ablation.

Les taux de séchage et de réticulation de la résine se sont révélés être des facteurs extrêmement influents sur le mode d'ablation. Les résines peu séchées, qui contiennent encore du solvant, subiront une ablation par fusion puis fluage de la matière fondue, alors que les

Partie C : Applications

résines sèches ou réticulées seront altérées en plusieurs points par les impacts des bulles de cavitation.

Nous avons ensuite étudié plus précisément le cas de l'ablation d'une résine non réticulée aux ultraviolets. Pour cela, nous avons mesuré l'influence du taux de séchage sur l'élévation de température d'un système d'acquisition thermique ainsi que la vitesse des courants acoustiques, afin de déterminer une gamme de séchage optimale.

Nous avons ensuite utilisé la méthodologie des plans d'expériences pour déterminer l'influence des facteurs et leurs interactions mutuelles pour optimiser le procédé en termes de qualité et de rapidité. Les paramètres optimaux constitueront des valeurs de référence pour la ligne pilote industrielle.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif initial de comprendre les interactions entre les ondes ultrasonores et les polymères. Il a fait l'objet d'une étude préliminaire où il était question de rappeler un certain nombre de concepts de l'acoustique linéaire et de la sonochimie.

Après avoir décrit les phénomènes inhérents à la propagation des ondes en milieu fini, nous sommes ensuite intéressés à l'atténuation des ondes dans les milieux absorbants. En effet, même si la définition littérale d'une onde est un déplacement d'énergie sans déplacement de matière, des interactions existent entre les ondes ultrasonores et les milieux liquides de propagation qu'elles traversent. Elles sont principalement liées à deux phénomènes. Le premier, existant à toutes les puissances, est un transfert de l'énergie acoustique transportée par l'onde, au volume qu'elle traverse ou à la surface qu'elle heurte. Cela se traduit par l'échauffement et la mise en mouvement du milieu par l'intermédiaire des forces de frottement visqueux entre les différentes couches du liquide ou par l'exercice d'une pression de radiation sur les surfaces placées dans le champ acoustique. Le second, n'existant qu'à partir d'un seuil d'énergie, est la rupture du liquide de propagation sous l'effet d'une forte dépression acoustique. Ce phénomène de cavitation acoustique est à l'origine d'autres effets que sont la sonoluminescence, les microjets, les ondes de choc et la sonolyse de l'eau.

La caractérisation de ces transducteurs et de leurs effets induits a fait l'objet de la deuxième partie de ce travail. Nous avons modélisé et mesuré la répartition des activités acoustique et cavitationnelle. Dans le cas des HIFU, elles sont principalement localisées à la focale et dans une moindre mesure, sur l'enveloppe du cône de propagation. L'activité sonochimique, traduisant l'action des radicaux libres et du peroxyde d'hydrogène sur le milieu réactionnel, est du même ordre de grandeur entre les transducteurs plans et concaves de haute fréquence à intensité comparable.

Les courants convectifs, à l'origine de l'agitation du milieu de propagation, dépendent de deux contributions différentes : les courants d'Eckart et la propulsion des bulles de cavitation dans le sens de propagation. La mesure de ces courants donne des vitesses de l'ordre de quelques dizaines de centimètres par seconde.

Conclusion générale

Ensuite, les mécanismes d'interaction entre les ondes acoustiques véhiculant une énergie surfacique élevée et les polymères massifs ont été étudiés. Nous avons irradié un bon nombre de polymères et observé les transformations de ces derniers en fonction de multiples facteurs, tels que la fréquence, la puissance, la nature des polymères... Nous avons noté que l'absorption de l'onde pouvait engendrer de fortes augmentations de température dans ces matériaux et les dégrader thermiquement sous différentes formes en fonction de la nature du polymère.

Les résultats étant prometteurs, nous avons eu l'opportunité de développer une application industrielle en partenariat avec une entreprise de micro-interrupteurs et un fabricant de transducteurs ultrasonores. L'étude du procédé industriel en lui-même a été présentée. Après la sélection d'une résine adaptée aux contraintes de notre application, des essais préliminaires ont montré deux modes d'action des ultrasons sur la résine en fonction de son taux de séchage et de réticulation. Les résines présentant un faible taux de séchage sont ablatées par un mécanisme de fusion / fluage et celles étant séchées ou réticulées sont altérées en plusieurs points par une abrasion mécanique des bulles de cavitation.

Les phénomènes de dégradation de la résine ont été étudiés de manière approfondie à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. L'optimisation du procédé a permis de fixer la valeur optimale de certains paramètres comme le temps de séchage et la température du bain de résine. Elle nous renseigne également sur les choix d'évolution des transducteurs devant équiper le futur dispositif, pour optimiser d'une part la taille, la forme et la netteté, et d'autre part la cinétique d'ablation.

Les prochaines étapes de cette étude sont la caractérisation du nouveau transducteur destiné à cette application et la mise en place d'un prototype dynamique du procédé d'ablation à l'usine C&K Components de Dole.

Références bibliographiques

- [1] A. DOGNON, "*Les ultrasons et leurs applications*". Collection La science vivante. PUF, Paris. **(1953)**
- [2] P. LANGEVIN, "*British patent specifications*". **(1920)**
- [3] E.N. HARVEY et A.L. LOOMIS, "*High frequency sound waves of small intensity and their biological effects*". Nature 59: 306-325. **(1928)**
- [4] W.T. RICHARDS et A.L. LOOMIS, "*The chemical effects of high frequency sound waves*". Journal of the Acoustical Society of America 49: 3086-3100. **(1927)**
- [5] A.J. WALTON et G.T. REYNOLDS, "*Sonoluminescence*". Advances in physics 33 (6): 595-660. **(1984)**
- [6] J.Y. CHAPELON, D. CATHIGNOL, C. CAIN, E. EBBINI, J.U. KLUIWSTRA, O.A. SAPOZHNIKOV, G. FLEURY, R. BERRIER, L. CHUPIN et J.L. GUEY, "*New piezoelectric transducers for therapeutic ultrasound*". Ultrasound in medicine and biology 26 (1): 153-159. **(2000)**
- [7] P. FLEURY et J.P. MATHIEU, "*Vibrations mécaniques acoustiques*". Edition Eyrolles. **(1968)**
- [8] C. MILLION, "*Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques*". Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon **(2003)**
- [9] D. ROYER et E. DIEULESAINT, "*Acoustique, équations générales*". Technique de l'ingénieur.
- [10] D. ROYER et E. DIEULESAINT, "*Acoustique, propagation dans un fluide*". Technique de l'ingénieur.
- [11] D. ROYER et E. DIEULESAINT, "*Acoustique, propagation dans un solide*". Technique de l'ingénieur.
- [12] T.J. MASON et J.P. LORIMER, "*Sonochemistry : Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*". Ellis Horwood. **(1988)**
- [13] JORDAN, J. MARKHAM, ROBERT, T. BEYER et R.B. LINDSAY, "*Absorption of sound in fluids*". Reviews of modern physics 33 (4): 353-411. **(1951)**
- [14] F.E. FOX et G.D. ROCK, "*Ultrasonic absorption in water*". J. Acoust. Soc. Am. 12: 505. **(1941)**
- [15] C. ECKART, "*Vortices and streams caused by sound waves*". Physicla Review 73 (1): 68-76. **(1948)**
- [16] T.A. LITOVITZ et C.M. DAVIS, "*Structural and shear relaxation in liquids*". Physical Acoustics 2A: 281-348. **(1965)**
- [17] L.E. KINSLER, A.R. FREY, A.B. COPPENS et J.V. SANDERS, "*Fundamentals of acoustics*". Wiley 3rd edition, New York. **(1982)**
- [18] H.T. O'NEIL, "*Theory of focusing radiators*". Journal of the Acoustical Society of America 21 (5): 516-526. **(1949)**
- [19] LAMBERT, PRALLS et RIVENEZ, "*Ultrasons propagation des ondes ultrasonores*". Les cahiers formations C. E. T. I. M. **(1997)**
- [20] T.G. LEIGHTON, "*The acoustic bubble*". Academic Press. **(1997)**
- [21] A.D. PIERCE, ". *Acoustics, an Introduction to Its Physical Principles and Applications*". Acoustical Society of America Woodbury, N.Y.: 678. **(1989)**
- [22] J. BERLAN et T.J. MASON, "*Sonochemistry : from research laboratories to industrial plants*". Ultrasonics 30 (4): 203-312. **(1993)**
- [23] O. LOUISNARD et J. GONZALEZ-GARCIA, "*Acoustic cavitation*". En attente de publication. **(2008)**

- [24] M.H. SAFAR, "*Comment on papers concerning rectified diffusion of cavitation bubbles*". Journal of the Acoustical Society of America 43 (5): 1188-1189. **(1968)**
- [25] H.B. BRIGGS, J.B. JOHNSON et W.P. MASON, "*Properties of liquids at high sound pressure*". Journal of the Acoustical Society of America 19 (4): 664-677. **(1947)**
- [26] C. DEVIN, "*Survey of thermal, radiation, and viscous damping of pulsating air bubbles in water*". Journal of the Acoustical Society of America 31 (12): 1654-1667. **(1959)**
- [27] R.E. APFEL, "*Acoustic Cavitation Prediction*". Journal of the Acoustical Society of America 69: 1624-1633. **(1981)**
- [28] O. LOUISNARD, "*Contribution à l'étude de la propagation des ultrasons en milieu cavitant*". Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. **(1998)**
- [29] K.W. COMMENDER et A. PROSPERETTI, "*Linear pressure waves in bubbly liquids : comparaison between theory and experiments*". Journal of the Acoustical Society of America 85 (2): 732-746. **(1989)**
- [30] W.T. COAKLEY et W.L. NYBORG, "*Cavitation: dynamics of gas bubbles. Applications*". Ultrasound in medicine and biology 109-159. **(1978)**
- [31] R. GROSSIER, "*Etude expérimentale de la ségrégation d'un liquide binaire par une bulle de cavitation acoustique*". Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse: 98. **(2006)**
- [32] S. HATANAKA, H. MITOME, K. YASUI et S. HAYASHI, "*Multibubble sonoluminescence enhancement by fluid flow*". Ultrasonics 44: 435-438. **(2006)**
- [33] L.A. CRUM, "*The acoustic bubble*". Ecole de physique des houches : linear and non linear acoustic wave propagation in heterogeneous media: modern trends and application. **(2008)**
- [34] C. LAFON, "*Therapeutic ultrasound and cavitation*". Ecole de physique des houches : linear and non linear acoustic wave propagation in heterogeneous media: modern trends and application. **(2008)**
- [35] M.G. SIROTYUK, "*Ultrasonic cavitation*". Soviet Physics Acoustics 8 (3): 255-272. **(1962)**
- [36] T.G. LEIGHTON, R.J. LINGARD, A.J. WALTON et J.E. FIELD, "*Acoustic bubble sizing by combination of subharmonic emissions with imaging frequency*". Ultrasonics 29: 319-323. **(1991)**
- [37] M.R. BAILEY, L.N. COURET, O.A. SAPOZHNIKOV, V.A. KHOKHLOVA, G.T. HAAR, S. VAEZY, X. SHI, R. MARTIN et L.A. CRUM, "*Use of overpressure to assess the role of bubbles in focused ultrasound lesion shape in vitro*". Ultrasound in medicine and biology 27 (5): 695-708. **(2001)**
- [38] A. PROSPERETTI, "*Bubble phenomena in sound fields: part2*". Ultrasonics 22: 115-124. **(1984)**
- [39] J.P. DEAR et J.E. FIELD, "*A study of the collapse of arrays of cavities*". Journal of Fluid Mechanics 190: 409-425. **(1988)**
- [40] A. VOGEL, W. LAUTERBORN et R. TIMM, "*Optical and acoustic investigations of the dynamics of laser-produced cavitation bubbles near a solid boundary*". Journal of Fluid Mechanics 206: 299-338. **(1989)**
- [41] R.T. BEYER, "*Radiation pressure : the history of a mislabeled tensor*". Journal of the Acoustical Society of America 63 (4): 1025-1030. **(1978)**
- [42] O.V. ABRAMOV, "*Ultrasound in liquid and solid metals*". CRC Press. **(1994)**
- [43] W.L. NYBORG, Physical Acoustics 2B. **(1965)**
- [44] G. MADELIN, D. GRUCKER, J.M. FRANCONI et E. THIAUDIERE, "*Magnetic resonance imaging of acoustic streaming: Absorption coefficient and acoustic field shape estimation*". Ultrasonics 44: 272-278. **(2006)**

- [45] V.F. HUMPHREY, "*Ultrasounds and matter - Physical interactions*". Progress in Biophysics and Molecular Biology 93: 195-211. **(2007)**
- [46] V. FRENKEL, R. GURKA, A. LIBERZON, U. SHAVIT et E. KIMMEL, "*Preliminary investigations of ultrasound induced acoustic streaming using particule image velocimetry*". Ultrasonics 39: 153-156. **(2001)**
- [47] T. KAMAKURA, T. SUDO, K. MATSUDA et Y. KUMAMOTO, "*Time evolution of acoustic streaming from a planar ultrasound source*". Journal of the Acoustical Society of America 100 (1). **(1996)**
- [48] J.A. COSGROVE, J.M. BUICK, S.D. PYE et C.A. GREATED, "*PIV applied to Eckart streaming produced by a medical ultrasound transducer*". Ultrasonics 39: 461-464. **(2001)**
- [49] M.A. MARGULIS, "*The nature of sonochemical reactions and sonoluminescence*". Advances in sonochemistry 1: 39-80. **(1990)**
- [50] T. LEPOINT, N. VOGLET, L. FAILLE et F. MULLIE, "*Bubbles deformation and interface disruption as a source of sonochemical and sonoluminescent activity*". Proceedings of the IUTAM Symposium. **(1993)**
- [51] M.A. MARGULIS et I.M. MARGULIS, "*Contemporary review on nature of sonoluminescence and sonochemical reactions*". Ultrasonics Sonochemistry 9: 1-10. **(2002)**
- [52] K.S. SUSLICK, Y. DIDENKO, M.M. FANG, T. HYEON et K.J. KOLBECK, "*Acoustic cavitation and its chemical consequences*". Philosophical Transactions of the Royal Society London. A. 357: 335-353. **(1999)**
- [53] L.A. CRUM et A.I. ELLER, "*Motion of bubbles in a stationnary sound field*". Journal of the Acoustical Society of America 48: 181-189. **(1970)**
- [54] P. REISZ, D. BERDAHL et C.L. CHRISTMAN, "*Free radical generation by ultrasound in aqueous and non aqueous solutions*". Environmental Health Perspectives 64: 233-252. **(1985)**
- [55] C. PETRIER, A. JEUNET, J.-L. LUCHE et G. REVERDY, "*Unexpected Frequency Effects on the Rate of Oxidative, Processes Induced by Ultrasound*". J. Am. Chem. Soc. 114: 3148-3150. **(1992)**
- [56] K.S. SUSLICK et D.A. HAMMERTON, "*the site of sonochemical reactions*". IEEE Transaction on Sonics and Ultrasonics 33: 143-147. **(1986)**
- [57] A. HENGLEIN, "*Sonochemistry : historical developments and modern aspects*". Ultrasonics 25: 6-16. **(1987)**
- [58] J.P. LORIMER et T.J. MASON, "*Sonochemistry: Part I, the physical aspects*". Chemical Society Reviews 16: 239-274. **(1987)**
- [59] J.-L. LUCHE, "*Developments of the new experimental theory of sonochemistry initiated in Grenoble*". Ultrasonics 30 (3): 156-162. **(1992)**
- [60] J.G. LYNN et T.J. PUTNAM, "*A new method for the generation and the use of the focused ultrasound in experimental biology*". Journal of General Physiology 26: 179-193. **(1942)**
- [61] W.J. FRY, J.W. BARNARD, F.V. FRY, R.F. KRUNINS et J.F. BRENNAN, "*Ultrasonic lesions in mammalian central nervous system*". Science **(1955)**
- [62] V.A. KHOKHOLOVA, "*Numerical simulations of nonlinear acoustic waves including shocks in heterogeneous media*". Ecole de physique des houches : linear and non linear acoustic wave propagation in heterogeneous media: modern trends and application. **(2008)**
- [63] F.A. DUCK, "*Nonlinear acoustics in diagnostic ultrasound*". Ultrasound in medicine and biology 28 (1): 1-18. **(2002)**

- [64] H. CHEN, X. LI et M. WAN, "*The inception of cavitation bubble clouds induced by high-intensity focused ultrasound*". *Ultrasonics* 44: 427-429. **(2006)**
- [65] H. CHEN, X. LI, M. WAN et S. WANG, "*High-speed observation of cavitation bubble cloud structures in the focal region of a 1.2 MHz high-intensity focused ultrasound transducer*". *Ultrasonics Sonochemistry* 14: 291-297. **(2007)**
- [66] H. CHEN, X. LI et M. WAN, "*Spatial-temporal dynamics of cavitation bubble clouds in 1.2 MHz focused ultrasound field*". *Ultrasonics Sonochemistry* 13: 480-486. **(2006)**
- [67] C. ZHU, S. HE, M. SHAN et J. CHEN, "*Study of a peak in cavitation activity from HIFU exposures using TA fluorescence*". *Ultrasonics* 44: 349-351. **(2006)**
- [68] Y. MATSUMOTO, J. ALLEN, S. YOSHIZAWA, T. IKEDA et Y. KANEDO, "*Medical ultrasound with microbubbles*". *Experimental Thermal and Fluid Science* 29: 255-265. **(2005)**
- [69] T. IKEDA, S. YOSHIZAWA, M. TOSAKI, J.S. ALLEN, S. TAKAGI, N. OHTA, T. KITAMURA et Y. MATSUMOTO, "*Cloud cavitation control for lithotripsy using high intensity focused ultrasound*". *Ultrasound in medicine and biology* 32 (9): 1383-1397. **(2006)**
- [70] B. GILLES, I. SALETES et J.C. BERA, "*Cavitation generated by amplitude modulated HIFU : Investigation on the inertial cavitation threshold*". 6th International Symposium on Therapeutic Ultrasound: 171-177. **(2006)**
- [71] D.J. COLEMAN, F.L. LIZZI, J. DRILLER, A.L. ROSADO, S. CHANG, T. IWAMOTO et D. ROSENTHAL, "*Therapeutic ultrasound in the treatment of glaucoma-I. Experimental model*". *Ophthalmology* 92: 339-346. **(1985a)**
- [72] D.J. COLEMAN, F.L. LIZZI, J. DRILLER, A.L. ROSADO, S.E.P. BURGESS, J.H. TORPEY, M.E. SMITH, R.H. SILVERMAN, M.E. YABLONSKI, S. CHANG et M.J. RONDEAU, "*Therapeutic ultrasound in the treatment of glaucoma-II. Clinical applications*". *Ophthalmology* 92: 347-353. **(1985b)**
- [73] J.M. THIJSSSEN, "*The history of ultrasound techniques in ophthalmology*". *Ultrasound in Medicine & Biology* 19 (8): 599-618. **(1993)**
- [74] H.C. FLEDELIUS, "*Ultrasound in ophthalmology*". *Ultrasound in Medicine & Biology* 23 (3): 365-375. **(1997)**
- [75] C.E. SOLARTE, A. SHAIKH, B. EDITED, J. BRUCE, M.D.F. FRCOPHTH, B. LARRY et D.F. FRCOPHTH, *Ultrasound techniques in ophthalmology*, in *Ophthalmology*. 2007, Butterworth-Heinemann: Edinburgh. p. 137-149.
- [76] D. COLEMAN, "*Ophthalmology ultrasound in the new millennium*". *Ultrasound in Medicine & Biology* 29 (5, Supplement 1): S84-S84. **(2003)**
- [77] L. POISSONNIER, J.-Y. CHAPELON, O. ROUVIÈRE, L. CURIEL, R. BOUVIER, X. MARTIN, J.M. DUBERNARD et A. GELET, "*Control of Prostate Cancer by Transrectal HIFU in 227 Patients*". *European Urology* 51 (2): 381-387. **(2007)**
- [78] V.R. SINGH, "*Ultrasound hyperthermia control system for deep-seated tumours: Ex vivo study of excised tumours, modeling of thermal profile and future nanoengineering aspects*". *IRBM* 29 (5): 326-336. **(2008)**
- [79] C. LAFON, A. MURILLO-RINCON, C. GOLDENSTEDT, J.Y. CHAPELON, F. MITHIEUX, N.R. OWEN et D. CATHIGNOL, "*Feasibility of using ultrasound contrast agents to increase the size of thermal lesions induced by non-focused transducers: In vitro demonstration in tissue mimicking phantom*". *Ultrasonics* 49 (2): 172-178. **(2009)**
- [80] C. LAFON, V. ZDERIC, M.L. NOBLE, J.C. YUEN, P.J. KACZKOWSKI, O.A. SAPOZHNIKOV, F. CHAVRIER, L.A. CRUM et S. VAEZY, "*Gel phantom for use in high-intensity focused ultrasound dosimetry*". *Ultrasound in Medicine & Biology* 31 (10): 1383-1389. **(2005)**

- [81] M.L. CALVISI, J.I. ILORETA et A.J. SZERI, "*Dynamics of bubbles near a rigid surface subjected to a lithotripter shock wave. Part 2. Reflected shock intensifies non-spherical cavitation collapse*". Journal of Fluid Mechanics 616: 63-97. **(2008)**
- [82] E. KLASEBOER, S.W. FONG, C.K. TURANGAN, B.C. KHOO, A.J. SZERI, M.L. CALVISI, G.N. SANKIN et P. ZHONG, "*Interaction of lithotripter shockwaves with single inertial cavitation bubbles*". Journal of Fluid Mechanics 593: 33-56. **(2007)**
- [83] M.L. CALVISI, O. LINDAU, J.R. BLAKE et A.J. SZERI, "*Shape stability and violent collapse of microbubbles in acoustic traveling waves*". Physics of Fluids 19 (4). **(2007)**
- [84] G.T. HAAR, "*Therapeutic applications of ultrasound*". Progress in Biophysics and Molecular Biology 93: 111-129. **(2007)**
- [85] S.L. POLIACHIK, W.L. CHANDLER, P.D. MOURAD, R.J. OLLOS et L.A. CRUM, "*Activation, aggregation and adhesion of platelets exposed to High-intensity focused ultrasound*". Ultrasound in medicine and biology 27 (11): 1567-1576. **(2001)**
- [86] J. RASO, P. MANAS, R. PAGAN et F.J. SALA, "*Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound*". Ultrasonics Sonochemistry 5: 157-162. **(1999)**
- [87] A. SHAW, "*A buoyancy method for the measurement of total ultrasound power generated by HIFU transducers*". Ultrasound in medicine and biology 34. **(2008)**
- [88] L. HALLEZ, F. TOUYERAS, J.Y. HIHN et J. KLIMA, "*Energetic balance in an ultrasonic reactor using focused or flat high frequency transducers*". Ultrasonics Sonochemistry 14: 739-749. **(2007)**
- [89] I.E.C., "*Ultrasonic power measurement in liquids in the frequency range 0.5 MHz to 25 MHz*". International standard. **(1992)**
- [90] F.G. MITRI, "*Radiation force acting on an absorbing cylinder placed in an incident plane progressive acoustic field*". Journal of Sound and Vibration 284: 494-502. **(2005)**
- [91] W. SHOU, X. HUANG, S. DUAN, R. XIA, Z. SHI, X. GENG et F. LI, "*Acoustic power measurement of high intensity focused ultrasound in medicine based on radiation force*". Ultrasonics 44: 17-20. **(2006)**
- [92] Y. IIDA, K. YASUI, T. TUZIUTI et M. SIVAKUMAR, "*Sonochemistry and its dosimetry*". Microchemical Journal 80: 159-164. **(2005)**
- [93] G. MARK, A. TAUBER, R. LAUPERT, H.P. SCHUCHMANN, D. SHULZ, A. MUES et C. SONNTAG, "*OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution*". Ultrasonics Sonochemistry 5: 41-52. **(1998)**
- [94] B.G. POLLET, J.Y. HIHN, M.L. DOCHE, J.P. LORIMER, A. MANDROYAN et T.J. MASON, "*Transport limited currents close to an ultrasonic horn equivalent flow determination*". Journal of Electrochemical Society 154 (10): 131-138. **(2007)**
- [95] J.P. PRENEL et Y. BAILLY, "*Recent evolutions of imagery in fluid mechanics: From standard tomographic visualization to 3D volumic velocimetry*". Optics and Lasers in Engineering 44 (3-4): 321-334. **(2006)**
- [96] M.L. DOCHE, J.Y. HIHN, F. TOUYERAS, J.P. LORIMER, T.J. MASON et M. PLATTES, "*Electrochemical behaviour of zinc in 20 kHz sonicated NaOH electrolytes*". Ultrasonics Sonochemistry 8: 291-298. **(2001)**
- [97] A. SHAW et M. HODNETT, "*Calibration and measurement issues for therapeutic ultrasound*". Ultrasonics 48: 234-252. **(2008)**
- [98] K. YASUI, T. KOSUKA, T. TUZIUTI, A. TOWATA, Y. IIDA, J. KING et P. MACEY, "*FEM calculation of an acoustic field in a sonochemical reactor*". Ultrasonics Sonochemistry 14: 605-614. **(2007)**

- [99] H. MITOME et S.I. HATANAKA, "*Optimization of a sonochemical reactor using a pulsing operation*". Ultrasonics 40: 683-687. **(2002)**
- [100] S. HATANAKA, K. YASUI, T. KOZUKA, T. TUZIUTI et H. MITOME, "*Influence of bubble clustering on multibubble sonoluminescence*". Ultrasonics 40: 655-660. **(2002)**
- [101] H. MITOME et S. HATANAKA, "*Anomalous changes of sonochemical luminescence intensity under stirring operation*". Journal of the Acoustical Society of America 108: 2494. **(2000)**
- [102] R. VIENNET, V. LIGIER, J.Y. HIHN, D. BEREZIAT, P. NIKA et M.L. DOCHE, "*Visualisation and electrochemical determination of the active zones in an ultrasonic reactor using 20 and 500 kHz frequencies*". Ultrasonics Sonochemistry 11 (125-129). **(2004)**
- [103] H. CHEN, X. LI, M. WAN et S. WANG, "*High-speed observation of cavitation bubble clouds near a tissue boundary in high intensity focused ultrasound fields*". Ultrasonics In press. **(2008)**
- [104] A. MOUSSATOV, C. GRANGER et B. DUBUS, "*Cone-like bubble formation in ultrasonic cavitation field*". Ultrasonics Sonochemistry 10 (4-5): 191-195. **(2003)**
- [105] A. MANDROYAN, R. VIENNET, Y. BAILLY, M.L. DOCHE et J.Y. HIHN, "*Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sonoreactor working at two low frequencies (20 and 40 kHz). Part I: Active zone visualization by laser tomography*". Ultrasonics Sonochemistry 16 (1): 88-96. **(2009)**
- [106] G.J. PRICE, M. ASHOKKUMAR, M. HODNETT, B. ZEQUIRI et F. GRIESER, "*Acoustic emission from cavitating solutions: implications for the mechanisms of sonochemical reactions*". Journal of Chemical Physics B109: 17799-17801. **(2005)**
- [107] H.L. LIU et C.M. HSIEH, "*Single-transducer dual-frequency ultrasound generation to enhance acoustic cavitation*". Ultrasonics Sonochemistry In press. **(2008)**
- [108] W. HUNDT, S. STEINBACH, C.E. O'CONNELL-RODWELL, M.D. BEDNARSKI et S. GUCCIONE, "*The effect of high intensity focused ultrasound on luciferase activity on two tumor cell lines in vitro, under of a CMV promoter*". Ultrasonics In press. **(2008)**
- [109] J.Y. CHENG et P. RIESZ, "*Mechanism of the protective effects of long chain n-alkyl glucopyranosides against ultrasound-induced cytotoxicity of HL-60 cells*". Ultrasonics Sonochemistry 14: 667-671. **(2007)**
- [110] S. KODA, T. KIMURA, T. KONDO et H. MITOME, "*A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system*". Ultrasonics Sonochemistry 10: 149-156. **(2003)**
- [111] F. TRABELSI, H. AIT-LYAZIDI, J. BERLAN, P.L. FABRE, H. DELMAS et A.M. WILHELM, "*Electrochemical determination of the active zones in a high-frequency ultrasonic reactor*". Ultrasonics 3: 125-130. **(1996)**
- [112] F. TOUYERAS, J.Y. HIHN, S. DELALANDE, R. VIENNET et M.L. DOCHE, "*Ultrasound influence on the activation step before electroless coating*". Ultrasonics Sonochemistry 10 (6): 363-368. **(2003)**
- [113] M. REZRAZI, M.L. DOCHE, P. BERCOT et J.Y. HIHN, "*Au-PTFE composite coatings elaborated under ultrasonic stirring*". Surface and Coatings Technology 192 (1): 124-130. **(2005)**
- [114] A. MANDROYAN, "*Caractérisation de l'hydrodynamique et de la cavitation dans un réacteur utilisé pour la sonochimie*". Thèse de l'université de Franche-Comté. **(2006)**
- [115] E. MAISONHAUTE, F.J.D. CAMPO et R.G. COMPTON, "*Microelectrode study of single cavitation bubbles induced by 500 kHz ultrasound*". Ultrasonics Sonochemistry 9: 275-283. **(2002)**

Bibliographie

- [116] F. FAID, F. COMTAMINE, A.M. WILHELM et H. DELMAS, "*Comparison of ultrasound effects in different reactors at 20kHz*". *Ultrasonics Sonochemistry* 5: 119-124. (1998)
- [117] O. CORPORATION, "*Acoustic Material Table*". <http://www.ondacorp.com/>.
- [118] GOODFELLOW, "*Propriétés thermiques des matériaux*". <https://www.goodfellow.com>.
- [119] G.D. PLASTURGIE, "*Propriétés thermiques des matériaux*". <http://www.polymeres.dedienne.com/>.
- [120] C.H. FARNY, R.G. HOLT et R.A. ROY, "*Temporal and spacial detection of HIFU-induced inertial and hot-vapor cavitation with a diagnostic ultrasound system*". *Ultrasound in medicine and biology* In press. (2009)
- [121] T.D. MAST, V.A. SALGAONKAR, C. KARUNAKARAN, J.A. BESSE, S. DATTA et C.K. HOLLAND, "*Acoustic emissions during 3.1 MHz ultrasound bulk*". *Ultrasound in medicine and biology* 34 (9): 1434-1448. (2008)
- [122] J. VERDU, "*Vieillissement des plastiques*". AFNOR Technique. (1984)
- [123] L. DRIS, "*Evaluation simultanée des vitesses de propagation et d'atténuation des ultrasons dans des matériaux composites et polymériques*". Mémoire de magister: 93. (2007)
- [124] F. ADDIEGO, "*Carcatérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et fluage*". Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. (2006)
- [125] S. DADBIN, "*Surface modification of LDPE film by CO2 pulsed laser irradiation*". *European Polymer Journal* 38 (12): 2489-2495. (2002)
- [126] M. ZENKIEWICZ, M. RAUCHFLEISZ et J. CZUPRYNSKA, "*Comparison of some oxidation effects in polyethylene film irradiated with electron beam or gamma rays*". *Radiation Physics and Chemistry* 68: 799-809. (2003)
- [127] D.C. MONTGOMREY, "*Design and Analysis of Experiments 3 New York*". J. Wiley & Sons, Inc. New York. (1991)
- [128] R.H. MYERS et D.C. MONGOMERY, "*Response Surface Methodology Process and Product Optimization using Designed Experiments*". J. Wiley & Sons, Inc. New York. (1995)
- [129] D. MATHIEU et R. PHAN-TAN-LUU, "*Plans d'Expériences: Application à l'Entreprise*". Technip, Paris. (1995)
- [130] A.I. KHURI et J.A. CORNELL, "*Response Surfaces: Design and Analyses, 2nd edition*". M. Dekker, Inc. New York. (1996)
- [131] G.A. LEWIS, D. MATHIEU et R. PHAN-TAN-LUU, "*Pharmaceutical Experimental Design*". M. Dekker, New York. (1999)
- [132] J. GOUPY, "*Plans d'Expériences pour Surfaces de Réponse*". Dunod, Paris. (1999)
- [133] D.H. DOEHLERT, *Journal of Applied Statistics* 19 231. (1970)
- [134] D. MATHIEU, J. NONEY et R. PHAN-TAN-LUU, "*NEMROD-W Software*". Société LPRAI, Marseille. (2002)
- [135] R.A. FISHER et F. YATES, "*Statistical Tables for Biological and Agricultural and Medical Research*". Olivier Boyd, Ltd., Edinburgh. (1948)

Bibliographie

ANNEXES

ANNEXE I	: GAIN DE FOCALISATION DES HIFU.....	- 216 -
ANNEXE II	: CALIBRATION DU SPECTROPHOTOMETRE.....	- 218 -
ANNEXE III	: SYNCHRONISATION DE LA P.I.V.	- 220 -
ANNEXE IV	: PERTURBATION D'UN CHAMP DE VECTEURS VITESSES PAR LES BULLES DE CAVITATION	- 221 -
ANNEXE V	: CALCUL DE LA VITESSE DES PARTICULES A LA FOCAL (P.I.V.)	- 222 -
ANNEXE VI	: DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU FERROCYANURE DE POTASSIUM	- 223 -
ANNEXE VII	: VALEUR MOYENNE DES GAINS SUR UNE SECTION PERPENDICULAIRE A L'AXE	- 224 -
ANNEXE VIII	: PROPRIETES ACOUSTIQUES DU PMMA	- 226 -
ANNEXE IX	: CALCUL DU TAUX DE CRISTALLINITE DU PET PAR ANALYSE THERMIQUE.....	- 227 -
ANNEXE X	: ANALYSE THERMIQUE DES FILMS DE POLYETHYLENE.....	- 228 -
ANNEXE XI	: PROTOCOLE DE DEGRAISSAGE ET D'ACTIVATION DES ACIERS.....	- 229 -
ANNEXE XII	: ANALYSE THERMIQUE DE LA RESINE CATAPHORETIQUE EN FONCTION DU TEMPS DE SECHAGE.....	- 230 -
ANNEXE XIII	: MATRICE D'EXPERIENCES.....	- 232 -
ANNEXE XIV	: EVALUATION DE LA QUALITE DU MODELE	- 233 -
ANNEXE XV	: ECHAUFFEMENT DU Tfc3000 EN SOLLICITATION EXTREME	- 236 -
ANNEXE XVI	: LA MESURE TOPOGRAPHIQUE	- 237 -
ANNEXE XVII	: PLAN D'EXPERIMENTATION ET REPONSES MESUREES	- 239 -
ANNEXE XVIII	: CALCUL DES DEGRES DE LIBERTE DES MODELES	- 240 -
ANNEXE XIX	: DISTRIBUTION DES RESIDUS DES MODELES.....	- 241 -

annexe I : Gain de focalisation des HIFU

a) Tfc750

Gain en intensité acoustique d'un réseau annulaire

(simul XCR 750kHz – R100mm- D50mm –ref 4459A101 – Imasonic – 21/5/2008)

$V = 1500 \text{ m/s}$

$F = 0.75 \text{ MHz}$

$A = 0.000250 \text{ dB/mm}$

$R = 100.0 \text{ mm}$

r. ext. (mm)	S (mm ²)
25.00	1995.5

En émission simple :

Gain intensité maxi = 110

Gain pression maxi = 10.5

Distance focale = 90.0 mm

Profondeurs de champ : $10 \log(I/I_{\text{maxi}})$

-3dB = 46.0 mm

-6dB = 67.8 mm

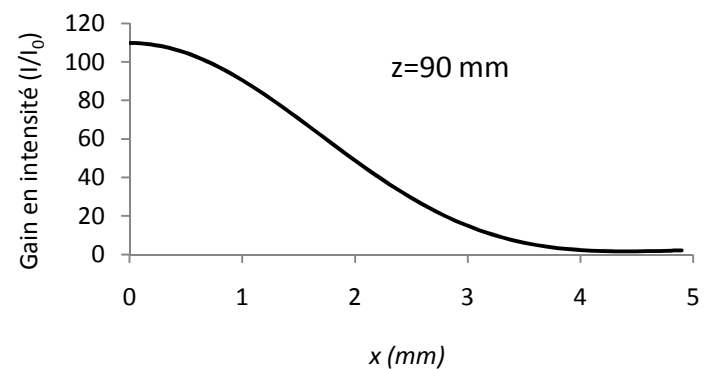
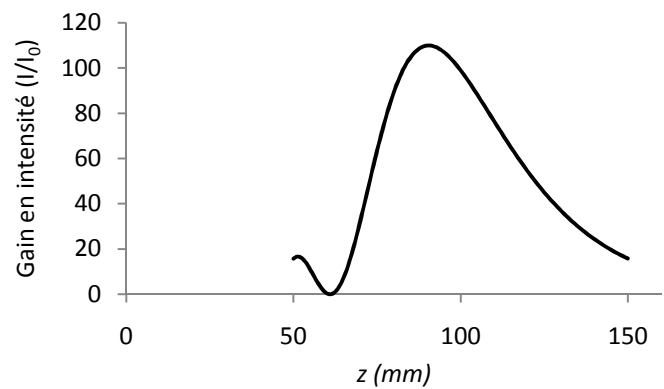
-12dB = 85.1 mm

Largeur du faisceau suivant Y :

-3dB = 3.71 mm

-6dB = 5.11 mm

-12dB = 6.88 mm



b) Tfc3000

Gain en intensité acoustique d'un réseau annulaire

(simul XCR 3MHz – D40mm R40mm – T101 N°4– Imasonic – 21/5/2008)

$V = 1500 \text{ m/s}$

$F = 3.00 \text{ MHz}$

$A = 0.000250 \text{ dB/mm}$

$R = 40.0 \text{ mm}$

r. ext. (mm)	S (mm ²)
20.00	1346.9

En émission simple :

Gain intensité maxi = 4.54 K

Gain pression maxi = 67.3

Distance focale = 39.9 mm

Profondeurs de champ : $10 \log(I/Imaxi)$

-3dB = 3.29 mm

-6dB = 4.49 mm

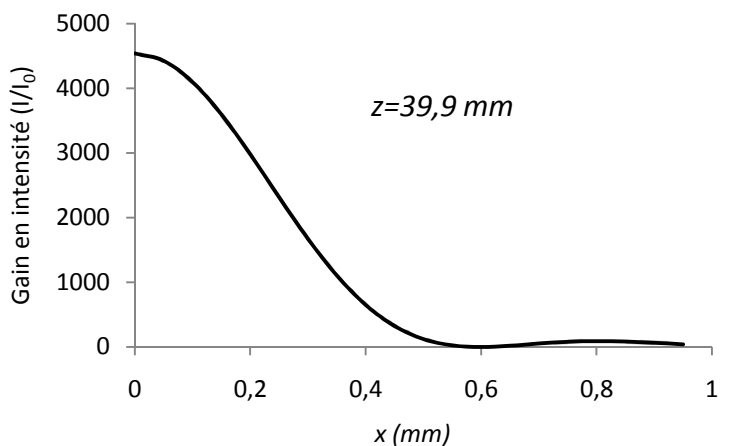
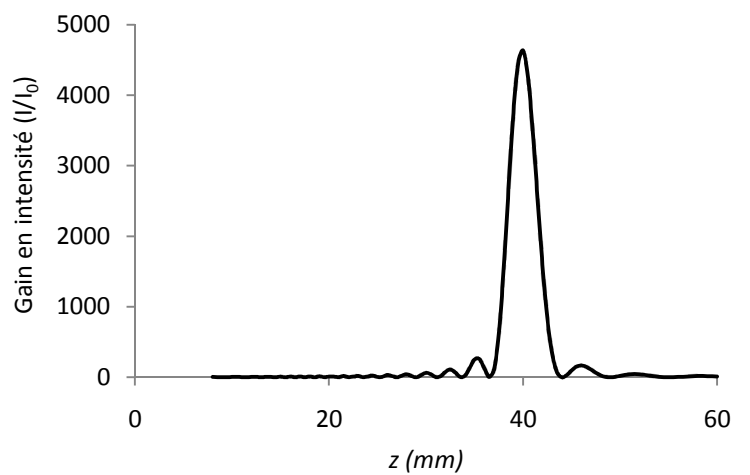
-12dB = 5.88 mm

Largeur du faisceau suivant X :

-3dB = 506 μm

-6dB = 694 μm

-12dB = 919 μm



annexe II : Calibration du spectrophotomètre

La méthode de FRICKE

Le dosimètre chimique le plus fréquemment utilisé est celui de Fricke basé sur l'oxydation en solution aqueuse d'ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}). Le principe de la méthode consiste à relier l'absorbance de la solution à la concentration du milieu en ions ferriques. Les ions ferriques étant le résultat d'une oxydation des ions ferreux due aux radicaux libres créés par la cavitation ultrasonore. Cette opération nécessite au préalable un étalonnage du système pour connaître le rapport entre l'absorbance mesurée et la concentration en Fe^{3+} . La mesure de la concentration des ions ferriques est effectuée par spectrométrie optique d'absorption à 304 nm (mesure de la transmission d'un rayon lumineux de 304 nm à travers la solution).

Préparation de la gamme étalon (Fe^{3+})

Pour l'étalonnage de l'appareil, on utilise une gamme étalon de concentrations comprises entre 0,05 mM et 0,25 mM. Car nous savons, grâce à des essais préliminaires, que les valeurs de concentrations pour une irradiation de la solution de 30 min sont comprises entre 0 mM et 0,2 mM pour une irradiation haute fréquence (> 300 kHz).

On prépare ces solutions à partir de solutions mères ayant les concentrations suivantes :

1. Solution de H_2SO_4 : 2 M (20,42 g pour 100 mL)
2. Solution de NaCl : 10^{-2} M (58,44 mg pour 100mL)
3. Solution $\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$: 10^{-2} M (136,5 mg pour 50 mL)

À partir de les solutions, on prépare 5 étalons de concentrations 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.25 mM en Fe^{3+} . Tous les étalons ont une concentration en acide sulfurique de 0.4 M et une concentration en NaCl de 1 mM. Pour cela, on introduit dans chaque fiole de 100 mL :

- 10 mL de NaCl
- 20 mL de H_2SO_4
- 500 μL de $\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$ pour 0,05 mM

On réalise ensuite la courbe d'étalonnage du spectrophotomètre.

N° étalon	ABS	Conc. (mmol.L ⁻¹)
1	0	0
2	0.117	0.05
3	0.229	0.1
4	0.339	0.15
5	0.448	0.2
6	0.553	0.25

Le zéro de l'appareil est effectué avec de l'eau déminéralisée

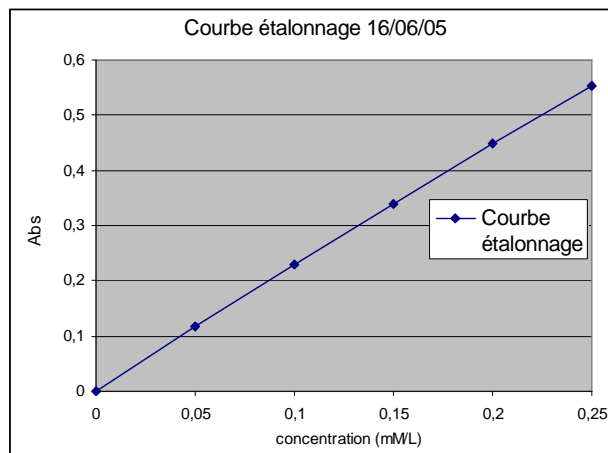


figure A.1 Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

La réponse semble linéaire dans une gamme assez large d'absorbance.

annexe III : Synchronisation de la P.I.V.

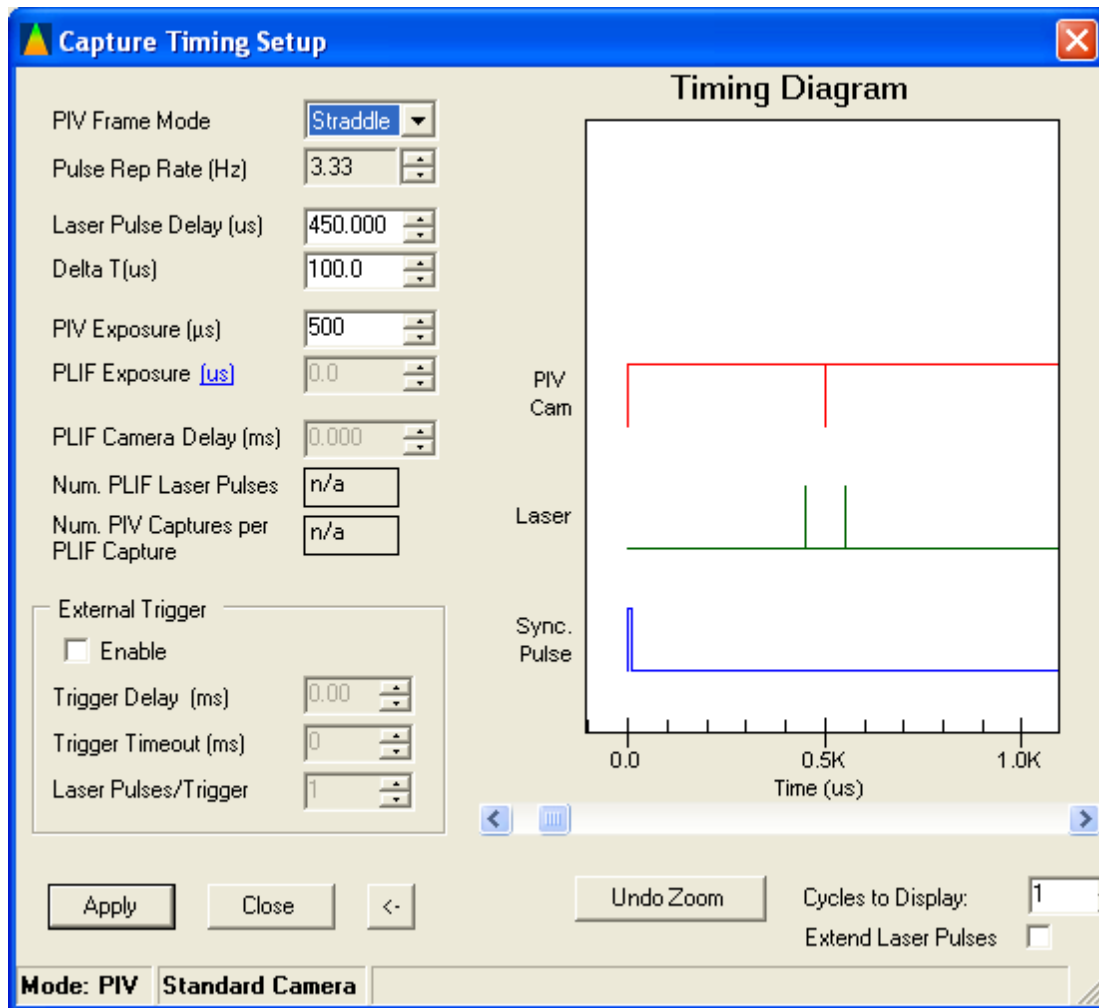


figure A.2 Paramètres de synchronisation de la P.I.V.

Cette capture d'écran résume les paramètres de la mesure. Sur le « diagramme de temps », nous pouvons observer de haut en bas les temps d'ouverture de la caméra, le délai entre les deux impulsions laser (séparées de 100 μ s) et le signal de synchronisation. Une paire d'image est enregistrée toutes les 300 ms.

annexe IV : Perturbation d'un champ de vecteurs vitesses par les bulles de cavitation

L'image ci-dessous illustre la perturbation de la mesure par PIV par des bulles de cavitation situées sur l'axe acoustique, qui empêche localement la détermination des vecteurs vitesse.

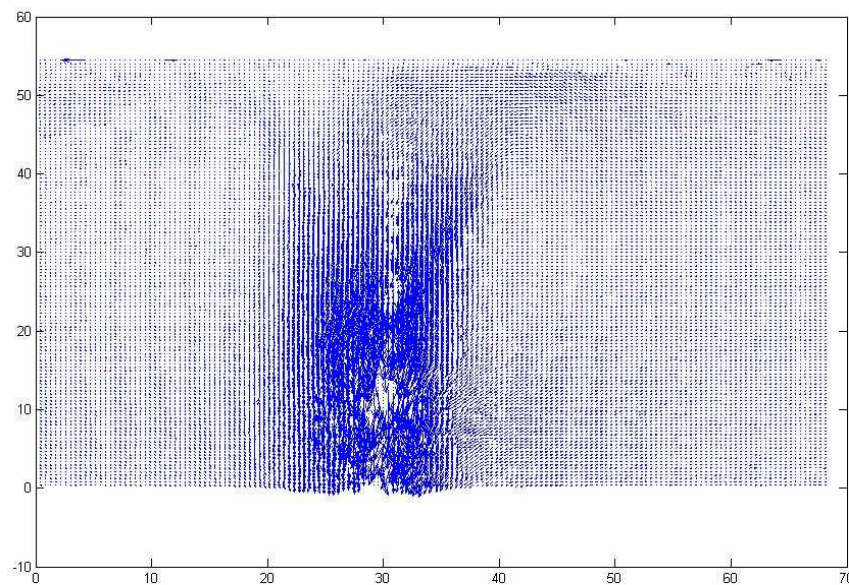
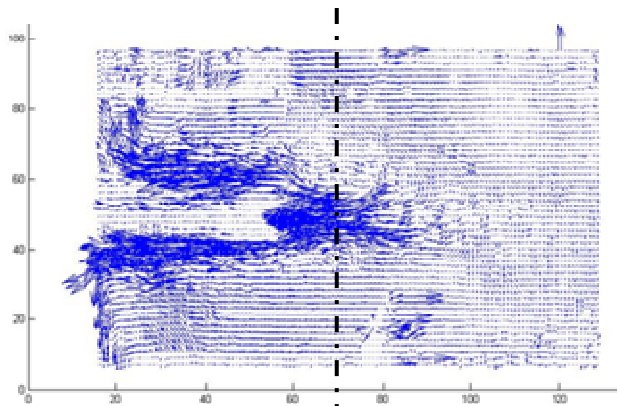


figure A.3 Visualisation de la mesure des vecteurs vitesses par P.I.V. perturbée par la présence de bulles de cavitation stationnaire sur l'axe acoustique.

annexe V : Calcul de la vitesse des particules à la focale par conservation de la matière (P.I.V.)



Aire théorique de la section du champ acoustique :

$A_{70\text{ mm}} : 2,69\text{ cm}^2$

$A_{80\text{ mm}} : 1,49\text{ cm}^2$

Vitesse axiale maximum mesurée à 70 mm :

$89,12\text{ mm.s}^{-1}$

Vitesse à 80 mm calculée avec ces valeurs :

$160,16\text{ mm.s}^{-1}$

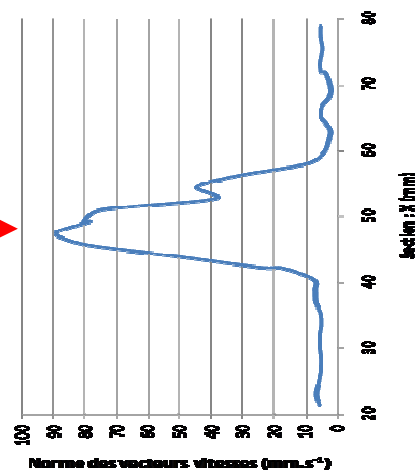
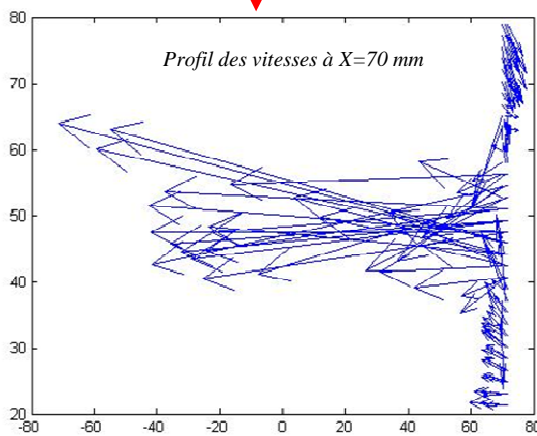


figure A.4 Calcul de la vitesse des particules à la focale

annexe VI : Détermination du coefficient de diffusion du ferrocyanure de potassium

Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce, nous réalisons des mesures préliminaires de transfert de matière sur l'électrode tournante en platine, car la relation entre le courant limite de diffusion et la vitesse de rotation de l'électrode est donnée par Levich (4.20) :

$$|\bar{j}_D|_{\text{lim}} = 0,621.n.F.D^{2/3}.\omega^{1/2}.\nu^{-1/6}.C_{\text{sol}} \quad (4.20)$$

Avec ν : la viscosité cinématique (en Stokes ou $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), elle vaut environ $9,93.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'eau à 20°C et ω : la vitesse de rotation de l'électrode en $\text{rad}.\text{s}^{-1}$. On en déduit l'expression du coefficient de diffusion :

$$D = \left(\frac{\omega^{-1/2}.\nu^{1/6}.\bar{j}_D|_{\text{lim}}}{0,621.n.F.C_{\text{sol}}} \right)^{3/2} \quad (4.21)$$

Pour cela, nous traçons les valeurs des courants limites en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, puis nous traçons la régression linéaire de la fonction $|\bar{j}_D|_{\text{lim}} = f(\omega^{1/2})$.

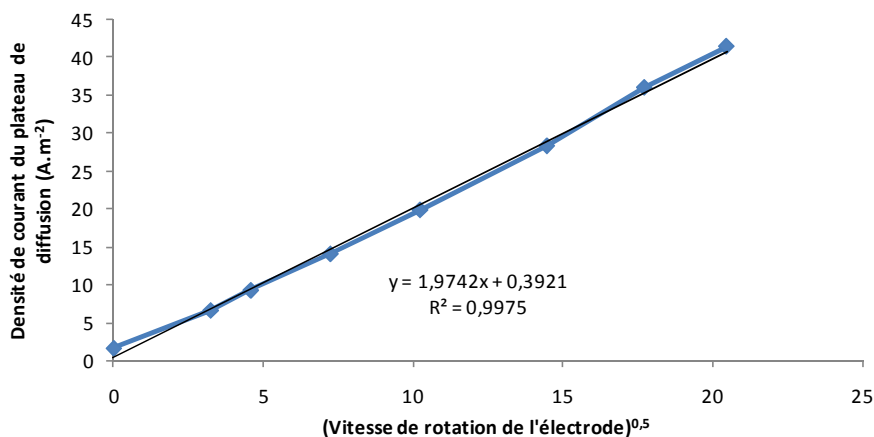


figure A.5 Evolution de la densité de courant limite des plateaux de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation d'une électrode tournante

Nous trouvons le coefficient de diffusion de l'espèce $Fe(CN)_6^{4-}$ (anode) à l'aide du coefficient directeur de cette droite (=1,974) : $D_{Fe(CN)_6^{4-}} = (5,60 \pm 0,21) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

annexe VII : Valeur moyenne des gains acoustiques sur une section perpendiculaire à l'axe

Tfc750

Le gain moyen sur la surface considérée (disque de 4 mm de diamètre centré sur l'axe acoustique à 86 mm de la surface émettrice) est calculé à partir des résultats de la modélisation du champ acoustique du Tfc750 (§ IV.2.a).

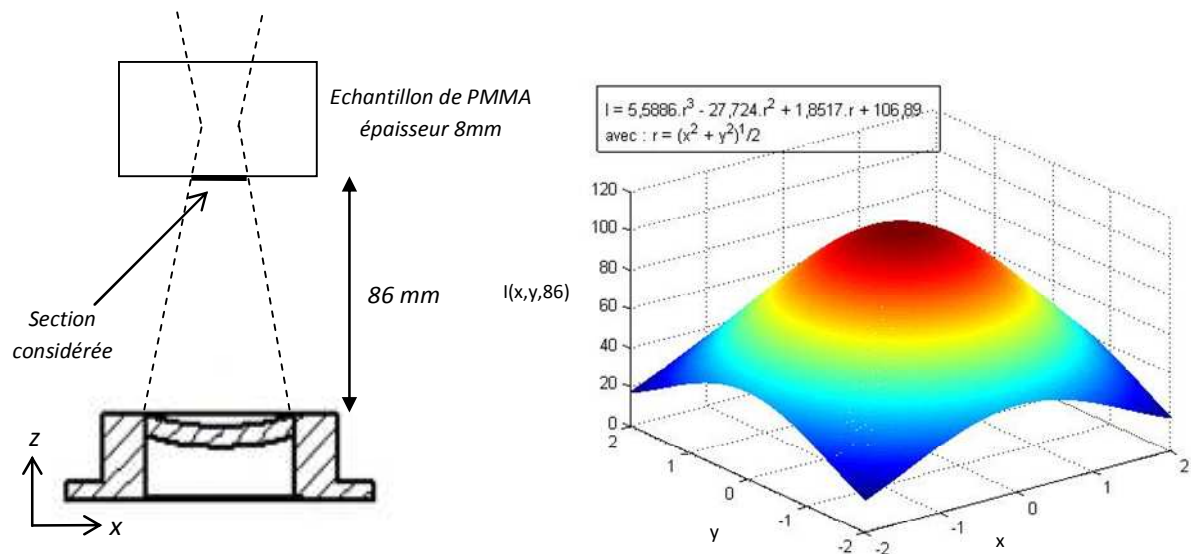


figure A.6 Allure du gain du Tfc750 sur la section $z=86$ mm tracé à partir des résultats de la modélisation

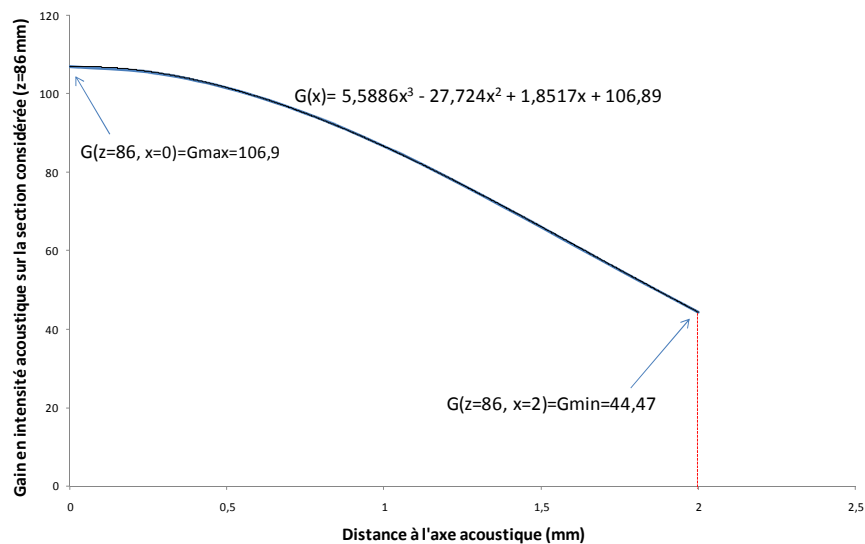


figure A.7 Profil du gain sur la section située à $z=86$ mm du transducteur Tfc750 sur l'axe x

Par définition, la valeur moyenne du gain sur cette section (z=86 mm) vaut :

$$G(z = 86mm) = \int_0^2 \frac{G(x)}{2} dx = 82,95$$

La valeur moyenne du gain est calculée sur toutes les sections distantes de 1 mm dans l'épaisseur de l'échantillon de PMMA.

Section z (mm)	Gain moyen sur la section
86	82,9536
87	84,4443
88	85,645
89	86,5578
90	87,224
91	87,5594
92	87,69
93	87,5907
94	87,2696

Tfc3000

Nous réalisons le même calcul pour le Tfc3000 sur la section radiale au niveau de la focale (z=40mm).

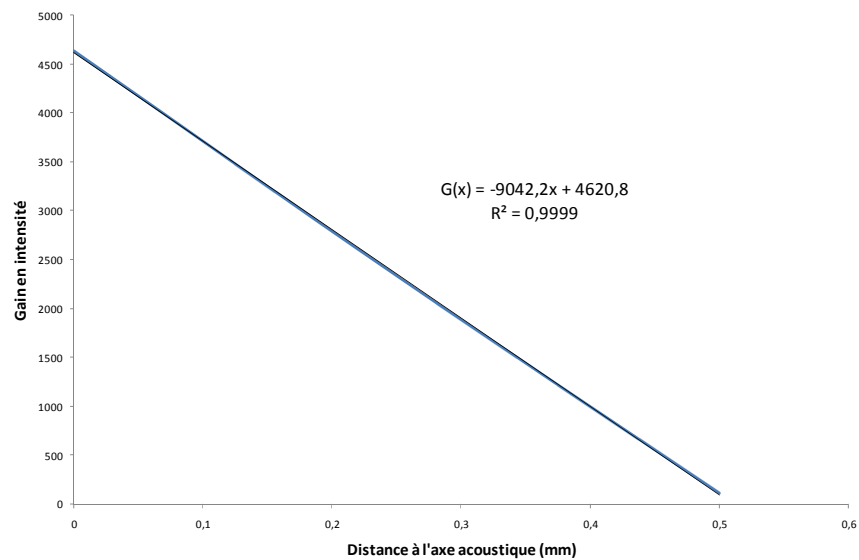


figure A.8 Coupe du profil du gain sur la section située à z=40 mm du transducteur Tfc3000 selon l'axe Ox

$$G(z = 40mm) = \int_0^{0,5} \frac{G(x)}{0,5} dx = 2360,25$$

annexe VIII : Propriétés acoustiques du PMMA utilisé dans cette étude

Des mesures en transmission ont été réalisées dans l'eau sur le banc de mesure Caramat d'Imasonic. 5 séries de mesures ont été effectuées en utilisant des transducteurs de fréquence 500 kHz, 1 MHz, 2.5 MHz, 5 MHz et 7.5 MHz.

Fréquence MHz	Vitesse ondes L m/s	Impédance acoustique Mrayls	Atténuation											
			@ 0.5MHz dB/mm	@ 1MHz dB/mm	@ 1.5MHz dB/mm	@ 2MHz dB/mm	@ 2.5MHz dB/mm	@ 3MHz dB/mm	@ 4MHz dB/mm	@ 5MHz dB/mm	@ 6MHz dB/mm	@ 7MHz dB/mm	@ 8MHz dB/mm	@ 9MHz dB/mm
0.5	2750- 2825	3.3	0.07											
1	2740- 2750	3.3		0.13	0.19									
2.5	2747	3.26				0.22	0.27	0.32						
5	2748	3.26							0.42	0.52	0.62			
7.5	2747	3.26							0.48	0.54	0.59	0.65	0.69	0.75

Les caractéristiques suivantes ont été mesurées sur l'échantillon et utilisées pour obtenir les valeurs reportées dans le tableau ci-dessus :

Masse de l'échantillon : 12.74 g

Volume de l'échantillon : 10.73 cm³

Masse volumique : 1.19 g/cm³

annexe IX : Calcul du taux de cristallinité du PET utilisé dans cette étude par analyse thermique

Nous connaissons la chaleur latente de fusion du PET 100% cristallin = 115 J.g^{-1} . Pour déterminer le taux de cristallinité du PET recuit (courbe en noir). Nous faisons le rapport entre l'enthalpie du pic de fusion de notre échantillon sur la chaleur latente du PET 100 % cristallin. Nous trouvons :

$$X_c (\text{PET recuit}) = 35,4 / 115 = 30,78 \%$$

En ce qui concerne le PET irradié, il faut soustraire l'enthalpie du pic de cristallisation à la chaleur latente de fusion. Nous trouvons :

$$X_c (\text{PET recuit}) = (37,97 - 5,33) / 115 = 28,38 \%$$

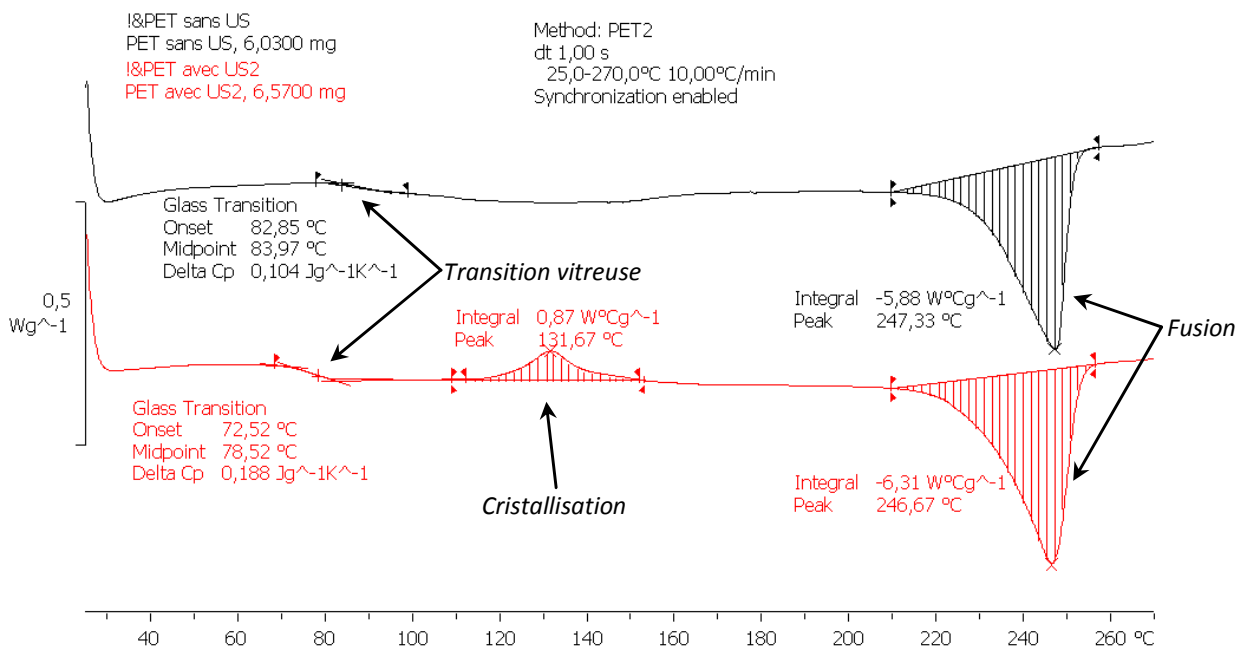


figure A.9 Analyse thermique différentielle du PET recuit (courbe au-dessus) et recuit puis irradié à 40 W (courbe en-dessous)

annexe X : Analyse thermique des films de polyéthylène utilisés dans cette étude

La courbe ci-dessous représente l'analyse par DSC (Differential scanning calorimetry) du polyéthylène.

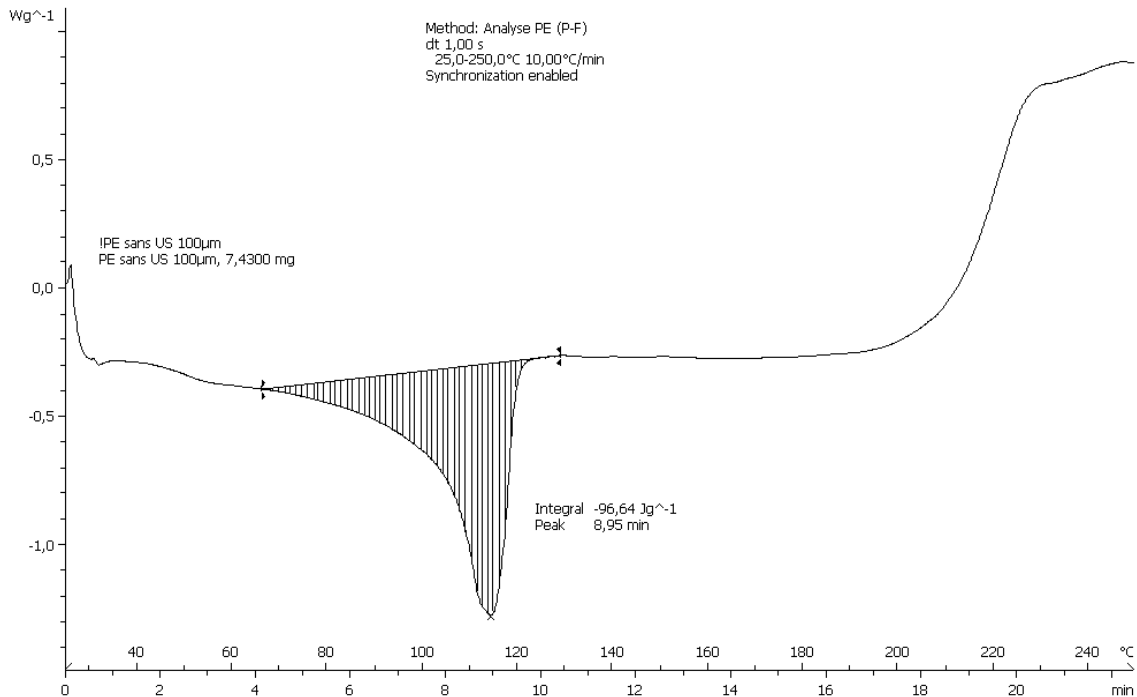


figure A.10 Analyse DSC du polyéthylène vierge

- Température de fusion : $t_f=114,5\text{ °C}$
- Enthalpie de fusion : $\Delta H_{\text{fus}}=96,64\text{ J.g}^{-1}$

Connaissant l'enthalpie de fusion de PE 100 % cristallin ($\Delta H_{\text{fus}}=293,6\text{ J.g}^{-1}$), nous en déduisons le taux de cristallinité : $X_c=33\%$.

annexe XI : Protocole de dégraissage et d'activation des aciers

Les bandes d'aciers inoxydables sont dégraissées sur une chaîne de galvanoplastie, ils passent successivement dans les bains suivants avant le dépôt de la résine de masquage :

- Dégraissage chimique alcalin : 5 min
- Dégraissage cathodique alcalin : 5 min à 3 A.dm^{-2}
- Décapage acide : HCl 36 %, 1 min
- Dégraissage anodique alcalin : 3 min à 3 A.dm^{-2}
- Activation acide : HCl 36 %, 20 s
- Rinçage courant

La bande est ensuite séchée avant d'être revêtue

annexe XII : Analyse thermique de la résine cataphorétique en fonction du temps de séchage

Les courbes de la figure A.11 illustrent l'évolution du pic d'évaporation de solvant contenu dans la résine en fonction de son taux de séchage. La valeur de l'intégration des pics est proportionnelle à la quantité de solvant contenu dans la résine.

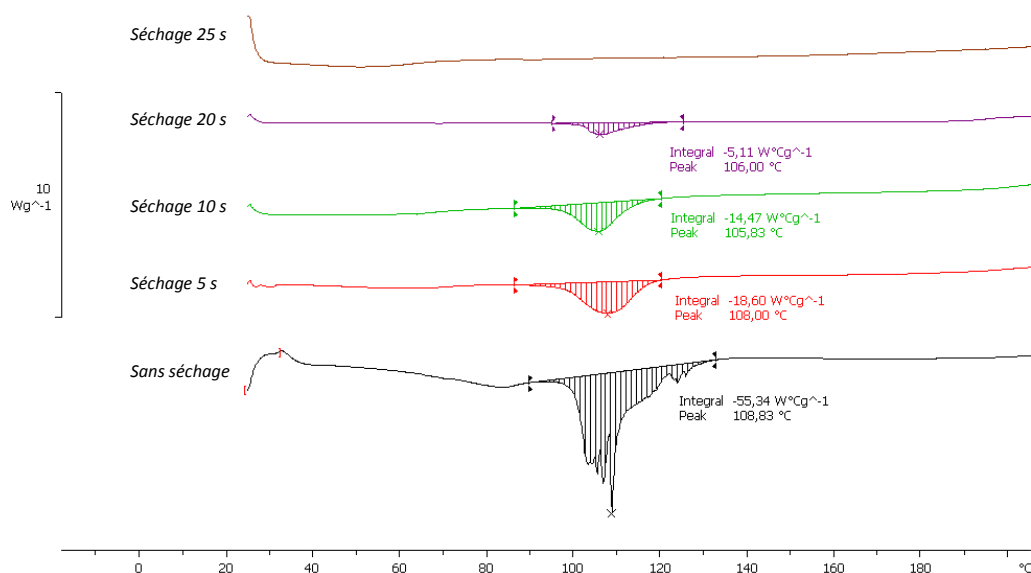


figure A.11 Analyse DSC de la résine cataphorétique en fonction du temps de séchage

Ces mesures n'indiquent pas de température de fusion de la résine non réticulée. Nous avons alors utilisé un banc Kofler (plaque présentant un gradient de température connu) qui nous permet sa détermination à 114 °C pour tous les taux de séchage. Ainsi le pic de fusion est dissimulé par le pic d'évaporation sur la courbe DSC. Cette remarque conforte les hypothèses émises pour décrire les mécanismes d'ablation.

Nous pouvons définir le taux de séchage de la résine par :

$$\text{Taux de séchage} = 1 - \frac{\Delta H_{\text{vap}}(\text{résine préalablement séchée})}{\Delta H_{\text{vap}}(\text{résine liquide})}$$

La figure A.12 donne une correspondance entre le temps et le taux de séchage. Nous remarquons que le taux et le temps de séchage sont proportionnels pour de temps supérieurs à 0, et que la résine peut être considérée comme sèche pour un temps de séchage de 25 s.

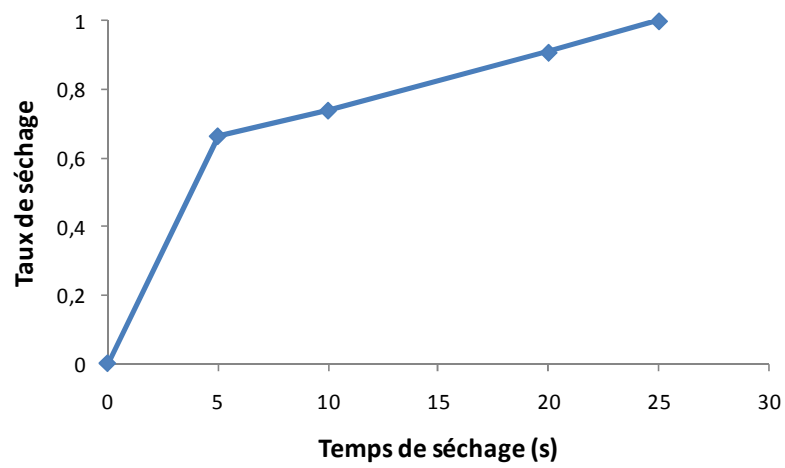


figure A.12 Correspondance entre le temps de séchage et le taux de séchage de la résine cataphorétique

annexe XIII : Matrice d'expériences

N°Exp	X1	X2	X3
1	-1.0000	-1.0000	0.0000
2	1.0000	-1.0000	0.0000
3	-1.0000	1.0000	0.0000
4	1.0000	1.0000	0.0000
5	-1.0000	0.0000	-1.0000
6	1.0000	0.0000	-1.0000
7	-1.0000	0.0000	1.0000
8	1.0000	0.0000	1.0000
9	-1.0000	0.0000	0.0000
10	1.0000	0.0000	0.0000
11	-1.0000	0.0000	0.0000
12	1.0000	0.0000	0.0000
13	0.0000	-1.0000	-1.0000
14	0.0000	1.0000	-1.0000
15	0.0000	-1.0000	1.0000
16	0.0000	1.0000	1.0000
17	0.0000	-1.0000	0.0000
18	0.0000	1.0000	0.0000
19	0.0000	-1.0000	0.0000
20	0.0000	1.0000	0.0000
21	0.0000	0.0000	-1.0000
22	0.0000	0.0000	1.0000
23	0.0000	0.0000	-1.0000
24	0.0000	0.0000	1.0000
25	0.0000	0.0000	0.0000
26	0.0000	0.0000	0.0000
27	0.0000	0.0000	0.0000
28	0.0000	0.0000	0.0000

annexe XIV : Evaluation de la qualité du modèle

Validation du modèle :

La somme des carrés attribuée à la variation totale enregistrée au niveau de la réponse est décomposée en une somme de deux variations : l'une est due à la régression, l'autre, à la variation résiduelle, soit :

$$\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_i (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + \sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{A.22})$$

$$SS_T = SS_X + SS_R \quad (\text{A.23})$$

Avec : Y_i : valeur de la réponse mesurée à l'expérience i ; \hat{Y}_i : valeur de la réponse y , calculée à partir du modèle obtenu pour l'expérience i ; \bar{Y} : valeur moyenne des Y_i ; $\sum_i (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$: somme des carrés attribuée à la régression, notée SS_X ; $\sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2$: somme des carrés attribuée à la variation résiduelle, notée SS_R .

La variation résiduelle est due d'une part à l'erreur expérimentale SS_E et d'autre part à un manque d'ajustement SS_A soit [128-132] :

$$SS_R = SS_E + SS_A \quad (\text{A.24})$$

La somme des carrés des écarts à la moyenne relative à l'erreur expérimentale SS_E est calculée à partir de la relation :

$$SS_E = \sum (Y_{i0} - \bar{Y}_0)^2 \quad (\text{A.25})$$

Où Y_{i0} : valeur de la $i^{\text{ème}}$ réponse mesurée au centre et \bar{Y}_0 : valeur moyenne des réponses répliquées au centre.

La somme des carrés de la variance d'ajustement SS_A est calculée par l'expression :

$$SS_A = \sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 - \sum_i (Y_{i0} - \bar{Y}_0)^2 \quad (\text{A.26})$$

La validation du modèle exige une analyse de la variance qui consiste à comparer trois grandeurs à savoir les variances d'ajustement, expérimentale et résiduelle. Dans le cas étudié, ces variances ont respectivement pour expression :

$$s_A^2 = \frac{1}{\nu_A} \left[\sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 - \sum_i (Y_{i0} - \bar{Y}_0)^2 \right] \quad (\text{A.27})$$

$$s_E^2 = \frac{1}{\nu_E} \sum_i (Y_{i0} - \bar{Y}_0)^2 \quad (\text{A.28})$$

$$s_R^2 = \frac{1}{\nu_R} \sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{A.29})$$

Ces variances sont estimées avec leurs degrés de liberté respectifs : ν_A , ν_E , ν_R . Avec $\nu_A = \nu_E - \nu_R$, le calcul des degrés de liberté est détaillé en annexe XVIII.

Le modèle est validé si la variance d'ajustement est du même ordre de grandeur que la variance expérimentale. En conséquence, la valeur du rapport F_{exp} , calculée à partir de l'expression :

$$F_{exp} = \frac{s_A}{s_E} = \frac{SS_A / \nu_A}{SS_E / \nu_E} \quad (\text{A.30})$$

Ce rapport doit être égal ou inférieur à la valeur critique de Fisher [135] au niveau de confiance choisi.

Evaluation de la qualité de l'ajustement :

Si la valeur du rapport F_{exp} entre la variance de la régression, relative à l'influence des facteurs (effets principaux et d'interactions) et la variance résiduelle est supérieure à la valeur critique de Fisher au niveau de confiance choisi, on peut alors conclure que l'ajustement est de bonne qualité.

$$F_{exp} = \frac{s_X}{s_R} = \frac{SS_X / \nu_X}{SS_R / \nu_R} \quad (\text{A.31})$$

Avec ν_X et ν_R les degrés de liberté de la régression et du résidu.

On peut encore juger de la qualité globale du modèle postulé à l'aide d'outils statistiques comme le coefficient de détermination R^2 défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_i (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2} = \frac{SS_x}{SS_T} \quad (\text{A.32})$$

Ce coefficient traduit le pourcentage de variation de la réponse expliqué par les effets des facteurs et de leurs interactions. Plus R^2 est proche de 1, meilleur est l'ajustement.

annexe XV : Echauffement du Tfc3000 en sollicitation extrême

Mesure de l'échauffement du transducteur Tfc3000 pour une puissance effective de 120 W électrique. Une séquence de tir est composée de la manière suivante :

- 200 ms ON
- 100 ms OFF

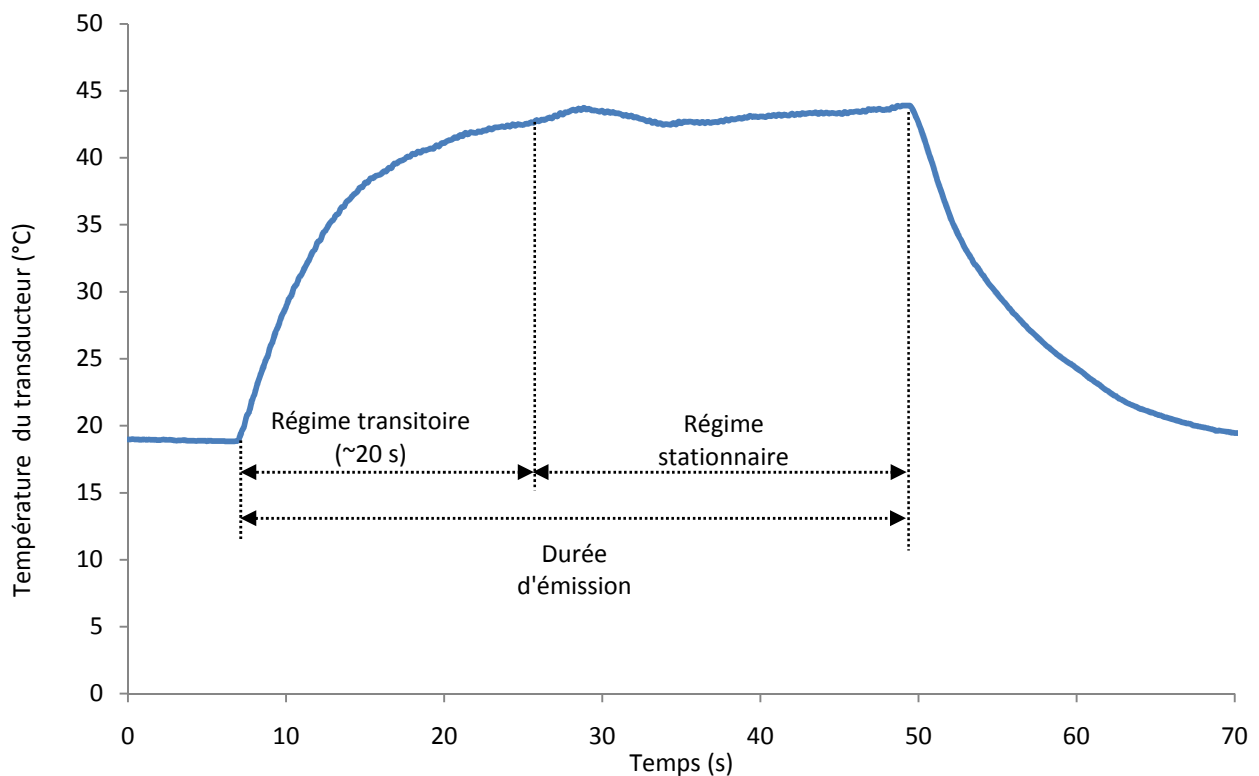


figure A.13 Echauffement du Tfc3000 en sollicitation extrême

annexe XVI : La mesure topographique

Appareillage

L'appareil utilisé est un microscope Infinitefocus® d'Alicona (Autriche) (figure A.14). Il est basé sur un microscope optique couplé à une caméra. Contrairement à un microscope confocal, qui utilise un capteur monochromatique, l'appareil utilisé fonctionne avec un capteur de contraste en couleurs. Il génère une information topographique combinée à une image en couleurs à partir de la variation de focalisation. Par la suite, le logiciel reconstruit cette information en une mesure 3D précise. Il fournit des fonctionnalités pour la mesure dimensionnelle, la caractérisation et l'analyse de surface.



figure A.14 Dispositif de mesure Infinite Focus®

Principe

Le système Infinitefocus® de métrologie optique fonctionne suivant un principe qui combine la faible profondeur de champ d'un système optique avec un balayage vertical. Sur toute une plage de hauteur, le microscope collecte des images qui sont ensuite analysées par le logiciel. Celui-ci analyse chaque pixel et le compare à ses voisins pour vérifier s'il est focalisé ou non. Il reconstruit ensuite une image en trois dimensions à partir de ces points focalisés. A partir de cette image, des mesures dimensionnelles de surface, de volume, d'état de surface ou de topographie sont possibles.

L'échantillon est placé sur une platine motorisée et éclairé par une lumière blanche qui peut être modulée. On acquiert des images en continu pendant que la distance échantillon/objectif est changée. Le choix de la zone à mesurer se fait directement dans l'image optique.

Résolution des acquisitions

La résolution verticale et latérale du microscope est définie par le choix de l'objectif. En effet, suivant l'objectif sélectionné, la taille de l'image varie de 2,1 x 1,6 mm² à 103 x 83 µm² et la résolution en hauteur de 444 nm à 20 nm. Si l'échantillon ou la zone intéressante est plus grande que la taille de capture de l'objectif sélectionné, il est alors possible de réaliser une acquisition multi champs grâce à des tables motorisées. Il suffit de repérer l'ensemble de la zone à analyser, et par intercorrélation d'images entre champs acquis avec recouvrements, on reconstruit une image à champs jointifs.

annexe XVII : Plan d'expérimentation et réponses mesurées

N°Exp	t(s)	P (W)	T(°C)	ts(s)	S _{ab} (mm ²)	S _{sn} (mm ²)
1	500	60	25	8	0,105	0,100
2	1500	60	25	8	0,755	0,411
3	500	120	25	8	0,832	0,415
4	1500	120	25	8	1,308	1,062
5	500	90	21	8	0,376	0,160
6	1500	90	21	8	0,933	0,570
7	500	90	29	8	0,605	0,486
8	1500	90	29	8	0,566	0,451
9	500	90	25	0	0,686	0,592
10	1500	90	25	0	1,427	1,114
11	500	90	25	16	0,057	0,048
12	1500	90	25	16	0,129	0,113
13	1000	60	21	8	0,422	0,346
14	1000	120	21	8	1,300	0,839
15	1000	60	29	8	0,107	0,087
16	1000	120	29	8	0,646	0,558
17	1000	60	25	0	0,563	0,330
18	1000	120	25	0	1,396	1,273
19	1000	60	25	16	0,112	0,042
20	1000	120	25	16	0,138	0,064
21	1000	90	21	0	0,816	0,802
22	1000	90	29	0	1,241	1,241
23	1000	90	21	16	0,087	0,070
24	1000	90	29	16	0,028	0,025
25	1000	90	25	8	0,816	0,796
26	1000	90	25	8	0,676	0,468
27	1000	90	25	8	0,793	0,612
28	1000	90	25	8	0,681	0,438

annexe XVIII : Calcul des degrés de liberté des modèles

Degrés de liberté ddl :

Ddl de la régression : nombre de coefficients du modèle (P) moins 1.

Ddl des résidus : nombre d'expériences (N) moins P.

Ddl de la validité : $N+1-R-P$.

Avec R : nombre d'expériences réalisées au centre du domaine

Ddl de l'erreur : $R-1$

Ddl total : $N-1$

annexe XIX : Distribution des résidus des modèles

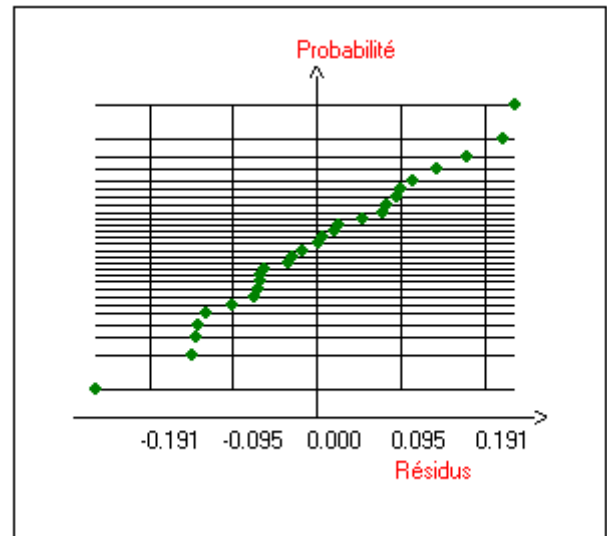
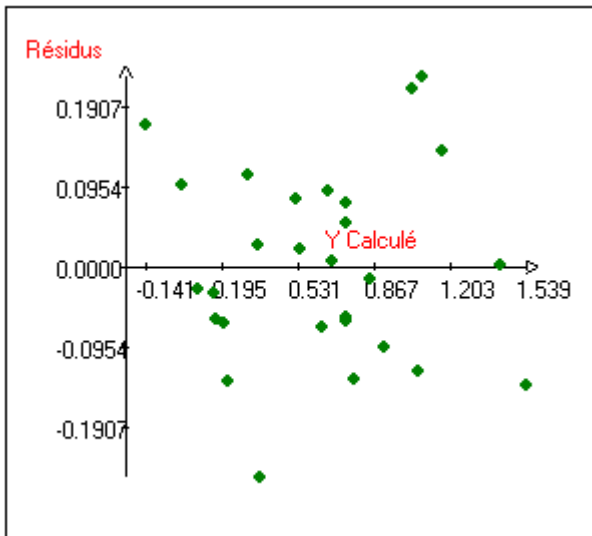


figure A.15 Etude des résidus de la réponse Y_1 : S_{ab}

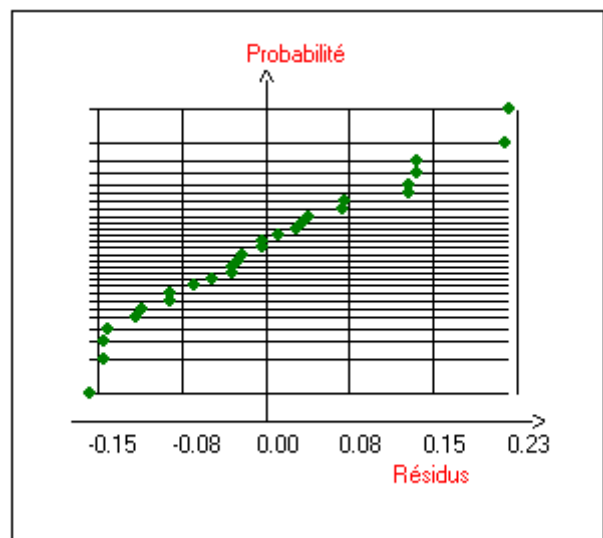
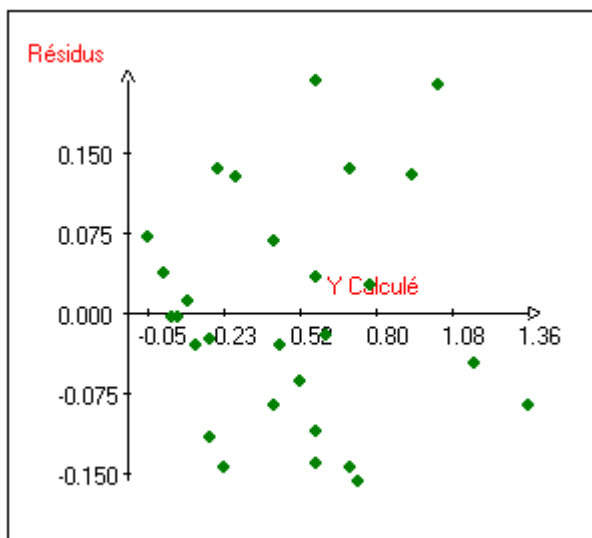


figure A.16 Etude des résidus de la réponse Y_2 : S_{sn}