

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Olivier VINCENT**

Thèse dirigée par **Philippe MARMOTTANT**

préparée au sein du **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy)**  
et de l'**École Doctorale de Physique**

## **Dynamique de bulles de cavitation dans de l'eau micro-confinée sous tension** Application à l'étude de l'embolie dans les arbres

Thèse soutenue publiquement le **12 octobre 2012**,  
devant le jury composé de :

**M. Frédéric CAUPIN**

Professeur des Universités, Université Claude Bernard - Lyon 1, Rapporteur

**Mme. Elisabeth CHARLAIX**

Professeur des Universités, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Présidente

**M. Hervé COCHARD**

Directeur de Recherches, INRA Clermont-Ferrand, Examineur

**M. Benjamin DOLLET**

Chargé de Recherches, CNRS Rennes, Examineur

**M. Philippe MARMOTTANT**

Chargé de Recherches, CNRS Grenoble, Directeur de thèse

**M. Xavier NOBLIN**

Chargé de Recherches, CNRS Nice, Rapporteur

**M. Abraham D. STROOCK**

Professeur Associé, Université Cornell, NY, USA, Examineur





## Remerciements

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans les talents de dénicheur de sujets originaux de Philippe Marmottant, directeur de stage sur les plantes carnivores puis directeur de thèse sur la cavitation. Je le remercie en particulier pour la grande liberté qu'il m'a laissée dans le développement de ces sujets.

J'écris ces remerciements après la soutenance et le jury mérite une mention spéciale, non seulement pour avoir pris le temps de lire ce long manuscrit mais aussi pour avoir engagé une discussion dynamique et stimulante après mon exposé. Un grand merci, donc, à Elisabeth Charlaix, présidente du jury, aux rapporteurs Frédéric Caupin et Xavier Noblin, et aux examinateurs Hervé Cochard, Benjamin Dollet et Abraham Stroock.

La majeure partie de mes travaux s'est déroulée au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique à Grenoble (LIPhy). Je remercie donc Thierry Dombre et Jacques Derouard, les directeurs du laboratoire, pour m'y avoir accueilli, et les secrétaires qui rendent agréables les préparations de mission. Merci aussi à la cellule "technique" : les personnes de l'atelier et du magasin, Danièle pour les circuits en salle blanche, Mathilde pour la chimie, et surtout Patrice Ballet, ingénieur de choc (et "voisin" de bureau aux jurons mémorables ...), qui a une contribution majeure dans le dispositif de régulation de température, une "boîte" dont il se souviendra ! Côté bureau, Pierre Thibault m'a accueilli dans le sien et a accepté sans broncher mes décorations. J'ai apprécié ses conseils et les discussions en tout genre ... Merci aussi à Dag, qui fut un très agréable voisin de bureau et collaborateur, malheureusement pour un an seulement. Merci à l'équipe DyFCoM de m'avoir accueilli en son sein, mais aussi à Marie Plazanet pour les tests sur la pression dans les gels, et à Erik Geissler pour les discussions sur les polymères. Je me rappellerai aussi des nombreux doctorants, de toutes nationalités ! Darja, croate, Teodora, roumaine, Meike, allemande, Purvi, indienne, Giovanni et Valentina, italiens, et ... Michael, savoyard ! La liste est longue et j'en oublie ... Enfin, merci aux stagiaires qui m'ont accompagné de quelques jours à quelques mois : Ivan, Ketty, Karim, J&J, Caroline & Rachel, Ioan et Emanuel.

J'ai pu aussi effectuer trois séjours dans l'équipe de Claus-Dieter Ohl à Singapour, un personnage d'un dynamisme peu commun, qui prend le temps de discuter en profondeur des résultats et qui s'active en salle de manip' malgré son emploi du temps chargé. Son équipe est aussi un véritable melting pot et j'ai pu notamment travailler avec Pedro et Roberto, mexicains, et Keita, japonais. J'ai vraiment apprécié les heures passées avec eux sur les expériences, malgré la salle sur-climatisée et sans fenêtre (optique oblige ...), mais aussi en dehors du labo autour de repas épicés ou de succulents desserts malais. Il règne une ambiance vraiment plaisante dans cette équipe, et je remercie tous ses membres pour leur accueil.

Merci aussi à Eric Badel, pour la préparation des échantillons de pin à l'INRA, mais aussi pour son fort sympathique accueil pendant la conférence de biomécanique à Clermont-Ferrand.

Une partie importante de mon temps a été consacrée à l'enseignement et même si ce n'est pas directement lié à ce manuscrit je considère cette expérience comme indissociable de mon travail de thèse. J'ai eu la chance de travailler dans des équipes pédagogiques formidables et je pense notamment à Christophe Rambaud et Julien Douady. Merci à eux pour leur énergie communicative mais aussi pour les nombreuses discussions, connectées ou non à l'enseignement. Merci aussi à Nedjma, Mathieu, Philippe, Sylvie et aux technicien(ne)s Marie-Pierre, Cédrik, Edmond ..., mais aussi à Olivier Jacquin mon tuteur d'enseignement, et à Monique pour son dévouement à l'UFR. Je n'oublie pas les étudiants, et même si certains m'ont donné du fil à retordre, la plupart m'ont souvent

permis de rentrer au labo le sourire aux lèvres. J'ai gardé volontairement pour la fin Alain Drillat pour sa gentillesse, sa gestion sans faille des TP de première année, et son pot légendaire.

Merci à ma famille pour son soutien et pour tous les bons moments partagés. Mes parents se sont aussi occupés du moment qui est peut-être le plus stressant de la thèse : l'organisation du pot. Je remercie aussi toutes les personnes qui me connaissent depuis petit et qui se sont déplacées pour assister à la soutenance.

Enfin, merci à ceux qui ont fait de la vie à Grenoble un moment agréable. Il y a Régis & Odile du marché Hoche, qui ont d'ailleurs fourni les jus de fruits pour le pot après la soutenance, Gao Hua et son Marché d'Asie, et puis tous les amis qui m'ont accompagné en montagne, en musique, ou simplement autour d'un bon repas : Geoffroy, Pierre-Yves, Signe & Yann, Pono & Camille, Antoine & Sophie, Renaud, Martina et bien sûr Bénédicte qui m'a soutenu (et supporté) au quotidien.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Notations et abréviations</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Organisation du manuscrit</b>	<b>2</b>
<b>I Contexte</b>	<b>3</b>
<b>1 L'eau</b>	<b>4</b>
1.1 Un liquide particulier . . . . .	4
1.2 Un liquide compressible . . . . .	4
1.3 Transition liquide-vapeur . . . . .	5
1.4 Etats métastables . . . . .	5
<b>2 La cavitation</b>	<b>6</b>
2.1 Méthodes . . . . .	7
2.2 Limite de la cohésion d'un liquide . . . . .	9
2.3 Mécanismes de cavitation . . . . .	10
2.4 Cavitation au quotidien . . . . .	15
<b>3 Les bulles</b>	<b>17</b>
3.1 Le son des bulles . . . . .	17
3.2 Dynamique de bulles sphériques . . . . .	18
3.3 Influence des parois . . . . .	20
3.4 Conclusion . . . . .	21
<b>4 Les arbres</b>	<b>22</b>
4.1 Ascension de la sève . . . . .	22
4.2 Cavitation dans la sève . . . . .	24
4.3 Protection contre la cavitation . . . . .	25
4.4 Conclusion . . . . .	27
<b>Objectifs de la thèse</b>	<b>28</b>
<b>II Hydrogels : notions, techniques expérimentales, propriétés</b>	<b>29</b>
<b>1 Généralités</b>	<b>30</b>
1.1 Qu'est-ce qu'un hydrogel . . . . .	30
1.2 Comment obtenir un hydrogel : la transition sol-gel . . . . .	30
1.3 Séchage d'un hydrogel et cavitation . . . . .	31
<b>2 Composition et synthèse des hydrogels</b>	<b>33</b>
2.1 Choix de l'hydrogel . . . . .	33
2.2 Composition . . . . .	33
2.3 Polymérisation . . . . .	33
2.4 Structure des hydrogels . . . . .	34

<b>3 Fabrication des échantillons</b>	<b>34</b>
3.1 Création des inclusions . . . . .	35
3.2 Dimensionnement des échantillons . . . . .	41
<b>4 Contrôle des paramètres thermodynamiques</b>	<b>42</b>
4.1 Pression osmotique . . . . .	43
4.2 Régulation de l'humidité relative . . . . .	49
4.3 Régulation de température . . . . .	53
<b>5 Propriétés des hydrogels</b>	<b>55</b>
5.1 Propriétés thermodynamiques . . . . .	55
5.2 Transport de l'eau . . . . .	59
5.3 Propriétés mécaniques . . . . .	64
5.4 Propriétés optiques . . . . .	68
<b>Conclusion</b>	<b>70</b>
<b>III Cavitation dans les hydrogels : expériences générales</b>	<b>71</b>
<b>1 Expérience introductive</b>	<b>72</b>
<b>2 Eau métastable et déclenchement de la cavitation</b>	<b>74</b>
2.1 Approche qualitative . . . . .	74
2.2 Métastabilité et déclenchement laser . . . . .	75
2.3 Invasion d'air ? . . . . .	75
2.4 Pression de cavitation . . . . .	76
<b>3 Bulle de cavitation</b>	<b>78</b>
3.1 Apparition de la bulle . . . . .	78
3.2 Expansion de la bulle . . . . .	85
3.3 Conclusion . . . . .	91
<b>4 Propagation de la cavitation</b>	<b>91</b>
4.1 Fronts de cavitation : un premier modèle . . . . .	91
4.2 Expériences . . . . .	94
4.3 Interactions entre inclusions . . . . .	99
4.4 Quelques perspectives . . . . .	101
<b>Conclusion</b>	<b>102</b>
<b>IV Naissance d'une bulle de cavitation : résultats expérimentaux</b>	<b>105</b>
<b>1 Dispositif expérimental</b>	<b>106</b>
1.1 Principe . . . . .	106
1.2 Description . . . . .	106
1.3 Déclenchement des acquisitions . . . . .	108
1.4 Caractéristiques techniques . . . . .	108
<b>2 Photodiode</b>	<b>109</b>
2.1 Résultats . . . . .	109
2.2 Discussion . . . . .	112

<b>3</b>	<b>Caméra rapide</b>	<b>117</b>
3.1	Considérations préliminaires . . . . .	117
3.2	Naissance de la bulle . . . . .	118
3.3	Oscillations de forme . . . . .	123
3.4	Ejection de la bulle et déclin de la dynamique rapide . . . . .	125
3.5	Conclusion . . . . .	129
<b>4</b>	<b>Strobophotographie laser</b>	<b>130</b>
4.1	Principe . . . . .	130
4.2	Focalisation dans le liquide . . . . .	131
4.3	Focalisation dans l'hydrogel . . . . .	134
	<b>Conclusion</b>	<b>136</b>
	<b>Perspectives</b>	<b>138</b>
<b>V</b>	<b>Naissance d'une bulle de cavitation : éléments théoriques</b>	<b>139</b>
<b>1</b>	<b>Etats d'équilibre</b>	<b>140</b>
1.1	Liquide infini, théorie classique . . . . .	140
1.2	Effet du confinement . . . . .	144
1.3	Effet de la présence d'un germe gazeux . . . . .	150
1.4	Effet combiné du confinement et de la présence de gaz . . . . .	154
1.5	Généralisation . . . . .	159
1.6	Application aux expériences . . . . .	162
1.7	Conclusion . . . . .	164
<b>2</b>	<b>Dynamique de la bulle de cavitation</b>	<b>166</b>
2.1	Ingrédients mécaniques . . . . .	166
2.2	Forme du potentiel . . . . .	167
2.3	Masse effective . . . . .	170
2.4	Dynamique de la bulle . . . . .	176
2.5	Sources de dissipation . . . . .	185
2.6	Retour sur l'hypothèse quasi-statique . . . . .	194
	<b>Conclusion</b>	<b>198</b>
	<b>Aparté : module de cisaillement du gel</b>	<b>202</b>
<b>VI</b>	<b>Cavitation dans les arbres</b>	<b>203</b>
<b>1</b>	<b>Retour sur les chapitres précédents</b>	<b>204</b>
1.1	Stabilisation du liquide . . . . .	204
1.2	Taille de la bulle de cavitation . . . . .	205
1.3	Dynamique de la bulle de cavitation . . . . .	206
1.4	Conclusion . . . . .	207
1.5	Aparté : le cas des fougères . . . . .	208
<b>2</b>	<b>Expériences sur le pin</b>	<b>208</b>
2.1	Méthodes expérimentales . . . . .	209
2.2	Résultats . . . . .	210
2.3	Discussion . . . . .	213
	<b>Conclusion</b>	<b>214</b>

<b>Conclusion Générale</b>	<b>215</b>
<b>Annexes</b>	<b>217</b>
<b>A Autres techniques de génération d'inclusions</b>	<b>218</b>
A.1 Déplacement d'un capillaire . . . . .	218
A.2 "Flow-focusing" . . . . .	218
<b>B Caractérisation de la vapeur d'eau</b>	<b>219</b>
B.1 Pression de vapeur . . . . .	219
B.2 Précisions sur la définition de la pression de vapeur saturante . . . . .	220
B.3 Humidité relative . . . . .	221
B.4 Point de rosée . . . . .	221
<b>C Caractérisation de l'eau en général</b>	<b>222</b>
C.1 Potentiel chimique . . . . .	222
C.2 Activité . . . . .	222
C.3 Potentiel hydrique . . . . .	223
C.4 Pression osmotique généralisée . . . . .	223
C.5 Coefficient osmotique . . . . .	224
<b>D Absorption des UV</b>	<b>225</b>
<b>E Nombres de Reynolds et Weber</b>	<b>227</b>
<b>F Arrêt d'une bulle dans un fluide</b>	<b>228</b>
<b>G Méthodes</b>	<b>230</b>
G.1 Signaux photodiode . . . . .	230
G.2 Caméra rapide . . . . .	231
G.3 Strobophotographie laser . . . . .	232
<b>H Instabilité de Rayleigh-Plateau</b>	<b>233</b>
<b>I Le son de la cavitation</b>	<b>235</b>
<b>J Energies libres</b>	<b>236</b>
J.1 Liquide et bulle confinés . . . . .	236
J.2 Effet de l'évaporation . . . . .	237
J.3 Gaz parfait . . . . .	238
<b>K Reformulation du diagramme de phase</b>	<b>239</b>
<b>L Elasticité du confinement</b>	<b>242</b>
L.1 Module élastique de l'inclusion . . . . .	242
L.2 Equilibre d'une bulle . . . . .	244
<b>Bibliographie</b>	<b>247</b>

## Notations et abréviations

### Notations

Les unités sont indiquées dans le système international. Lorsque l'unité n'est pas indiquée, le nombre est sans dimension. La liste n'est pas exhaustive et ne prend pas en compte certaines notations utilisées ponctuellement dans le manuscrit. Certaines notations courantes ( $r$  par exemple) ont des significations variables à différents endroits du manuscrit.

### Alphabet latin

$a$	Activité chimique.
$\mathcal{C}$	Constante expérimentale, vaut $f \times R_c$ (m/s).
$C$	Vitesse de propagation (m/s), – $C_\ell$ vitesse du son dans le liquide, – $C_s$ vitesse du son dans l'hydrogel.
$C_D$	Coefficient de traînée pour une bulle sphérique.
$D$	Coefficient de diffusion de l'eau dans l'hydrogel ( $m^2/s$ ), – $D_{\text{eff}}$ coefficient de diffusion effectif d'un front de cavitation.
$e$	Épaisseur des échantillons (m).
$E$	Énergie (J), ou module de Young (Pa), – $E_c$ énergie cinétique, – $E_p$ énergie potentielle.
$F$	Énergie libre (J).
$f$	Fréquence (Hz), ou ponctuellement énergie libre réduite, – $f$ fréquence d'oscillation en volume ( $f_M$ fréquence de Minnaert), – $f_0$ valeur de $f$ pour les petites oscillations, – $f_2$ fréquence d'oscillation de forme à 2 lobes.
$G$	Module de cisaillement (Pa),
$H$	Humidité relative, vaut $p_v/p_{\text{sat}}$
$I$	Intensité délivrée par la photodiode (A).
$k$	Perméabilité de la loi de Darcy ( $m^2$ ) ou constante de raideur (N/m) ou vecteur d'onde ( $m^{-1}$ ).
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $m^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$K$	Module élastique (ou osmotique) de compression (Pa), – $K_{\text{eff}}$ module effectif de l'ensemble {gel-eau}, vaut $K_c K_\ell / (K_c + K_\ell)$ , – $K_c$ module effectif de l'inclusion sphérique (vaut $4G/3$ ), – $K_\ell$ module du liquide (eau), – $K_{\text{osm}}$ module osmotique de l'hydrogel.
$L$	Lagrangien (J).
$m$	Masse (kg), – $m_{\text{bulle}}$ masse effective de la bulle, – $m_\infty$ masse effective d'une bulle dans un liquide infiniment étendu.
$m'$	Molalité (mol/kg).
$M$	Masse molaire (kg/mol).
$p$	Pression (Pa), – $p$ pression effective du liquide, vaut $p_\ell - p_{\text{sat}}$ , souvent assimilée à $p_\ell$ , – $p_{(0)}$ pression du liquide avant cavitation, <sup>1</sup> – $p_0$ pression de référence : $p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , ou pression atmosphérique, – $p_{\text{cav}}$ pression de cavitation (généralement négative), – $p_g$ pression de gaz, – $p_\ell$ pression dans le liquide, – $p_{\text{sat}}$ pression de vapeur saturante à pression atmosphérique,

1. De manière plus générale, il s'agit de la pression effective virtuelle du liquide, qui correspond à un état où on aurait fait disparaître les bulles et germes éventuellement présents, à quantité de liquide constante.

	<ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>p_{\text{sat}}</math> pression de vapeur saturante en phase pure,</li> <li>– <math>p_v</math> pression partielle de vapeur d'eau,</li> <li>– <math>\Delta p</math> écart de pression (positif) dans le liquide entre les états après et avant cavitation.</li> </ul>
$Q$	Facteur de qualité.
$r$	Rayon de courbure de ménisques ou distance entre inclusions ou coordonnée radiale (m),
$\mathcal{R}$	Constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).
$R$	Rayon (m), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>R</math> rayon de la bulle en général,</li> <li>– <math>R^*</math> rayon critique instable dans la CNT,</li> <li>– <math>R_b</math> rayon d'équilibre temporaire de la bulle après cavitation,</li> <li>– <math>R_c</math> rayon d'une inclusion.</li> </ul>
$Re$	Nombre de Reynolds.
$t$	Temps (s), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>t_f</math> durée totale d'expansion de la bulle dans une inclusion après cavitation (embolie),</li> <li>– <math>t_\alpha</math> temps après cavitation pour lequel le volume de la bulle a doublé.</li> </ul>
$T$	Température (K, parfois indiquée en °C avec $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15 \text{ K}$ ) ou période (s), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>T_{\text{th}}</math> période théorique d'oscillation de la bulle, vaut <math>\mathcal{C}/R_c</math>,</li> <li>– <math>T_0</math> période des petites oscillations.</li> </ul>
$v$	Vitesse (m/s), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>v_0</math> vitesse initiale de translation de la bulle après cavitation,</li> <li>– <math>v_h</math> vitesse horizontale du front de cavitation.</li> </ul>
$v_m$	Volume molaire de l'eau liquide ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ).
$V$	Volume ( $\text{m}^3$ ), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>V</math> volume de la bulle en général,</li> <li>– <math>V_b</math> volume d'équilibre de la bulle après cavitation,</li> <li>– <math>V_c</math> volume de l'inclusion,</li> <li>– <math>V_\ell</math> volume de liquide dans l'inclusion.</li> </ul>
$We$	Nombre de Weber.
$x$	Rapport $R/R_c$ (sans dimension), ou coordonnée dans le plan de la surface de l'hydrogel (m).
$y$	Rapport $R/R_{c(0)}$ (sans dimension) ou coordonnée dans le plan de la surface de l'hydrogel, perpendiculaire à $x$ (m).
$z$	Contraction linéaire (sans dimension), ou coordonnée perpendiculaire à la surface de l'hydrogel (m).

### Lettres grecques

$\alpha$	Paramètre sans dimension décrivant la quantité de gaz dans la bulle, dépend de la pression négative.
$\beta$	Rapport entre le rayon d'équilibre de la bulle $R_b$ et le rayon de l'inclusion $R_c$ .
$\gamma$	Paramètre sans dimension décrivant le confinement du liquide, dépend de la pression négative.
$\delta$	distance caractéristique (m) ou écart-type (par exemple $\delta t$ ou $\delta p_{\text{cav}}$ sont respectivement l'écart-type des fluctuations temporelles et des fluctuations de pression de cavitation).
$\eta$	Viscosité (Pa.s), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>\eta</math> première viscosité (de cisaillement),</li> <li>– <math>\eta'</math> seconde viscosité (de compression).</li> </ul>
$\kappa$	Coefficient de perméabilité ( $\text{m}^2/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ ), $\eta\kappa$ est équivalent à $k$ .
$\lambda$	Longueur d'onde (m).
$\mu$	Potentiel chimique (J/mol).
$\nu$	Viscosité cinématique ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).
$\Pi$	Pression osmotique (Pa), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>\Pi_{\text{gel}}</math> pression osmotique d'un hydrogel,<sup>2</sup> parfois simplement notée <math>\Pi</math>.</li> <li>– <math>\Pi_{\text{sol}}</math> pression osmotique d'une solution (en général solution saline).</li> </ul>
$\Pi'$	Pression osmotique généralisée ou équivalente (Pa), <ul style="list-style-type: none"> <li>– <math>\Pi'_{\text{cap}} = 2\sigma/r</math> (capillaire),</li> </ul>

2.  $\Pi_{\text{gel}}$  correspond à ce qui est appelé "pression de gonflement" en physique des polymères, et est différente de ce qui est appelé dans cette communauté pression osmotique, qui vaut  $\pi_{\text{gel}} = \Pi_{\text{gel}} + G$ .

---

	– $\Pi'_{\text{liq}} = p_0 - p_l$ (liquide pur),
	– $\Pi'_{\text{vap}} = \frac{RT}{v_m} \ln(p_v / p_{\text{sat}})$ (vapeur).
$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ ),
	– $\rho_\ell$ masse volumique de l'eau liquide,
	– $\rho_p$ masse volumique du polymère,
	– $\rho_s$ masse volumique de l'hydrogel.
$\sigma$	Tension de surface ( $\text{N/m}$ ), ou contrainte ( $\text{N/m}^2$ ).
$\tau$	Temps caractéristique (s),
$\Upsilon$	Paramètre sans dimension caractérisant la traînée d'une bulle, vaut $C_D Re/4$ .
$\phi$	Fraction volumique de polymère dans un hydrogel ou facteur correctif de masse effective (vaut $m/m_\infty$ ), ou coefficient osmotique,
	– $\phi_0$ fraction volumique de polymère dans l'état "gonflé" ( $\Pi_{\text{gel}} = 0$ ),
$\chi$	Coefficient de Flory du polymère pHEMA dans l'eau.
$\Psi$	Potentiel hydrique (Pa).
$\omega$	Pulsation ( $\text{s}^{-1}$ ), vaut $2\pi f$ .

## Abréviations

B	Spinodale correspondant au seuil de Blake.
C	Point critique.
CNT	Théorie classique de nucléation.
CTT	Théorie de tension-cohésion ("cohesion-tension theory")
DI	(Eau) déionisée.
EGDMA	Diméthacrylate d'éthylène glycol.
HEMA	Méthacrylate d'hydroxyéthyle.
MAA	Acide méthacrylique.
PDMS	Polydiméthylsiloxane.
pHEMA	Polyméthacrylate d'hydroxyéthyle.
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle.
S	Spinodale liée au confinement.
T	Ligne de transition (binodale).

## Autres

- Nous utiliserons différentes unités, courantes dans le domaine de la cavitation, pour la pression : essentiellement le mégapascal ( $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ ), mais aussi le bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ) ou l'atmosphère ( $1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ).
- On désigne par "tension" l'opposé de la pression ( $-p_\ell$ ).
- La notation  $\dot{x}$  désigne une dérivée de  $x$  par rapport au temps, même si la notation  $dx/dt$  est majoritaire dans le manuscrit.
- Quelques indices courants :  $\ell$  désigne le liquide (eau),  $c$  le confinement (inclusion), et (0) l'état avant cavitation, c'est à dire un liquide à pression négative sans bulle (dans l'étude théorique du chapitre V, (0) désigne le liquide homogène sans bulle ni germe, correspondant à  $R = 0$ ).



# Introduction Générale

L'eau est utilisée par les plantes à différents niveaux. Elle permet par exemple leur soutien grâce à la pression de turgescence. Des modifications de cette dernière peuvent entraîner des mouvements, parfois rapides (fermeture des feuilles du *Mimosa pudica* ou mécanisme de capture de plantes carnivores comme la Dionée ...).<sup>1</sup>

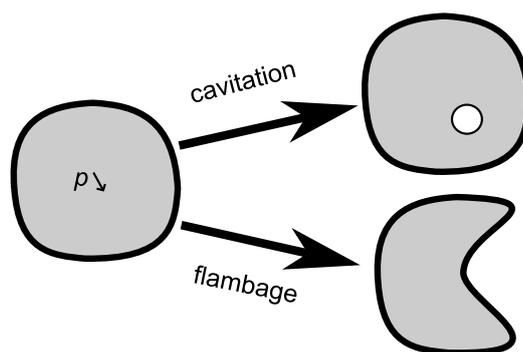
La turgescence implique une surpression, mais dans certains cas, les plantes utilisent aussi des liquides en dépression. Dans l'Utriculaire, plante carnivore des marais, les pièges sont constitués de sacoches millimétriques remplies d'eau à une pression réduite : dans ce cas, la diminution de pression est générée par pompage actif à l'aide de glandes spécialisées.

Cependant, la transpiration naturelle des plantes peut aussi générer des dépressions intenses, parfois si fortes que l'eau est sous tension, c'est-à-dire à *pression négative*. Ceci se produit dans les canaux conducteurs de sève dans les arbres, dans les sporanges d'un grand nombre de fougères ou dans certaines spores de champignons.

Dans tous les cas, le liquide en dépression est confiné à l'intérieur de structures rigides (et souvent poreuses), qui peuvent pourtant s'effondrer si la pression devient trop basse, par exemple par flambage de la paroi. Cependant, si cette dernière est suffisamment résistante, le "point faible" peut être le liquide : on observe alors la cavitation, c'est-à-dire l'apparition d'une bulle qui relâche la tension (figure 1). Ces phénomènes (flambage - cavitation) sont généralement brutaux, car le liquide et/ou le solide sont métastables.

Nous nous intéressons dans ce manuscrit au phénomène de cavitation,<sup>2</sup> en cherchant à comprendre les particularités induites par le confinement. Nous essaierons d'interpréter nos résultats dans le contexte de la cavitation dans les arbres, mais notre perspective sera plus large : les propriétés physiques générales de la cavitation dans de l'eau sous tension dans un milieu rigide et poreux seront explorées.

Nous présenterons des objectifs détaillés de la thèse à la fin du chapitre I, lorsque nous aurons une meilleure idée du contexte et des problématiques liées à ces phénomènes.



**FIGURE 1** – Lorsque la pression d'un liquide confiné dans une enveloppe solide décroît, on peut observer de la cavitation dans le liquide ou du flambage dans le solide.

1. Voir la revue récente de Dumais et Forterre (2011) sur le transport de l'eau dans les plantes.

2. Ce travail fait suite à une étude sur le flambage chez l'Utriculaire, la plante carnivore aquatique évoquée plus haut. J'ai développé ce premier projet pendant mon stage de M2 et sur une partie de mon temps de thèse, un résumé rapide pouvant être trouvé dans une mini-revue (Vincent et Marmottant, 2011). Les publications principales associées sont liées à la biomécanique et au couplage élasticité / hydrodynamique du piège (Vincent *et al.*, 2011b), et à l'étude d'oscillations mécaniques liées au flambage, engendrant des déclenchements spontanés et une "respiration" régulière du piège (Vincent *et al.*, 2011a). Cette série de travaux complète le présent manuscrit, sur le thème "phénomènes métastables dans la nature".

## Organisation du manuscrit

Le manuscrit est articulé en six chapitres, auxquels s'ajoutent des annexes qui précisent des calculs, montrent des expériences secondaires, ou développent des points non nécessaires à la compréhension globale du manuscrit. Au sein du texte principal, on trouvera aussi de nombreuses notes de bas de page et des remarques, qui pourront être mises de côté, tout comme les annexes, lors d'une première lecture. Voici un bref aperçu du contenu des différents chapitres du texte principal.

**Chapitre I** On y présente le contexte général de l'étude, qui concerne la cavitation dans l'eau, la dynamique de bulles et le transport de l'eau dans les arbres. Les objectifs de la thèse sont énoncés en conclusion.

**Chapitre II** Les hydrogels, utilisés comme matériau de base des échantillons, sont présentés et étudiés. C'est l'occasion de détailler quelques méthodes expérimentales et de comprendre comment les gels peuvent engendrer des pressions négatives et de la cavitation dans l'eau.

**Chapitre III** Différentes séries d'expériences sur l'apparition et la propagation de la cavitation dans des micro-inclusions d'eau dans un hydrogel sont menées et analysées, à l'aide des concepts et dispositifs expérimentaux vus au chapitre II.

**Chapitre IV** Dans ce chapitre qui comporte les résultats expérimentaux principaux de la thèse, on développe un aspect particulier du chapitre III qui concerne la dynamique aux temps courts des bulles de cavitation en milieu confiné.

**Chapitre V** C'est le pendant théorique du chapitre précédent, mais pas seulement : la première partie explore de manière assez générale l'effet du confinement sur la nucléation de bulles avec une approche thermodynamique, l'aspect "dynamique" venant dans un deuxième temps.

**Chapitre VI** Pour finir, les résultats des chapitres III à V sont repris en analysant ce qui peut être pertinent dans le contexte du transport de l'eau dans les plantes. De nouvelles méthodes expérimentales sont aussi proposées pour travailler directement sur le système biologique, et les premiers résultats sont discutés.

La partie théorique (chapitre V) développe de manière détaillée les idées physiques liées à la statique et la dynamique de bulles en milieu confiné. Le niveau de détail utilisé n'étant pas indispensable à une interprétation simple des expériences des chapitres précédents, les idées essentielles et quelques calculs préliminaires sont présentés dans les chapitres concernés (III et IV) afin d'éviter au lecteur d'avoir à parcourir tout le chapitre V à leur recherche.

Parmi les différentes facettes de ce travail de thèse, l'aspect mécanique – hydrodynamique concernant les *oscillations radiales de bulles* prend une place particulièrement importante. Le lecteur souhaitant se concentrer spécifiquement sur cette idée pourra suivre le "fil" suivant qui s'étend à travers le manuscrit :

- chapitre I – section 3 (généralités sur les bulles),
- III – 3.1 (apparition d'une bulle de cavitation en milieu confiné),
- IV – 2 et 4 (caractérisation et imagerie des oscillations radiales),
- V – 2 (théorie des oscillations de bulles en milieu confiné).

On mentionne aussi au chapitre VI une extension des modèles d'oscillation pour le cas de bulles cylindriques confinées dans des canaux.

# Chapitre I

## Contexte

Dans ce premier chapitre nous présentons le contexte de la thèse et les notions utiles pour aborder le reste du manuscrit, à savoir la cavitation dans l'eau, la dynamique de bulles, et le transport de l'eau dans les arbres.

Nous rappellerons notamment les différentes méthodes permettant de rendre l'eau métastable en l'amenant à pression négative, et les mécanismes qui peuvent alors provoquer la nucléation de bulles, c'est-à-dire la cavitation. Nous verrons que la métastabilité de l'eau et la cavitation sont des phénomènes courants, notamment dans la nature : nous détaillerons en section 4 le cas du transport de la sève dans les arbres. Avant cela, en section 3, nous montrerons quelques aspects des bulles dans un liquide, notamment leur résonance acoustique mais aussi la dynamique particulière des bulles de cavitation.

Nous concluons en énonçant les objectifs du travail de thèse, compte tenu des éléments de contexte exposés dans le chapitre.

**Note sur le contenu du chapitre** Ce chapitre est volontairement dépourvu d'équations : les détails mathématiques, s'ils sont nécessaires, sont laissés aux chapitres concernés. Les sections 1 et 2 considèrent le phénomène de cavitation de manière assez vaste, alors que les sections 3 et 4 (bulles et arbres) sont plus spécifiques à ce qui sera développé dans la thèse.

# 1 L'eau

## 1.1 Un liquide particulier

L'importance de l'eau dans notre quotidien n'aura échappé à personne, et on pourrait penser tout connaître de ce liquide. En réalité l'eau recèle bien des mystères et présente de nombreuses anomalies par rapport à d'autres liquides, par exemple sa cohésion anormalement élevée, qui lui permet de rester liquide à température et pression ambiante. Ceci provient notamment de l'existence de liaisons hydrogène, et se manifeste macroscopiquement par une tension de surface élevée et une résistance importante à la traction (voir plus bas, section 2.2).

D'autres anomalies, qui nous concerneront moins dans notre étude de la cavitation, existent, par exemple concernant la densité : si celle-ci augmente bien comme la plupart des substances lorsque la température diminue, elle passe par un maximum à environ 4 °C. L'eau liquide est donc moins dense à 0 °C qu'à 4 °C, mais de manière encore plus surprenante l'eau solide (glace) est aussi moins dense que l'eau liquide à la même température (ce qui se traduit par une pente négative de la ligne de transition solide-liquide dans le diagramme pression-température, voir figure I.1).

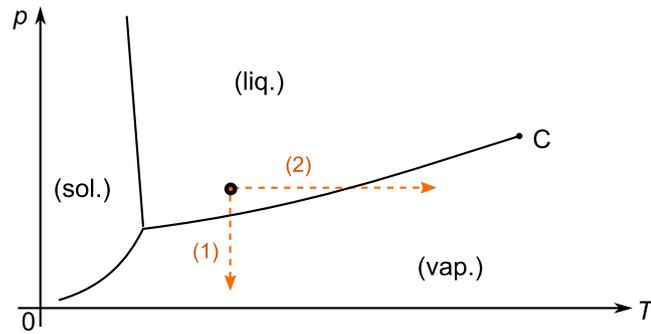
**Remarque** Ces anomalies (il en existe d'autres, voir Debenedetti, 1996) sont d'une grande importance pratique. L'eau liquide est un constituant et un aliment essentiel de la plupart des êtres vivants ; sans une cohésion importante, les grands arbres ne pourraient pas acheminer la sève des racines jusqu'aux feuilles (voir section 4) ; à cause du maximum de densité à 4 °C et de la faible densité de la glace, le gel d'un lac ne se fait qu'en surface, permettant aux organismes aquatiques de survivre pendant l'hiver (Courty et Kierlik, 2002) ; l'augmentation de volume de l'eau lors de la solidification a les conséquences destructives qu'on connaît sur les canalisations ou les roches poreuses pendant l'hiver, etc.

## 1.2 Un liquide compressible

On considère souvent l'eau comme incompressible, et c'est une très bonne approximation dans la vie courante.<sup>3</sup> En effet son module de compression est  $K_\ell \approx 2,2$  GPa dans les conditions ambiantes (Del Grosso et Mader, 1972; Kell, 1975), ce qui signifie qu'il est nécessaire d'appliquer une pression de 0,22 GPa (soit plus de 2000 fois la pression atmosphérique) pour observer un changement relatif de volume de l'eau de 10 %. Ce module dépend en réalité des conditions de température et de pression (Fine et Millero, 1973) et en toute rigueur il faut prendre en compte ces variations pour calculer le changement de volume de l'eau.

D'une manière générale, on peut décrire l'eau par une équation d'état qui permet par exemple d'obtenir sa densité en fonction de la température et de la pression. Plusieurs propositions existent dans la littérature, basées sur différents ajustements des données expérimentales (voir par exemple Speedy, 1982; Haar *et al.*, 1985 ou plus récemment la formulation IAPWS-95, voir Wagner et Pruß, 2002). Nous verrons dans ce manuscrit que la compressibilité de l'eau joue un rôle important dans la dynamique d'une bulle de cavitation, mais nous resterons dans des gammes de pression où supposer  $K_\ell$  constant est une approximation raisonnable.

3. La compressibilité de l'eau est néanmoins un ingrédient essentiel pour la propagation des ondes acoustiques : la vitesse du son dans un liquide est  $C_\ell = \sqrt{K_\ell / \rho_\ell}$  où  $K_\ell$  est le module (adiabatique) de compression, et  $\rho_\ell$  la masse volumique.



**FIGURE I.1** – Diagramme pression-température ( $p - T$ ) schématisé de l'eau (échelles non respectées). Le point noir correspond aux conditions ambiantes. Les trajets (1) et (2) permettent d'obtenir de l'eau métastable surchauffée. L'apparition de bulles dans le liquide métastable est appelée cavitation sur le trajet (1) et ébullition sur le trajet (2). Abréviations : liq. (liquide), vap. (vapeur), sol. (solide), C (point critique).

### 1.3 Transition liquide-vapeur

Nous nous intéresserons dans la suite principalement à la transition liquide-vapeur. Nous redirigeons le lecteur intéressé par les propriétés et les caractérisations de la vapeur d'eau dans l'air vers l'annexe B de ce manuscrit. Pour le moment, intéressons-nous aux trajets (1) ou (2) sur la figure I.1 qui correspondent respectivement à une diminution de la pression à température constante et à une augmentation de la température à pression constante à partir des conditions ambiantes. On effectue (2) lorsqu'on met par exemple de l'eau à chauffer pour faire cuire des pâtes. A partir d'une certaine température ( $100^\circ\text{C}$ ) on rencontre la ligne de transition liquide-vapeur. En ce point la pression est égale à la pression de vapeur saturante<sup>4</sup>  $p_{\text{sat}}$  et la transition liquide-vapeur se produit : c'est l'ébullition. De même lorsqu'on pompe de l'eau en suivant (1) on peut traverser la ligne  $p_{\text{sat}}(T)$ . En réalité l'ébullition n'apparaît pas nécessairement au niveau de la ligne de transition thermodynamique, à cause de l'existence d'états métastables.

### 1.4 Etats métastables

La transition liquide-vapeur ne peut s'amorcer qu'avec la nucléation d'une bulle, ce qui est particulièrement défavorable à cause de la tension de surface élevée de l'eau. Il existe donc une barrière cinétique qui peut permettre de conserver de l'eau liquide en dessous de la ligne de transition liquide-vapeur. On dit alors que l'eau est surchauffée (on parle aussi de retard à l'ébullition) si on effectue le trajet (2), ou étirée si on effectue le trajet (1), même si l'emploi du terme surchauffé est possible dans ce dernier cas. Nous reviendrons plus loin sur la notion d'eau étirée (section 2).

Certaines personnes (incluant le rédacteur de ces lignes) ont pu faire l'expérience d'eau surchauffée en préparant de l'eau chaude au four à micro-ondes. Dans une casserole sur le feu, le fond chauffé regorge de sites de nucléation favorisant l'ébullition et celle-ci se produit à une température proche de  $100^\circ\text{C}$ . Dans un récipient au four à micro-ondes, le chauffage (généralement inhomogène) peut se produire loin des parois et générer une surchauffe importante sans transition. L'introduction ultérieure de la moindre impureté (café, sachet de thé, cuiller) provoque alors une ébullition brutale.

4. Dans les conditions ambiantes où l'air impose une pression de une atmosphère environ sur l'eau, la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$  est très légèrement différente de celle en phase pure  $p_{\text{sat}}^*$ . On trouvera des détails à ce sujet dans l'annexe B.2.

Nous venons de mettre en évidence deux aspects caractéristiques de la nucléation de bulles dans l'eau surchauffée : d'une part l'importance des sites de nucléation, et d'autre part son caractère violent. Dans l'eau étirée, le même phénomène peut apparaître, on l'appelle alors "cavitation". Nous y consacrons la prochaine section.

### Remarques

- De nombreuses expériences sur la dynamique de bulles utilisent en fait le trajet (2) en focalisant un laser pulsé,<sup>5</sup> ce qui a pour effet de vaporiser le liquide au voisinage du point focal. On parle alors malgré tout de "cavitation laser". Nous montrerons quelques exemples issus de cette technique en section 3. En fait, la dynamique est similaire au cas d'un liquide étiré : au lieu que ce soit le liquide qui "tire" la bulle, c'est la vapeur qui la "pousse" de l'intérieur.
- Le retard à la transition n'est pas l'apanage de l'ébullition et peut par exemple se manifester sur la transition liquide solide. On parle alors d'eau surfondue, qui peut se trouver dans les nuages par exemple, et qui est d'une importance particulière pour la survie de certains organismes vivants l'hiver (Debenedetti, 1996).

## 2 La cavitation

Comme nous venons de le voir, l'eau (et c'est le cas de tous les liquides) peut exister en dessous de sa pression de vapeur saturante dans un état métastable. Ce dernier peut être rompu par l'apparition de bulles au sein du liquide : c'est la cavitation.<sup>6</sup>

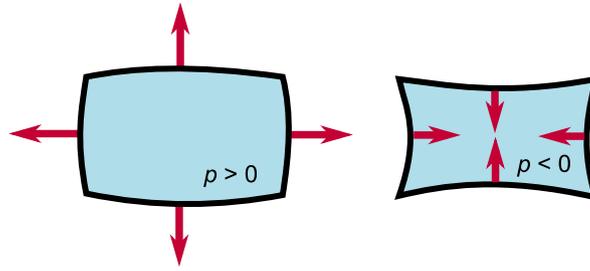
Un fait spectaculaire, particulièrement marqué avec l'eau, est que la pression absolue à laquelle la cavitation se produit est le plus souvent *négative*. Ceci provient du fait qu'un liquide, du fait de sa cohésion interne peut supporter des forces de traction, tout comme un solide. Une image utile est celle d'une assemblée de ressorts en série représentant les molécules d'eau : en éloignant les deux extrémités de la chaîne, l'ensemble des ressorts s'allonge, et chacun d'entre eux "tire" sur ses voisins : l'opérateur tenant l'ensemble ressent une force dirigée vers les ressorts. De la même manière, un liquide à pression négative est "étiré" : les distances intermoléculaires sont plus grandes que dans les conditions ambiantes, ce qui aboutit à une attraction moyenne entre toutes les molécules mais aussi entre les molécules et la paroi du récipient dans lequel elles se trouvent : contrairement à un liquide à pression positive qui "pousse" sur les parois, le liquide à pression négative les "tire" de l'intérieur (figure I.2). Notons que comme la pression  $p$  est négative, on définit souvent une grandeur positive appelée *tension* qui vaut  $-p$  (parfois  $p_{\text{sat}} - p$ , mais la différence induite par  $p_{\text{sat}}$  est généralement négligeable).

On comprend bien la métastabilité d'un tel liquide en imaginant l'apparition d'une zone où la cohésion serait réduite pour diverses raisons (fluctuations de densité, présence d'impuretés etc., voir section 2.3). Les molécules peuvent alors s'éloigner et créer un vide (une "cavité"). Le liquide en tension "tire" sur les parois de cette cavité, il tend donc à la faire croître, et une bulle macroscopique peut apparaître : il y a alors cavitation.

Notons qu'un gaz est toujours à une pression positive du fait des interactions internes attractives quasi nulles : il ne peut donc pas être en équilibre mécanique avec un liquide

5. On peut aussi trouver l'utilisation de décharges électriques, voir par exemple Kling et Hammitt (1972).

6. En général, comme nous l'avons évoqué, on limite le terme "cavitation" au cas où on fait varier la pression à température constante, et on préfère le terme "ébullition" lorsqu'on modifie la température. La distinction n'est pas toujours très nette, par exemple dans le cas de la méthode de Berthelot (voir section 2.1) où on suit une isochore et où la température et la pression varient donc en même temps.



**FIGURE I.2** – Un liquide à pression positive (à gauche) pousse sur les parois d'un récipient alors qu'un liquide à pression négative (à droite) "tire" dessus. Le récipient, supposé élastique (et situé dans le vide), se déforme sous l'effet de ces forces.

en tension. Par conséquent, ce dernier ne peut exister à l'équilibre que dans un contenant solide exempt de gaz.<sup>7</sup> Pour cette raison, nous ne sommes pas familiers avec les liquides à pression négative même s'ils nous entourent (voir section 2.4) et l'expérimentateur qui souhaite étudier cet état particulier doit user de divers stratagèmes. Nous allons ci-dessous présenter quelques-unes de ces méthodes.

## 2.1 Méthodes

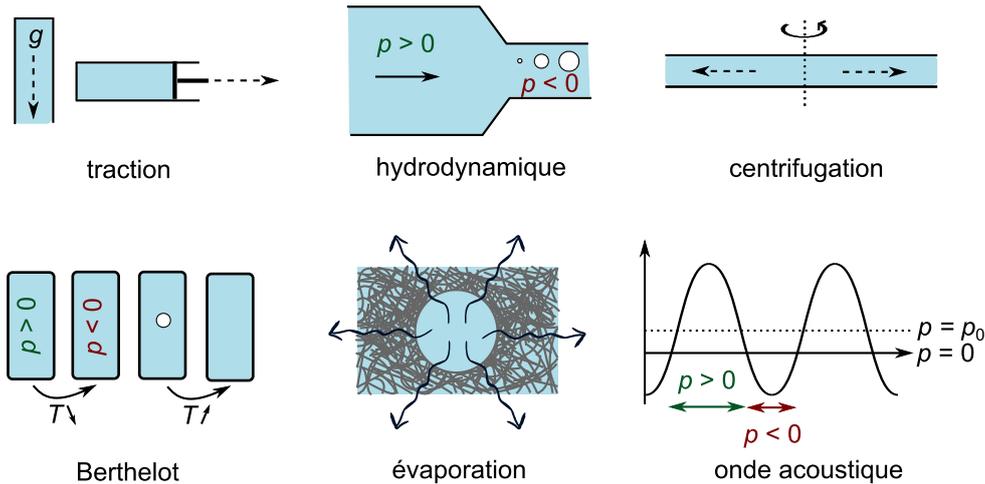
Tirer sur un solide fait partie de notre expérience quotidienne, mais comment étirer un liquide pour l'amener à pression négative? Voici quelques possibilités (la liste n'est pas exhaustive et de nombreuses variantes existent au sein d'une technique), le lecteur intéressé pourra consulter le livre de Trevena (1987) ou les revues plus récentes de Caupin et Herbert (2006) et Mørch (2007) pour plus de détails et des références complètes. Les exemples présentés ci-dessous sont illustrés sur la figure I.3, et les ordres de grandeur de pressions négatives indiqués concernent l'eau à température ambiante.

**Traction** On peut étirer un liquide mécaniquement à l'aide d'une expérience simple : prenons une seringue remplie d'eau et sans bulle d'air, dont on scelle la pointe. En tirant sur le piston, on peut étirer le liquide jusqu'à ce qu'une bulle apparaisse par cavitation. Le propre poids du liquide peut aussi générer de la tension dans un tube vertical, comme remarqué par Huygens au XVII<sup>e</sup> siècle (c'est d'ailleurs historiquement la première étude de l'eau à pression négative selon Caupin et Herbert, 2006). Deux siècles après, Osborne Reynolds obtenait avec cette méthode des tensions de quelques bars (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa).

**Hydrodynamique** Si les effets visqueux sont faibles, la pression d'un liquide diminue lorsque sa vitesse augmente, ce qui est à la base de l'effet Venturi. Ainsi, dans le resserrement d'un canal où de l'eau circule à grande vitesse, on peut observer des bulles de cavitation provenant du fait que la pression devient inférieure à la pression de vapeur saturante, voire négative. Les tensions associées sont généralement faibles, de l'ordre de quelques bars au maximum (Franc *et al.*, 1995; Mørch, 2007).

**Centrifugation** Lorsqu'on fait tourner un liquide contenu dans un tube ouvert comme indiqué sur la figure I.3, les zones de part et d'autre de l'axe de rotation tendent à être expulsées par effet centrifuge et tirent l'une sur l'autre, entraînant une dépression au centre

7. Comme nous le verrons plus tard, la coexistence entre un liquide à pression négative et un gaz à pression positive peut être néanmoins possible grâce à la pression de Laplace, liée à la tension de surface.



**FIGURE I.3** – Quelques méthodes pour générer des pressions négatives et de la cavitation dans un liquide : traction (sous l’effet du poids propre du liquide ou d’une force extérieure), hydrodynamique par effet Venturi, centrifugation, méthode de Berthelot (ou refroidissement isochore), évaporation à travers un matériau poreux, onde acoustique. Les flèches pointillées représentent des forces, alors que les flèches pleines symbolisent des mouvements.

qui peut devenir une tension si la vitesse de rotation est suffisamment grande. Si Reynolds a testé le premier cette technique, c’est Briggs qui a obtenu les meilleurs résultats, avec des tensions supérieures à 25 MPa ( $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ ) à température ambiante (Briggs, 1950). Cette technique est aussi utilisée pour étudier la cavitation dans les plantes (Co-chard, 2002), voir section 4.

**Isochore (méthode de Berthelot)** L’eau se contracte lorsqu’elle refroidit, et ceci jusqu’à une température de  $4^\circ\text{C}$  environ. Si on maintient son volume constant, par exemple en utilisant un récipient rigide, l’eau se retrouve donc pendant le refroidissement à un volume plus grand que son volume “naturel” : elle est étirée et des pressions négatives peuvent être générées, menant à la cavitation.<sup>8</sup> Inventée par Berthelot (1850) qui a mesuré des tensions de quelques mégapascals, cette méthode a été largement reprise jusqu’à aujourd’hui, donnant des résultats très variés descendant jusqu’à  $-20 \text{ MPa}$  environ (voir la compilation de Caupin et Herbert, 2006), à une exception près : le record de tension obtenu par Zheng *et al.* (1991) avec une pression estimée<sup>9</sup> à  $-140 \text{ MPa}$  provient de l’application de la technique de Berthelot à de l’eau piégée dans des inclusions de quartz.

**Evaporation** Imaginons un liquide auquel on enlèverait progressivement des molécules, dans un réservoir rigide auquel le liquide adhère bien. Comme une quantité moindre doit remplir le même volume, la pression diminue et peut devenir négative. Ce “pompage” peut être fait par évaporation, avec un réservoir poreux : un flux naturel de liquide se produit vers l’air si celui-ci n’est pas saturé en vapeur d’eau. Ceci ne peut être

8. Pour obtenir le liquide homogène initial et recommencer l’expérience après l’apparition de la bulle de cavitation, on augmente la température : le volume du liquide augmente jusqu’à dissolution de la bulle.

9. Dans ce cas la valeur numérique provient d’un calcul pour convertir la température à laquelle la bulle apparaît en pression, en utilisant une équation d’état de l’eau extrapolée depuis les pressions positives, comme c’est souvent le cas dans la méthode de Berthelot. Certains auteurs mesurent directement la pression dans le liquide à l’aide de diverses techniques résumées par Caupin et Herbert (2006).

réalisé que si le maillage du milieu poreux est assez fin, pour éviter l'aspiration d'air depuis l'extérieur (du fait de sa pression supérieure à celle du liquide). L'équilibre mécanique est permis par la présence de ménisques liquide-gaz à la surface du milieu poreux, qui supportent la différence de pression grâce aux effets capillaires. Avec cette méthode, Wheeler et Stroock (2008) ont obtenu des pressions jusqu'à  $-22$  MPa en utilisant un hydrogel de polymère comme milieu poreux.<sup>10</sup> C'est la méthode que nous avons choisie (nous détaillerons sa mise en oeuvre au chapitre II), dont on retrouve aussi le principe dans les plantes et notamment les grands arbres pour faire monter la sève, voir section 4. Les premières expériences utilisant cette technique sont d'ailleurs inspirées du transport de l'eau dans les plantes (Dixon et Joly, 1895).

**Ondes acoustiques** On peut aussi obtenir de l'eau métastable sur des durées très courtes avec des ondes acoustiques : si leur amplitude est plus grande que la pression atmosphérique, le liquide est en tension sur une partie de l'oscillation. La technique acoustique a été largement utilisée notamment dans l'eau (voir les compilations de Caupin et Herbert, 2006; Mørch, 2007) et permet d'atteindre des pressions négatives variables selon les études mais dont les plus basses sont proches de  $-25$  MPa (Herbert *et al.*, 2006). On peut aussi soumettre un liquide à une onde de choc (voir Trevena, 1987) ; les pressions de cavitation obtenues sont comparables à celles issues de la méthode acoustique (Caupin et Herbert, 2006).

La première remarque qu'on peut faire à la suite de cette liste, c'est que l'eau peut supporter des tensions extrêmement élevées (plusieurs centaines de fois la pression atmosphérique). Comme nous l'avons déjà suggéré, ceci provient de la grande cohésion de l'eau liquide.<sup>11</sup>

D'autre part, les valeurs diffèrent d'une technique à l'autre, mais surtout au sein d'une même technique. On peut d'ailleurs constater que pour la plupart des méthodes, les plus grandes tensions reportées sont comparables, de l'ordre de  $20-30$  MPa, et on peut se demander s'il s'agit du seuil de cohésion de l'eau.<sup>12</sup> Un grand nombre d'expériences n'atteint cependant jamais des tensions élevées et celles qui y arrivent le font au prix d'une attention particulière sur la pureté de l'eau et sur la propreté des instruments utilisés. Ceci suggère l'existence d'autres mécanismes qui provoqueraient la cavitation avant de mettre en défaut la cohésion de l'eau. Nous discutons de ces points dans les sections suivantes.

## 2.2 Limite de la cohésion d'un liquide

Lorsqu'on diminue la pression (c'est-à-dire quand on augmente la tension) dans un liquide, son volume et par conséquent les distances intermoléculaires augmentent. Les interactions entre les molécules permettent de maintenir la cohésion mais ceci ne peut pas

10. Ce n'est pas un matériau infiniment rigide, mais il l'est suffisamment pour pouvoir supporter une telle pression négative sans s'effondrer. Les auteurs cités ne sont pas les premiers à utiliser de l'évaporation pour générer de la tension mais ils ont considérablement amélioré, grâce à un choix judicieux du matériau, les méthodes précédentes (détaillées dans Wheeler et Stroock, 2009). Ces dernières n'atteignaient pas de pressions plus basses que  $-1$  MPa environ.

11. Cependant la capacité à résister à la traction est un phénomène assez général avec les liquides, et l'ordre de grandeur de  $20$  MPa se retrouve dans d'autres liquides moins cohésifs, voir Arvengas (2011); Arvengas *et al.* (2011).

12. Les résultats du groupe de Angell montrent qu'on peut atteindre des tensions plus élevées dans les inclusions de quartz (Angell et Qing, 1989; Zheng *et al.*, 1991), mais l'origine de la différence importante entre ces résultats et la plupart des résultats obtenus par d'autres méthodes reste inconnue et débattue (Caupin et Herbert, 2006).

durer éternellement : dans la limite d'une distance infinie, les molécules ne se "voient" plus. Il existe donc une distance  $\delta$  à partir de laquelle l'attraction entre les molécules diminue. A cette distance limite correspond une pression  $p_{\text{lim}}$ , qui est la pression minimale que peut supporter mécaniquement le liquide.

On peut estimer un ordre de grandeur de  $p_{\text{lim}}$  à l'aide de l'expérience de pensée suivante : prenons une colonne de liquide de section  $S$  qu'on cherche à "briser" en deux parties. Le coût énergétique associé à la création de deux interfaces est  $E = 2\sigma S$  où  $\sigma$  est la tension de surface du liquide. On doit donc fournir un travail minimal  $W = E$  pour séparer en deux la colonne. Comme les forces intermoléculaires ne sont significatives que sur une distance  $\delta$ , on a  $W \simeq F \times \delta$  où  $F$  est la force exercée par l'opérateur sur le liquide. Si on souhaite "casser" le liquide il faut appliquer une contrainte  $p_{\text{lim}}$  soit une force d'extension  $F = p_{\text{lim}} \times S$ . On trouve ainsi en égalant  $W$  et  $E$  que  $p_{\text{lim}} \simeq -2\sigma/\delta$ , soit environ  $-150$  MPa si on prend la tension de surface de l'eau  $\sigma = 73$  mN/m et  $\delta \simeq 1$  nm.<sup>13</sup> L'eau serait donc capable de supporter plus de mille fois la pression atmosphérique selon cette estimation !

**Remarque** Quantitativement, le fait qu'en étirant le liquide la tension passe par un maximum signifie que le module de compression du liquide  $K_\ell = -V \partial p / \partial V$  devient nul.<sup>14</sup> On constate effectivement que  $K_\ell$  diminue lorsqu'on diminue la pression dans la zone  $p > 0$  (voir par exemple Fine et Millero, 1973) et il est tentant d'extrapoler cette variation dans la zone  $p < 0$  pour évaluer à quelle pression on obtiendrait  $K_\ell = 0$ .<sup>15</sup> En appliquant cette idée, Speedy (1982) trouve une pression limite proche de  $-200$  MPa à température ambiante ce qui confirme l'ordre de grandeur précédent. D'autres équations d'état comme celle proposée par Haar *et al.* (1985) donnent des résultats comparables, autour de  $-150$  MPa.

La pression que nous venons d'évaluer correspond à une limite de stabilité mécanique de l'eau, la *spinodale*.<sup>16</sup> Elle représente une limite théorique inatteignable en pratique, à cause des fluctuations thermiques ou d'autres mécanismes qui favorisent la cavitation dans le liquide métastable à des tensions plus modérées.

### 2.3 Mécanismes de cavitation

Au vu des résultats expérimentaux qui montrent que la cavitation apparaît à des tensions généralement bien plus faibles que  $100$  MPa, on peut sans difficulté imaginer que l'on n'observe alors pas le seuil de cohésion "intrinsèque" de l'eau. Ce n'est pas surprenant, puisque le liquide à pression négative est métastable et donc par définition une perturbation de suffisamment grande amplitude peut briser l'équilibre. Comme nous l'avons déjà signalé, le fait que le liquide soit en tension tend à amplifier la croissance de cavités en son sein, mais il faut au préalable nucléer ces cavités. Différents processus de nucléation existent et sont classés en deux grandes catégories : la nucléation *homogène* où une

13. Il paraît raisonnable de supposer que les molécules interagissent sur une distance de quelques fois la distance intermoléculaire, qui est de l'ordre de  $0,3$  nm dans l'eau.

14. On retrouve ici la condition générale de stabilité d'un système qui est que sa compressibilité doit être positive, voir par exemple Landau et Lifchitz (1967). Dans l'expression de  $K_\ell$ , les dérivées partielles laissent entendre qu'on effectue une transformation à température constante.

15. Notons que Davitt *et al.* (2010) ont montré expérimentalement que l'équation d'état de l'eau suit avec une excellente approximation le prolongement de celle obtenue à pression positive, et ce jusqu'à  $-26$  MPa, qui est leur limite expérimentale.

16. On peut aussi évaluer la tension spinodale à partir de potentiels d'interaction modèles comme celui de Lennard-Jones, avec des paramètres qui reproduisent bien d'autres propriétés de l'eau à pression positive. On trouve alors une pression de l'ordre de  $-50$  MPa (Trevena, 1987; Franc *et al.*, 1995).

cavité apparaît spontanément au sein du liquide et la nucléation *hétérogène* où des éléments extérieurs au liquide (gaz, surface solide) sont impliqués.

### 2.3.1 Nucléation homogène

Les fluctuations thermiques dans un liquide en tension peuvent faire apparaître localement des zones de densité plus faible où la cohésion est moindre. Tel un élastique tendu où une ouverture apparaîtrait, on pourrait s'attendre à ce que la pression négative fasse croître rapidement ce défaut dans le liquide. Cependant, la création d'une interface liquide-gaz est défavorable énergétiquement (cela se traduit macroscopiquement par la tension de surface), ce qui tend à refermer les petites ouvertures. La cavitation ne se produit donc que pour des fluctuations suffisamment grandes, moins probables, de façon à ce que la tension du liquide "gagne" sur la tension de surface.<sup>17</sup>

L'apparition de la cavitation dépend donc de l'occurrence de telles fluctuations, qu'on peut estimer à l'aide de diverses théories. La plus courante d'entre elles, la théorie classique de nucléation (CNT, pour "classical nucleation theory"), considère des cavités sphériques avec une transition abrupte liquide-gaz, et permet d'estimer à l'aide d'un calcul d'activation thermique que la probabilité de cavitation homogène dans l'eau à température ambiante devient significative pour des pressions proches de  $-150$  MPa (Fisher, 1948; Blander et Katz, 1975; Caupin et Herbert, 2006). Nous reviendrons sur les calculs qui arrivent à ce résultat au chapitre V section 1.1. La prise en compte de l'épaisseur de l'interface liquide-gaz permet d'obtenir des pressions de cavitation légèrement moins négatives, mais du même ordre de grandeur (voir par exemple Caupin, 2005).

La nucléation homogène se produit donc lorsqu'on se situe relativement près de la spinodale, ce qui traduit la difficulté de créer une bulle au sein du liquide, même métastable. On peut interpréter ce type de cavitation comme étant une perte de cohésion activée thermiquement.

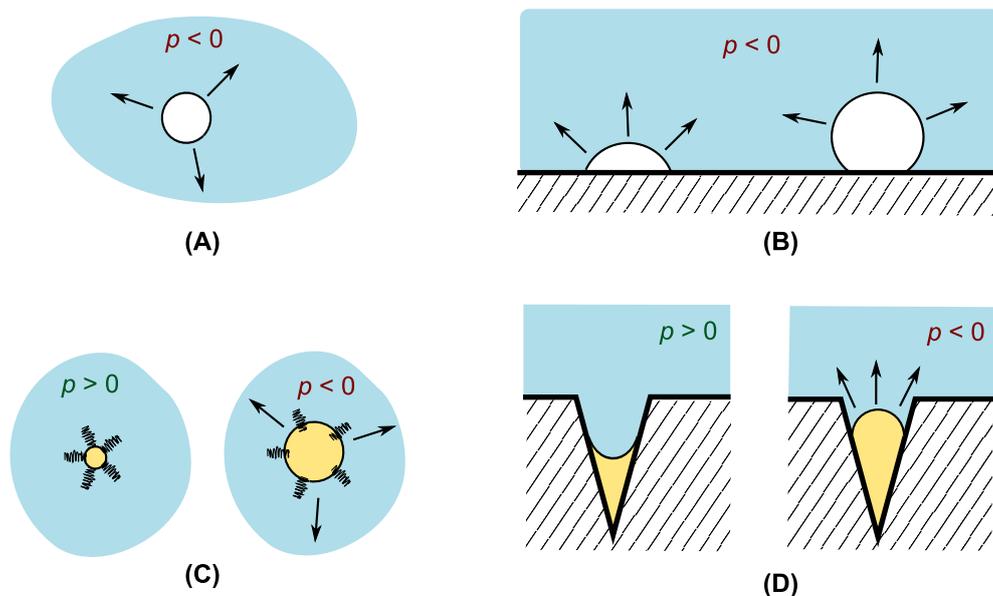
### 2.3.2 Nucléation hétérogène

En pratique un liquide contient toujours des impuretés ou du gaz dissous qui peuvent modifier sa cohésion. De plus, le récipient qui contient le liquide peut favoriser la nucléation de bulles, qui apparaissent à l'interface liquide-solide. Dans ce dernier cas, la cavitation est liée à la perte d'*adhésion* entre le liquide et le solide plutôt qu'à un défaut de *cohésion* du liquide, et ce type de nucléation se produit donc plutôt sur des surfaces qui ont peu d'affinités avec le liquide, c'est-à-dire des surfaces hydrophobes. Nous discutons de ces différents aspects ci-dessous.

**Surface solide** A priori, n'importe quelle surface solide pas totalement mouillante permet d'abaisser le coût énergétique de nucléation par rapport au cas homogène, grâce au fait de n'avoir à créer qu'une portion de sphère (voir figure I.4B), voir Blander et Katz (1975); Debenedetti (1996).<sup>18</sup> En pratique, l'effet n'est sensible que pour des surfaces hy-

17. On remarque qu'il s'agit de la compétition entre deux tensions, l'une en volume qui tend à faire grossir la fluctuation et l'autre en surface qui tend à la résorber. Le rapport surface sur volume étant plus grand pour les petites cavités, c'est bien l'effet de la tension de surface qui est dominant dans ce cas.

18. En milieu fortement confiné le germe de nucléation peut prendre des formes plus complexes que celles de la figure I.4B, voir par exemple Lefevre *et al.* (2004). Dans ce dernier cas, la nucléation se fait dans un milieu poreux fortement hydrophobe et aboutit même à une cavitation à pression positive, supérieure à la pression de vapeur saturante ! Nous ne rentrerons pas dans les détails de ces phénomènes, qui concernent la désorption des liquides dans les milieux poreux.



**FIGURE 1.4** – Exemples de mécanismes de cavitation. Les flèches représentent des mouvements, le blanc du vide ou de la vapeur, le jaune du gaz, et les hachures symbolisent un solide. Par souci de clarté, l'interface liquide-vapeur est dessiné comme étant abrupte. (A) Nucléation homogène. (B-D) Nucléation hétérogène par différents mécanismes : (B) nucléation aidée par une surface (hydrophobe à gauche, hydrophile à droite), (C) germe gazeux stabilisé par une peau organique, (D) germe gazeux stabilisé dans une anfruosité hydrophobe. L'effet de substances dissoutes dans le liquides n'est pas représenté, il serait proche du cas (A) avec simplement une cohésion moins grande dans le liquide.

drophobes (voir Caupin et Herbert (2006) et chapitre V section 1.5.3 de ce manuscrit).<sup>19</sup>

**Substances dissoutes** La présence d'espèces chimiques dissoutes, que ce soient des gaz, des liquides ou des solides, peut affaiblir la cohésion de l'eau en perturbant les liaisons hydrogène. Macroscopiquement, ceci se traduit par une baisse de la tension de surface, effet qu'on peut prendre en compte directement dans la CNT (voir par exemple dans ce manuscrit au chapitre V section 1.6.2). Dans le cas des gaz dissous, on s'attend cependant à un effet négligeable sur la tension de surface, même à saturation (Kuper et Trevena, 1952; Trevena, 1987). Ceci peut paraître surprenant au premier abord, étant donné le nombre d'expériences qui voient un effet considérable de la quantité d'air dissous sur la pression de cavitation (voir par exemple Galloway, 1954 ou Crum, 1979). En fait, lorsqu'il y a du gaz dissous dans le liquide, ceci rend plus probable la formation de bulles ou poches gazeuses (et peut ralentir leur dissolution éventuelle). Ce sont ces "germes gazeux" qui peuvent avoir des conséquences importantes sur la résistance d'un liquide à la cavitation (voir paragraphe ci-dessous).

**Germes gazeux** La présence de bulles dans un liquide "affaiblit" celui-ci : lorsqu'on va tenter de l'étirer, on va faire grossir ces bulles sans diminuer significativement la pression. Dans un liquide pur, de telles bulles (contenant du vide ou la vapeur du liquide) n'existent pas : soit elles sont trop petites et s'effondrent sous l'effet de la tension de surface, soit

<sup>19</sup> D'autre part, puisque ce type de nucléation ne peut apparaître que sur une surface, le nombre de sites de nucléation est limité, ce qui peut avoir pour effet de rendre moins probable la cavitation hétérogène par rapport à la cavitation homogène (un exemple peut être trouvé dans l'étude de Wheeler et Stroock, 2009).

elles sont trop grosses et “explosent” si la pression est négative (voir discussion à ce sujet au chapitre V section 1.5.3). De même, une bulle de gaz n’est jamais stable sur le long terme, quelle que soit la pression du liquide : si le liquide est sous-saturé en gaz<sup>20</sup>, la bulle s’effondre, s’il est sur-saturé, elle grandit par diffusion de gaz du liquide vers la bulle, et s’il est saturé, elle est en équilibre instable (Epstein et Plesset, 1950). Ceci n’est vrai que si le gaz a la possibilité de diffuser de la bulle vers le liquide et vice-versa.

On peut cependant avoir à considérer des bulles gazeuses pour des phénomènes rapides devant leur temps de résorption (qui est de l’ordre de 1 – 100 s pour une bulle de l’ordre de 10  $\mu\text{m}$ , voir Franc *et al.*, 1995 ou Duncan et Needham, 2004). Ainsi, Blake (1949) a montré qu’un germe gazeux sphérique en solution pouvait être stable, mais qu’il devenait instable sous l’effet d’une augmentation suffisante de sa taille ou de la tension dans le liquide (voir chapitre V section 1.3). La vulnérabilité d’un liquide est alors donnée par le germe de plus grande taille qu’il contient.

En fait, les germes gazeux peuvent aussi être stabilisés sur des temps longs : Harvey *et al.* (1944) ont proposé un mécanisme de piégeage dans des fissures microscopiques hydrophobes d’une surface solide. Leur modèle idéal d’anfractuosités conique, largement repris par la suite (voir par exemple Apfel, 1970), montre que dans une configuration telle que celle présentée sur la figure I.4D à pression positive, la poche gazeuse peut être stable sous certaines conditions si le solide est hydrophobe.<sup>21</sup> Une application ultérieure de tension dans le liquide permet d’extraire ce germe (partie droite de la figure I.4D), provoquant la cavitation.<sup>22</sup>

Fox et Herzfeld (1954), ont proposé un autre mécanisme qui permet de garder l’idée de germes sphériques en solution et qui consiste à considérer la présence de particules organiques adsorbées sur l’interface liquide-gaz (figure I.4C), qui se concentrent lorsque la taille du germe diminue jusqu’à bloquer la diffusion du gaz. Des études théoriques ont montré que le changement dans le seuil de Blake introduit par cette “peau organique” était faible voire négligeable (Atchley, 1988; Mørch, 2007).<sup>23</sup>

**Remarque** Dans les deux cas précédents, une pressurisation préalable du liquide doit permettre d’augmenter sa résistance à la cavitation en réduisant la taille des germes gazeux, ce qui a été observé expérimentalement (Winterton, 1977).

Ce qu’on pourra retenir, c’est que d’une manière générale, la présence de germes gazeux, quel que soit le mécanisme qui les stabilise, peut affaiblir considérablement la résistance d’un système à la cavitation, et que des germes arbitrairement gros peuvent pro-

20. On définit ici la notion de saturation par rapport à la pression de gaz dans la bulle. Pour une certaine pression en gaz  $p_g$  il existe une concentration d’équilibre  $C_{g,eq}$  dans le liquide. Si la concentration est plus grande que  $C_{g,eq}$ , le liquide est dit sur-saturé, et sous-saturé dans le cas inverse. En général, on peut considérer que  $p_g$  et  $C_{g,eq}$  sont proportionnels : c’est la loi de Henry.

21. Le lecteur intéressé pourra trouver un bon résumé dans le livre de Trevena (1987). L’idée principale est que dans cette géométrie, la pression du gaz peut *diminuer* lorsque la pression du liquide augmente, à cause de la tension de surface, du fait que la courbure du ménisque est opposée au cas d’une bulle en solution. Ceci crée un “appel” de gaz depuis la solution, qui “regonfle” la poche gazeuse, la ramenant vers son état initial. Le solide hôte peut être la paroi du récipient ou des particules microscopiques dispersées dans l’eau, ce qui permet d’envisager ce mécanisme même lorsque la cavitation apparaît loin des bords du récipient, comme dans certains cas de cavitation acoustique.

22. Cette théorie est compatible avec de nombreuses observations expérimentales (voir les résultats de Winterton, 1977; Crum, 1979 ou la discussion de Apfel, 1970) mais souffre du fait qu’il est difficile de caractériser précisément la géométrie et les propriétés de mouillage des sites de nucléation.

23. Quelques observations expérimentales soutiennent ce modèle (Yount, 1979; Johnson et Cooke, 1981) mais la taille micrométrique des germes observés ne permettrait pas à de l’eau de supporter des tensions supérieures à quelques bars.

voquer de la cavitation à une pression arbitrairement proche de la pression de vapeur saturante, donc à des degrés de métastabilité faibles.

Une autre manière de formuler les choses, c'est de dire qu'un germe gazeux introduit une seconde limite spinodale dans le système, qui correspond à l'apparition d'une instabilité mécanique du *germe gazeux* (et non plus du liquide). Comme dans le cas précédent, la cavitation se produit avant d'atteindre ce seuil d'instabilité à cause des fluctuations thermiques. Nous développerons ces idées au chapitre V où nous nous intéresserons aussi à la modification du seuil de Blake avec le confinement.

### 2.3.3 Discussion

Nous venons de voir que la métastabilité d'un liquide à pression négative est associée à des phénomènes de nucléation qui provoquent la cavitation avant d'atteindre le seuil réel de cohésion mécanique du liquide (spinodale). La cavitation homogène est ce qui se rapproche le plus de ce seuil mais son observation expérimentale demande des précautions importantes pour éviter tous les autres mécanismes de nucléation hétérogène qui ont généralement lieu à des tensions moins élevées. A ce jour, il n'existe qu'une seule expérience publiée qui est interprétée comme un processus homogène (Zheng *et al.*, 1991) dans l'eau à température ambiante<sup>24</sup> et toutes les applications pratiques font sans doute intervenir des mécanismes hétérogènes (bien que les causes exactes de la limitation d'un grand nombre des techniques à des tensions de l'ordre de 20 – 30 MPa environ restent débattues).

Notamment, la présence de germes gazeux (stabilisés par des particules solides ou des molécules organiques par exemple) est probablement à la source des très faibles degrés de métastabilité atteints dans les expériences de cavitation hydrodynamique et dans un grand nombre d'expériences utilisant les autres méthodes présentées, ce qui souligne l'importance de la pureté du liquide.<sup>25</sup>

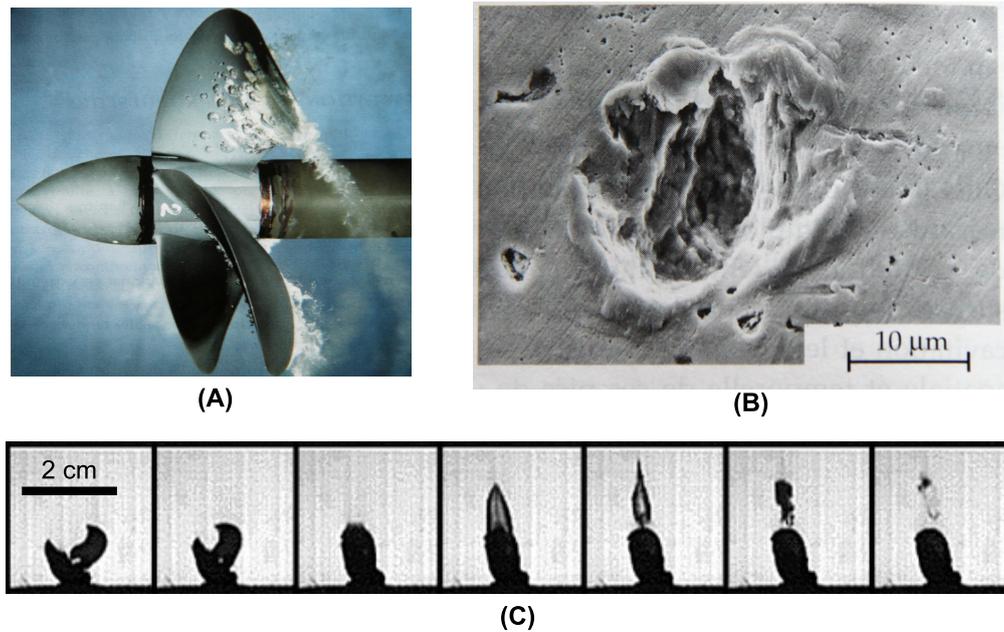
Dans les cas où le liquide est sous une pression négative statique dans un récipient solide (Berthelot, évaporation, centrifugation ...) la présence de parois en contact avec le liquide à pression négative est déterminante sur la tension atteignable : non seulement celles-ci peuvent contenir des germes gazeux dans des fissures, mais elles peuvent aussi favoriser la cavitation si elles sont hydrophobes. Ceci montre l'importance d'utiliser des matériaux hydrophiles qui fourniront un bon "ancrage" au liquide à pression négative.

Dans nos expériences, nous utilisons la technique d'évaporation pour générer des pressions négatives statiques suivant la méthode de Wheeler et Stroock (2008). Le matériau utilisé est un hydrogel hydrophile ce qui limite a priori le mécanisme de cavitation hétérogène sur la paroi. Le remplissage de l'inclusion est fait par trempage dans de l'eau dégazée, ce qui réduit ou dissout d'éventuels germes gazeux ; de plus, l'eau avant d'atteindre l'inclusion doit traverser le milieu poreux qui a un maillage nanométrique (voir chapitre II), elle est donc naturellement filtrée de ses impuretés, ce qui permet d'atteindre des tensions élevées, supérieures à 20 MPa.

---

24. En effet, à des températures plus proches du point critique, la limite spinodale se situe à des pressions moins négatives voire positives et les prédictions de la CNT pour la nucléation homogène sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux, voir Caupin et Herbert (2006), figure 2.

25. Malgré tout, il est remarquable que Herbert *et al.* (2006) ne voient qu'une très faible différence entre l'eau distillée et l'eau du robinet concernant la pression de cavitation.



**FIGURE I.5** – Exemples de phénomènes de cavitation hydrodynamique liées à l’accélération d’un liquide : (A) à proximité d’une hélice dans l’eau, (B) dégâts provoqués sur une autre hélice en laiton, (C) cavitation générée par la fermeture brutale de la pince d’une crevette pistolet (images séparées de  $250 \mu\text{s}$ ). Les figures A-B sont tirées de Franc *et al.* (1995) et la figure (C) est adaptée de Versluis *et al.* (2000).

## 2.4 Cavitation au quotidien

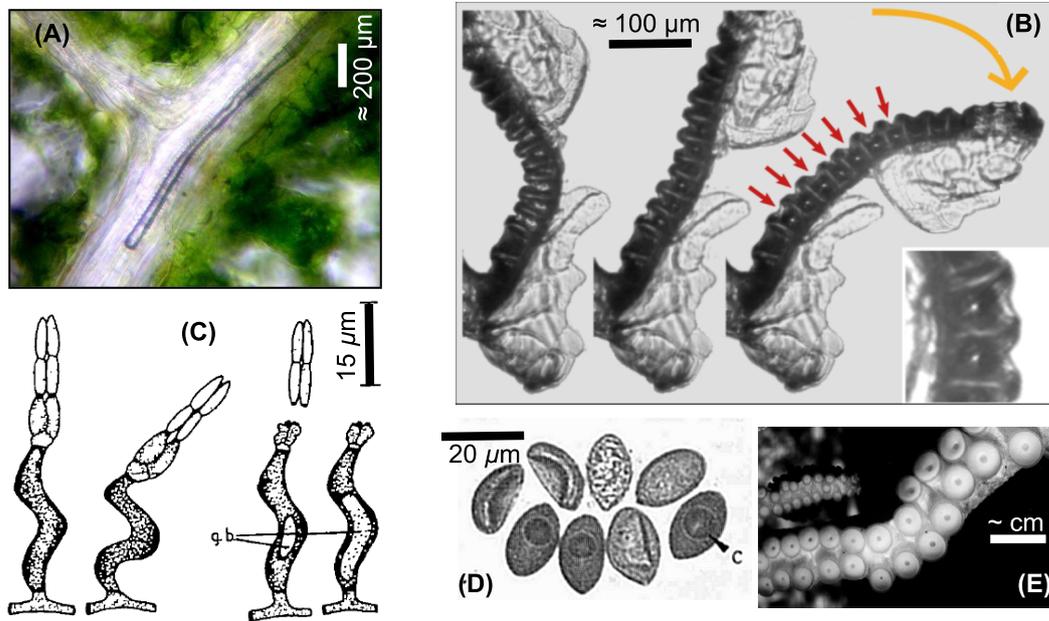
Malgré son caractère métastable qui peut sembler en faire une curiosité, l’eau sous tension apparaît en fait de manière fréquente autour de nous,<sup>26</sup> que ce soit dans la nature ou dans divers procédés technologiques (voir la revue de Caupin et Herbert, 2006). La cavitation qui y est associée est souvent perçue comme un phénomène négatif, mais ce n’est pas toujours le cas. Nous présentons ci-dessous quelques exemples avec un accent plus particulier sur les phénomènes naturels.

Dès qu’on souhaite faire circuler de l’eau à haute vitesse, on s’expose à la cavitation hydrodynamique. C’est le cas sur les hélices (de bateau par exemple)<sup>27</sup> où l’eau est fortement accélérée (voir figure I.5A et Franc *et al.*, 1995). Non seulement ceci est susceptible de limiter leur efficacité, mais il a été constaté que la cavitation provoque une érosion spectaculaire (figure I.5B), dont nous expliquerons l’origine plus loin (section 3). Dans le même ordre d’idée, Iosilevskii et Weihs (2008) ont montré théoriquement que la vitesse de nage des dauphins devait être limitée par l’apparition de cavitation hydrodynamique.

Toujours dans le domaine du vivant, la cavitation hydrodynamique est employée par deux espèces de crevettes : la première est la crevette pistolet (*Alpheidae*) qui tire son nom de sa capacité à générer des bulles de cavitation par la fermeture ultra-rapide d’une de ses deux pinces (figure I.5C), produisant un son caractéristique (Versluis *et al.*, 2000; Lohse *et al.*, 2001), ce qui lui sert à assommer voire tuer des proies. La deuxième est la crevette

26. Un exemple courant (bien que dans un liquide différent de l’eau) est le “craquement” des doigts qui tirerait son origine de la cavitation du liquide synovial qui lubrifie les articulations (Unsworth *et al.*, 1971).

27. Les ingénieurs considèrent d’ailleurs généralement que la cavitation apparaît dès que la pression devient plus faible que la pression de vapeur saturante. Ceci provient du fait que l’eau au contact des pompes ou hélices de bateaux est généralement contaminée par de nombreuses impuretés, et notamment des bulles gazeuses, et le liquide ne peut donc supporter que des degrés de métastabilité très faibles d’après notre discussion de la section 2.3.



**FIGURE I.6** – Exemples de pressions négatives statiques et d'événements de cavitation dans la nature chez les végétaux (A-B), les champignons (C-D) ou les animaux (E). (A) Embolie après cavitation dans une feuille de noyer (photographie tirée de Brendel et Cochard, 2011). (B) Mécanisme d'éjection de spores de fougères suite à la cavitation de l'eau contenue dans les cellules de l'anneau "tendu" par évaporation (les bulles nucléées sont pointées par des flèches rouges et agrandies dans l'insert), figure adaptée de Noblin *et al.* (2012). Le relâchement brutal de la tension provoque un changement rapide de la courbure de l'anneau et un effet "catapulte" vers la droite de l'image (images séparées de 40ms environ). Il n'y a pas de spore visible sur les images. (C) Sur un principe similaire, éjection de spores de champignon (*Zygothia jamaicensis*) après nucléation d'une bulle (g, b) dans le support (stipe) comprimé par l'évaporation (figure tirée de Meredith, 1963). (D) Déshydratation de spores de champignon (*Sordaria fimicola*) aboutissant à un flambage de la paroi (par exemple pour les deux spores en haut à gauche) ou à la cavitation du liquide interne (trois bulles visibles en bas). La photographie est tirée de Milburn (1970). (E) Bras de pieuvre contre une vitre. Les ventouses génèrent une pression négative qui permet une forte adhésion à la paroi (extrait d'une figure de Kier et Smith, 2002). Les cas A à D sont générés par évaporation (ou artificiellement par déshydratation osmotique dans le cas D), le cas E provient d'une action mécanique des muscles de la pieuvre. Dans l'ensemble des cas, le liquide à pression négative est confiné dans un solide plus ou moins élastique, à des échelles micrométriques à millimétriques.

mante (*Stomatopoda*) qui tire profit de la cavitation pour briser coquilles et carapaces (Patek *et al.*, 2004; Patek et Caldwell, 2005). En restant dans l'océan, on peut aussi trouver de l'eau sous pression négative (jusqu'à  $-0,2$  MPa) dans les ventouses des bras de pieuvre (figure I.6E), et c'est probablement la cavitation qui limite la force d'accrochage de ces structures (Smith, 1991; Kier et Smith, 2002).

Malgré cela, l'eau sous tension que nous côtoyons probablement le plus régulièrement se trouve dans les plantes où on peut trouver des pressions négatives statiques considérables générées par évaporation. Dans les grands arbres, par exemple, la montée de la sève n'est possible que grâce à la tension (de l'ordre de  $-1$  à  $-10$  MPa) générée par la transpiration au niveau des feuilles (voir section 4). La cavitation se traduit alors par le remplissage d'air (embolie) des canaux conducteurs (figure I.6A).

D'autres plantes utilisent au contraire la cavitation à leur avantage : un grand nombre d'espèces de fougères (les leptosporangées) ont un mécanisme d'éjection de spores dont l'apparition de bulles dans de l'eau sous tension (de l'ordre de  $10$  à  $30$  MPa) est l'élément déclencheur (Renner, 1915; Ursprung, 1915; Ritman et Milburn, 1990; Noblin *et al.*, 2012), voir figure I.6B. Les plantes ne sont cependant pas les seuls occupants de la forêt à renfermer de l'eau métastable puisqu'on a mesuré des tensions de plusieurs MPa dans des spores de champignons (Milburn, 1970) qui peuvent engendrer le flambage de ces dernières ou la cavitation du liquide qu'elles contiennent (figure I.6D). Certaines espèces de champignons utilisent d'ailleurs un mécanisme semblable à celui des fougères pour l'éjection de leurs spores (Meredith, 1961, 1963; Money et Fischer, 2009), avec la relaxation brutale d'une structure élastique suite à un événement de cavitation (figure I.6C).

Les cas décrits dans le paragraphe précédent (arbres, fougères, champignons) ont ceci en commun que l'eau y possède un caractère métastable permanent (tension statique) généré par évaporation, et se trouve confinée à l'échelle micrométrique dans des structures à parois rigides. C'est cette configuration qui va plus particulièrement nous intéresser dans ce manuscrit.

## 3 Les bulles

Dans la section qui précède, nous avons discuté de l'origine de la cavitation. Nous allons nous intéresser maintenant à ce qui se passe *après* la nucléation d'une bulle dans un liquide. Nous montrerons notamment que les effets destructifs associés à la cavitation sont liés à la dynamique subséquente de la bulle. Avant cela, nous ferons un petit détour sur les bulles dans un cas plus général, en nous intéressant plus particulièrement aux sons qu'elles peuvent émettre ou absorber.

### 3.1 Le son des bulles

C'est en cherchant à comprendre les sons liés à l'eau en mouvement (cascades, ruisseaux, vagues ...) que Marcel Minnaert, pourtant plutôt porté sur l'astronomie, a établi une formule qui porte son nom. Il a supposé que ces sons provenaient des oscillations radiales de bulles d'air momentanément piégées dans le liquide, et montré (théoriquement et expérimentalement) que la fréquence naturelle  $f_M$  associée était inversement proportionnelle au rayon  $R$  de ces bulles selon  $f_M \times R \simeq 3$  m/s (Minnaert, 1933, voir chapitre IV équation IV.6 pour la formule littérale). Ainsi une bulle millimétrique oscille naturellement à quelques kHz et rayonne un signal acoustique à cette fréquence, qui se situe dans le domaine audible.

Les bulles sont en fait à l'origine de nombreux sons de notre quotidien, notamment celui de la pluie (ou même de la neige) sur les étendues d'eau (Scrimger, 1985; Prosperetti *et al.*, 1989; Crum *et al.*, 1999), celui des vagues et cours d'eau comme supposé par Minnaert (voir par exemple les enregistrements de Leighton et Walton, 1987 pour le cas d'un ruisseau) celui de la casserole qui bout ou de la bouilloire ... Un autre cas déjà évoqué et lié à la cavitation est celui des crevettes-pistolet (voir section 2.4) dont le son peut perturber les communications sous-marines !

Si les bulles émettent des sons, elles peuvent aussi interagir et entrer en résonance avec des ondes acoustiques extérieures. On utilise par exemple les bulles micrométriques stabilisées avec une enveloppe solide comme agent de contraste en imagerie médicale ultrasonore ou comme vecteur de médicaments<sup>28</sup> (voir la revue de Qin *et al.*, 2009 sur ces sujets). D'autres aspects importants concernent la sonoluminescence / la sonochimie qui sont associées aux températures extrêmes qu'on peut obtenir lors de l'oscillation d'une bulle contenant du gaz (Brenner *et al.*, 2002), ou le nettoyage par ultrasons. Mentionnons aussi des travaux récents qui ouvrent des perspectives pour l'isolation phonique à l'aide de bulles piégées dans des milieux élastiques (Leroy *et al.*, 2009a; Thomas, 2009).

La plupart des applications précédentes utilisent le fait que les bulles interagissent avec des sons de longueur d'onde très grande devant la taille de la bulle : d'après la formule de Minnaert ci-dessus on a en effet  $\lambda/R \simeq 500$ . Ceci montre que la bulle ne résonne pas comme une cavité (on aurait alors  $\lambda \sim R$ ).

### 3.2 Dynamique de bulles sphériques

Le calcul effectué par Minnaert (1933) suppose que la bulle se comporte comme un oscillateur harmonique et non comme une cavité résonante. Sa "raideur" provient du gaz interne dont la pression augmente lorsque le rayon de la bulle diminue, exerçant un rappel vers son rayon d'équilibre. L'inertie, c'est-à-dire la "masse" de l'oscillateur, provient du liquide déplacé lors de la vibration (on trouve une bonne présentation de ces idées dans la thèse de Valentin Leroy, 2004).<sup>29</sup>

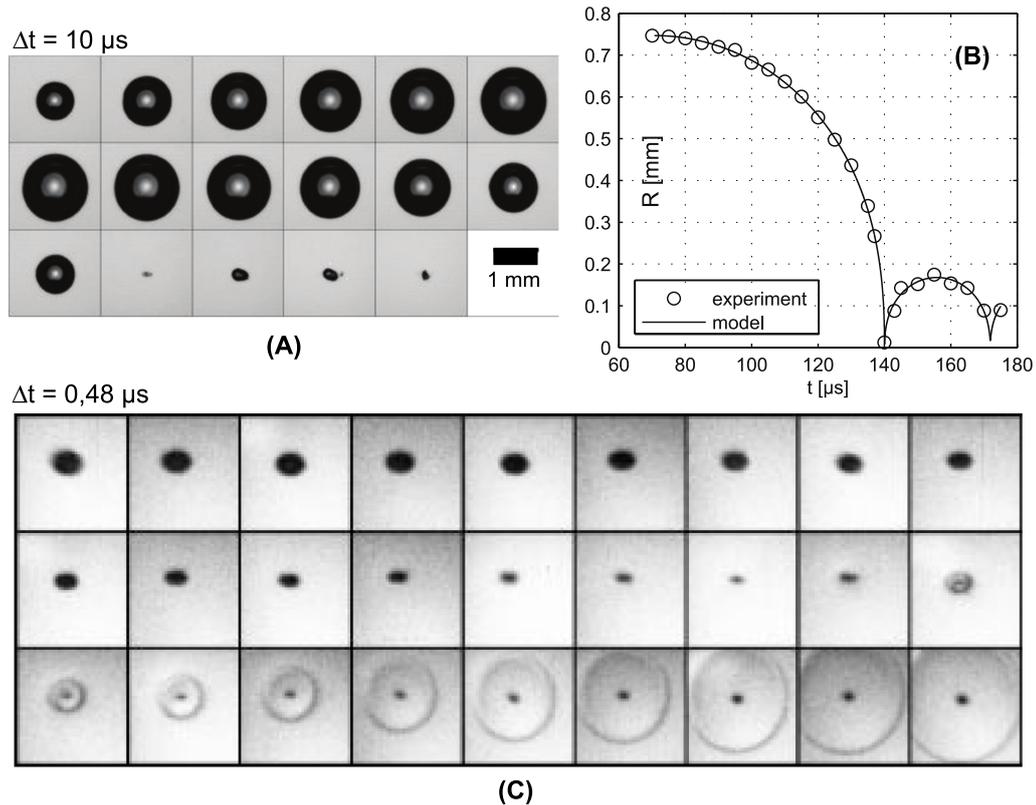
Bien entendu, l'oscillation n'est harmonique que lorsque l'amplitude de vibration est faible devant le rayon d'équilibre. Dans le cas général il faut prendre en compte des non-linéarités qui proviennent aussi bien de l'inertie du fluide que de la compressibilité du gaz. Ceci est particulièrement important pour les bulles de cavitation qui démarrent d'un rayon quasi-nul. Sur la figure I.7A on peut voir une séquence de cavitation générée par un tir laser focalisé dans l'eau (il s'agit en réalité d'ébullition, voir remarque de la section 1.4). L'évolution du rayon en fonction du temps (figure I.7B) est clairement non-harmonique.

L'équation dite de Rayleigh-Plesset permet de décrire les oscillations d'une bulle dans le cas le plus général. Elle est issue des travaux de Rayleigh (1917) sur le temps d'effondrement d'une bulle dans un liquide infini,<sup>30</sup> repris par Plesset (1949) et largement améliorée depuis, notamment pour inclure les effets de la tension de surface et de la compressibilité

28. L'entrée en résonance de la bulle permet alors de briser la capsule solide et de libérer son contenu.

29. On peut appliquer les mêmes idées au cas de bulles dans un milieu solide élastique. Le calcul des petites oscillations d'une cavité vide est traité en exercice dans le cadre de l'acoustique dans le livre de Landau et Lifchitz (1967) sur l'élasticité, et étendu au cas où elle contient du gaz par Alekseev et Rybak (1999). Si c'est toujours le milieu environnant qui constitue la "masse", l'élasticité (la "raideur") provient d'une combinaison de celle du gaz et du solide (la formule est utilisée par Leroy *et al.*, 2009a dans le cadre de solides mous comme le PDMS). Des extensions existent au cas où l'élasticité du solide est non-linéaire et où les oscillations sont non harmoniques (Emelianov *et al.*, 2004; Zabolotskaya *et al.*, 2005).

30. Il s'agit d'un temps d'effondrement inertiel qui ne doit pas être confondu avec celui prédit par Epstein et Plesset (1950) qui est lié aux flux de gaz hors d'une bulle en évolution quasi-statique.



**FIGURE I.7** – Dynamique d’une bulle sphérique (loin des parois). (A) Séquence d’images tirée d’une expérience de cavitation laser, la première image étant prise  $10 \mu\text{s}$  après le tir laser. (B) Mesure correspondante du rayon de la bulle en fonction du temps. Les figures (A) et (B) sont adaptées de Kröninger (2008) (C) Séquence ultra-rapide (20,8 millions d’images par seconde) montrant l’apparition d’une onde de choc sphérique lors de l’effondrement de la bulle (Ohl *et al.*, 1999).

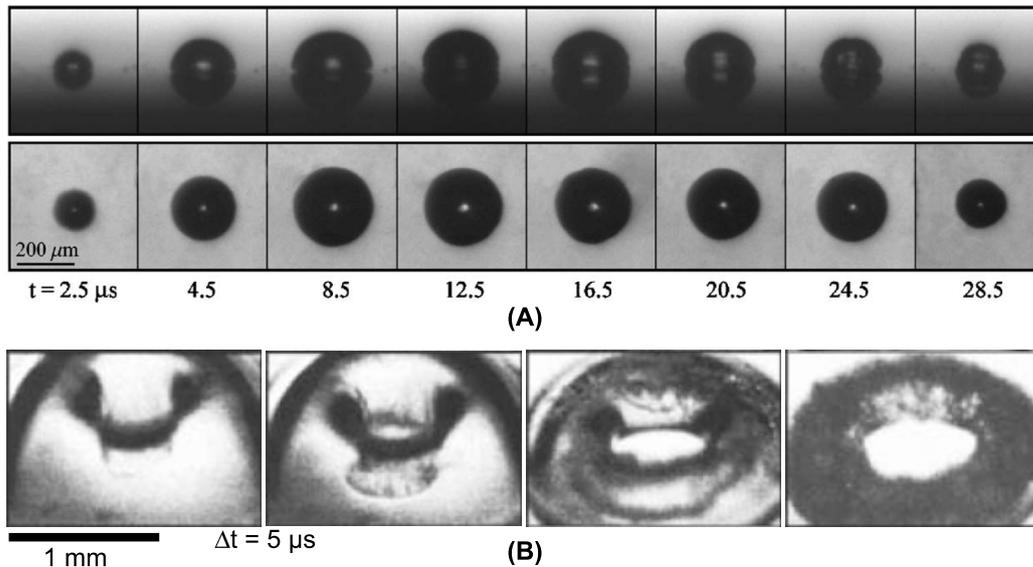
du liquide (voir par exemple Prosperetti, 1987). Une forme simple, proche de celle obtenue par Plesset, est donnée au chapitre V (équation V.100). Un résumé très complet des différentes formulations possibles de l’équation de Rayleigh-Plesset peut être trouvé dans la thèse de Marie-Christine Pauzin (2009).

Il existe une littérature foisonnante sur la dynamique de bulles, le lecteur intéressé pourra trouver une revue assez complète (regroupant expériences et théorie) chez Lauterborn et Kurz (2010). Nous nous contentons ici de souligner quelques aspects importants concernant les bulles de cavitation,<sup>31</sup> bien visibles sur les figures I.7A-B : après une oscillation, la bulle s’effondre de manière quasi complète et “rebondit”. Le rebond a une amplitude faible par rapport à l’oscillation initiale, ce qui témoigne d’une forte dissipation d’énergie. Pour comprendre la source de cette dissipation, il faut filmer le rebond à des cadences extrêmement élevées (figure I.7C) et on voit alors clairement une onde de choc générée dans le liquide, qui emporte avec elle une grande partie de l’énergie de la bulle.<sup>32</sup>

Dans un grand nombre d’expériences de laboratoire et d’applications pratiques, la cavitation apparaît suite à une instabilité temporaire du liquide (laser, étincelle, onde de

31. Nous n’évoquons pas ici l’oscillation entretenue de bulles à l’aide d’ondes ultrasonores, qui peut aussi être décrite par l’équation de Rayleigh-Plesset.

32. L’expression “énergie de la bulle” peut être trompeuse : en réalité l’essentiel de l’énergie du système avant le rebond est constituée par l’énergie cinétique du liquide.



**FIGURE I.8** – Effets des parois. (A) Si la bulle naît *sur* la paroi, elle prend une forme hémisphérique mais se comporte comme une bulle sphérique avec son image à travers la paroi (images reproduites de Bremond *et al.*, 2006, la première ligne est vue de biais et la deuxième et vue de dessus). (B) Si la bulle est *proche* de la paroi, des jets apparaissent lors de l'effondrement. Ceux-ci peuvent traverser la bulle et former une bulle toroïdale (adapté de Lindau et Lauterborn, 2003).

choc, constriction dans un écoulement ...), et la dynamique est similaire à celle observable sur les figures I.7A – C. Cependant, de nouveaux phénomènes apparaissent lorsque, comme souvent, une paroi se trouve à proximité de la bulle.

### 3.3 Influence des parois

Strasberg (1953) avait déjà calculé que la fréquence de résonance pouvait varier sensiblement par rapport à l'expression de Minnaert si la bulle se trouvait proche d'une paroi solide. Le liquide déplacé par la bulle pendant son oscillation possède une énergie cinétique plus grande (pour un même volume déplacé) à cause de l'interaction avec la paroi, ce qui augmente l'inertie du système et ralentit donc les oscillations. La diminution la plus grande est obtenue lorsque la bulle (supposée sphérique) est au contact du solide, où le facteur correctif est d'environ 83 % (la formule générale est donnée au chapitre V, figure V.18), résultat qu'on retrouve approximativement lorsque la paroi est élastique (Overvelde *et al.*, 2012).

On imagine bien que la bulle peut rester approximativement sphérique pour des oscillations de faible amplitude. Mais pour de grandes variations de rayon, l'interaction avec la paroi doit provoquer des changements de forme importants. Dans un grand nombre de cas pratiques, les bulles de cavitation naissent *sur* la paroi et il est alors clair que l'expansion ne peut pas être sphérique. En fait, dans ce cas particulier, la bulle a tendance à adopter une forme hémisphérique et à suivre la dynamique qu'on attendrait dans le cas sphérique, sans déformation (voir figure I.8A).<sup>33</sup>

Cependant, si la bulle est légèrement décalée par rapport à la paroi, un changement

33. Ceci est dû à l'interaction de la bulle hémisphérique avec son image à travers la paroi (il existe un parallèle avec la théorie des images en électromagnétisme), reconstituant une sphère qui suit les lois d'une bulle sphérique dans un milieu infini. Le calcul de Strasberg (1953) est basé sur cette même idée.

spectaculaire se produit : la brisure de symétrie introduite génère lors de l'effondrement un phénomène de focalisation inertielle entraînant un jet centré sur la bulle et dirigé vers la surface solide. Ce jet peut percer la bulle, formant une bulle *torique* (voir figure I.8B).<sup>34</sup>

L'apparition de jets violents lors de l'effondrement d'une bulle de cavitation a été mise en évidence expérimentalement par Benjamin et Ellis (1966); Lauterborn et Bolle (1975) et a suscité de nombreuses investigations théoriques (démarrant par celles de Plesset et Chapman, 1971 et se poursuivant actuellement, voir par exemple Klaseboer *et al.*, 2006 pour la dynamique près de parois élastiques) ou expérimentales (voir par exemple Shima *et al.*, 1989; Brujan *et al.*, 2001a,b pour le cas de parois élastiques, Tomita *et al.*, 2002 pour le cas d'une paroi incurvée etc.). Une revue de cette littérature abondante peut être trouvée dans Lauterborn et Kurz (2010). L'idée à retenir c'est que l'effondrement d'une bulle près d'une surface crée des jets violents qui peuvent atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde.<sup>35</sup>

Notons que des ondes de choc sont aussi générées lors du "rebond" de la bulle, avec une forme plus complexe que dans le cas sphérique (Ohl *et al.*, 1999).

### 3.4 Conclusion

Nous venons de voir quelques aspects importants des bulles dans les liquides. Premièrement, si on considère des petites oscillations autour de leur taille d'équilibre, elles possèdent une fréquence de résonance radiale (en volume) qui leur permet d'interagir avec des sons ou d'en émettre, à une longueur d'onde grande devant leur taille. Deuxièmement, la dynamique de bulles de cavitation qui est intrinsèquement de grande amplitude, est fortement non linéaire et caractérisée par de nombreux effets. Un de ces effets est l'existence d'un "rebond" lorsque la bulle s'effondre qui est associé à l'émission d'une onde de choc dans le liquide. Des phénomènes additionnels se produisent à proximité d'une paroi, notamment l'apparition de jets ultra-rapides déformant les bulles et heurtant la paroi avec des vitesses très importantes. Ces deux effets violents (jets, onde de choc) combinés jouent un rôle majeur dans l'érosion par cavitation (figure I.5B).

---

34. Ces phénomènes deviennent moins prononcés lorsqu'on éloigne la bulle de la paroi. Notamment l'apparition de bulles toriques n'est observée que lorsque la distance entre la bulle et la paroi est inférieure au rayon maximal de la bulle (Lindau et Lauterborn, 2003).

35. Par exemple, Brujan *et al.* (2001b) mesurent des vitesses allant jusqu'à 800 m/s pour une bulle proche d'une interface élastique assez souple (module élastique inférieur au MPa), les vitesses mesurées proches de paroi rigides atteignant généralement des valeurs de l'ordre de 100 m/s (Brujan *et al.*, 2001b; Lauterborn et Kurz, 2010).

## 4 Les arbres

Lors de leur passage de l'océan à la terre ferme il y a environ 400 millions d'années, les végétaux ont dû développer des stratégies pour acheminer l'eau du sol vers leurs parties externes mais aussi pour nourrir les parties souterraines incapables d'effectuer la photosynthèse. Ainsi, la plupart des plantes disposent d'un circuit sophistiqué de circulation de l'eau, composé du *xylème*, tissu conducteur qui transporte la sève montante (ou "sève brute", constituée essentiellement d'eau prélevée dans le sol au niveau des racines, avec quelques minéraux en faible concentration), et le *phloème* qui transporte la sève descendante ("sève élaborée", qui contient les produits de la photosynthèse). Le xylème conduit donc l'eau des racines aux feuilles, alors que le phloème effectue le trajet inverse, en distribuant aux cellules vivantes de l'arbre les produits organiques dont elles ont besoin.

Dans la suite, nous nous intéresserons essentiellement à la sève montante, particulièrement dans les arbres où elle doit souvent parcourir plusieurs dizaines de mètres verticalement. La plupart des informations qui vont suivre peuvent être trouvées dans différentes sources (Tyree et Zimmermann, 1983; Raven *et al.*, 2003; Cruziat *et al.*, 2003; Cochard, 2006; Sane et Singh, 2011).

### 4.1 Ascension de la sève

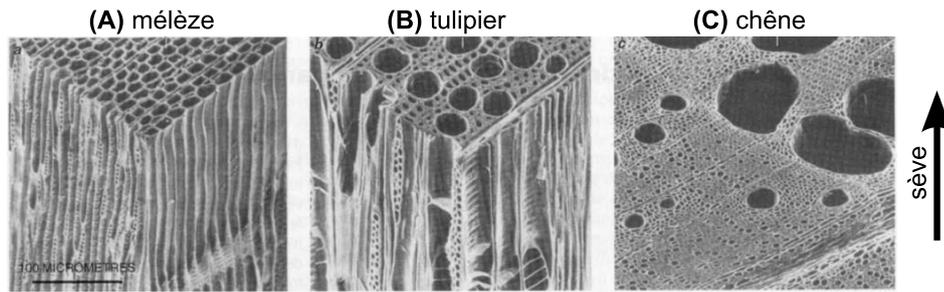
La circulation de la sève brute se fait dans des éléments conducteurs constitués de cellules mortes dont on voit quelques exemples sur la figure I.9. Les *vaisseaux* (qu'on trouve dans les feuillus) sont des empilements de cellules dont les parois ont été en partie dégradées pour former de grands canaux qui peuvent atteindre plusieurs mètres de longueur, et dont le diamètre varie entre quelques dizaines de microns et  $500\ \mu\text{m}$ . Au contraire les *trachéides* (qu'on trouve généralement dans les conifères) sont issues de cellules individuelles et ont des dimensions plus modestes ( $10\ \mu\text{m}$  à quelques dizaines de microns en diamètre et quelques mm de longueur).

Par quel mécanisme l'eau parvient-elle, à travers ces éléments conducteurs, à monter des racines jusqu'aux feuilles? Prenons l'une des structures de la figure I.9 et plongeons-la dans l'eau : cette dernière monte spontanément par capillarité et peut en théorie aller jusqu'à une hauteur  $h$  donnée par la loi de Jurin ( $h = 4\sigma \cos\theta / \rho g d$  avec  $\sigma$  la tension de surface de l'eau,  $\rho$  sa masse volumique,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $d$  le diamètre du conduit et  $\theta$  l'angle de contact de la ligne liquide-solide-gaz). En supposant que les parois des éléments conducteurs sont parfaitement mouillantes ( $\theta = 0$ ) on trouve que les trachéides les plus fins ( $d \approx 10\ \mu\text{m}$ ) peuvent faire monter l'eau jusqu'à environ 3 m au maximum, alors que les vaisseaux les plus gros n'atteindront même pas 10 cm.

*L'ascension capillaire ne peut donc pas expliquer l'ascension de la sève.*

Si on regarde plus en détail la structure du xylème on voit que le contact entre l'eau et l'air ne se fait pas dans les trachéides mais au sein des feuilles, à travers des structures poreuses dont les ouvertures ne dépassent pas quelques dizaines de nanomètres. D'après la loi de Jurin, un ménisque eau-air au sein des ces structures peut supporter des hauteurs d'eau de l'ordre du kilomètre! Ainsi, s'il existe une colonne d'eau continue des racines jusqu'aux feuilles, l'ascension capillaire n'est plus limitante.

Par contre un nouveau problème se pose : une telle colonne d'eau est soumise aux lois de l'hydrostatique, et perd donc  $1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa}$  tous les dix mètres. Pour les plus grands arbres d'une hauteur supérieure à 100 m, on a donc nécessairement une différence de pression  $\Delta p$  supérieure à 1 MPa entre le bas et le haut de l'arbre. Comme l'eau est en mouvement, la décroissance de la pression avec l'altitude est plus rapide à cause de la



**FIGURE 1.9** – Coupes de xylème de différents arbres : un conifère (A) où les éléments conducteurs sont appelés des *trachéides*, et deux feuillus (B–C) où on parle de *vaisseaux*. La figure est adaptée de Cruziat *et al.* (2003).

perte de charge hydrodynamique (liée à la dissipation visqueuse) et on s’attend ainsi à avoir  $\Delta p \sim 1 - 2$  MPa même pour des arbres de taille plus modeste. Si l’eau est proche de la pression atmosphérique au niveau des racines,<sup>36</sup> on en déduit que l’essentiel de l’eau dans le xylème est à pression négative, donc métastable !

Admettons que ce soit le cas : nous avons vu en section 2 que l’eau pouvait supporter cet ordre de grandeur de tension. Quel phénomène met la colonne d’eau en mouvement ? Tout se passe au niveau des feuilles, au niveau des structures poreuses que nous avons évoquées précédemment : l’eau y passe en phase vapeur pour finir dans l’atmosphère en dehors de la feuille.<sup>37</sup> Ce faisant, elle crée un “déficit” d’eau dans le xylème au sommet de l’arbre, qui crée un appel sur toute la colonne d’eau, provoquant son ascension. Physiquement, l’évaporation diminue localement la pression du liquide dans les feuilles (voir section 2.1, “évaporation”), ce qui engendre des flux.

Cette vision du processus d’ascension de la sève a été proposée par Dixon et Joly (1895), elle est connue sous le nom de “Cohesion-Tension Theory” (CTT) : c’est la *tension* générée dans l’eau au sommet de l’arbre qui provoque l’aspiration, et cette dernière ne peut faire monter toute la colonne d’eau que parce que cette dernière a une *cohésion* importante. Cette explication, longtemps débattue, est maintenant communément admise dans la communauté scientifique, notamment parce qu’on mesure effectivement des pressions négatives dans les arbres, de l’ordre de plusieurs MPa (à l’aide par exemple de la méthode psychrométrique de Spanner, 1951 ou de la “bombe” de Scholander *et al.*, 1965, détaillées dans Tyree et Zimmermann, 1983).<sup>38</sup>

Ce mécanisme est remarquable car il est simplement basé sur la *transpiration*, c’est-à-dire l’évaporation de l’eau contenue dans l’arbre vers l’atmosphère, qui est un phénomène purement passif.<sup>39</sup>

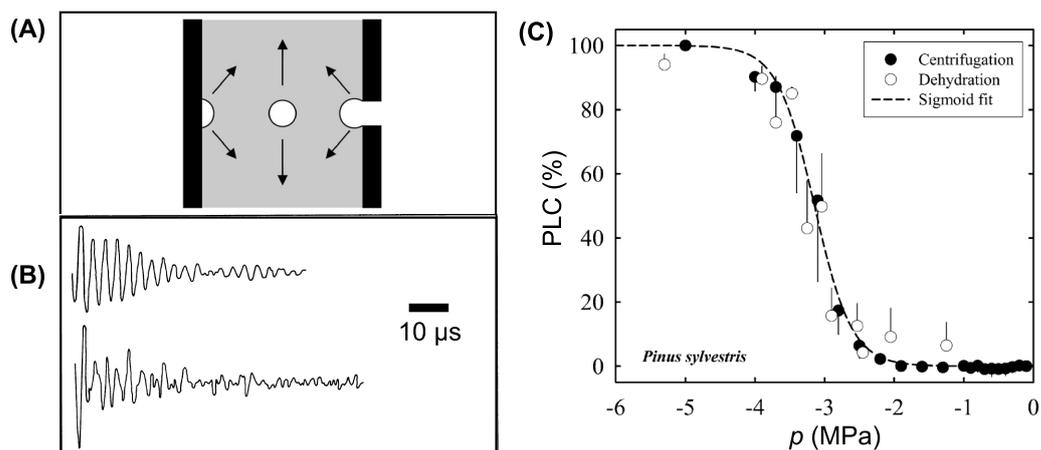
Ce n’est par contre pas une technique économe en eau : plus de 90% de l’eau est éva-

36. Il peut exister une surpression dans les racines (“poussée racinaire”) mais celle-ci est généralement faible, au maximum de quelques bars (Heller *et al.*, 1998; Raven *et al.*, 2003).

37. Pour ce faire, elle sort par des ouvertures appelées “stomates” qui peuvent s’ouvrir ou se fermer plus ou moins, régulant le flux de vapeur d’eau vers l’atmosphère.

38. Il existe aussi des mesures à l’aide de sondes de pression insérées dans le xylème, mais il y a alors un risque de provoquer l’embolie par ce biais. Notons aussi qu’on détecte des variations du diamètre du tronc selon le moment de la journée, à cause de la tension interne (Heller *et al.*, 1998; Raven *et al.*, 2003).

39. Il est intéressant de remarquer que le Coulomb avait déjà fait le lien entre transpiration et circulation de la sève à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle (Coulomb, 1797). A la même époque, Lamarck pensait que les deux circuits de sève montante et descendante étaient dissociés, et que la sève descendante était prélevée dans l’atmosphère au niveau des feuilles, alors que la sève montante était poussée depuis la racine (Lamarck, 1797).



**FIGURE I.10** – Cavitation dans les arbres. (A) Quelques mécanismes de cavitation possibles dans un élément conducteur (reproduit de Cochard, 2006), de gauche à droite : nucléation hétérogène sur la paroi, nucléation homogène, aspiration d'un germe gazeux. Conséquences de la cavitation : (B) émissions acoustiques (extrait de Tyree et Dixon, 1983, l'axe vertical correspond à l'amplitude détectée par le capteur en unités arbitraires), (C) perte de conductance hydraulique (tiré de Cochard, 2006).

porée au niveau des feuilles, le reste se chargeant en produits de photosynthèse et redescendant dans le phloème : ce n'est donc pas un circuit fermé comme dans le cas de la circulation sanguine chez les animaux. Les quantités d'eau mobilisées par un arbre peuvent être considérables : la transpiration représente ainsi de l'ordre de quelques centaines de litres d'eau par jour pour un arbre adulte, avec des vitesses d'ascension typiques de quelques mètres par heure.<sup>40</sup>

On voit que la continuité de la colonne d'eau est un élément essentiel dans la CTT : elle est permise par des connexions entre les éléments conducteurs voisins du xylème, appelées *ponctuations*. Ces ouvertures connectent notamment les trachéides (ou les vaisseaux) latéralement. Nous reviendrons sur ce point plus bas.

## 4.2 Cavitation dans la sève

Puisque l'eau dans le xylème est sous pression négative, elle est métastable et risque la cavitation (figure I.10A). A l'origine, ceci était une critique importante de la CTT, mais on pense maintenant que la cavitation est effectivement responsable de phénomènes d'embolie gazeuse : une bulle nucléée a en effet tendance à croître sous l'effet de la pression négative, jusqu'à occuper tout le volume qui lui est offert. Nous allons voir ci-dessous quelques éléments qui soutiennent ces idées, puis nous discuterons des mécanismes de protection qui existent dans les arbres.

Plus il fait chaud et sec, plus l'arbre transpire et plus la tension dans la sève est importante. En plaçant un capteur ultrasonore contre un arbre, on peut enregistrer des émissions acoustiques (figure I.10B) qui se produisent lors d'épisodes de sécheresse (Tyree et Dixon, 1983; Tyree et Sperry, 1989b) et qui sont attribués à des événements de cavitation. Le nombre d'événements acoustiques est en effet similaire au nombre d'éléments conducteurs susceptibles de caviter. Il est cependant généralement supérieur (Rosner *et al.*, 2006) et on peut donc se poser la question de l'origine exacte de ces émissions.

40. On peut trouver quelques valeurs dans Debenedetti (1996); Heller *et al.* (1998) : au maximum de transpiration (en journée, l'été), les vitesses peuvent atteindre quelques dizaines de m/h dans les feuillus.

On vérifie aussi que l'eau dans le xylème peut se trouver sous tension en générant artificiellement des pressions négatives dans la sève. Ceci peut être fait par centrifugation (Holbrook *et al.*, 1995), voir section 2.1, sur des feuilles ou branches. Si on mesure, dans le cas d'une branche, la conductivité hydraulique en fonction de la tension imposée par la rotation (Cochard *et al.*, 1992), on constate que celle-ci garde sa valeur initiale jusqu'à une tension seuil de quelques MPa environ, et devient nulle pour des tensions trop fortes. Entre les deux, l'embolie s'est progressivement étendue à tout le système, faisant décroître la proportion de trachéides encore susceptibles de transporter du liquide.<sup>41</sup>

Un exemple obtenu avec du pin sylvestre est présenté figure I.10C, où PLC représente le pourcentage de conductance perdue par rapport à la conductance à faible tension. On peut ainsi caractériser un arbre par la pression  $p_{50}$  à laquelle 50% de la conductance est perdue, et qui est légèrement inférieure à  $-3$  MPa dans le cas précédent;  $p_{50}$  donne une idée de la pression typique à laquelle la cavitation se produit, et varie entre  $-2$  MPa et  $-13$  MPa selon les espèces d'arbres (Cochard, 2006) mais aussi selon l'endroit dans le xylème dans un même arbre (voir par exemple Choat *et al.*, 2005; Domec *et al.*, 2006).

### 4.3 Protection contre la cavitation

Nous avons vu en section 4.1 que les éléments conducteurs de la sève étaient interconnectés grâce à des ponctuations. On peut en voir un exemple, dans le cas d'un conifère, sur la gauche de la figure I.11 : il s'agit d'une ouverture circulaire obturée par une sorte de trampoline. Ce dernier est constitué d'une partie rigide centrale (le *torus*) reliée à la paroi de la trachéide par la *marge*, une structure très poreuse.

La structure de la ponctuation laisse supposer le fonctionnement suivant : lorsque les deux trachéides de part et d'autre de la ponctuation transportent du liquide à pression négative (figure I.11A), ce dernier peut circuler facilement à travers la marge. En revanche, si la trachéide de gauche subit un événement de cavitation, l'ensemble {marge-torus} agit comme une valve<sup>42</sup> et empêche le gaz de pénétrer dans la trachéide de droite (figures I.11B-C) : ainsi l'embolie est limitée à une seule trachéide. La continuité hydraulique de la colonne d'eau est en outre maintenue car, grâce aux ponctuations latérales, la sève montante peut contourner la trachéide embolisée.

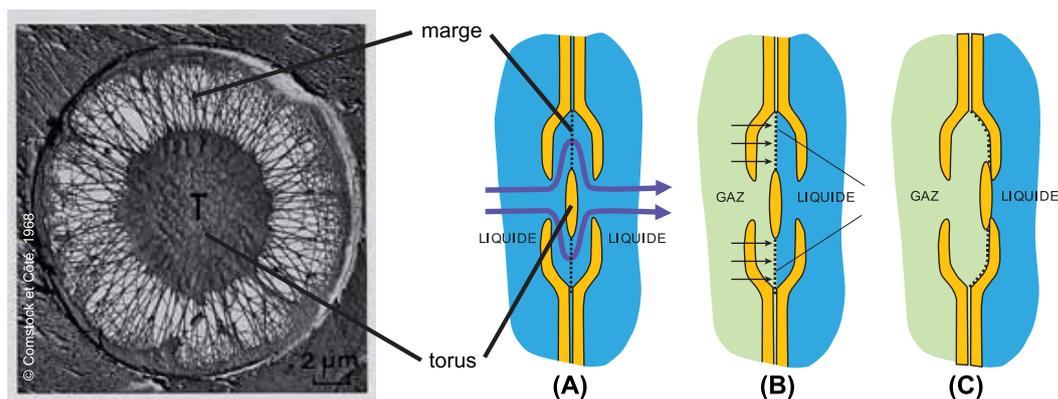
Cependant, si la tension devient trop forte dans la trachéide de droite, le gaz peut finir par y pénétrer : les facteurs limitants sont alors par exemple les espaces résiduels entre le torus et la paroi (aréole) ou un défaut dans le torus. La propagation de l'embolie se fait alors sous forme de rupture capillaire.<sup>43</sup>

On voit que dans la discussion précédente on envisage la cavitation dans le xylème comme une invasion d'air de proche en proche. Cette hypothèse, connue sous le nom de "air seeding", est appuyée par des résultats expérimentaux : elle est par exemple compatible avec la diminution de la résistance à la cavitation lorsqu'on réduit la tension de

41. L'embolie gazeuse n'est pas la seule source possible de perte de conductivité dans un arbre : l'écrasement des parois sous l'effet de la tension peut aussi entrer en compte (Cochard *et al.*, 2004). Notons aussi qu'il existe d'autres sources d'embolie dans les arbres, par exemple l'apparition de bulles lors du gel de l'eau contenue dans le xylème l'hiver, liée à la faible solubilité des gaz dans la glace.

42. Il est généralement supposé que le "moteur" de la valve est constitué par les forces capillaires qui résultent de l'apparition de ménisques lorsque la bulle atteint la marge de la ponctuation (voir par exemple Hopkins, 2003; Mollier, 2009), mais la simple différence de pression entre les deux trachéides pourrait suffire à "aspirer" le torus. Cet effet est visible dans les simulations de Hölttä *et al.* (2007).

43. Si le torus n'était pas plaqué, une rupture capillaire à travers la marge serait aussi possible. Cependant, il a été constaté que la taille typique des pores dans la marge induirait la cavitation à des tensions inférieures à celle qui sont observées (Cochard *et al.*, 2009), ce qui plaide en faveur de l'action de valve du torus.



**FIGURE 1.11** – Fonctionnement supposé d'une ponctuation aréolée d'un conifère (adapté de Mollier, 2009). (A) Les deux trachéides voisines sont fonctionnelles et remplies d'eau sous tension. (B) La trachéide de gauche a cavité et s'est remplie de gaz. Les flèches représentent les forces capillaires dues aux ménisques liquide / gaz dans la marge, qui ont pour effet de plaquer le torus contre le rebord à droite (C), empêchant le gaz de pénétrer dans la trachéide de droite, qui reste donc fonctionnelle. Sur la gauche de la figure, une image obtenue par microscopie électronique montre la structure de la partie centrale, constituée de la marge (très poreuse) et du torus, renforcé et relativement imperméable. L'aréole (la paroi contre laquelle le torus vient se plaquer) n'est pas visible et a probablement été retiré pour réaliser l'image.

surface du liquide (Cochard *et al.*, 2009) ou le fait qu'on peut provoquer l'embolie en pressurant l'air à l'extérieur d'une branche plutôt qu'en diminuant la pression du liquide à l'intérieur (Cochard *et al.*, 1992).

Comme il n'existe pas de visualisation directe des événements de cavitation, il est difficile de dire si le "air seeding" est l'unique processus impliqué dans l'embolie ou si d'autres mécanismes (par exemple germes gazeux piégés dans les parois des trachéides ou rupture d'adhésion avec la paroi) peuvent entrer en jeu.<sup>44</sup> Aussi, même si les indices s'accumulent en faveur du fonctionnement des ponctuations décrit ci-dessus (voir par exemple Cochard *et al.*, 2009; Delzon *et al.*, 2010), il reste hypothétique.

### Remarques

- Dans le cas des vaisseaux, l'ensemble {marge–torus} est remplacé par une simple membrane uniforme, moins poreuse que la marge. C'est cette porosité qui va déterminer la tension maximale avant cavitation dans le cas d'un mécanisme "air seeding".
- La protection contre l'embolie est a priori meilleure lorsque les éléments conducteurs sont de petite taille, la cavitation affectant alors une zone plus restreinte à chaque événement. Cependant, une taille trop petite augmente fortement la résistance hydraulique, pour plusieurs raisons : d'une part si on prend simplement un tube long de rayon  $r$ , les flux sont proportionnels à  $r^4$  (loi de Poiseuille), d'autre part des éléments plus petits signifient un plus grand nombre de ponctuations à traverser pour une même longueur parcourue, et les ponctuations, avec leur maillage fin, offrent une résistance importante à l'écoulement. Les tailles observées résultent donc probablement d'un compromis efficacité (conductivité) – sécurité (protection contre l'embolie).

44. On peut seulement remarquer qu'au vu des tensions relativement faibles auxquelles se produit la cavitation dans les arbres, la nucléation homogène est très certainement exclue, étant donné qu'elle se produit à des tensions plus grandes d'un à deux ordres de grandeur.

## 4.4 Conclusion

Le transport de la sève montante dans les arbres se fait dans des conduits rigides (vaisseaux ou trachéides) grâce à une “aspiration” au niveau des feuilles plutôt que par une pressurisation au niveau des racines. Ceci implique que l’eau se trouve à des pressions négatives (de l’ordre du MPa) susceptibles d’entraîner la cavitation. Pourtant, lorsque cette dernière se produit, l’embolie qui en résulte reste localisée, grâce aux ponctuations qui laissent circuler l’eau mais empêchent le passage des ménisques liquide-gaz.

Certains points de l’apparition et de la propagation de la cavitation demeurent peu compris du fait de la difficulté d’observer directement le xylème, ce qui oblige à effectuer des mesures indirectes. Parmi ces dernières, la méthode de détection des émissions acoustiques est intéressante car non destructive, mais son interprétation reste sujette à caution.<sup>45</sup>

Le processus de transport de l’eau sous pression négative liée à l’évaporation à travers un milieu finement poreux avait déjà été reproduit artificiellement par Dixon et Joly (1895), et c’est de cette idée que se sont inspirés Tobias Wheeler et Abraham Stroock pour obtenir des tensions importantes dans l’eau, en utilisant un hydrogel comme milieu poreux (voir section 2.1). Ils ont d’ailleurs reconstruit un arbre artificiel transportant de manière passive l’eau depuis un réservoir d’eau sous forme liquide (ou même vapeur) jusqu’à des “feuilles” en hydrogel,<sup>46</sup> sous l’effet de la transpiration (Wheeler et Stroock, 2008).

Ce système d’arbre artificiel ouvre des perspectives intéressantes pour étudier la problématique du transport de l’eau dans les arbres en utilisant des modèles transparents, permettant de suivre optiquement le processus de cavitation.

---

45. Une autre question intéressante et active, mais que nous n’aurons pas l’occasion d’aborder en détail est la réparation de l’embolie (Holbrook et Zwieniecki, 1999) : on constate en effet que certains vaisseaux peuvent se remplir à nouveau d’eau après cavitation, ce qui a été mis en évidence en imagerie par résonance magnétique (Holbrook *et al.*, 2001). Le mécanisme de réparation reste débattu.

46. Au même moment, Noblin *et al.* (2008) mettaient au point des feuilles artificielles faites en PDMS (polydiméthylsiloxane, un polymère souple) afin d’étudier les propriétés physiques de la veination. La transpiration naturelle à travers le PDMS vers l’atmosphère assurait la circulation d’eau dans des canaux microfluidiques représentant les nervures.

## Objectifs de la thèse

Nous chercherons dans cette thèse à comprendre l'effet du confinement sur les phénomènes de cavitation. Pour ce faire, nous caractériserons de la manière la plus complète possible la cavitation dans des micro-cavités d'eau sous pression négative, incluses dans un hydrogel.<sup>47</sup>

Un aspect auquel nous nous intéresserons particulièrement est la dynamique de la bulle de cavitation. L'étude du comportement de bulles en milieu micro-confiné n'a pas démarré avec cette thèse, mais les investigations précédentes se sont limitées à des cas où le confinement était à une dimension (paroi, voir section 3.3) ou à deux dimensions (tube, voir Devin, 1961; Oğuz et Prosperetti, 1998; Qin et Ferrara, 2007 ou micro-canaux, voir Zwaan *et al.*, 2007), probablement pour deux raisons : d'une part les applications potentielles (érosion par cavitation, imagerie ultrasonore ...) ne nécessitaient pas de s'intéresser au cas d'un confinement à trois dimensions, et d'autre part il n'existait pas de système permettant de l'étudier de manière simple. Avec le contexte de la cavitation dans les plantes (arbres, mais aussi fougères), la motivation est apparue, et la mise au point des arbres artificiels de Wheeler et Stroock a apporté la technique nécessaire.

Nous chercherons notamment à comprendre comment sont modifiées les caractéristiques vues en section 3, à savoir la fréquence propre d'oscillation de la bulle, et l'apparition de jets et d'ondes de choc lors de son effondrement.

Ces questions ne sont pas anodines dans le contexte du transport de l'eau dans les plantes. Comprendre les caractéristiques des vibrations de la bulle peut permettre de rechercher une signature spécifique dans les émissions acoustiques enregistrées dans les arbres. D'autre part, les ondes de choc sont susceptibles de perturber suffisamment les éléments conducteurs voisins encore sous tension et d'y nucléer des bulles : ce pourrait être un autre mécanisme de propagation de la cavitation. Enfin, les jets sont susceptibles d'endommager les ponctuations, et de perturber leur fonctionnement en cas de re-remplissage après embolie.<sup>48</sup>

Nous reportons le lecteur à l'introduction générale du manuscrit pour une description de l'organisation des chapitres.

Notons que des aspects complémentaires aux problématiques principales énoncées ci-dessus seront aussi abordés, comme la pression et le mécanisme de cavitation dans les hydrogels (chapitres III et V), la cinétique d'embolie et les effets d'interaction dans la propagation de la cavitation (chapitre III), et une approche thermodynamique de l'influence du confinement sur la cavitation (première partie du chapitre V). Nous présenterons aussi au chapitre VI des résultats préliminaires obtenus sur des échantillons de xylème. Enfin, le développement des arbres artificiels passe par la compréhension des propriétés des hydrogels, que nous développons dans le chapitre suivant.

---

47. On peut voir ce système comme un "arbre artificiel" simplifié.

48. Les deux orientations évoquées correspondent à deux collaborations développées pendant la thèse, une avec Hervé Cochard et Eric Badel à l'INRA de Clermont-Ferrand (pour la partie "arbres") et l'autre avec l'équipe de Claus-Dieter Ohl à l'Université Technologique Nanyang (NTU) à Singapour (pour la partie "dynamique de bulles").

---

## Chapitre II

# Hydrogels : notions, techniques expérimentales, propriétés

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté quelques techniques qui permettent de générer des pressions négatives et d'observer de la cavitation dans un liquide, et dans l'eau plus spécifiquement. Une méthode particulièrement intéressante que nous utilisons dans cette thèse est celle "par évaporation" (ou "arbres artificiels") qui permet d'obtenir des tensions importantes de manière passive. Un élément essentiel de cette méthode est un milieu poreux qui permet le transport de l'eau et l'évaporation de celle-ci vers l'atmosphère. Wheeler et Stroock (2008) ont montré que l'utilisation d'un hydrogel comme milieu poreux permettait d'avoir de très bons résultats.

Nous avons donc repris cette technique, qui consiste à créer des inclusions d'eau dans un hydrogel ; dans une atmosphère sous-saturée, l'évaporation crée un appel d'eau vers l'extérieur qui met le liquide en tension dans les inclusions, pouvant mener à la cavitation.

Dans le présent chapitre, nous développons différents aspects liés à cette méthode. Après quelques généralités sur les hydrogels, nous aborderons la composition et la fabrication des échantillons. Nous définirons ensuite des notions fondamentales sur les équilibres thermodynamiques en jeu, avec le concept important de pression osmotique. Ceci nous permettra de comprendre comment contrôler expérimentalement la tension du liquide et nous donnera l'occasion de présenter un montage expérimental qui y est dédié. Enfin, nous présenterons quelques résultats expérimentaux sur les propriétés mécaniques, hydrodynamiques, thermodynamiques et optiques des hydrogels utilisés.

**Note sur le contenu du chapitre** Ce chapitre mélange des éléments généraux et introductifs, des définitions, des méthodes expérimentales, de la théorie et des résultats expérimentaux. Il existe donc différents niveaux de lecture.

Un lecteur souhaitant s'initier aux hydrogels et aux équilibres osmotiques tirera profit de la lecture des sections 1 et 4.1 (et des annexes B et C concernant la manière de décrire l'état de l'eau sous forme liquide ou vapeur) alors qu'un lecteur averti passera probablement plus rapidement sur ces parties. La lecture de la section 5 concernant la caractérisation de diverses propriétés des hydrogels présentera surtout un intérêt pour des personnes souhaitant reproduire nos expériences ou comprendre l'origine de grandeurs physiques utilisées par la suite dans le manuscrit.

Signalons enfin que parmi les techniques de fabrication des échantillons, celle par tir laser (section 3.1.2) sera la plus utilisée par la suite.

# 1 Généralités

## 1.1 Qu'est-ce qu'un hydrogel

Nous côtoyons des gels (particulièrement des hydrogels) dans la vie de tous les jours, par exemple dans la cuisine (yaourt, gélatine, confiture ...) ou dans la salle de bains (dentifrice, gel douche, lentilles de contact ...), mais qu'entend-on par le terme "gel"? D'une manière générale c'est un mélange entre un solide et un fluide, où le solide forme une structure continue (un "squelette") qui s'étend dans tout le matériau (Brinker et Scherer, 1990). On peut notamment passer d'un point à l'autre dans le milieu en suivant une trajectoire comprise uniquement dans le fluide ou uniquement dans le solide. La structure solide continue confère des propriétés élastiques de cisaillement (contrairement au cas d'un liquide simple) et retient le liquide en son sein grâce à l'existence d'une pression osmotique (voir section 4.1).

La nature du fluide détermine l'appellation du gel : on parlera d'aérogel lorsque le fluide est un gaz, et le terme "hydrogel" s'applique au cas où le fluide est de l'eau. Le maillage solide peut être fait d'un assemblage de particules colloïdales (gel particulaire comme l'argile) ou de macromolécules, qui peuvent être simplement enchevêtrées ou réticulées. Ainsi, les interactions entre les constituants du réseau solide peuvent être de nature *physique* (interaction de Van der Waals ou interaction hydrophobe par exemple) ou de nature *chimique* (liaisons covalentes).

Les gels *physiques* peuvent être dissociés ou associés par différents effets (changement de température, ajout d'ions etc.), et ne résistent à l'écoulement que sur une gamme de contraintes faibles. Les gels *chimiques*, comme l'hydrogel pHEMA utilisé dans cette thèse, conservent au contraire leur élasticité de manière permanente. Par contre, leur forme et leur volume (et donc leur contenu en liquide) peuvent changer selon leur environnement : température, humidité, pH ...<sup>49</sup>

Dans cette thèse nous utilisons un hydrogel à la fois comme un solide permettant de confiner un liquide dans des inclusions micrométriques, mais aussi comme un milieu poreux permettant des flux d'eau des inclusions vers l'atmosphère. C'est donc plus le transport de l'eau au sein du gel qui nous intéressera que les propriétés de gonflement. Comme nous le verrons (section 5) les deux aspects sont néanmoins liés.

**Remarque** Les hydrogels sont beaucoup utilisés dans le milieu biomédical. Le pHEMA est par exemple à la base de lentilles de contact. D'autres applications incluent des microcapsules pour délivrer des médicaments, des pansements pour les brûlures, et de manière générale la création de matériaux biocompatibles (Wichterle et Lim, 1960; Hoffman, 2002; Stroock et Cabodi, 2006).

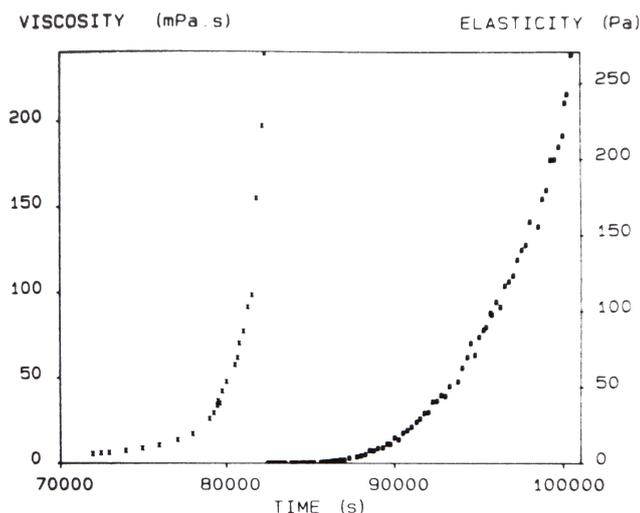
Les hydrogels sont aussi à la base de dispositifs de régulation de débit dans des circuits microfluidiques (Beebe *et al.*, 2000; Eddington et Beebe, 2004) ou de manière probable dans les canaux de xylème dans les arbres (Zwieniecki *et al.*, 2001).

## 1.2 Comment obtenir un hydrogel : la transition sol-gel

Pour fabriquer un hydrogel, on part d'un sol, qui est une suspension de particules solides ou de molécules dans un liquide. Dans le cas de particules, si on augmente leur

---

49. Les propriétés des gels physiques sont utilisées pour faire les confitures par exemple (gélification en refroidissant), pour étaler les cosmétiques ou les gels à raser sur la peau (contrainte seuil), alors que les propriétés de gonflement permettent l'absorption dans les couches pour bébés, ou à certains gels de libérer des principes actifs en se dégonflant.



**FIGURE II.1** – Evolution de la viscosité (à gauche) et du module de cisaillement lors de la formation d'un hydrogel de silice à partir d'une solution de tétraméthoxysilane. Après environ 82000 secondes de réaction (un peu moins de 23 heures), la transition sol-gel se produit, se manifestant par deux caractéristiques : la viscosité qui diverge et un module élastique de cisaillement qui apparaît. Figure tirée de Gauthier-Manuel *et al.* (1987).

nombre ou leurs interactions, ou si des réactions chimiques les lient, elles peuvent commencer à former des agrégats de plus en plus grands. De même, on peut former un réseau de macromolécules de plus en plus grand à partir d'une solution de monomères.

Dans les deux cas, la viscosité du sol augmente jusqu'à diverger en un point particulier (voir figure II.1) qui correspond à la transition sol-gel : en ce point, l'assemblage de particules ou de macromolécules a percolé à travers tout le matériau et un gel est formé. Aussi, grâce à cette percolation du réseau solide, un module élastique de cisaillement non nul apparaît au dessus de la transition et augmente par la suite (voir figure II.1). Ces deux faits sont caractéristiques des transitions sol-gel (Brinker et Scherer, 1990).

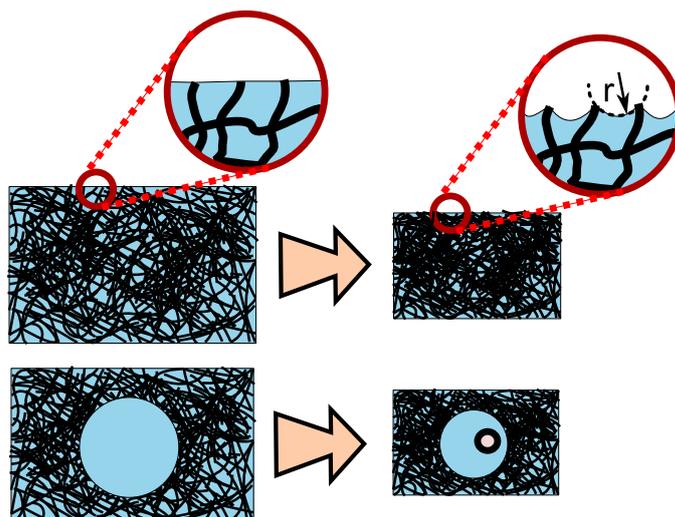
Dans le cas des polymères, la technique la plus souvent utilisée pour synthétiser des hydrogels est l'utilisation de lumière ultra-violette (UV) initiant une réaction de polymérisation radicalaire (Li et Lee, 2005). D'autres techniques moins courantes utilisent des effets thermiques (Huang *et al.*, 1997) ou des réactions d'oxydoréduction (Maurer, 1971; Podual *et al.*, 2000). Les hydrogels utilisés dans cette thèse sont fabriqués par polymérisation UV, voir section 2.

### 1.3 Séchage d'un hydrogel et cavitation

Lorsqu'on laisse s'évaporer l'eau contenue dans un hydrogel, celui-ci a tendance à se contracter. Pour comprendre pourquoi, considérons l'hydrogel comme un milieu poreux rempli d'eau. Au séchage, des ménisques se créent à la surface de l'échantillon et la pression du liquide diminue : en effet si on note  $r$  le rayon de courbure des ménisques,<sup>50</sup>  $p_\ell$  la pression du liquide,  $\sigma$  sa tension de surface et  $p_0$  la pression atmosphérique, la loi de Laplace impose

$$p_\ell = p_0 - 2\sigma/r. \quad (\text{II.1})$$

50. Les ménisques sont supposés être en forme de calotte sphérique, du fait de leur taille (quelques nanomètres à des fractions de millimètre selon les gels) bien inférieure à la longueur capillaire de l'eau, qui est de l'ordre de 3 mm.



**FIGURE II.2** – Séchage d'un hydrogel. De gauche à droite, l'hydrogel se déshydrate à cause de l'évaporation de l'eau vers l'atmosphère. En haut : l'évaporation crée des ménisques de rayon  $r$  qui induisent une dépression  $-2\sigma/r$  dans le liquide, responsable de la contraction du gel. En bas : si on introduit une poche de liquide au sein du gel, cette dépression peut générer de la cavitation.

On a donc une dépression capillaire  $\Delta p_{\text{cap}} = 2\sigma/r$  qui engendre la contraction du gel en le "tirant" de l'intérieur (voir haut de la figure II.2). Plus le gel sèche, plus les ménisques se courbent et plus la pression diminue dans le liquide.

Si on poursuit le séchage jusqu'à disparition complète du liquide, on obtient un gel sec appelé xérogel.<sup>51</sup> Lors du séchage d'un hydrogel vers un xérogel, la dépression capillaire peut être suffisamment forte pour rendre le liquide métastable : des événements de cavitation peuvent alors se produire, comme prédit par Scherer et Smith (1995). Pourtant, si certaines dynamiques de séchage sont attribuées à la cavitation (par exemple Murata *et al.*, 1997), le phénomène est peu observé et ceci probablement à cause du fait que, le liquide, même s'il est à pression négative, est confiné à une échelle proche du rayon critique nécessaire pour nucléer une bulle de cavitation<sup>52</sup> (estimé à 7 nm environ pour 20 MPa de tension, voir chapitre V section 1.1).

Par contre, s'il existe au sein de l'hydrogel des poches de liquide macroscopiques, la nucléation d'une bulle n'est pas gênée par le confinement (bas de la figure II.2). L'observation de la cavitation dans les hydrogels nécessite donc une coexistence de nanopores (permettant de générer une tension forte par évaporation sans laisser rentrer l'air)<sup>53</sup> et de "macropores" où l'eau se comporte comme de l'eau en volume. Wheeler et Stroock (2008) ont été les premiers à appliquer cette idée aux hydrogels, mesurant des tensions jusqu'à 22 MPa dans l'eau avant cavitation. Un aspect particulièrement intéressant des hydrogels utilisés par les précédents auteurs est qu'ils sont transparents, permettant une

51. Du grec *xeros*, ("sec"). Une solution pour éviter l'effondrement est de se placer en conditions supercritiques pour le fluide, ce qui a pour effet de supprimer les interfaces liquide-gaz : c'est la technique habituelle de synthèse des aérogels, connus pour leur très bonne capacité d'isolant thermique. Les aérogels sont assez souvent faits en silice, et l'eau initialement présente dans l'hydrogel de silice est remplacée par de l'éthanol avant séchage supercritique pour éviter des effets de dissolution de la silice dans l'eau (Fricke, 1986).

52. Remarquons que cet argument du confinement est aussi invoqué pour expliquer l'absence de cavitation dans des nanocanaux (Tas *et al.*, 2003). Nous apportons de nouveaux éléments sur l'effet du confinement sur la cavitation dans le chapitre V de ce manuscrit.

53. Pour cet aspect, les hydrogels ont un avantage considérable : le fait qu'ils se contractent lorsque la pression diminue amène une barrière supplémentaire à l'invasion d'air depuis l'extérieur.

étude optique du phénomène de cavitation.

Pour cette thèse, nous avons repris cette technique, en nous focalisant sur la dynamique d'apparition et d'expansion des bulles de cavitation. Nous décrivons ci-après les méthodes que nous avons mises au point pour générer des échantillons d'hydrogel contenant des inclusions d'eau.

## 2 Composition et synthèse des hydrogels

### 2.1 Choix de l'hydrogel

Nous utilisons un hydrogel à base de polyméthacrylate d'hydroxyéthyle (abrégé pHEMA) dont la composition a été optimisée par Wheeler et Stroock (2008). Le gel est ainsi suffisamment rigide pour que les inclusions supportent la pression négative qui se développe au séchage. En effet, les auteurs ont montré que si le gel était trop mou (en diminuant la concentration de réticulant), les inclusions s'effondraient sur elles-mêmes lors de la déshydratation par flambage. Dans un article ultérieur, Wheeler et Stroock (2009) ont montré que d'autres formulations d'hydrogel suffisamment rigides pour résister au flambage donnaient des résultats identiques concernant les statistiques de cavitation.

### 2.2 Composition

La composition du pHEMA utilisé reprend celle détaillée dans Wheeler et Stroock (2008). Nous préparons une solution de monomère constituée de :

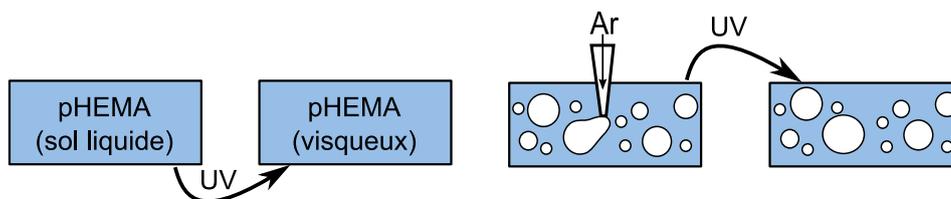
- 65 mL de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA),
- 6 mL de diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA),
- 1 mL d'acide méthacrylique (MAA),
- 28 mL d'eau déionisée.

L'eau est le solvant dans lequel le réseau polymère se forme, à partir du monomère HEMA et de l'agent réticulant EGDMA. L'acide MAA (qui copolymérise par la suite avec les composés précédents) permet d'améliorer le caractère hydrophile du gel final (Dion, 2009). Au vu des quantités, remarquons d'emblée que le gel formé sera relativement sec, avec seulement 30% d'eau environ. Ceci permet d'obtenir un gel rigide.

### 2.3 Polymérisation

Afin de gélifier la solution précédente, on y ajoute 1 mL d'une solution de photo-initiateur, préparée en dissolvant 600 mg de 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone dans 1 mL de 1-vinyl-2-pyrrolidone.<sup>54</sup> Sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet (UV), le photo-initiateur est activé et déclenche la polymérisation radicalaire du pHEMA. Le degré de polymérisation dépend du temps d'exposition aux UV, qui se fait dans un "four" produisant un éclairement de  $50 \text{ W/m}^2$  (soit  $5 \text{ mW/cm}^2$ ) au niveau de l'échantillon, à une longueur d'onde de 365 nm. D'après Li et Lee (2005), une cinétique de polymérisation maximale correspond à cet éclairement, et la réaction chimique est complète en 3 à 4 minutes. Ainsi, tous les échantillons utilisés pendant cette thèse ont été synthétisés avec un temps d'exposition total aux UV supérieur à 4 minutes afin de s'assurer que la réaction de polymérisation était complète.

<sup>54</sup>. Signalons que ce solvant copolymérise aussi avec HEMA et augmente comme MAA le caractère hydrophile de l'hydrogel pHEMA (Dion, 2009).



**FIGURE II.3** – Fabrication d’inclusions dans un hydrogel pHEMA par bullage : après une pré-polymérisation UV, un gaz neutre (argon) est injecté dans la solution à pression constante. Avant disparition, coalescence ou remontée des bulles, la solution est gélifiée par une nouvelle application UV qui complète la polymérisation.

**Remarques** Notons que la forte absorption de l’hydrogel dans l’UV oblige à utiliser des épaisseurs d’échantillon inférieures à 1 mm afin d’avoir une polymérisation homogène (voir note 65 en section 3.2 et annexe D). Signalons aussi que l’oxygène présent dans l’air inhibe la réaction chimique de polymérisation. Ainsi, l’exposition UV doit se faire dans un récipient fermé sans contact avec l’air ou dans une atmosphère neutre (argon, diazote).

## 2.4 Structure des hydrogels

Une fois fabriqués, les hydrogels pHEMA forment un maillage intriqué de polymère et d’eau. La structure exacte du polymère et l’agencement de l’eau à l’intérieur du gel sont a priori assez complexes et font l’objet de nombreuses études (Smyth *et al.*, 1988; Perova *et al.*, 1997; Meakin *et al.*, 2003, etc.). Toutefois, l’espacement typique entre les noeuds du maillage peut être estimé (Canal et Peppas, 1989). Ainsi, Wheeler et Stroock (2009) calculent une taille de pore de 2 nm environ pour le gel utilisé.

On imagine donc que la vision d’un milieu poreux avec des ménisques à la surface peut être un peu simpliste, et que les grandeurs volumiques comme la pression de liquide peuvent être difficiles à définir. Cette difficulté peut être contournée en considérant l’hydrogel comme un mélange moléculaire d’eau et de polymère, et l’état de l’eau peut être décrit par son potentiel chimique, sans considération de pression (voir section 4.1.3).

Pour la suite, on pourra retenir que l’eau dans l’hydrogel est confinée à l’échelle nanométrique, dans un état probablement particulier, mais dont les détails importent peu pour notre étude. Par contre nous considérerons l’eau liquide contenue dans les inclusions micrométriques ajoutées dans le gel (voir section suivante) comme de l’eau “volumique”.

## 3 Fabrication des échantillons

Comme discuté précédemment (section 1.3), introduire des poches de liquide au sein de l’hydrogel permet de générer et d’observer efficacement des événements de cavitation. Les échantillons que nous utilisons sont donc constitués de multiples inclusions liquides piégées dans le gel. Pour les réaliser, des cavités gazeuses sont d’abord créées dans le gel, puis sont remplies d’eau dans un second temps. Nous décrivons ci-après différentes méthodes mises au point pour réaliser ces étapes.

## 3.1 Création des inclusions

### 3.1.1 Bullage

**Principe** Nous utilisons ici une technique initiée par Wheeler et Stroock (2008), qui consiste à pré-polymériser le gel de façon à augmenter sa viscosité, afin d’y créer des bulles stables. Ces bulles sont ensuite “figées” par une exposition longue aux UV permettant d’achever la polymérisation.

Wheeler et Stroock (2008) génèrent les bulles en introduisant la solution de polymère visqueuse dans un récipient contenant un gaz neutre (argon ou diazote), et en agitant la solution avec un vortex. Le même résultat peut être obtenu en faisant buller le gaz directement dans la solution (figure II.3).<sup>55</sup>

Un exemple d’échantillon obtenu par cette méthode est montré figure II.8A.

**Optimisation** Si le temps de pré-polymérisation est court, la solution est peu visqueuse et les bulles remontent vite jusqu’à la surface à cause de la poussée d’Archimède. On aimerait donc avoir une viscosité la plus grande possible avec une pré-exposition aux UV assez longue. Cependant, la viscosité varie de manière très abrupte autour de la transition sol-gel (voir figure II.1 et Brinker et Scherer (1990); Li et Lee (2005)) et on atteint rapidement le seuil de percolation du gel. Il est donc difficile d’obtenir de fortes viscosités sans avoir d’effets élastiques indésirables qui mènent à des bulles non sphériques, voire empêchent la création de bulles. Un compromis est donc nécessaire et se situe autour d’un temps d’exposition initial aux UV de 30 s.

**Discussion** Cette technique est très simple à mettre en oeuvre, mais présente un caractère aléatoire certain, que ce soit pour la taille des bulles générées (allant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres), leur forme ou leur position dans l’échantillon. La taille moyenne des bulles peut être augmentée en allongeant le temps de pré-exposition aux UV, permettant de stabiliser de plus grosses bulles. Disposer de grandes inclusions sera utile pour l’étude de la dynamique rapide de la cavitation (chapitre IV).

Aussi, on constate une stratification des inclusions dans l’échantillon : lorsque les bulles sont formées dans la solution visqueuse, la poussée d’Archimède est plus forte pour les grosses bulles, cet effet n’étant pas compensé par l’augmentation du frottement.<sup>56</sup> On retrouve donc un gradient de taille du bas vers le haut de l’échantillon.

Enfin, remarquons que cette technique oblige à avoir des échantillons d’épaisseur assez grande (> 1 mm) pour éviter que les bulles formées touchent les parois du fait de leur grande taille ou de leur vitesse d’ascension dans l’hydrogel pré-polymérisé. Or, comme nous le verrons par la suite, les échantillons trop épais présentent des inconvénients, notamment cinétiques (section 3.2).

### 3.1.2 Tir laser

Cette technique que nous avons mise au point a ceci en commun avec le bullage présenté précédemment qu’elle vise à créer des bulles stabilisées grâce à une pré-polymérisation de l’hydrogel. Cependant la technique de création des bulles est totale-

55. Notons que la taille des bulles générées ne dépend pas significativement de l’ouverture du tuyau utilisé pour le bullage (une pointe de micropipette dans notre cas), probablement à cause du fait que la convection et l’agitation produite par le bullage divise les éventuelles bulles de grande taille.

56. En effet, la poussée d’Archimède varie en  $r_b^3$ , alors que la friction est proportionnelle à  $r_b$ , si on note  $r_b$  le rayon d’une bulle supposée sphérique.

ment différente et permet un très bon contrôle de la taille et de la position des futures inclusions.

**Principe** Lorsqu'on focalise un faisceau laser dans un liquide, on peut le vaporiser très localement et créer une bulle, dite de cavitation laser (voir chapitre I et Lauterborn et Ohl, 1997 par exemple). Dans l'eau, la bulle grandit puis implose très rapidement, avec un temps typique de quelques microsecondes pour des microbulles à quelques centaines de microsecondes pour des bulles millimétriques.<sup>57</sup>

Lorsqu'on augmente de manière importante la viscosité du liquide, la dynamique d'effondrement est ralentie (Brujan *et al.*, 1996) et on peut alors "geler" ces bulles en complétant la polymérisation avant qu'elles ne disparaissent (figure II.4).

**Dispositif** La solution d'hydrogel liquide est versée dans un moule constitué de deux lames de verre séparées par un espaceur d'épaisseur comprise entre 350 et 700  $\mu\text{m}$  (figure II.7). Après pré-polymérisation dans le four UV, l'ensemble est ensuite placé sur le dispositif de la figure II.5A constitué d'un microscope muni d'une table de translation XY (commandée par ordinateur), couplé à un laser pulsé<sup>58</sup> (durée d'impulsion 6 ns, énergie d'environ 0,6 mJ par impulsion,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). Le montage est tel que l'impulsion laser est focalisée par l'objectif dans le plan d'observation du microscope. Une caméra montée sur une autre voie du microscope permet d'observer le processus.

**Observations** Nous avons exploré qualitativement la dynamique de bulles déclenchées par laser dans une solution d'hydrogel pour différents temps de pré-polymérisation  $t_{UV}$ . Nous avons trouvé qu'après une expansion extrêmement brève (inférieure à 2  $\mu\text{s}$ ), la bulle s'effondre en un temps qui augmente avec  $t_{UV}$  et diverge apparemment lorsque  $t_{UV}$  dépasse un temps de l'ordre de la minute, probablement à cause de la transition sol-gel (voir section 1.2).

D'autre part, nous avons constaté que lorsque  $t_{UV}$  augmente, la surface des bulles formées devient plus rugueuse, avec des pics de plus en plus prononcés<sup>59</sup> (voir figure II.5C). La rugosité observée rappelle ce qu'on peut obtenir en injectant de l'air dans un hydrogel de faible fraction volumique en polymère (Kundu et Crosby, 2009), mais avec des protubérances beaucoup plus prononcées qui font penser à une instabilité de digitation.

Enfin, la taille des bulles diminue lorsque  $t_{UV}$  augmente puisque le matériau devient de plus en plus visqueux et élastique, limitant l'expansion.

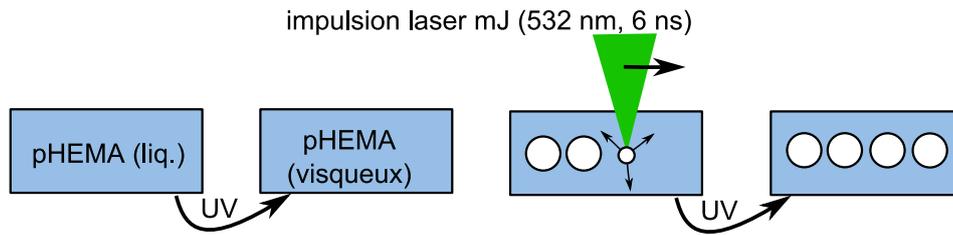
Ainsi, des temps de polymérisation courts donnent des bulles grandes et sphériques mais peu stables, alors que des temps longs donnent des bulles plus petites et rugueuses voire "piquées" mais stables à l'échelle de plusieurs dizaines de minutes. Afin de garder des inclusions de forme sphérique, le meilleur compromis était d'utiliser  $t_{UV} \approx 30 - 45 \text{ s}$ .

On présente figures II.5B-C et II.8B des échantillons obtenus par cette méthode.

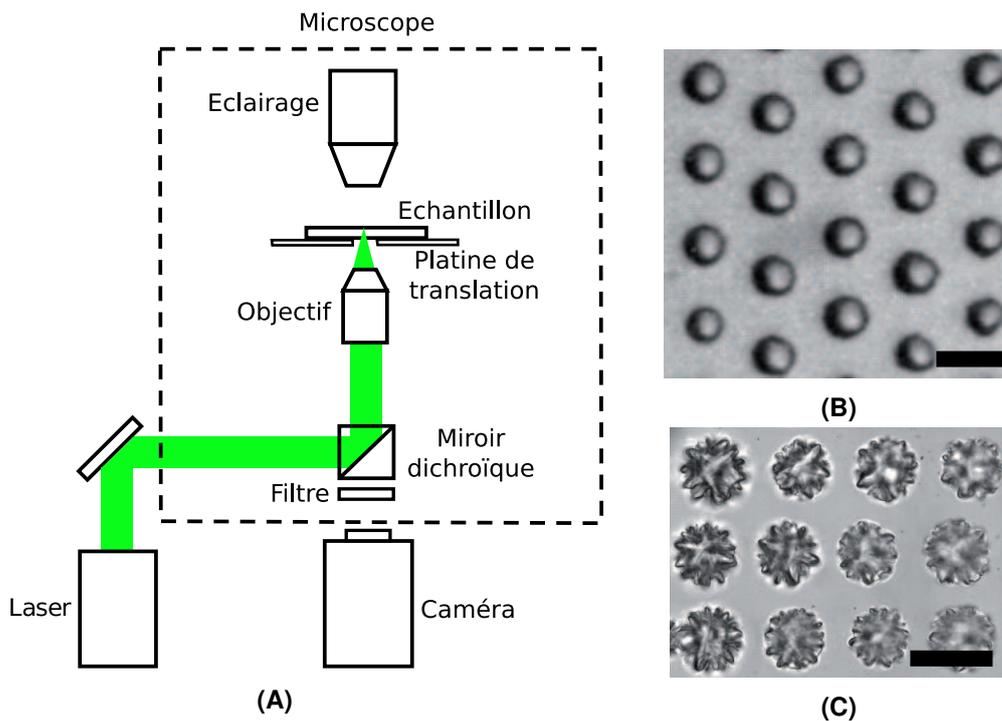
57. Rayleigh a montré dans ses investigations sur la dynamique inertielle de bulles que le temps d'effondrement  $t_{\text{Rayl}}$  est proportionnel au rayon maximal  $R_{\text{max}}$  de la bulle selon  $t_{\text{Rayl}} \approx 0,915 \sqrt{\rho_\ell / p_\ell} R_{\text{max}}$  où  $p_\ell$  est la pression dans le liquide loin de la bulle et  $\rho_\ell$  la masse volumique du liquide (Rayleigh, 1917). Pour de l'eau à pression atmosphérique, on trouve  $t_{\text{Rayl}} \approx 100 \mu\text{s}$  pour des bulles d'un rayon de 1 mm environ.

58. Le laser ayant une fréquence minimale de 1 Hz, chaque tir est séparé d'une seconde. Nous tirons aussi 2 à 3 fois au même endroit pour s'assurer qu'une bulle est bien formée. Ainsi, un réseau de 100 inclusions prend environ 5 minutes à créer. Il faut donc que les bulles soient stables au moins sur ce temps.

59. Nous avons tenté d'imager la formation de ces structures particulières, mais l'extrême rapidité de leur formation fait qu'à la première image d'un film à 500 000 images par seconde, la structure est déjà formée et en train de s'effondrer lentement.



**FIGURE II.4** – Fabrication d’inclusions dans un hydrogel pHEMA par tir laser : après une pré-polymérisation UV, un laser pulsé est focalisé dans la solution d’hydrogel, créant une bulle. Un réseau de bulles peut être formé par des tirs successifs en des positions proches. Avant disparition, coalescence ou remontée des bulles, la solution est gélifiée par une nouvelle application UV qui complète la polymérisation. Le dispositif laser est détaillé sur la figure II.5.



**Figure II.5:** A gauche (A), dispositif expérimental utilisé pour créer des inclusions dans un gel à l’aide d’un laser pulsé. L’éclairage et la caméra permettent de surveiller en temps réel le processus. Le miroir dichroïque et le filtre servent à éviter l’impact du faisceau laser sur la caméra. A droite, réseaux d’inclusions obtenues par cavitation laser dans un hydrogel : (B) avec un degré de pré-polymérisation faible (exposition UV initiale de 30 s environ), (C) avec un degré de pré-polymérisation plus élevé (exposition UV initiale augmentée de 20 s environ). Dans les deux cas la barre représente 100  $\mu\text{m}$ .

**Discussion** Cette méthode, comme la précédente, permet de générer des inclusions sphériques dans un hydrogel, mais de manière beaucoup plus contrôlée. On peut ainsi créer des réseaux réguliers d'inclusions comme présenté sur la figure II.5B, le pas du réseau étant programmé à l'aide de la platine de translation, et la taille des inclusions étant fixée par le degré de pré-polymérisation de l'hydrogel et par l'énergie du laser.<sup>60</sup> L'optimisation du temps de pré-exposition aux UV est importante : pour des temps trop courts, les bulles formées remontent vers la surface de l'échantillon à cause de la poussée d'Archimède, mais aussi s'effondrent sur elles-mêmes. Il n'est pas rare dans ce cas que les premières bulles formées aient disparu alors qu'on n'a pas encore fini de créer le réseau !

### 3.1.3 Microfabrication

Les techniques de lithographie "douce" permettent de fabriquer des motifs en deux dimensions dans des polymères souples comme le polydiméthylsiloxane (PDMS), et sont maintenant très largement utilisées en microfluidique. Les motifs réalisés (canaux, chambres, jonctions etc.) sont moulés à la surface d'une tranche de PDMS. La fermeture et l'étanchéité sont ensuite habituellement réalisées par collage sur une lame de verre.

Dans le cas d'un hydrogel, le collage sur du verre est délicat, puisque la structure est imbibée d'eau mais surtout parce que le volume d'un hydrogel est variable selon son contenu en eau : sa contraction au séchage peut générer des contraintes fortes menant au décollage du gel de son support ou à des fissures. Une manière d'éviter ces problèmes est de coller l'hydrogel sur un hydrogel de même nature, comme proposé dans Wheeler et Stroock (2008). Nous avons repris cette idée et indiquons ci-dessous le mode opératoire optimisé pour créer des réseaux 2D d'inclusions cylindriques, résumé sur la figure II.6.

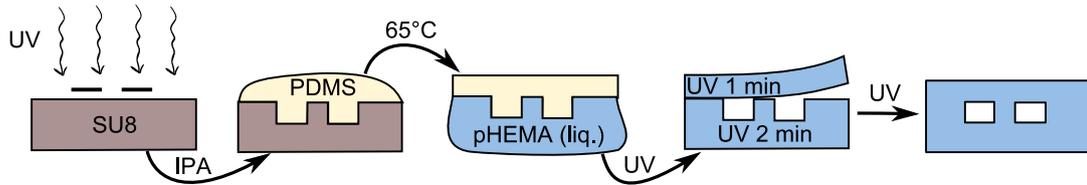
**Fabrication d'un moule en SU-8** En salle blanche, une résine photosensible (SU-8) est étalée sur une plaquette de silicium par rotation de cette dernière. La vitesse de rotation fixe l'épaisseur de résine, et donc l'épaisseur finale du motif une fois imprimé dans le gel. L'épaisseur maximale atteignable par cette technique est de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . Après cuisson, la résine est fixée par exposition aux UV. Un masque transparent contenant un réseau de disques opaques est placé sur la résine pendant l'exposition, empêchant la fixation de la résine présente sous ces disques. Après lavage à l'isopropanol (IPA), on obtient donc des creux cylindriques imprimés dans la résine.

**Transfert du motif dans un tampon en PDMS** Le moule précédent étant disposé au fond d'une boîte de Petri, on verse une épaisseur de quelques millimètres de PDMS. Une cuisson d'au moins une heure dans un four à 65°C permet d'obtenir un tampon en PDMS où le motif est le négatif du précédent, c'est-à-dire des plots cylindriques. Le passage par un intermédiaire en PDMS a de multiples avantages par rapport à l'utilisation directe d'un moule en SU8. Par exemple, le PDMS est souple et donc plus facile à manipuler. De plus, en cas de dégradation du tampon, il est peu contraignant d'en fabriquer un nouveau, contrairement à un moule SU8 qui nécessite un passage en salle blanche.

**Moulage dans l'hydrogel** Nous fabriquons une "chambre" avec une lame de verre sur laquelle est disposé un espaceur rectangulaire (figure II.7 étapes 1-2). Nous la remplissons avec la solution non polymérisée d'hydrogel avant de la recouvrir du tampon précédent

---

60. La variabilité de taille parfois observée sur certains échantillons est ainsi principalement due à la non stabilité en énergie du laser utilisé.



**FIGURE II.6** – Fabrication d'inclusions dans un hydrogel pHEMA par microfabrication : il s'agit d'assembler deux tranches d'hydrogel pré-polymérisé dont une contient un motif imprimé par des techniques de lithographie douce. Les inclusions obtenues sont de manière générale de section rectangulaire, et dans notre cas de forme cylindrique.

en PDMS, motif vers le bas (figure II.7 étape 3). La fermeture de la chambre doit être soignée pour ne pas incorporer de bulle d'air. Une exposition de 2 minutes aux UV permet de pré-polymériser l'hydrogel et d'y incorporer le motif, en reformant donc à nouveau des creux cylindriques. La durée de 2 minutes est un compromis entre un gel trop mou qui se déchirerait facilement et qui n'imprimerait pas bien le motif, et un gel trop dur qui aurait du mal à créer de nouvelles liaisons chimiques dans les étapes ultérieures.

A ce niveau, nous exprimons deux remarques sur l'utilisation du PDMS. Premièrement, le PDMS n'absorbe pas de manière détectable les UV autour de 365 nm (voir annexe D) et n'affecte donc pas la cinétique de polymérisation. Deuxièmement, le PDMS est poreux à l'air, qui est donc en contact direct avec l'hydrogel. Comme l'air empêche la réaction de polymérisation, une fine couche d'hydrogel au contact direct du PDMS reste liquide. Loin d'être un inconvénient, ceci permet un démoulage aisé du motif.

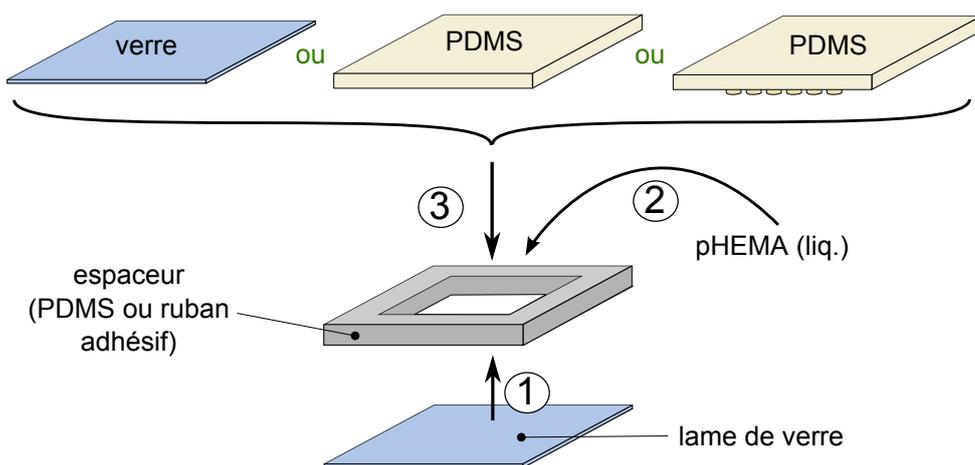
**Collage hydrogel sur hydrogel** Avec la même méthode que ci-dessus, on crée une lame d'hydrogel plate en remplaçant le tampon en PDMS par une plaque de PDMS lisse (figure II.7). Cette fois-ci, l'exposition aux UV n'est que de 1 minute afin de conserver un gel assez mou pour faciliter l'adhésion avec la tranche précédente, laissée entretemps dans un bain d'argon pour éviter la contamination de la surface par de l'oxygène. Les deux tranches d'hydrogel sont ensuite plaquées l'une sur l'autre dans un flux d'argon en maintenant la pression manuelle une dizaine de secondes.<sup>61</sup> Lorsque la pression est relâchée, les deux lames doivent adhérer l'une à l'autre. Le collage est rendu irréversible par une exposition finale de 2 minutes aux UV<sup>62</sup> qui crée des liens chimiques entre les deux faces.

**Discussion** Une caractéristique qui distingue cette technique des autres est que les inclusions formées sont cylindriques et non sphériques. Étant donné que la forme n'est probablement pas parfaitement reproduite (arrondissement probable des angles), il est plus difficile d'estimer le volume de l'inclusion contrairement au cas sphérique où la mesure du rayon suffit. D'autre part, d'un point de vue mécanique, un cylindre résiste moins bien à la déformation qu'une sphère, et on constate souvent des phénomènes de flambage ou d'écrasement des parois l'une contre l'autre lorsque le gel sèche et que l'eau dans les inclusions se retrouve en tension. Pour éviter au maximum l'écrasement, un rapport d'aspect des cylindres le plus proche possible de 1 est requis.<sup>63</sup>

61. On a pris soin au préalable d'enlever les espaceurs pour ne pas gêner le collage. Il est par contre judicieux de garder l'hydrogel sur la lame de verre afin de conserver sa planéité.

62. Soulignons ici que les durées d'exposition aux UV ont l'air simples, mais résultent d'une optimisation par pas de 5 à 10 secondes.

63. Ainsi, comme la profondeur des motifs microfabriqués est typiquement limitée à 200  $\mu\text{m}$ , le rayon des cylindres est limité à 100  $\mu\text{m}$  environ.



**FIGURE II.7** – Assemblage en trois étapes d’une chambre contenant la solution de pHEMA avant polymérisation UV. L’espaceur consiste en une lame de PDMS ou de ruban adhésif dont la partie centrale a été découpée au scalpel suivant une forme rectangulaire (côtés compris entre 1 et 2 cm). Les espaceurs en PDMS ont une épaisseur de l’ordre du millimètre alors que l’utilisation du ruban adhésif permet d’obtenir une épaisseur fixe de  $350\ \mu\text{m}$  environ. Avant polymérisation, la chambre est fermée soit par du verre (cas des échantillons créés par tir laser ou par bullage) soit par une lame de PDMS, qui peut être lisse ou incorporer un motif microfabriqué.

Ces inconvénients sont bien sûr contrebalancés par la précision et la liberté qu’on obtient dans la géométrie et dans le placement des inclusions, fixés par le dessin du masque. Notons aussi qu’on peut imaginer créer des réseaux 3D d’inclusions en collant successivement ensemble des tranches de gel à motifs.

Malgré un temps important passé à optimiser cette technique, assez peu d’expériences présentées dans le manuscrit utilisent les échantillons qui en sont issus, principalement à cause des inconvénients cités plus haut.

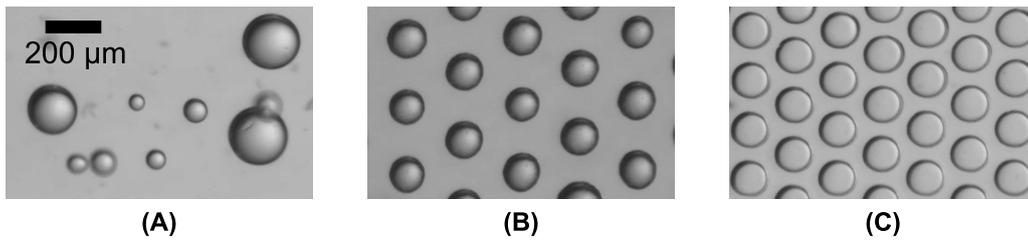
### 3.1.4 Autres méthodes

Nous présentons en annexe A d’autres méthodes que nous avons testées pour créer des réseaux d’inclusions dans un hydrogel. La première, apparemment prometteuse, s’inspirait de Leroy *et al.* (2009b) en déplaçant à vitesse constante un capillaire étiré soumis à une pression de gaz fixée dans une solution prépolymérisée d’hydrogel. Une autre utilisait une technique de “flow-focusing” en microfluidique.

### 3.1.5 Remplissage des échantillons

Une fois les échantillons créés par les techniques précédentes, les inclusions sont remplies de gaz. Pour les remplir d’eau, nous avons utilisé plusieurs méthodes.

**“Bouillage”** Il s’agit ici de faire bouillir l’échantillon pendant au moins 24 heures dans de l’eau déionisée (DI). L’utilisation d’un montage au reflux permet de limiter les pertes d’eau. C’est aussi une étape importante pour tous les échantillons après synthèse, puisqu’elle permet aussi de les laver d’éventuels produits ou réactifs non consommés pendant la réaction de polymérisation (Wheeler et Stroock, 2009).



**FIGURE II.8** – Photos d'échantillons réalisées par différentes méthodes : (A) bullage (inclusions sphériques), (B) tir laser (inclusions sphériques), (C) microfabrication (inclusions cylindriques). Les inclusions ont été remplies d'eau par trempage dans l'eau dégazée.

**Pressurisation** L'échantillon est plongé dans une chambre avec de l'eau DI dont on augmente la pression jusqu'à 500 bars. On "force" ainsi l'eau à rentrer dans le gel et on dissout les bulles de gaz éventuelles. Un soin particulier doit être apporté au moment de la décompression afin d'effectuer un retour très progressif à la pression atmosphérique. Ceci permet de limiter la possibilité de nucléation de bulles de gaz au moment de la dépressurisation.<sup>64</sup> Typiquement, la pression était appliquée pendant 30 minutes à 1 heure, et la décompression s'effectuait en un temps similaire. Nous n'avons utilisé cette technique que pour des échantillons épais trop longs à remplir par les autres techniques et pour les échantillons obtenus par la technique de microfabrication (qui ont tendance à garder plus facilement des bulles piégées).

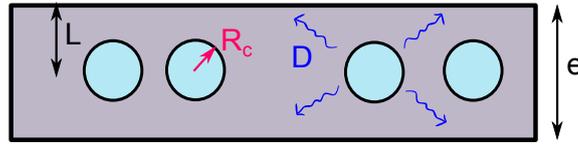
**Trempage dans l'eau dégazée** La manière la plus rapide de remplir à nouveau les échantillons après utilisation s'est avérée être de faire tremper l'échantillon dans de l'eau fraîchement dégazée. Au bout de quelques heures, l'échantillon est de nouveau prêt à l'emploi. L'eau dégazée était préparée en introduisant un béccher d'eau déionisée dans une pompe à vide (pression : 3 à 4 kPa) fonctionnant en continu pendant au moins 15 minutes. On remplissait ensuite avec l'eau dégazée un récipient contenant l'échantillon à ras-bord avant de le fermer de manière étanche. En pratique, les échantillons étaient stockés dans ces conditions au moins 10 heures, mais habituellement plusieurs jours avant d'être utilisés.

## 3.2 Dimensionnement des échantillons

Nous concluons cette section sur la fabrication des hydrogels en discutant quelques paramètres importants sur le choix des dimensions de l'échantillon et des inclusions qu'il contient (figure II.9).

**Épaisseur de l'échantillon** Comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre (section 5.2), le transport de l'eau dans l'hydrogel suit une loi de diffusion, avec un coefficient  $D \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Le temps typique d'une expérience est donc  $\tau_{\text{exp}} \sim L^2/D$ , avec par exemple  $L = e/2$  où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\tau_{\text{exp}} = e^2/4D$  le temps caractéristique de transport de l'eau du centre de l'échantillon jusqu'à sa surface. Ainsi, si on double l'épaisseur de l'échantillon, on quadruple le temps des expériences. Par exemple, les échantillons les plus fins que nous ayons créés avaient une épaisseur de  $350 \mu\text{m}$ . Dans ce cas  $e^2/4D \simeq 50 \text{ min}$ . Pour des échantillons de taille double, on passe à quelques heures, et pour nos échantillons les plus épais (2,5 mm) il s'agit de plusieurs jours. D'une manière

64. Phénomène similaire à l'accident de décompression bien connu des plongeurs, qui oblige à effectuer des paliers de décompression après un séjour en profondeur.



**FIGURE II.9** – Schéma d'un échantillon et notations utilisées. Les cercles bleus représentent les inclusions d'eau de rayon  $R_c$  et situées à une profondeur  $L$  dans l'hydrogel (symbolisé en gris) d'épaisseur  $e$ . Le transport de l'eau dans l'hydrogel se fait avec un coefficient de diffusion  $D$ .

générale, si on note  $t_{\max}$  le temps maximal qu'on accepte de passer sur une seule expérience, on souhaite  $e^2/4D < t_{\max}$  ce qui, pour des temps acceptables de quelques heures, limite l'épaisseur de l'échantillon à un millimètre environ.<sup>65</sup>

**Taille des inclusions** Une inclusion est nécessairement plus petite que l'épaisseur de l'échantillon :  $2R_c < e$  où  $R_c$  est le rayon de l'inclusion. Si on souhaite de plus limiter les effets de bords on préférera  $2R_c \ll e$ . D'après la discussion précédente, le temps acceptable des expériences donne donc aussi une limite supérieure à la taille des inclusions.

Pour autant, on ne peut pas choisir des inclusions aussi petites que possible : nos expériences utilisent de la microscopie optique, qui a une résolution de l'ordre de  $\lambda \sim 0,5 \mu\text{m}$ , la longueur d'onde de la lumière utilisée. Si on souhaite pouvoir observer une bulle de cavitation au sein de l'inclusion, il faut donc  $R_c \gg \lambda$ , ce qui met typiquement une borne inférieure à  $10 \mu\text{m}$  pour  $R_c$ .<sup>66</sup>

On peut résumer les discussions précédentes par la série d'inégalités suivante :

$$\lambda \sim 1 \mu\text{m} \ll R_c \ll \frac{e}{2} < \sqrt{Dt_{\max}} \sim 1 \text{ mm}. \quad (\text{II.2})$$

Nous avons utilisé des tailles d'inclusion comprises entre 15 et 200  $\mu\text{m}$ , et des épaisseurs d'échantillon comprises entre 0,35 et 1 mm (exceptionnellement 2,5 mm), explorant ainsi au maximum la gamme de paramètres permise.

## 4 Contrôle des paramètres thermodynamiques

Nous venons de voir comment fabriquer des échantillons d'hydrogel contenant des inclusions d'eau. Comme nous l'avons vu précédemment (section 1.3), si on sèche ces échantillons, une dépression capillaire se développe à cause de l'évaporation et peut provoquer la cavitation du liquide dans les inclusions. Cependant, si l'air est saturé en humidité, l'évaporation n'a pas lieu : on ne devrait observer ni contraction de l'hydrogel, ni cavitation dans les inclusions. Cette simple considération permet de prédire que l'état à l'équilibre d'un hydrogel doit dépendre du taux de vapeur d'eau présent dans l'air au contact du gel. Nous allons voir que ceci peut être décrit plus précisément à l'aide des

65. Une autre limitation dans l'épaisseur de l'échantillon est liée à l'absorption des UV lors de la polymérisation : la longueur d'absorption des UV dans l'hydrogel étant d'environ 2,5 mm (section 5.4.1 de ce chapitre et annexe D), des échantillons trop épais risquent de présenter une polymérisation non homogène.

66. De plus, comme nous le montrerons dans le chapitre IV, la dynamique des phénomènes de cavitation est d'autant plus rapide que la taille de l'inclusion est petite, et peut donc devenir difficilement observable. Par exemple, pour des inclusions de 10  $\mu\text{m}$  de rayon, le temps caractéristique de la dynamique de cavitation est attendu autour de 0,1  $\mu\text{s}$ .

notions de potentiel chimique de l'eau et de pression osmotique, et va nous permettre de fixer précisément l'état de l'eau dans les inclusions.

## 4.1 Pression osmotique

### 4.1.1 Introduction à la pression osmotique

Commençons par rappeler ce qu'on appelle traditionnellement osmose et pression osmotique. Prenons deux volumes d'eau (notés A et B) séparés par une membrane perméable à l'eau et ajoutons une espèce chimique dans B, par exemple du sel, qui ne puisse pas traverser la membrane (voir partie en haut à gauche de la figure II.10). On constate que l'eau se met en mouvement de A vers B, c'est le phénomène d'*osmose*. La raison est entropique : le nombre de configurations accessibles pour le sel est plus important dans le volume total formé par A et B que dans le volume formé par B seul. Ainsi, si rien ne vient s'opposer au mouvement, on s'attend à ce que A se vide intégralement dans B de façon à obtenir une dilution maximale du sel.

En pratique, le transfert de l'eau dans B provoque généralement une augmentation de la différence de pression  $\Delta p = p_B - p_A$  entre A et B, par exemple parce que le niveau de l'eau doit monter en B (et descendre en A) ou parce que le passage de l'eau dans B gonfle une paroi élastique qui applique une pression supplémentaire au fluide en retour (haut de la figure II.10). A un certain moment, cette différence de pression  $\Delta p$  devient suffisamment importante pour bloquer le flux d'eau de A vers B et on atteint un état d'équilibre.

On définit ainsi la pression osmotique, notée  $\Pi$ , comme étant l'écart de pression  $\Delta p$  à appliquer entre les deux compartiments pour arrêter le flux naturel d'eau de A vers B dû à la présence de sel dans B.

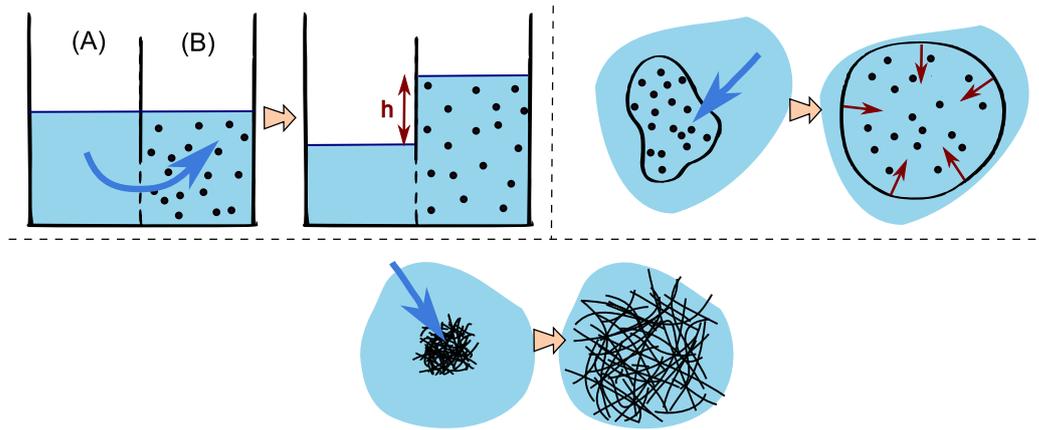
De même, si on considère un hydrogel comme un mélange moléculaire d'eau et de polymère, un hydrogel en contact avec de l'eau pure a tendance à se gonfler d'eau pour diluer le polymère. Cependant, faire gonfler le gel a un coût élastique<sup>67</sup> et le gonflement s'arrête à un état d'équilibre, comme dans le cas de l'osmose. C'est donc l'existence d'une pression osmotique qui permet aux hydrogels d'absorber et de conserver de l'eau (bas de la figure II.10).

### 4.1.2 Pression osmotique et potentiel chimique

Dans les deux exemples précédents, nous voyons qu'il existe une compétition entre des facteurs entropiques qui tendent à la dilution et des facteurs énergétiques (augmentation de l'énergie potentielle de pesanteur) et / ou entropiques (dépliement des chaînes de polymère) qui vont à son encontre. Ainsi, le système ne se dirige ni vers un état d'entropie maximum ni vers un état d'énergie minimum, mais vers un compromis entre les deux, qui correspond au minimum de l'*énergie libre* du système ou, de manière équivalente, vers un état où le *potentiel chimique* de l'eau  $\mu$  est égal dans toutes les parties du système. Lorsque le potentiel chimique n'est pas uniforme, les particules se dirigent vers la zone où  $\mu$  est le plus bas.

Dans l'exemple introductif d'osmose, lorsqu'on ajoute du sel dans B, on y "attire" les molécules d'eau, ce qui signifie que le potentiel chimique de l'eau en B a varié d'une quantité  $\Delta\mu_{\text{sel}} < 0$ . La seule manière d'empêcher le flux de particules vers B est de diminuer aussi le potentiel chimique en A ou de le réaugmenter en B. Or le potentiel chimique

67. L'élasticité peut être d'ailleurs entropique puisqu'on déplie les chaînes de polymère, ce qui est entropiquement défavorable.



**FIGURE II.10** – Différents effets de la pression osmotique. En haut à gauche, ascension d'un liquide (la pression osmotique vaut  $\Pi = \rho g h$  où  $\rho$  est la densité du liquide et  $g$  l'accélération de la pesanteur). En haut à droite : gonflement d'une membrane ; les flèches rouges indiquent la pression exercée par la tension de la membrane sur le liquide, qui compense la pression osmotique. En bas : gonflement d'un réseau de polymère pour former un hydrogel. Les points et les traits noirs représentent respectivement les particules ajoutées (sel par exemple) et les chaînes de polymère. Les flèches bleues indiquent le sens du flux naturel de liquide.

varie avec la pression selon la relation

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = v_m \quad (\text{II.3})$$

où  $v_m$  est le volume molaire de l'eau. La dérivée partielle sous-entend que la température et les quantités d'eau et de sel sont maintenues constantes. En supposant l'eau incompressible,<sup>68</sup> la variation  $\Delta \mu$  de potentiel chimique sous l'effet d'un changement de pression  $\Delta p$  dans l'eau liquide suit donc la relation

$$\Delta \mu = v_m \Delta p \quad (\text{II.4})$$

On peut donc compenser la variation  $\Delta \mu_{\text{sel}}$  en appliquant entre  $A$  et  $B$  une différence de pression  $-\Delta \mu_{\text{sel}}/v_m$  : c'est la pression osmotique (voir 4.1.1). On a en fait en général

$$\Pi = \frac{-\Delta \mu}{v_m} \quad (\text{II.5})$$

où  $\Pi$  est la pression osmotique et  $\Delta \mu$  l'écart (généralement négatif) de potentiel chimique de l'eau lié à l'ajout d'une espèce chimique comme le sel ou le polymère. Notons que l'équation (II.5) sous-entend le choix d'un état de référence à partir duquel on compte les différences de potentiel chimique, et pour lequel la pression osmotique est nulle.

On voit donc qu'on peut dire de manière équivalente que les particules se dirigent vers les zones de potentiel chimique bas ou vers les zones de pression osmotique élevée.

### 4.1.3 Pression osmotique d'un hydrogel

Comme nous l'avons souligné en section 2.4, le caractère moléculaire du mélange entre l'eau et le polymère rend plus adaptée la description de l'eau dans le gel par son

<sup>68</sup>. Si cette hypothèse entraîne une erreur négligeable sur le calcul du potentiel chimique (Wheeler et Stroock, 2009), nous verrons que la compressibilité de l'eau est un point important à prendre en compte dans d'autres circonstances, et se manifeste de façon spectaculaire dans nos expériences.

potentiel chimique, qui permet d'ignorer les détails de la structure de l'eau dans le gel. D'après l'équation (II.5) on peut utiliser de manière équivalente la notion de pression osmotique, dont nous avons déjà souligné l'importance dans le gonflement des gels. On définira donc la pression osmotique de l'hydrogel :

$$\Pi_{\text{gel}} = \frac{-\left(\mu_{\text{eau}}^{\text{gel}} - \mu_{\text{eau}}^0\right)}{\nu_{\text{m}}}. \quad (\text{II.6})$$

L'état de référence choisi est l'hydrogel "gonflé", c'est-à-dire lorsqu'il est en équilibre avec de l'eau pure dans son état standard (liquide et à une pression de 1 bar =  $10^5$  Pa).<sup>69</sup> Ainsi  $\mu_{\text{eau}}^0$  est le potentiel chimique standard de l'eau, qui dépend a priori de la température.

Selon cette définition, la pression osmotique est nulle lorsque le gel est gonflé. Un hydrogel séché a tendance à regonfler s'il est mis en contact avec de l'eau : sa pression osmotique est donc positive.

Notons que la pression osmotique de l'hydrogel telle qu'elle est définie ci-dessus est ce qui est couramment appelé *pression de gonflement* en physique des polymères.<sup>70</sup>

#### 4.1.4 Hydrogel en équilibre avec de l'eau liquide

On peut mieux comprendre la notion de pression osmotique dans les hydrogels en se posant la question suivante : que vaut à l'équilibre la pression  $p_\ell$  dans un liquide en contact avec un hydrogel déshydraté ayant une pression osmotique  $\Pi_{\text{gel}}$ ? Un tel liquide est par exemple l'eau contenue dans les inclusions au sein du gel comme sur la figure II.2.

On doit avoir égalité entre les potentiels chimiques de l'eau confinée dans le gel  $\mu_{\text{eau}}^{\text{gel}}$  et de l'eau liquide de l'inclusion  $\mu_{\text{eau}}^{\text{liq}}$ . D'après l'équation (II.6), on a

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{gel}} = \mu_{\text{eau}}^0 - \nu_{\text{m}}\Pi_{\text{gel}}. \quad (\text{II.7})$$

De plus, d'après l'équation (II.3) intégrée depuis l'état standard en supposant l'eau incompressible, on a

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{eau}}^0 + \nu_{\text{m}}(p_\ell - p_0). \quad (\text{II.8})$$

où<sup>71</sup>  $p_0 = 1$  bar. En égalant les potentiels chimiques, on trouve donc le résultat simple :

$$p_\ell = p_0 - \Pi_{\text{gel}}. \quad (\text{II.9})$$

On voit donc que la pression osmotique du gel correspond à l'écart entre la pression de l'eau dans le gel et la pression de référence (égale à 1 bar, environ la pression atmosphérique). Comme  $\Pi_{\text{gel}} > 0$  au séchage, on retrouve l'idée que c'est la diminution de  $p_\ell$  par rapport à la pression atmosphérique qui provoque la contraction du gel. Si la pression osmotique du gel est suffisamment forte (c'est-à-dire si le gel est suffisamment déshydraté), on peut aussi atteindre des pressions négatives dans le liquide et observer des événements de cavitation comme discuté en section 1.3.

69. Cet état s'atteint facilement expérimentalement en trempant l'hydrogel dans de l'eau pure à une pression de 1 bar et en attendant l'équilibre.

70. Dans cette communauté, il est courant de définir différemment la pression osmotique  $\pi_{\text{gel}}$ , comme étant  $\pi_{\text{gel}} = \Pi_{\text{gel}} + G$  où  $G$  est le module de cisaillement du gel (voir par exemple Flory, 1955; Geissler *et al.*, 1988; Vervoort, 2006). L'équilibre de gonflement impose  $\Pi_{\text{gel}} = 0$  soit  $\pi_{\text{gel}} = G$  ce qui traduit un équilibre entre la pression osmotique qui tend au gonflement et l'élasticité du polymère qui s'y oppose.

71. Dans le manuscrit, nous utilisons aussi la notation  $p_0$  pour la pression atmosphérique, la différence entre les deux étant négligeable pour les phénomènes qui nous intéressent.

Si d'ailleurs nous reprenons la discussion où nous avons considéré l'hydrogel comme un milieu poreux avec des ménisques à sa surface, on voit directement par comparaison entre les équations (II.1) et (II.9) que

$$\Pi_{\text{gel}} = \Delta p_{\text{cap}} = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{II.10})$$

c'est-à-dire que la pression osmotique du gel  $\Pi_{\text{gel}}$  correspond exactement à la dépression capillaire  $\Delta p_{\text{cap}}$  due aux ménisques.

Nous avons donc plusieurs interprétations de la pression osmotique d'un hydrogel en terme de pression capillaire ou de pression liquide : ainsi, on peut contrôler la pression  $p_\ell$  dans les inclusions si on arrive à fixer la pression osmotique  $\Pi_{\text{gel}}$  de l'hydrogel. Nous allons voir que ceci peut être réalisé en le mettant en contact avec de la vapeur d'eau sous-saturée.

#### 4.1.5 Hydrogel en équilibre avec de la vapeur d'eau

Comme suggéré en introduction de la section 4, la déshydratation d'un hydrogel peut être contrôlée par la quantité de vapeur d'eau présente dans l'air. Nous pouvons maintenant préciser cette idée : à l'équilibre, le potentiel chimique de la vapeur d'eau dans l'air  $\mu_{\text{eau}}^{\text{air}}$  doit être égal au potentiel chimique de l'eau dans le gel  $\mu_{\text{eau}}^{\text{gel}}$ . En supposant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait, son volume molaire dépend de sa pression  $p_v$  suivant la relation  $v_m^{\text{vapeur}} = \mathcal{R}T/p_v$  où  $\mathcal{R}$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Par intégration de (II.3) on trouve donc

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{air}} = \mu_{\text{eau}}^0 + \mathcal{R}T \ln \left( \frac{p_v}{p_{\text{sat}}} \right) \quad (\text{II.11})$$

où on a encore une fois effectué l'intégration depuis l'état standard de l'eau :  $p_{\text{sat}}$  est la pression de vapeur saturante,<sup>72</sup> définie comme étant la pression de vapeur d'eau en équilibre avec de l'eau liquide à une pression de 1 bar (voir annexe B pour des détails sur cette définition). En égalant cette relation avec (II.7) on obtient

$$\Pi_{\text{gel}} = -\frac{\mathcal{R}T}{v_m} \ln \left( \frac{p_v}{p_{\text{sat}}} \right). \quad (\text{II.12})$$

On a l'habitude de travailler plutôt avec l'*humidité relative* définie par  $H = p_v/p_{\text{sat}}$  qui quantifie le degré de saturation de l'air. Pour  $H = 1$  (on utilisera de manière équivalente dans la suite la notation  $H = 100\%RH$ ), l'air est saturé, et il est sous-saturé pour  $H < 1$ . On peut donc écrire :

$$\Pi_{\text{gel}} = -\frac{\mathcal{R}T}{v_m} \ln(H). \quad (\text{II.13})$$

Ainsi, la pression osmotique de l'hydrogel peut être directement fixée par la pression de vapeur. Lorsque l'atmosphère est saturée en vapeur d'eau, la pression osmotique est nulle et le gel est gonflé. Si l'air est sous-saturé, la pression osmotique devient positive ; le gel se contracte. Mais aussi, d'après l'équation (II.9), la pression du liquide au sein de l'hydrogel diminue. Nous précisons cette idée dans le paragraphe suivant.

72. Encore une fois, rappelons que toutes les variables thermodynamiques que nous définissons dépendent de la température. On devrait donc noter  $\mu_{\text{eau}}^0(T)$ ,  $p_{\text{sat}}(T)$  etc., ce que nous ne faisons pas ici pour ne pas alourdir les notations.

$H$	100 %	99,932 %	99,929 %	86,6 %	36,8 %
$p_\ell$ (bar)	1	0,0425 (= $p_{\text{sat}}$ )	0	-200	-1400
$r$ (nm)	$\infty$	1483	1420	7,1	1,0

**TABLE II.1** – Lien entre humidité relative  $H$ , pression dans les inclusions de liquide  $p_\ell$  et rayon des ménisques à la surface de l’hydrogel  $r$  pour différentes valeurs de  $p_\ell$  qui correspondent successivement à la pression atmosphérique, à la pression de vapeur saturante de l’eau à 30°C, à la pression nulle, à une limite couramment observée expérimentalement de la cohésion de l’eau ( $\sim -20$  MPa) et à l’ordre de grandeur de la limite théorique de la cohésion de l’eau ( $\sim -140$  MPa, voir chapitre I).

#### 4.1.6 Equilibre entre un liquide et sa vapeur sous-saturée

En comparant les expressions (II.9) et (II.12), on voit que la pression de liquide à l’intérieur du gel (et donc dans les inclusions de liquide) est contrôlée par la pression de vapeur en dehors du gel suivant la relation

$$p_\ell = p_0 + \frac{\mathcal{R}T}{v_m} \ln(H). \quad (\text{II.14})$$

Cette équation très importante caractérise l’équilibre de tout liquide avec sa vapeur dans l’air, quelle que soit la manière d’atteindre cet équilibre : le passage par la pression osmotique du gel n’est qu’un intermédiaire “pédagogique”.

En terme de pression capillaire, d’après (II.10) on peut réécrire l’équation (II.12) de la façon suivante :

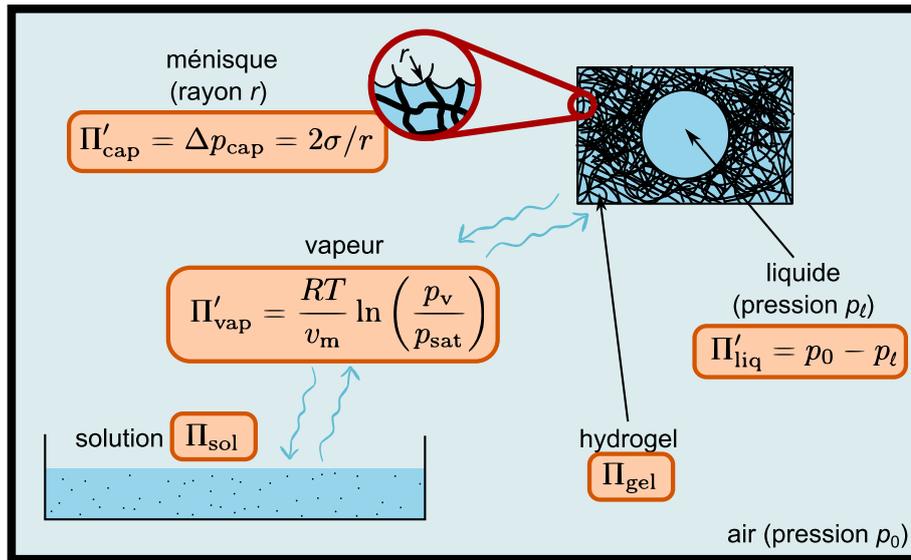
$$\frac{2}{r} = -\frac{\mathcal{R}T}{v_m \sigma} \ln(H) \quad (\text{II.15})$$

qui est parfois appelée équation de Kelvin. Ceci indique que la courbure moyenne  $2/r$  des ménisques à la surface de l’hydrogel s’adapte de façon à ce que l’équilibre thermodynamique décrit par (II.14) soit vérifié.

Nous pouvons maintenant quantifier les valeurs de pression et de rayon des ménisques. Nous prendrons  $\mathcal{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $v_m = 1,809 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (Kell, 1975),  $\sigma = 71 \text{ mN/m}$  (IAPWS, 1994) et une température de 30°C soit  $T = 303,15 \text{ K}$ . Quelques valeurs caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1.

De manière surprenante, le liquide n’est stable (c’est-à-dire avec une pression supérieure à  $p_{\text{sat}}$ ) qu’à des humidités relatives très fortes ( $> 99,93\%$ ). Pour des humidités plus faibles, le liquide ne peut exister que dans un état métastable, à une pression  $p_\ell < p_{\text{sat}}$  qui devient rapidement négative lorsqu’on diminue l’humidité. Pour des humidités relatives autour de 85%, on atteint déjà des amplitudes de pression négative supérieures à 20 MPa (200 bars), pour lesquelles on observe de la cavitation spontanée dans l’eau avec différentes méthodes et notamment avec les inclusions dans les hydrogels (voir chapitre I). Notons que si une bulle de cavitation apparaît, l’équilibre métastable est rompu, et le liquide à pression négative est remplacé par de la vapeur d’eau qui aura, à l’équilibre, une pression égale à la pression partielle de vapeur d’eau en dehors de l’hydrogel.

L’équilibre métastable peut aussi être brisé par invasion d’air ou de vapeur par rupture capillaire. En effet, l’ingrédient principal qui permet l’équilibre entre l’eau à pression négative et sa vapeur sous-saturée est l’hydrogel qui “isole” les deux systèmes, comme la membrane semi-perméable dans le cas de l’osmose classique. En considérant l’existence de ménisques nanométriques à la surface de l’hydrogel, ceux-ci permettent de maintenir la différence de pression entre le liquide à pression négative et l’atmosphère à environ 1 bar grâce à la loi de Laplace (II.1). Cependant, le rayon de courbure des ménisques ne



**FIGURE II.11** – Equilibres osmotiques dans une enceinte fermée à la pression atmosphérique  $p_0$ . A l'équilibre, le potentiel chimique de l'eau est égal dans tous les systèmes, ou (de manière équivalente) les pressions osmotiques  $\Pi$  de la solution et de l'hydrogel et les pressions osmotiques équivalentes  $\Pi'$  de la vapeur d'eau et du liquide sont toutes égales, prenant aussi la valeur de la dépression capillaire entre l'atmosphère et l'hydrogel. Les flèches symbolisent les échanges de vapeur d'eau. Une utilisation pratique du schéma est de choisir deux systèmes à mettre en équilibre (par exemple l'eau liquide et la vapeur) : les deux encadrés orange correspondants sont alors égaux.

peut pas être plus faible que le rayon des pores, dont la taille typique est 2 nm (section 2.4), soit un rayon caractéristique de 1 nm. D'après le tableau II.1, cette limite est atteinte pour des humidités inférieures à 40 %, correspondant à des pressions négatives extrêmes de  $-1400$  bars proches de la limite de cohésion de l'eau (voir chapitre I).<sup>73</sup>

Ainsi, l'équilibre métastable est susceptible d'être brisé plus probablement par des phénomènes de cavitation dans le liquide. Cependant, pour des milieux poreux avec des pores plus grands, la tension critique de rupture capillaire peut devenir plus faible que la tension critique de cavitation, et on s'attend alors plutôt à observer de l'invasion d'air par pénétration des ménisques depuis les bords de l'échantillon.

En conclusion, on peut atteindre un équilibre osmotique entre un liquide et sa vapeur sous-saturée, l'hydrogel servant de membrane semi-perméable permettant les échanges d'eau mais empêchant la vapeur et l'air de passer. L'équilibre conduit à des états métastables de l'eau liquide et peut être vérifié tant qu'il n'y a pas de cavitation. Il est caractérisé par la relation (II.14), montrant qu'il suffit de contrôler l'humidité relative au voisinage de l'hydrogel pour fixer la pression à l'intérieur des inclusions liquides au sein de l'hydrogel.

#### 4.1.7 Conclusion : généralité des équilibres osmotiques

La pression osmotique n'est souvent définie que dans le cas de l'ajout de solutés ou de polymères dans l'eau provoquant une variation négative de potentiel chimique de l'eau

<sup>73</sup>. De plus, l'hydrogel se contractant, la taille des pores diminue au séchage ce qui permet en principe d'atteindre des pressions négatives plus élevées

$\Delta\mu_{\text{eau}}^{\text{sol}}$  ; on a alors une pression osmotique de la solution  $\Pi_{\text{sol}} = -\Delta\mu_{\text{eau}}^{\text{sol}}/\nu_{\text{m}}$ . Cependant, on peut imaginer étendre la définition à une pression osmotique généralisée  $\Pi'$  quelle que soit la cause de variation du potentiel chimique :

$$\Pi' = -\frac{\Delta\mu_{\text{eau}}}{\nu_{\text{m}}}. \quad (\text{II.16})$$

Ainsi, lorsqu'on équilibre deux systèmes contenant de l'eau,<sup>74</sup> l'équilibre des potentiels chimiques se traduit par une égalité des pressions osmotiques généralisées.<sup>75</sup> Il peut s'agir de pressions osmotiques au sens usuel du terme (pression osmotique liée à l'ajout d'un soluté, pression osmotique d'un hydrogel) ou de pressions osmotiques équivalentes comme par exemple  $\Pi'_{\text{liq}} = p_0 - p_{\ell}$  (voir équation II.9) dans le cas d'un liquide pur, ou  $\Pi'_{\text{vap}} = RT/\nu_{\text{m}} \ln(p_{\text{v}}/p_{\text{sat}})$  dans le cas d'une vapeur (voir équation II.12). Nous résumons les différents cas rencontrés dans cette thèse sur la figure II.11.

## 4.2 Régulation de l'humidité relative

Comme nous venons de le voir, une manière commode de contrôler la pression osmotique d'un hydrogel (et donc la pression dans le liquide à l'intérieur de l'hydrogel) est de disposer d'un environnement régulé en humidité. Pour ce faire, nous avons testé deux méthodes : la première est un générateur d'humidité commercial dont le principe est de mélanger de l'air sec et de l'air humide en proportion contrôlée ; l'autre consiste à utiliser des équilibres osmotiques avec des solutions salines de concentrations bien définies.

### 4.2.1 Mélangeur d'air

**Principe** Sur cet appareil commercial, deux voies d'air sont mélangées à l'aide de débitmètres massiques. La première contient de l'air sec ( $H = 0$ ), La deuxième contient de l'air humide qui a été porté à saturation ( $H = 100\% \text{RH}$ )<sup>76</sup> Les deux voies sont ensuite mélangées (débit total de 50 mL/min) et un capteur d'humidité placé en sortie de l'appareil permet d'effectuer une rétroaction (de type proportionnelle-intégrale-dérivée - PID), de façon à conserver une humidité constante dans le temps. La plage d'humidité accessible annoncée par le constructeur est comprise entre 5 et 95 %RH, avec une stabilité de 0,3 %RH et une précision de 1,5 %RH.

**Mise en oeuvre** Nous avons contrôlé l'humidité de sortie avec un capteur à miroir refroidi, qui détecte l'apparition de gouttes de condensation sur un miroir placé dans l'écoulement d'air.<sup>77</sup> Ce dernier est ensuite injecté dans une boîte de Petri non scellée de façon à le laisser circuler. L'échantillon à étudier est placé dans la boîte de Petri au voisinage de l'arrivée de l'air humide. La mesure avec capteur refroidi et la boîte de Petri avec

74. Remarquons que notre discussion a été faite dans le cas de l'eau et des hydrogels mais concerne n'importe quel liquide et n'importe quel type de gel contenant ce même liquide.

75. Il est aussi assez courant de résumer l'ensemble de ces équilibres avec les notions d'*activité chimique* de l'eau ou de *potentiel hydrique*. L'activité chimique est définie comme  $a = \exp(\Delta\mu/RT)$  et le potentiel hydrique  $\Psi$  correspond à l'opposé de ce que nous avons défini comme pression osmotique généralisée ( $\Psi = -\Pi'$ ), c'est-à-dire  $\Psi = \Delta\mu/\nu_{\text{m}}$  (voir annexe C). Des exemples d'utilisation du potentiel hydrique dans le cas des plantes peuvent être trouvés dans les revues de Cochard (2006) ou Dumais et Forterre (2011).

76. L'air sec est obtenu à partir d'une bouteille d'air comprimé (contenu en eau inférieur à 3 ppm) et l'air humide par bullage de l'air sec dans de l'eau pure thermalisée.

77. Il détermine ainsi la température de rosée, et calcule l'humidité relative correspondante (voir annexe B). Ce type de capteur a une précision de 1 %RH et fonctionne sur toute la gamme 0 – 100 %RH.

l'échantillon sont placées dans une enceinte régulée finement en température autour de 30°C (voir section 4.3 et pointillés verts de la figure II.14).

Nous avons constaté que la génération de l'air humide était assez fidèle à la commande (dans une fourchette de  $\pm 1,5\%$ RH) tant que l'humidité restait en dessous de 88 à 90 %RH. Au dessus de cette valeur, l'humidité mesurée n'était pas stable dans le temps et pouvait s'éloigner de plus de 5%RH de la valeur demandée. Nous avons aussi observé que le temps de réponse de la régulation d'humidité ainsi formée était de l'ordre de 5 à 10 minutes.

**Discussion** D'après l'équation (II.14) les humidités accessibles inférieures à 88 %RH correspondent à des pressions dans le liquide inférieures à  $-18$ MPa environ, Ainsi, la limite de l'appareil est proche du seuil de cavitation ( $p_{cav} \sim -20$ MPa), ce qui limite la précision du contrôle de la pression au voisinage de  $p_{cav}$ . De plus, la propagation d'une incertitude de  $\pm 1,5\%$ RH sur la pression de liquide à l'équilibre à l'aide de la formule (II.14) donne une erreur assez grande, de l'ordre de 2 à 3 MPa. D'autre part, nous avons aussi commencé dans cette thèse l'étude de phénomènes de cavitation dans des copeaux xylème de pin nécessitant l'utilisation d'humidités plus élevées que 90 %RH (voir chapitre VI).

Pour ces différentes raisons, l'essentiel des expériences présentées dans ce manuscrit utilise plutôt des équilibres osmotiques à l'aide de solution salines, comme détaillé ci-après.

#### 4.2.2 Solutions salines

L'utilisation de solutions salines pour contrôler l'humidité ne se limite pas à l'étude de la pression négative et de la cavitation dans des hydrogels (Wheeler et Stroock, 2009) mais a été largement utilisée pour diverses applications comme le contrôle de la teneur en eau dans les aliments ou dans le bois, ou des études de corrosion sur les métaux (voir par exemple Rockland, 1960).

**Principe** Lorsqu'on place de l'eau dans un récipient fermé (dont la pression est maintenue à 1 bar) avec de l'air, l'eau s'évapore jusqu'à ce que l'on arrive à 100 %RH d'humidité dans l'air. Si on ajoute du sel dans l'eau, on abaisse le potentiel chimique de l'eau (voir section 4.1) et l'eau va avoir tendance à réabsorber de la vapeur. Autrement dit, l'équilibre se fait pour une humidité plus faible que 100 %RH, qui dépend essentiellement de la concentration en sel.

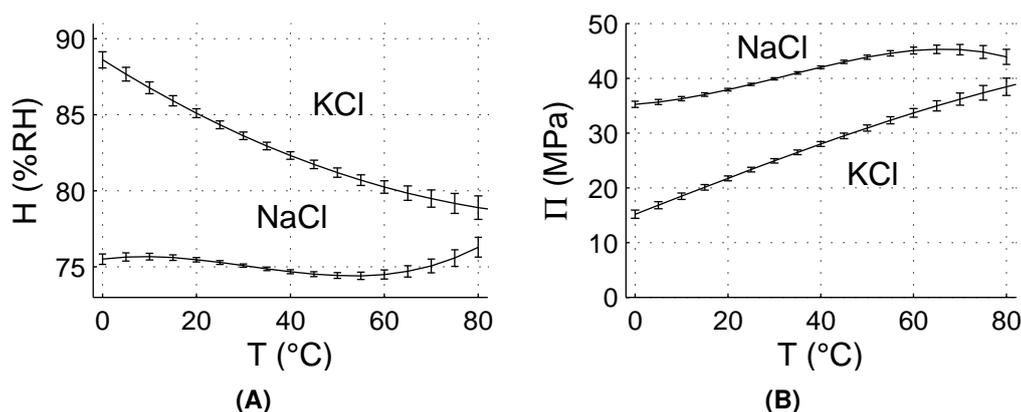
Comme il s'agit encore une fois d'un équilibre osmotique on peut utiliser la figure II.11 pour déterminer la relation à l'équilibre entre la pression osmotique  $\Pi_{sol}$  de la solution saline et l'humidité relative  $H = p_v/p_{sat}$  :

$$H = \exp\left(-\frac{v_m}{\mathfrak{R}T}\Pi_{sol}\right). \quad (\text{II.17})$$

La figure nous indique aussi qu'un liquide en équilibre avec la vapeur développera une pression

$$p_\ell = p_0 - \Pi_{sol} \simeq -\Pi_{sol} \quad (\text{II.18})$$

puisque les pressions osmotiques sont souvent de l'ordre de plusieurs MPa, et on a donc généralement  $p_0 \ll \Pi_{sol}$ . La pression osmotique des solutions salées correspond donc approximativement à la tension qu'on attend à l'équilibre dans le liquide, en particulier dans l'eau contenue dans les inclusions d'hydrogel.



**FIGURE II.12** – Equilibres osmotiques avec des solutions saturées de NaCl et KCl, en fonction de la température : (A) humidité relative et (B) pression osmotique correspondante. Données tirées de Greenspan (1977).

**Solutions saturées** Une technique couramment utilisée est d'utiliser des solutions saturées en sel (Wiederhold, 1997) de façon à avoir une concentration en sel constante même si une partie de l'eau s'évapore (l'excès de sel précipite au lieu d'augmenter la concentration de la solution).

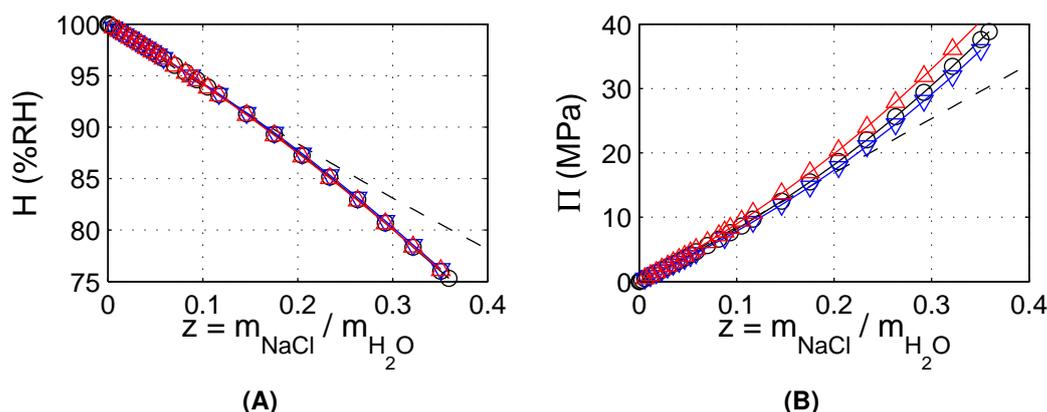
Il existe une panoplie de valeurs d'humidités relatives tabulées pour différentes solutions saturées en sel, à différentes températures (Rockland, 1960; Winston et Bates, 1960; Greenspan, 1977; Manzurola et Apelblat, 2003). Wheeler et Stroock (2008) utilisent 8 sels différents pour fixer des humidités réparties entre 75 et 97 %RH.

Nous avons utilisé principalement deux sels : le chlorure de sodium (NaCl) et le chlorure de potassium (KCl). L'humidité à l'équilibre de ces solutions dépend de la température (voir figure II.12). A 30°C, elles valent respectivement  $75,09 \pm 0,11$  %RH et  $83,62 \pm 0,25$  %RH (Greenspan, 1977).

**Solutions non saturées** Les solutions non saturées, notamment de NaCl, peuvent aussi être utilisées pour contrôler des pressions osmotiques ou des humidités relatives. Un avantage est d'avoir plus de choix dans la valeur d'humidité, puisqu'on peut faire varier continûment la concentration pour un même sel alors que la technique des solutions saturées oblige à changer de sel pour changer d'humidité. Par contre, un soin attentif doit être porté aux pertes d'eau de la solution qui peuvent modifier sa concentration. Une zone d'application particulièrement intéressante est la zone de forte humidité ( $H > 0,98$ ) où il est difficile de trouver des solutions salines saturées adaptées.

Là encore de nombreuses données sont disponibles dans la littérature (Robinson et Stokes, 1965; Hamer et Wu, 1972; Gibbard *et al.*, 1974; Platford, 1979). Chirife et Resnik (1984), en comparant ces données, ont montré que les solutions non saturées de NaCl donnent même une bien meilleure reproductibilité que les diverses solutions salines saturées, avec un autre avantage : leur humidité relative d'équilibre ne dépend pas de la température dans la gamme 15-50°C (voir figure II.13A). Comme on le voit sur la figure II.13B, on accède ainsi à un contrôle fin de la pression osmotique (et donc de la tension des liquides en équilibre dans l'hydrogel) entre 0 et 40 MPa environ.

**Mise en oeuvre** Les solutions *saturées* étaient préparées en mélangeant de l'eau déionisée et une quantité de sel supérieure à sa solubilité, inférieure à 400 g/L dans les deux cas du NaCl et du KCl. Après un mélange vigoureux, les solutions étaient placées quelques



**FIGURE II.13** – Equilibres osmotiques avec des solutions non saturées de NaCl, en fonction de la concentration en sel, caractérisée par le rapport  $z$  entre la masse de sel ajoutée en solution  $m_{\text{NaCl}}$  et la masse  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  d'eau initiale. (A) Humidité relative et (B) Pression osmotique correspondante. Les tirets noirs correspondent à l'approximation des solutions idéales (équation C.11). Les différentes couleurs indiquent la température de la mesure (triangles bleus : 15°C, cercles noirs 25°C, triangles rouges 50°C) ; les trois courbes se superposent parfaitement pour l'humidité, le décalage observé dans la pression osmotique correspond au facteur multiplicatif lié à la température. Les données sont tirées de Hamer et Wu (1972) et de la compilation de littérature de Chirife et Resnik (1984).

heures à l'étuve à 80°C environ puis laissées à température ambiante, provoquant une recristallisation du sel ; la présence de cristaux au fond du récipient garantissait ainsi le caractère saturé de la solution.

Les solutions *non saturées* étaient préparées en pesant précisément la quantité d'eau et de sel mélangés, permettant de calculer la pression osmotique correspondante (figure II.13, voir aussi annexe C.5). Le récipient ayant servi à les préparer était fermé hermétiquement. Une agitation manuelle permettait de dissoudre l'intégralité du sel introduit, puis le récipient était mis au repos jusqu'à utilisation.

Dans les deux cas (saturé ou non saturé), la solution était versée au moment de l'expérience dans une boîte de Petri servant de chambre expérimentale, dans laquelle était ensuite introduit l'échantillon d'hydrogel (voir figure II.14). La boîte de Petri était refermée promptement et scellée avec trois à quatre passages de films étirables plastiques pour assurer l'étanchéité.

La précision de la technique peut être évaluée.<sup>78</sup> D'après Chirife et Resnik (1984), la valeur de l'humidité d'équilibre<sup>79</sup> pour les solutions *non saturées* de NaCl est fixée avec une incertitude maximale de 0,03%RH correspondant à  $\Delta H/H \approx 0,0004$  au maximum. D'après les données de Greenspan (1977), l'incertitude pour les solutions *saturées* de NaCl et KCl est un ordre de grandeur au-dessus avec  $\Delta H/H \approx 0,003$ .

La propagation de ces incertitudes sur la pression osmotique à l'aide de la formule (II.17) donne une erreur  $\Delta \Pi_{\text{osm}} \approx 0,06$  MPa pour les solutions non saturées et  $\Delta \Pi_{\text{osm}} \approx 0,4$  MPa pour les solutions saturées. Dans le cas des solutions non saturées, une incertitude supplémentaire liée à la pesée et donc à la composition du mélange est à évaluer au cas par cas ; en général, l'incertitude totale est de l'ordre de 0,1 – 0,3 MPa.

78. Un temps typique  $\tau$  d'équilibrage de la vapeur d'eau avec la solution salée peut aussi être estimé en considérant que la vapeur d'eau doit diffuser sur une distance de l'ordre de  $L = 3$  cm, avec un coefficient de diffusion  $D_{\text{vap}} \approx 25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (Gates, 1980), ce qui donne  $\tau = L^2/D_{\text{vap}} \approx 30$  s, le temps de réponse est donc apparemment meilleur que dans le cas du générateur commercial d'humidité.

79. L'humidité à l'équilibre correspond aussi à ce qu'on appelle l'*activité* de l'eau (voir annexe C).

**Discussion** On voit ici que les solutions salines ont de nombreux avantages sur le générateur d'humidité par mélange d'air.<sup>80</sup> Elles sont bien adaptées pour réaliser des expériences à humidité constante, mais trouvent leur limite quand on veut effectuer des changements d'humidité en cours d'expérience.

### 4.3 Régulation de température

Toute la discussion précédente se base sur l'hypothèse que les équilibres thermodynamiques sont atteints. Ceci ne peut être vrai que si la température est uniforme et constante dans le temps. L'importance d'un contrôle fin de la température pour la régulation d'humidité est d'ailleurs soulignée dans le livre de Wiederhold (1997).

Nous avons donc fabriqué un dispositif de régulation de température permettant d'inclure les chambres expérimentales (contenant les solutions salées et les échantillons d'hydrogel) évoquées ci-dessus, mais autorisant également un accès optique à l'échantillon afin de l'observer avec un microscope. La régulation possède deux étages qui consistent en deux enceintes imbriquées l'une dans l'autre.

#### 4.3.1 Etage 1

Le premier étage a pour but d'éliminer les variations de température dans la salle d'expérimentation, dont l'amplitude thermique a pu atteindre parfois 10 degrés entre le matin et le soir en été ! Il consiste en une boîte en polystyrène d'un volume d'environ  $0,25\text{ m}^3$ , qui englobe l'ensemble du microscope binoculaire et de la caméra qui y est fixée. Un élément Peltier de 50 W permet de réguler à l'aide d'un correcteur PID la température interne, mesurée à l'aide d'un thermocouple. Un ventilateur permet d'uniformiser la température interne par convection.

Nous avons fixé la température de cet étage à  $T_1 = 29,0^\circ\text{C}$ , et nous avons constaté des fluctuations de température de l'ordre de  $0,1^\circ\text{C}$  autour de cette valeur.

#### 4.3.2 Etage 2

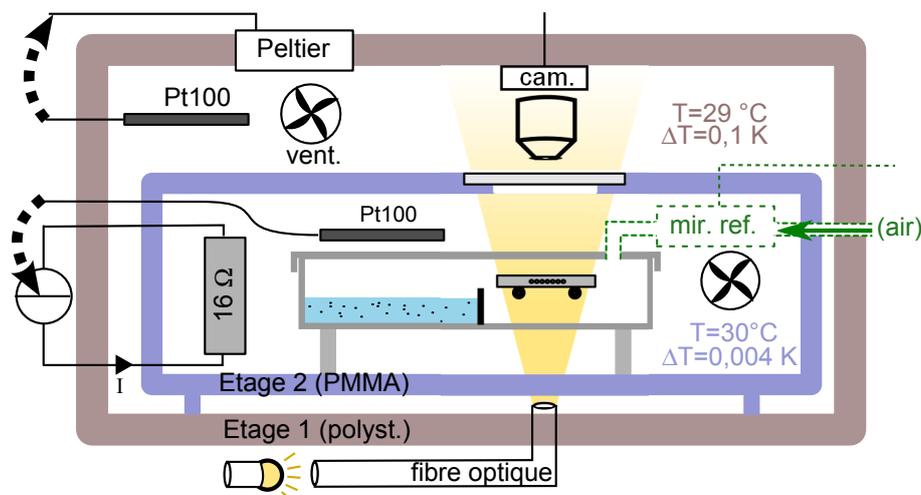
Cet étage interne constitue la régulation fine de température. Il est constitué d'une enceinte en Plexiglas<sup>81</sup> d'un volume de 3,5 L ( $3,5 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ ) et d'épaisseur de paroi 6 mm, scellée avec des joints en silicone. La partie haute de l'enceinte peut s'ouvrir à l'aide de clapets de type "fermeture de valise" (qui dans leur état fermé compriment un joint silicone), permettant un accès rapide à l'intérieur. Elle est aussi percée d'une ouverture circulaire de 5 cm de diamètre environ, fermée par une lame de microscope de 1 mm d'épaisseur, fournissant une fenêtre optique à travers laquelle le microscope peut observer l'échantillon sans distorsion.

La température est mesurée par une sonde de platine (Pt100) placée au voisinage immédiat de la boîte de Petri contenant les échantillons. Quatre ventilateurs situés dans des coins de l'enceinte permettent d'homogénéiser la température par convection. Toute variation autour de la température de consigne peut être corrigée par l'injection de courant dans deux résistances de  $8\ \Omega$  placées symétriquement de part et d'autre de l'échantillon. Le refroidissement est effectué par transfert de chaleur passif vers l'étage 1 à travers le

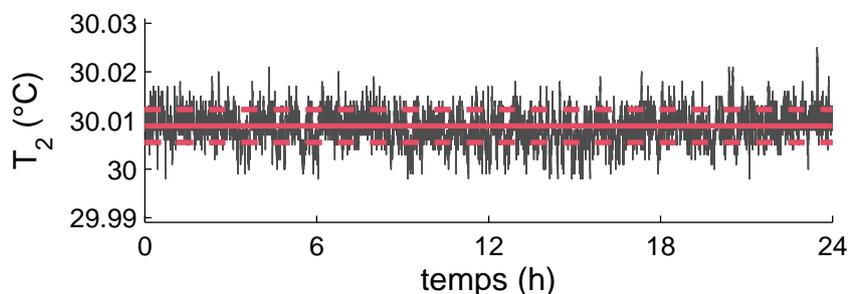
---

80. Signalons un point non sans importance : pour nos mesures, nous avons fait confiance au fait que l'équilibre thermodynamique entre la solution salée et la vapeur d'eau était atteint afin d'obtenir l'humidité désirée. Nous avons vérifié que c'était le cas avec les solutions saturées, mais pas avec les solutions non saturées par manque de matériel adapté pour mesurer les humidités élevées.

81. C'est le nom commercial du polyméthacrylate de méthyle, ou PMMA.



**FIGURE II.14** – Schéma simplifié du dispositif expérimental de contrôle de l'humidité et de la température (voir texte pour les détails). Les flèches en pointillé schématisent les réglages gérés par programmes informatiques. Au centre du dispositif se situe la chambre régulée en humidité, constituée d'une boîte de Petri séparée en deux : à gauche, une solution salée permet de fixer l'humidité relative de l'air, à droite, l'échantillon d'hydrogel avec des inclusions liquides est posé sur un support suspendu. Les pointillés verts indiquent la possibilité d'utiliser un appareil commercial pour injecter de l'air humide, auquel cas la solution salée est absente. Un objectif (microscope) projette l'image de l'échantillon sur une caméra CCD qui envoie les images sur un ordinateur. Abréviations : vent. (ventilateur), cam. (caméra CCD), polyst. (polystyrène), PMMA (polyméthacrylate de méthyle, ou Plexiglas) et mir. ref. (capteur d'humidité à miroir refroidi).



**FIGURE II.15** – Régulation de température dans l'étage 2. Le trait plein rouge indique la moyenne de température, à 30,009°C et les pointillés indiquent l'écart-type, de 3,4 mK.

Plexiglas : un écart de température de 1 K est maintenu entre l'étage 1 et l'étage 2 pour permettre ce refroidissement : la température  $T_2$  est fixée à 30°C.

Cet écart de température est suffisamment important pour produire un refroidissement rapide en cas de surchauffe de l'étage 2. Il doit être aussi suffisamment faible pour éviter que dans le cas de l'utilisation d'air humide amené de l'extérieur, celui-ci condense.<sup>82</sup> De plus l'existence de gradients de température forts est susceptible de générer des non-uniformités de température plus importantes au sein de l'étage 2.<sup>83</sup>

La régulation est effectuée via un programme externe qui réalise une correction "faite main" semblable à une correction proportionnelle / dérivée. L'absence de correction intégrale fait qu'on a un léger décalage par rapport à la consigne, non gênant puisqu'il est extrêmement faible et surtout constant dans le temps (voir figure II.15).

Les performances de la régulation en température sont excellentes, avec une température régulée à une moyenne de 30,009°C avec un écart-type de 3,4 mK et un écart maximum de 27 mK pour une acquisition de 24 heures (voir figure II.15) alors que la température dans la pièce a varié entre 18°C et 26°C.

En prenant en compte la chambre contenant l'échantillon et les solutions salines, on voit donc que l'ensemble du dispositif expérimental permettant de contrôler la température et l'humidité consiste en une sorte de jeu de poupées russes, une boîte (de Petri) dans une boîte (de Plexiglas) dans une enceinte de polystyrène. A l'aide de ce montage et de l'accès optique qu'il permet, nous allons maintenant explorer quelques propriétés des hydrogels utiles pour notre étude.

## 5 Propriétés des hydrogels

Nous présentons ci-dessous des résultats expérimentaux obtenus sur les hydrogels pHEMA, qui concernent leurs propriétés thermodynamiques, hydrodynamiques, mécaniques et optiques. Ces informations importantes seront réutilisées dans les chapitres suivants.

### 5.1 Propriétés thermodynamiques

Nous avons vu précédemment qu'un hydrogel absorrait ou perdait de l'eau en fonction de sa pression osmotique  $\Pi_{\text{gel}}$  (que nous noterons simplement  $\Pi$  dans la suite),<sup>84</sup> c'est-à-dire notamment de l'humidité relative imposée dans l'air à son contact. Nous allons dans la suite déterminer quel est le degré de gonflement d'un hydrogel en fonction de  $\Pi$ .

#### 5.1.1 Fraction volumique de polymère

Nous décrirons l'état de gonflement des hydrogels par leur fraction volumique en polymère  $\phi$ , de sorte que pour un gel sec,  $\phi = 1$ . Si l'eau a une masse volumique  $\rho_\ell$  et si le gel

82. Pour de la vapeur d'eau à 30°C et à 90 %RH, le point de rosée se situe à environ 28°C (voir annexe B).

83. Le Plexiglas a une conductivité thermique suffisamment faible ( $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  soit 5 fois moins que le verre environ, voir Assael *et al.*, 2005) pour conserver l'écart de température sans trop de difficulté, mais aussi suffisamment forte (10 fois supérieure au polystyrène environ) pour autoriser un refroidissement rapide. Le choix du Plexiglas réside aussi dans la relative facilité d'usinage, et dans sa transparence.

84. Rappelons ici que ce que nous appelons pression osmotique du gel dans ce manuscrit est ce qui est couramment appelé "pression de gonflement" en physique des polymères (voir section 4.1.3).

sec (polymère uniquement) a une masse volumique  $\rho_p$ ,  $\phi$  est lié aux masses de polymère et d'eau (respectivement  $m_p$  et  $m_\ell$ ) par

$$\phi = \frac{m_p / \rho_p}{m_p / \rho_p + m_\ell / \rho_\ell} \quad (\text{II.19})$$

et on peut donc connaître  $\phi$  par pesée. En pesant l'hydrogel, on accède à  $m_p + m_\ell$ , et on peut estimer  $m_p$  par une pesée après séchage pendant plusieurs jours<sup>85</sup> à l'étuve à 80°C (on suppose alors qu'il n'y a plus d'eau dans le gel), technique utilisée par Wheeler et Stroock (2009). Nous avons utilisé  $\rho_\ell = 1000 \text{ kg/m}^3$  et  $\rho_p = 1274 \text{ kg/m}^3$  (Canal et Pappas, 1989; Wheeler et Stroock, 2009).<sup>86</sup> Notons que la masse volumique d'un hydrogel de fraction volumique en polymère  $\phi$  s'écrit

$$\rho = \phi \rho_p + (1 - \phi) \rho_\ell. \quad (\text{II.20})$$

Nous avons déterminé la fraction volumique  $\phi_0$  correspondant au gel complètement gonflé (trempé dans l'eau de sorte que  $\Pi = 0$ ) sur six échantillons différents maintenus à une température de 30°C et avons obtenu

$$\phi_0 = 0,67 \pm 0,01 \quad (\text{II.21})$$

ce qui montre que le gel comporte environ 33 % d'eau en volume lorsqu'il est gonflé, résultat qui est cohérent avec les quantités utilisées lors de la synthèse (section 2).

### 5.1.2 Variation avec la pression osmotique

Lorsqu'on sèche l'hydrogel ( $\Pi > 0$ ),  $\phi$  augmente et peut varier entre  $\phi_0$  et 1. La pression osmotique  $\Pi$  étant fixée par les techniques de contrôle d'humidité à l'aide de solutions salines (section 4.2.2), on peut déterminer à l'équilibre la fraction volumique  $\phi$  correspondante de la même manière que ci-dessus. La pesée nécessite de sortir l'échantillon de la régulation en température et humidité, mais on peut raisonnablement supposer au vu des temps nécessaires pour atteindre l'équilibre, de l'ordre de quelques heures, que le contenu en eau de l'hydrogel n'a pas le temps de changer avant la mesure.

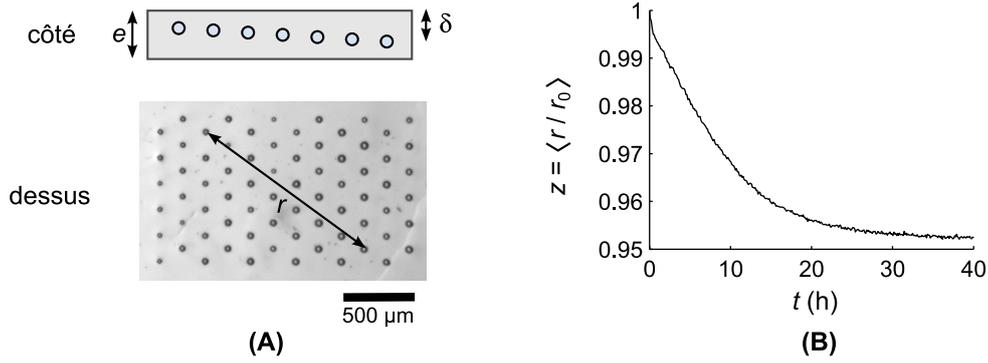
Il existe cependant une autre méthode qui évite d'avoir à sortir l'échantillon avant la mesure. En effet, si on utilise des échantillons contenant des inclusions (section 3.1) suffisamment espacées, celles-ci peuvent servir de "marqueur" de contraction du gel. En suivant optiquement le séchage depuis un état où  $\phi = \phi_0$  (échantillon juste sorti de l'eau) jusqu'à l'état d'équilibre considéré, on peut mesurer par analyse d'image l'évolution de la distance  $r$  séparant chaque couple d'inclusions (figure II.16A). A l'équilibre on peut alors définir un facteur de contraction linéaire

$$z = \langle r / r_0 \rangle \quad (\text{II.22})$$

où  $r_0$  est la distance mesurée au début de la déshydratation (figure II.16B). On peut estimer  $z$  avec une bonne précision en moyennant sur tous les couples d'inclusions possibles, et en éliminant les inclusions trop proches pour lesquelles le bruit de mesure est

85. En pratique les gels étaient sortis régulièrement de l'étuve pour être pesés, et on ne considérait les valeurs obtenues que lorsque la masse avait atteint un état stationnaire (typiquement au bout de 2 à 3 jours pour des échantillons d'une épaisseur de 700  $\mu\text{m}$  environ). Les variations sur les derniers points permettaient d'obtenir une incertitude statistique.

86. Nous avons vérifié cette dernière valeur par pesée d'hydrogels secs et mesure de leurs dimensions et nous avons obtenu  $1220 \pm 84 \text{ kg/m}^3$ .



**FIGURE II.16** – Contraction d’un hydrogel soumis à un palier de pression osmotique (de 0 à 4 MPa). (A) Les inclusions traversent l’hydrogel de part en part (on a  $e \approx 600 \mu\text{m}$ ), et en observant de dessus on peut mesurer l’évolution de la distance  $r$  entre deux inclusions. (B) En rapportant à la distance initiale  $r_0$  et en moyennant sur tous les couples d’inclusions on obtient l’évolution de la contraction linéaire moyenne  $z$  en fonction du temps.

plus important. La conservation de la quantité de polymère dans un volume  $V$  d’hydrogel impose  $\phi V = \phi_0 V_0$ , et  $V/V_0 = (r/r_0)^3 = z^3$ , on peut donc remonter à la fraction volumique en polymère

$$\phi = \phi_0 / z^3. \quad (\text{II.23})$$

Cette méthode suppose que la présence des inclusions ne modifie pas localement la contraction de l’hydrogel et aussi que l’échantillon reste plan de sorte qu’on puisse supposer que les contractions linéaires apparentes reproduisent bien la contraction volumique globale.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.17A, et on voit que les deux méthodes donnent des résultats similaires. On peut constater que lorsque l’hydrogel a un contenu en eau élevé ( $\Pi$  proche de zéro), les variations de  $\phi$  (donc du volume du gel) sont importantes pour des changements de pression osmotique faibles, alors que lorsque le gel est sec ( $\Pi$  élevé), les changements de volume sont faibles. nous quantifierons ceci à l’aide de l’élasticité osmotique (section 5.1.4).

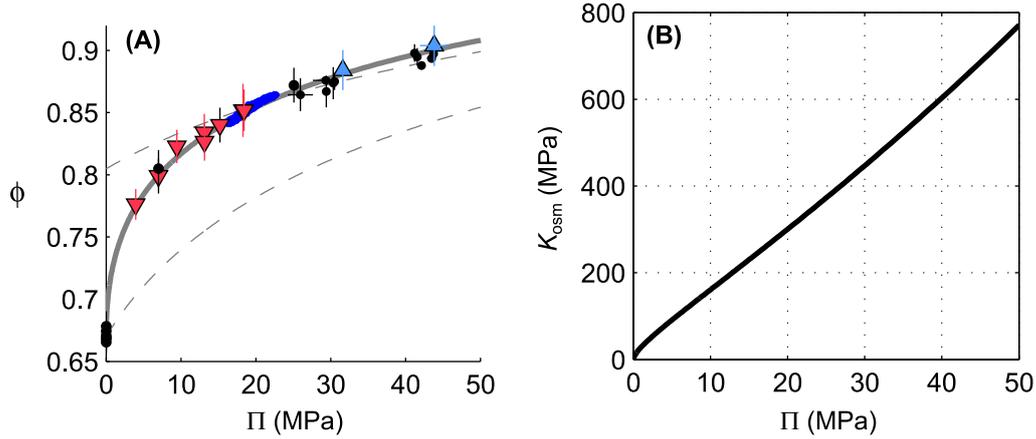
### 5.1.3 Modèle

Les équilibres précédents peuvent être décrits par la théorie issue des travaux de Flory et Rehner (1943a,b), très largement utilisée dans les polymères et les hydrogels en particulier (voir par exemple Hoch *et al.*, 2003; Fornasiero *et al.*, 2005; Vervoort, 2006; Wheeler et Stroock, 2009; Ganji *et al.*, 2010, pour des exemples récents),<sup>87</sup> et qui prédit que le potentiel chimique de l’eau en fonction de la fraction volumique en polymère  $\phi$  suit la loi<sup>88</sup>

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{gel}} = \mu_{\text{eau}}^0 + \mathcal{R}T [\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2] + \nu_m G(\phi) \quad (\text{II.24})$$

87. Il est intéressant de noter que la théorie de Flory est aussi appliquée à la nourriture, par exemple pour comprendre la cuisson de la viande (van der Sman, 2007) ou les caractéristiques de l’amidon (van der Sman et Meinders, 2011).

88. Les trois premiers termes dans le crochet correspondent au mélange entre le polymère et l’eau, qui est favorable entropiquement et qui peut être favorable ou défavorable énergétiquement suivant la nature des interactions entre les deux constituants. Le quatrième terme, proportionnel à  $G$ , représente le coût élastique de gonflement de l’hydrogel, qui est ici supposé intégralement entropique, à cause de la diminution des configurations accessibles liée à l’extension des branches de polymère. Une bonne description de ces idées et des calculs associés se trouve dans la thèse de Sylvie Vervoort (2006).



**FIGURE II.17** – (A) Fraction volumique de polymère  $\phi$  en fonction de la pression osmotique  $\Pi$  de l’hydrogel. Les points noirs sont obtenus par pesée et les triangles par analyse de contraction linéaire, sous l’effet d’un palier de pression osmotique (gonflement pour les triangles bleus vers le haut, dégonflement pour ceux de couleur rouge tournés vers le bas). La ligne bleue provient du suivi de la contraction linéaire d’un hydrogel sous l’effet de variations quasi-statiques de la pression osmotique (amplitude de 8 MPa en 24 h). Lignes grises : théorie de Flory avec  $\chi$  constant (pointillés, pour deux valeurs différentes de  $\chi$ ) ou avec  $\chi = \chi' + \chi''\phi$  (trait continu). (B) Module élastique osmotique correspondant (dédit de la ligne grise continue dans (A)).

où  $G(\phi)$  est le module de cisaillement de l’hydrogel (dépendant de son contenu en eau) et  $\chi$  le *coefficient de Flory* qui caractérise l’interaction entre le polymère et l’eau (voir par exemple Geissler *et al.*, 1988; Vervoort, 2006). Cette expression est valable lorsque le polymère et l’eau forment un mélange moléculaire, ce qui est le cas pour la formulation utilisée et qui se traduit notamment par le fait que l’hydrogel est transparent.<sup>89</sup>

Lorsque l’hydrogel est gonflé, on a  $G(\phi_0) \simeq 1$  MPa (Wheeler et Stroock, 2009) alors que  $\mathcal{R}T/v_m \simeq 140$  MPa : le dernier terme de (II.24) a donc une contribution négligeable. D’après l’équation (II.6) la pression osmotique vaut donc

$$\Pi \simeq -\frac{\mathcal{R}T}{v_m} [\ln(1 - \phi) + \phi + \chi_{\text{eff}} \phi^2]. \quad (\text{II.25})$$

où  $\chi_{\text{eff}} = \chi + v_m G(\phi)/\mathcal{R}T\phi^2 \simeq \chi$  est un coefficient de Flory “effectif” qui inclut l’élasticité de l’hydrogel. La valeur de  $\chi_{\text{eff}}$  détermine le gonflement à l’équilibre et on doit notamment avoir  $\Pi = 0$  lorsque  $\phi = \phi_0$ , ce qui impose  $\chi_{\text{eff}} = 0,977 \pm 0,017$ . En utilisant cette valeur, la formule (II.25) reproduit assez mal les données expérimentales (voir pointillé inférieur sur la figure II.17A). L’accord est meilleur avec les pressions osmotiques élevées si on prend une autre valeur  $\chi_{\text{eff}} = 1,28$  (pointillé supérieur) mais l’écart pour  $\Pi \simeq 0$  est très important et il est impossible d’ajuster  $\chi_{\text{eff}}$  pour décrire simultanément l’ensemble des données.

Ce problème vient du fait que  $G$  peut augmenter fortement avec le séchage, de plusieurs ordres de grandeur (voir Scherer, 1997 et section 5.3 de ce chapitre) et le terme élastique n’est alors plus négligeable. De plus, il est souvent nécessaire d’introduire une

<sup>89</sup>. On pourrait aussi utiliser les lois d’échelle établies par Pierre-Gilles de Gennes (voir de Gennes, 1979) où  $\mu$  possède un terme proportionnel  $\phi^{9/4}$  (mélange) et un autre proportionnel à  $-\phi^{1/3}$  (élasticité). Dans notre cas, tout comme la théorie de Flory avec un coefficient  $\chi$  constant, l’élasticité osmotique prédite varie trop lentement pour décrire l’ensemble des données de la figure II.17A.

dépendance (souvent prise affine) de  $\chi$  avec  $\phi$  pour rendre compte des données expérimentales (voir Lu et Anseth, 1999 pour le pHEMA, ou Horkay *et al.*, 1988; Hecht *et al.*, 1993; Choi *et al.*, 2005 pour d'autres polymères).

Ne connaissant pas l'évolution de  $G$  avec  $\phi$  dans notre cas, nous avons simplement supposé que le coefficient de Flory effectif (qui incorpore l'élasticité des chaînes de polymère) suivait une loi affine suivant

$$\chi_{\text{eff}}(\phi) = \chi' + \chi''\phi \quad (\text{II.26})$$

où les paramètres  $\chi'$  et  $\chi''$  sont liés<sup>90</sup> par la condition  $\Pi(\phi_0) = 0$ . Les données expérimentales sont alors très bien reproduites en utilisant<sup>91</sup>  $\chi'' = 1,6$  (la valeur  $\chi' = -0,095$  s'en déduisant et permettant d'avoir  $\chi_{\text{eff}}(\phi_0) = 0,977$ ), voir le trait plein sur la figure II.17A.

Nous supposons donc par la suite que la formule (II.25) est valable en gardant en tête que  $\chi_{\text{eff}}(\phi)$  ne traduit plus uniquement l'énergie d'interaction polymère-eau mais prend aussi en compte l'élasticité des chaînes de polymère.

### 5.1.4 Elasticité osmotique

Lorsqu'on augmente la pression  $p$  appliquée à un solide, le volume de celui-ci diminue, d'une quantité donnée par le module élastique  $K = -V(\partial p/\partial V)$ . De la même manière, lorsqu'on augmente la pression *osmotique*  $\Pi$  d'un hydrogel, son volume diminue et on peut définir un module osmotique  $K_{\text{osm}} = -V(\partial \Pi/\partial V)$ . En utilisant la conservation du polymère  $V\phi = \text{cste}$ , on a

$$K_{\text{osm}} = \phi \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \quad (\text{II.27})$$

où la dérivée partielle sous-entend qu'on travaille à température constante. On peut estimer cette élasticité osmotique à partir des résultats précédents : en dérivant (II.25) on obtient<sup>92</sup>

$$K_{\text{osm}} = \frac{\mathcal{R}T}{\nu_m} \phi^2 \left( \frac{1}{1-\phi} - 2\chi' - 3\chi''\phi \right) \quad (\text{II.28})$$

qui est tracé sur la figure II.17B en utilisant les valeurs de  $\chi'$  et  $\chi''$  obtenues par ajustement des données expérimentales. On constate que le module  $K_{\text{eff}}$  augmente fortement quand le gel sèche, passant de quelques MPa lorsque  $\Pi = 0$  à environ 300 MPa lorsque  $\Pi = 20$  MPa, qui est la zone d'intérêt pour nos expériences puisque c'est dans cette gamme que se produit la cavitation.

N'ayant pas beaucoup de points expérimentaux dans la zone de faibles pressions osmotiques, nous n'accordons qu'une confiance modérée à l'ordre de grandeur de  $K_{\text{osm}}$  lorsque  $\Pi \rightarrow 0$ , même si les données montrent clairement que  $K_{\text{osm}}$  chute fortement lorsque le gel est gonflé (figure II.17A). Par contre l'ordre de grandeur pour les pressions osmotiques élevées pourra être utilisé avec moins d'appréhension.

## 5.2 Transport de l'eau

Nous venons de voir qu'en modifiant la pression osmotique d'un hydrogel, son volume doit changer : de l'eau est alors évacuée vers l'extérieur (ou aspirée vers le gel si  $\Pi$  diminue). La vitesse du processus est donc déterminée par le transport de l'eau dans le gel, que nous étudions ci-dessous.

90. On doit avoir  $\chi' = -[\ln(1-\phi_0) + \phi_0 + \chi''\phi_0^3]/\phi_0^2$ .

91. L'incertitude sur  $\chi''$  est de l'ordre de 0,1, engendrant une incertitude de 0,135 sur  $\chi'$ .

92. On a utilisé le fait que  $1/(1-\phi) - 1 = \phi/(1-\phi)$ .

### 5.2.1 Origine des flux

Comme les hydrogels peuvent être vus à la fois comme un milieu poreux contenant un fluide et comme un mélange moléculaire entre un solide et un fluide, il existe deux possibilités pour modéliser le transport de l'eau (voir la revue de Wijmans et Baker, 1995). Dans une vision "milieu poreux" on considère que les flux sont convectifs, guidés par des gradients de pression (voir par exemple Fatt et Goldstick, 1965). Dans l'autre cas, on doit considérer que le transport se fait par diffusion moléculaire (voir Fornasiero *et al.*, 2005; Wheeler et Stroock, 2012, pour des exemples récents). On parle alors souvent de coefficient de diffusion "collectif" car le transport de l'eau est associé aux fluctuations de position des chaînes de polymère (de Gennes, 1979; Geissler et Hecht, 1982).

Dans tous les cas, le flux net de particules est dans le sens inverse du gradient de potentiel chimique. Ainsi, quel que soit le cadre théorique dans lequel on se place, on pourra toujours écrire les flux volumiques d'eau  $\vec{q}$  (en m/s) dans l'hydrogel sous la forme générale

$$\vec{q} = \kappa \overrightarrow{\text{grad}} \Pi' \quad (\text{II.29})$$

où  $\Pi'$  est la pression osmotique généralisée définie précédemment (équation II.16) et où  $\kappa$  est un facteur de perméabilité (en  $\text{m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) qui peut dépendre de  $\phi$  (de manière équivalente  $\vec{q} = -(\kappa/v_m) \overrightarrow{\text{grad}} \mu$ ). On peut voir cette expression comme une théorie de réponse linéaire à des perturbations de potentiel chimique.

Dans une description du gel en terme de mélange moléculaire, on a simplement  $\Pi' = \Pi$ , la pression osmotique dépendant de  $\phi$  selon (II.25).<sup>93</sup> Si on utilise une description "milieu poreux" où l'eau est à une pression  $p_\ell$  dans un réseau de géométrie fixe, on utilise généralement la loi de Darcy

$$\vec{q} = -\frac{k}{\eta} \overrightarrow{\text{grad}} p_\ell \quad (\text{II.30})$$

où  $k$  est la perméabilité du matériau (en  $\text{m}^2$ ) et  $\eta$  la viscosité dynamique du liquide. Comme  $\overrightarrow{\text{grad}} p_\ell = -\overrightarrow{\text{grad}} \Pi'$  dans ce cas (voir section 4.1.7 où on montre que la pression osmotique généralisée d'un liquide est  $\Pi' = p_0 - p_\ell$ ), les deux formulations sont équivalentes<sup>94</sup> avec  $k = \eta\kappa$ , qui correspond à la perméabilité effective de l'hydrogel.

### 5.2.2 Equation de diffusion

Nous montrons ci-dessous que l'existence de flux d'eau suivant la loi (II.29) implique que le transport suit une équation de diffusion. En effet la loi de conservation de la masse pour l'eau entrant ou sortant d'un volume  $\delta V$  de l'hydrogel associé au réseau de polymère implique  $d(\delta V)/dt = -\text{div} \vec{q} \times \delta V$  puisque le changement de volume est intégralement lié au liquide, la masse de polymère restant constante. Cette dernière condition implique aussi  $\phi \times \delta V = \text{cste}$  ce qui permet d'obtenir la loi de conservation de la masse formulée en terme de fraction volumique

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \phi \text{div} \vec{q}. \quad (\text{II.31})$$

93. En utilisant cette relation entre  $\Pi$  et  $\phi$  on fait implicitement l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est vérifié localement. Notons qu'on suppose aussi qu'aucune contrainte extérieure n'est appliquée sur l'hydrogel et que l'équilibre entre le gel et le liquide n'est donc pas contraint. Cette hypothèse est importante : à l'aide d'une contrainte extérieure on peut empêcher un hydrogel plongé dans l'eau (où on devrait avoir  $\phi = \phi_0$ ) d'absorber du liquide. L'état d'équilibre se fait donc avec  $\phi > \phi_0$  mais malgré tout  $\Pi = 0$  car le gel est en contact avec de l'eau liquide à  $p_0$ .

94. Une discussion plus détaillée de l'équivalence de ces deux approches (plus précisément de l'équivalence entre la loi de Fick et la loi de Darcy) peut être trouvée dans Peppin *et al.* (2005).

En combinant les équations (II.29), (II.31), et la définition (II.27) on obtient finalement l'équation d'évolution de la pression osmotique

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = K_{\text{osm}} \operatorname{div} \left( \kappa \overrightarrow{\operatorname{grad}} \Pi \right) \quad (\text{II.32})$$

où on retrouve une équation de diffusion classique si on considère  $\kappa$  constant, avec un coefficient de diffusion

$$D = \kappa K_{\text{osm}}. \quad (\text{II.33})$$

A priori  $\kappa$  ne peut être considéré constant que si on effectue des faibles variations de pression osmotique, sinon il faut résoudre l'équation sous sa forme générale (II.32). Remarquons que la fraction volumique de polymère  $\phi$  suit une équation de diffusion similaire

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \phi \operatorname{div} \left( \frac{D}{\phi} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \phi \right). \quad (\text{II.34})$$

**Discussion** Ce type d'équation de diffusion où  $D$  est le produit entre un coefficient de perméabilité et un module élastique est typique des gels où le transport de l'eau est associé à des phénomènes de gonflement. Des exemples pourront être trouvés dans Tanaka *et al.* (1973); Tanaka et Fillmore (1979); de Gennes (1979); Geissler *et al.* (1988) pour les polymères ou plus récemment dans les études de Kim *et al.* (2007) pour des gels colloïdaux et Sobac *et al.* (2011) pour la décompaction de mousses solides.

Ce produit peut s'interpréter de la manière suivante : plus le gel est perméable plus l'eau circule vite, mais si le gel est "mou", les flux d'eau ne font que gonfler localement le polymère sans modifier considérablement la pression (ou le potentiel chimique). Ainsi, la propagation est plus lente que dans un gel "dur" de même perméabilité, ou des flux de faible ampleur peuvent engendrer des fortes différences de pression, permettant une circulation plus rapide de l'eau.

### 5.2.3 Perméabilité et coefficient de diffusion

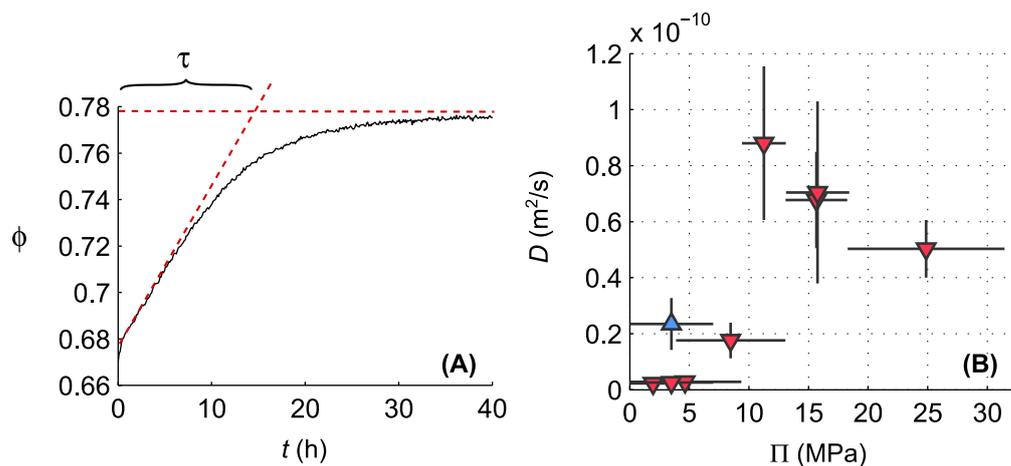
Nous connaissons  $K_{\text{osm}}$  (section 5.1.4) mais il nous manque une information sur le coefficient de perméabilité  $\kappa$  pour déterminer le coefficient de diffusion lié au transport de l'eau dans le gel à l'aide de (II.33).

Wheeler et Stroock (2012) ont déterminé les flux de liquide à travers des membranes d'hydrogel pHEMA par pervaporation (un côté de la membrane est plongé dans l'eau, l'autre est exposé à une vapeur sous-saturée) et accèdent ainsi à un coefficient de transport  $k_M$  défini par  $J = k_M \Delta \Pi / \rho_\ell$  où  $\Delta \Pi$  est l'écart de pression osmotique généralisé<sup>95</sup> entre les deux faces de la membrane et où  $J = \rho_\ell q$  est le flux massique d'eau. D'après (II.29) on a donc  $\kappa = k_M e / \rho_\ell^2$  où  $e$  est l'épaisseur de la membrane, et où on a supposé  $\kappa$  constant. D'après leurs données, on a  $k_M \simeq 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ kg.s.m}^{-4}$  pour  $e = 100 \mu\text{m}$  et  $\Delta \Pi = 20 \text{ MPa}$ . On en déduit  $\kappa(20 \text{ MPa}) \simeq 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{Pa.s}$  soit, puisque  $K_{\text{osm}}(20 \text{ MPa}) \simeq 300 \text{ MPa}$  (section 5.1.4),

$$D(20 \text{ MPa}) \simeq 7,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{II.35})$$

Les précédents auteurs estiment une valeur similaire, qui est aussi cohérente avec les mesures de Fornasiero *et al.* (2005) sur des membranes à base de HEMA (composition précise non détaillée). L'hydrogel étudié par Wheeler et Stroock (2012) ayant une composition différente de celui utilisé dans cette thèse (proportion de réticulant de 2% au lieu de

95. Dans leur article, Wheeler et Stroock formulent cette loi en terme de potentiel chimique.



**FIGURE II.18** – (A) Evolution temporelle de la fraction volumique  $\phi$  déduite de la figure II.16B, avec mesure du temps caractéristique de relaxation  $\tau$ . (B) Mesure du coefficient de diffusion à l'aide de la formule (II.36). Les trois premiers points ont pour ordre de grandeur  $D \sim 2-3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Les points rouges correspondent à une mesure en déshydratation, et le point bleu à une mesure en réhydratation (échantillon déshydraté trempé dans l'eau).

6% dans notre cas), nous avons cherché à valider l'ordre de grandeur précédent par une mesure directe de  $D$ .

#### 5.2.4 Mesure du coefficient de diffusion

Lorsqu'on impose une pression osmotique dans l'hydrogel, celle-ci se propage selon (II.32). Pour un échantillon d'hydrogel d'épaisseur  $e$  petite devant les autres dimensions et exposé à une vapeur sous-saturée (ou à une solution osmotique) sur ses deux faces, le temps typique  $\tau$  pour atteindre l'équilibre est

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (\text{II.36})$$

où  $\delta = e/2$ . On peut donc estimer l'ordre de grandeur de  $D$  et ses variations en mesurant le temps mis pour atteindre l'équilibre entre deux paliers imposés de pression osmotique.<sup>96</sup>

Nous avons utilisé des hydrogels contenant des inclusions servant de marqueurs comme dans la section 5.1.2 et évalué la contraction linéaire  $z(t)$ . L'évolution de la fraction volumique  $\phi(t)$  était alors déduite d'après (II.23) permettant ainsi de mesurer  $\tau$  (figure II.18A). Le coefficient de diffusion était ensuite calculé d'après (II.36).

Les paliers de pression osmotique étaient imposés à l'aide de solutions salines non saturées et étaient choisis suffisamment proches pour pouvoir supposer  $D$  constant entre deux paliers. Néanmoins, des paliers trop proches impliquent des contractions difficilement détectables et nous avons utilisé des intervalles typiques de 5 – 10 MPa. Nous avons effectué la mesure pour plusieurs gammes de pressions osmotiques,<sup>97</sup> et les résultats sont présentés sur la figure II.18B.

96. D'après la section (4.2.2) le temps typique d'uniformisation de l'humidité dans la chambre expérimentale est de 30 s ce qui est petit devant  $\tau$  (qui est au minimum de 15 – 20 min dans nos expériences et souvent de l'ordre de l'heure à quelques heures).

97. Si l'expérience est effectuée avec un équilibre de départ à  $\Pi_1$  et tend vers un autre équilibre  $\Pi_2$ , la valeur prise pour  $\Pi$  est  $(\Pi_1 + \Pi_2)/2$  associée à une incertitude  $(\Pi_1 - \Pi_2)/2$ . L'incertitude sur le coefficient de diffusion provient quant à elle de l'imprécision sur l'estimation de  $\tau$ .

Pour  $\Pi \approx 20$  MPa on observe que  $D \approx 6.10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s et on obtient donc une valeur très proche de l'estimation faite en section 5.2.3. L'accord semble même très bon mais il nous faut préciser qu'il peut exister un préfacteur dans la formule (II.36) et la valeur obtenue pour  $D$  reste un ordre de grandeur.

**Remarque** Il est intéressant de constater que pour les pressions osmotiques élevées, le coefficient de diffusion diminue avec  $\Pi$  (d'une manière très similaire à celle observée par Fornasiero *et al.*, 2005 et Wheeler et Stroock, 2012) alors qu'il semble que ce soit l'inverse pour les pressions osmotiques faibles.<sup>98</sup> On peut comprendre ce dernier point à l'aide de la formule (II.33) : puisque lorsque  $\Pi \rightarrow 0$ ,  $K_{\text{osm}}$  devient très petit,  $D$  doit aussi être faible. Lorsque  $\Pi$  augmente,  $K_{\text{osm}}$  croît linéairement (figure II.17B) et le  $D$  augmente en conséquence.<sup>99</sup>

La courbe passe par un maximum autour de  $\Pi \sim 10 - 15$  MPa : que se passe-t-il à ce moment-là ? Il est probable qu'on observe alors la signature de la *transition vitreuse* : le polymère devient tellement concentré que les chaînes perdent leur mobilité et la dynamique de transport ralentit. Ceci est cohérent avec les mesures de Meakin *et al.* (2003) qui montrent que pour une température de 30 °C la transition vitreuse du pHEMA se produit pour une fraction volumique en polymère proche de 85 % qui correspondrait à une pression osmotique de 15 – 20 MPa (figure II.17A).

**Conclusion** On retiendra que l'eau suit une loi diffusivo dans l'hydrogel avec un coefficient  $D \sim 10^{-11} - 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s. Ceci signifie que l'eau est transportée pendant 1 s sur une distance de quelques micromètres, le séchage est donc très lent dans ces gels, à cause du maillage de polymère serré (voir section 2.4).<sup>100</sup>

Le coefficient de diffusion diminue lorsque le gel est gonflé parce que celui-ci est "mou", et il diminue aussi lorsque le gel est sec car il est alors peu perméable. On joue donc sur les deux aspects de la formule (II.33). On gardera aussi en tête que lors du séchage d'un hydrogel vers des pressions osmotiques supérieures à 10 MPa, on croise probablement la transition vitreuse, rendant l'hydrogel rigide et peu perméable.

**Remarque** Les modifications du transport de l'eau pendant le séchage d'un hydrogel conduisent probablement à des effets intéressants, que nous avons commencé à étudier à l'aide de simulations numériques des équations (II.32-II.34). Cependant une caractérisation plus poussée des variations de  $D$  est nécessaire pour pouvoir incorporer dans ces simulations des paramètres réalistes. Les résultats obtenus n'apportant pas d'information pertinente concernant le fil conducteur de cette thèse, ils ne seront pas développés dans ce manuscrit.

98. Ce comportement n'est d'ailleurs pas signalé par les auteurs précédents, probablement à cause du fait que cette zone de pression osmotique faible nécessite des humidités proches de 100 % peu aisées à atteindre. Fornasiero *et al.* (2005); Wheeler et Stroock (2012) n'utilisent pas la technique de solutions salées peu concentrées car ils imposent un écoulement d'air constant, généré par un mélangeur d'air. Même si cette variation se comprend bien à l'aide de (II.33) on pourrait imaginer un biais dans la mesure de  $D$  aux fortes humidités où le temps de relaxation ne serait plus relié au transport de l'eau à l'intérieur du gel mais à son évaporation de la surface du gel par exemple. Ceci est suggéré par la différence à faible pression osmotique entre les mesures en déshydratation et en réhydratation (point bleu sur la figure II.18B). Des investigations expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour bien caractériser ce comportement.

99. L'augmentation du coefficient de diffusion avec la concentration en polymère est d'ailleurs une caractéristique assez générale dans le régime semi-dilué (de Gennes, 1979).

100. En fait, même pour des gels contenant une proportion beaucoup moins importante de polymère, on retrouve des coefficients de diffusion comparables, car on perd alors beaucoup en rigidité. Par exemple, pour des gels de polyacrylamide avec  $\phi < 10$  % on a  $D \approx 1 - 6 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (Tanaka *et al.*, 1973; Geissler et Hecht, 1982). Les gels utilisés sont environ un million de fois plus perméables que ceux décrits dans ce manuscrit, mais ils sont aussi un million de fois plus souples ! Les auteurs précédents montrent d'ailleurs qu'en faisant varier  $\phi$ , le module élastique osmotique peut varier sur trois ordres de grandeur alors que  $D$  ne varie que d'un facteur de quelques unités (voir aussi Hecht et Geissler, 1978).

### 5.3 Propriétés mécaniques

Nous utiliserons dans cette thèse des propriétés élastiques de l'hydrogel, caractérisées par différents modules. Nous en avons déjà rencontré un,  $K_{\text{osm}}$ , qui concerne l'élasticité *osmotique*. Ici, nous nous intéressons aux déformations *mécaniques*, avec un accent particulier sur l'état de séchage de l'hydrogel qui correspond aux pressions osmotiques pour lesquelles on obtient de la cavitation ( $\Pi \simeq 20$  MPa). Nous aurons particulièrement besoin par la suite du module de cisaillement  $G$ , qui dépend du contenu en eau de l'hydrogel, mais aussi des échelles de temps de la déformation. Ces dernières sont très courtes dans nos expériences de cavitation, de l'ordre de la microseconde (voir chapitre IV).

#### 5.3.1 Echelles de temps

Contrairement à un solide simple, le comportement d'un hydrogel dépend des échelles de temps sur lesquelles on le sollicite. Ceci provient de deux éléments : l'eau, qui peut s'écouler à travers le polymère, et le polymère lui-même qui peut se réorganiser.

**Eau** Au cours d'une transformation lente, le gel offre peu de résistance à la déformation, car le polymère et l'eau peuvent s'adapter en permanence. Le temps caractéristique de relaxation de l'eau est donné par (II.36) et est de l'ordre de  $\tau \simeq 2$  h pour un échantillon d'épaisseur  $600 \mu\text{m}$  en prenant  $D = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dans les conditions habituelles de nos expériences de dynamique, les échelles de temps sont petites devant  $\tau$  et l'eau n'a donc pas le temps de se réorganiser.<sup>101</sup>

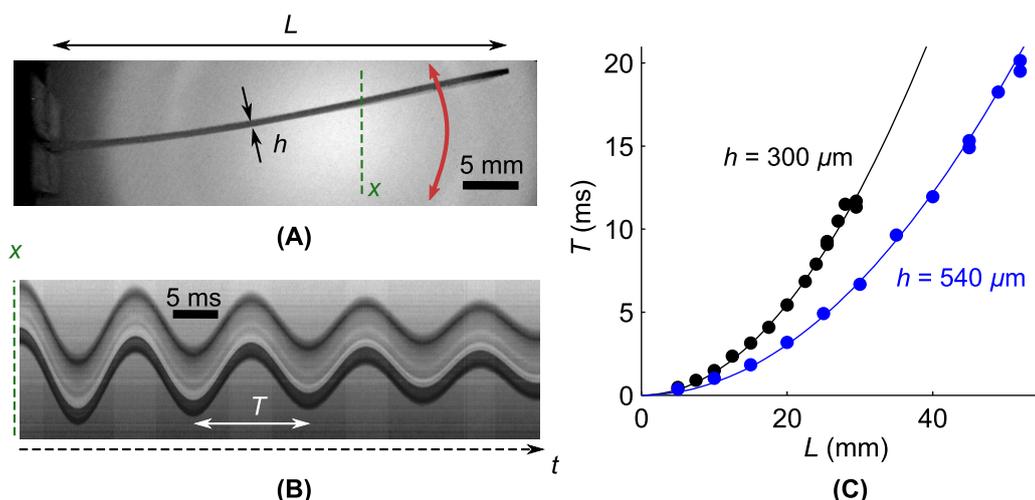
**Polymère** La capacité de mouvement des chaînes de polymère est associée à une certaine souplesse, qui est perdue si on sollicite le matériau à trop haute fréquence : on atteint alors la transition vitreuse que nous avons déjà mentionnée. Il existe une analogie entre la température et le temps caractéristique d'excitation : s'ils sont petits, l'hydrogel est dur et cassant, alors qu'il est souple lorsqu'ils sont grands (Anseth *et al.*, 1996). Dans notre cas, nous croisons très probablement la transition vitreuse lors du séchage de l'hydrogel (voir fin de la section 5.2.4), avec un gel vitreux lorsque  $\Pi = 20$  MPa. Lorsqu'on sollicite le matériau à une fréquence  $f$  non nulle, on pénètre plus profondément dans l'état vitreux et on supposera alors que les modules élastiques varient peu avec  $f$ .

#### 5.3.2 Module de Young

Il est peu aisé de mesurer directement  $G$ , et on préfère habituellement passer par le module de Young  $E$  qui caractérise les déformations axiales sans contraintes dans les directions transverses.<sup>102</sup> On peut l'obtenir par des mesures de traction-élongation, mais le gel est dur et cassant dans les conditions qui nous intéressent et une telle expérience peut s'avérer délicate. Une autre méthode consiste à observer la forme d'équilibre d'un échantillon sous l'effet de forces extérieures ou sous l'effet de son propre poids. Une telle mesure statique est problématique au vu de la discussion de la section 5.3.1, et on risque

101. On peut remarquer que (II.36) peut aussi s'écrire  $\tau = \delta^2 / (\kappa K_{\text{osm}})$  en utilisant (II.33). Puisque  $\kappa = k/\eta$ , on retrouve l'expression du temps *poro-élastique* (Skotheim et Mahadevan, 2004; Dumais et Forterre, 2011)  $\tau_p = e^2 \eta / (k E)$ , où le module de Young  $E$  est remplacé dans notre cas par le module osmotique et où on a considéré la demi-épaisseur  $\delta$  au lieu de  $e$ .

102. Si  $L$  est la longueur de l'échantillon testé, on a  $E = L (\partial \sigma / \partial L)$  où  $\sigma$  est la contrainte appliquée pour l'allongement ou la compression axiale.



**FIGURE II.19** – Oscillations latérales d'une lame d'hydrogel encadrée à son extrémité gauche. (A) Photographie d'une expérience (la lame est vue sur la tranche, et fait 9 mm de largeur environ). (B) Diagramme spatio-temporel qui consiste à tracer l'évolution dans le temps de la ligne de pixels en vert sur (A), mettant en évidence la période  $T$  des oscillations (tiré d'une autre expérience où on voit la lame légèrement de biais, ce qui explique la largeur du trait) (C) Mesure de  $T$  en fonction de la longueur  $L$  pour deux lames d'épaisseurs différentes ( $h = 300 \mu\text{m}$  en noir et  $h = 540 \mu\text{m}$  en bleu). Disques : points expérimentaux, lignes continues : ajustement quadratique selon la formule (II.37) avec une même valeur  $E = 2,8 \text{ GPa}$  du module de Young.

de mesurer un module beaucoup plus faible que celui qui est pertinent dans nos expériences de dynamique rapide.

Une technique particulièrement adaptée est donc la mesure de la fréquence d'oscillation latérale d'une lame d'hydrogel. La période d'oscillation d'une plaque d'épaisseur  $h$  petite devant sa longueur  $L$ , selon son premier mode d'oscillation (figure II.19A), et lorsqu'elle est encadrée à une extrémité et libre à l'autre, est donnée par (Rocard, 1949; Landau et Lifchitz, 1967)

$$T = \frac{4\pi}{3,516} \sqrt{\frac{3\rho}{E} \frac{L^2}{h}} \quad (\text{II.37})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du matériau.

Nous avons enregistré les vibrations de plaques d'hydrogel sèches<sup>103</sup> à l'aide d'une caméra rapide (figures II.19A-B), montrant que la formule (II.37) est très bien vérifiée.<sup>104</sup> Les données peuvent être ajustées par un module de Young unique  $E = 2,8 \text{ GPa}$  avec une incertitude d'environ  $0,2 \text{ GPa}$ . On a pris  $\rho = 1235 \text{ kg/m}^3$  en utilisant (II.20) avec  $\phi = 0,86$  (correspondant à  $\Pi \approx 20 \text{ MPa}$ , voir figure II.17A).

Dans les conditions qui nous intéressent ( $\Pi \approx 20 \text{ MPa}$ ), l'hydrogel n'est pas complètement sec et  $E$  est alors probablement plus faible que celui obtenu ci-dessus. Pour quantifier ceci, nous avons mesuré la fréquence de vibration de lames d'hydrogel préalablement équilibrées avec une vapeur sous-saturée correspondant à  $\Pi = 20 \text{ MPa}$ . On trouve alors un facteur 1,16 avec les mesures précédentes sur la période, se traduisant par un facteur 0,74

103. L'hydrogel était mis à sécher pendant plusieurs jours dans des conditions ambiantes (humidité relative inférieure à 45 % correspondant à des pressions osmotiques supérieures à 110 MPa). Les expériences étaient aussi réalisées dans les conditions ambiantes, à une température comprise entre 24 et 25 °C.

104. Ceci montre que le module élastique varie peu en fonction de la fréquence et qu'on reste donc loin de la transition vitreuse.

sur le module de Young. On retiendra donc pour la suite

$$E = 2,1 \pm 0,2 \text{ GPa.} \quad (\text{II.38})$$

Pour caractériser un matériau élastique homogène et isotrope, il est nécessaire de connaître deux modules (Landau et Lifchitz, 1967). Il nous faut donc une autre mesure que le module de Young si on veut remonter au module de cisaillement, qui vaut par exemple  $G = 3KE/(9K - E)$  où  $K$  est le module de compression du matériau. Assez souvent, notamment pour des gels, on a  $G, E \ll K$  et on peut alors obtenir directement  $G = E/3$ , ce qui donnerait dans notre cas  $G = 0,7 \text{ GPa}$ . Au vu de la valeur élevée de  $G$  et  $E$  il est cependant possible que l'inégalité précédente ne soit pas vérifiée, et il est utile d'effectuer des mesures complémentaires.

### 5.3.3 Vitesse du son<sup>105</sup>

Une mesure possible est celle de la vitesse du son  $C$ . Pour des ondes longitudinales dans un solide on a (Landau et Lifchitz, 1967)

$$C = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (\text{II.39})$$

ce qui fournit donc une autre information sur les modules élastiques. Nous avons mesuré la vitesse du son dans l'hydrogel  $C_{\text{gel}}$  à l'aide d'un émetteur / récepteur d'ultrasons plongé dans un bain d'eau.<sup>106</sup> L'hydrogel, d'épaisseur  $e$  est placé perpendiculairement au faisceau acoustique, à environ 1 cm de l'émetteur. A cause de la différence d'impédance acoustique entre l'eau et l'hydrogel, les ondes sont partiellement réfléchies sur la face d'entrée (onde 1) et de sortie (onde 2) (figure II.20A). L'onde 2 acquiert un retard

$$\Delta t = 2e/C_{\text{gel}} \quad (\text{II.40})$$

par rapport à l'onde 1 et la mesure de  $\Delta t$  permet donc de remonter à la vitesse du son.

Nous avons fait l'expérience avec les mêmes tranches d'hydrogel d'abord complètement hydratées, puis après un séchage de 2 à 3 heures à l'air ambiant. Les mesures de temps de vol sont présentées figure II.20B et conduisent à

$$\begin{cases} C_{\text{gel}} = 1972 \pm 23 \text{ m/s} & (\text{hydrogel hydraté}) \\ C_{\text{gel}} = 2111 \pm 37 \text{ m/s} & (\text{hydrogel sec}) \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

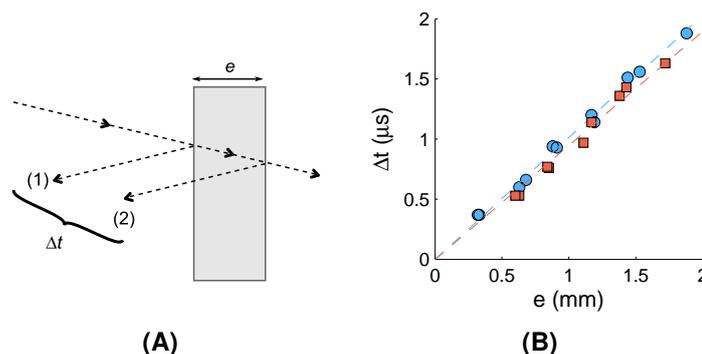
ce qui permet d'obtenir, grâce à (II.39),<sup>107</sup>

$$\begin{cases} K + \frac{4}{3}G = 4,6 \pm 0,2 \text{ GPa} & (\text{hydrogel hydraté}) \\ K + \frac{4}{3}G = 5,7 \pm 0,3 \text{ GPa} & (\text{hydrogel sec}) \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

105. Mesures effectuées lors des séances de formation expérimentale de Ioan-Augustin Chioar et Emanuel Peinke du M2 "Nanophysique".

106. Le transducteur utilisé (marque Vermon) est convergent avec une résonance autour de 15MHz ( focale 38 mm, diamètre actif 3 mm, excitation par un "pulseur-receiver" Panametrics). L'orientation et l'alignement respectifs de l'échantillon et de l'émetteur sont ajustés pour obtenir un signal réfléchi maximum.

107. On a utilisé (II.20) pour calculer les masses volumiques en supposant  $\phi = \phi_0$  lorsque le gel est hydraté et  $\phi = 1$  lorsqu'il est sec. On trouve ainsi  $\rho_{\text{hydraté}} = 1184 \text{ kg/m}^3$  et  $\rho_{\text{sec}} = 1274 \text{ kg/m}^3$ .



**FIGURE II.20** – (A) Principe de la mesure de temps de vol entre l’onde ultrasonore réfléchie sur la face d’entrée (onde 1) et celle réfléchie sur la face de sortie (onde 2) d’une lame d’hydrogel (l’inclinaison des rayons acoustiques est exagérée pour la clarté du schéma). (B) Résultats expérimentaux pour un gel sec (points orange) ou gonflé (points bleus).

### 5.3.4 Modules de compression et de cisaillement

Dans le cas hydraté, le module de cisaillement est très faible, de l’ordre de 1 MPa (Wheeler et Stroock, 2009) et on a alors  $G \ll K$  soit  $K \simeq 4,6$  GPa d’après le paragraphe précédent. Supposons tout d’abord que  $K$  change peu au séchage. Dans ce cas l’augmentation constatée de la vitesse du son est uniquement liée à l’augmentation de  $G$  et on aurait  $4G/3 = (5,7 - 4,6)$  GPa soit  $G \simeq 0,7$  GPa ce qui est en très bon accord avec l’estimation de la fin du paragraphe 5.3.2. On fera donc l’hypothèse par la suite que les modifications de  $K$  au séchage sont négligeables et que c’est essentiellement  $G$  qui est modifié. On prendra donc pour le module de compression

$$K = 4,6 \pm 0,2 \text{ GPa.} \quad (\text{II.43})$$

quelle que soit la fraction volumique de polymère. L’erreur commise par cette hypothèse est peu problématique car ce n’est pas  $K$  qui nous intéressera dans la suite, mais  $G$ , qui vaut (Landau et Lifchitz, 1967)

$$G = \frac{3KE}{9K - E}. \quad (\text{II.44})$$

Bien sûr,  $K$  entre en compte dans le calcul de  $G$  mais son influence est moindre que celle du module de Young  $E$  (car  $9K \gg E$ ). En utilisant (II.38) et (II.43), on obtient

$$G = 0,74 \pm 0,08 \text{ GPa} \quad (\text{II.45})$$

pour une pression osmotique de 20 MPa. Il est important de rappeler ici que les modules sont définis pour des transformations rapides où ni l’eau ni le polymère n’ont le temps de se réorganiser (voir section 5.3.1).

**Remarques** Notons que le module de cisaillement augmente d’un facteur 1000 environ au séchage, ce qui est probablement un autre signe de l’existence d’une transition vitreuse (voir section 5.2.4).<sup>108</sup> On peut aussi remarquer que le module osmotique suit une tendance similaire au module de cisaillement (section 5.1.4) en passant de quelques MPa à quelques centaines de MPa lors du séchage.<sup>109</sup> Enfin, il est intéressant de constater que le module de cisaillement de l’hydrogel est comparable à celui du bois lorsqu’il est hydraté (0,1 – 1 GPa, voir Jodin, 1994).

108. On peut parfois observer le même genre de facteurs sur les modules élastiques au séchage sans transition vitreuse (Scherer, 1997), mais dans ce cas le contenu en eau et le volume du gel varient fortement, contrairement à notre cas où  $\phi$  passe simplement de 0,67 à 0,85 environ.

109. Les modules  $G$  et  $K_{\text{osm}}$  sont de toute façon liés, et sont parfois simplement proportionnels (une démonstration expérimentale peut être trouvée dans Horkay *et al.*, 1988).

## 5.4 Propriétés optiques

Comme l'essentiel de nos mesures se fait par microscopie optique, il est utile de connaître l'indice optique de l'hydrogel pour interpréter correctement les images. D'autre part, l'absorption du gel dans les UV joue un rôle dans le dimensionnement des échantillons et limite leur épaisseur (voir section 3.2 note 65).

### 5.4.1 Absorption UV

Nous montrons en annexe D que les hydrogels, qu'ils soient sous forme liquide ou polymérisée, absorbent très bien les UV (365 nm) : leur longueur d'absorption est de l'ordre de  $\ell_a = 2,3 - 2,5$  mm, ce qui signifie qu'après une traversée d'une épaisseur  $\ell_a$ , l'éclairement lumineux est réduit d'un facteur  $\exp(-1) \approx 0,37$ . Pour obtenir une polymérisation homogène dans l'ensemble de l'échantillon, il faut donc utiliser des épaisseurs petites devant  $\ell_a$ . Il est intéressant de noter que la longueur d'absorption de l'hydrogel est environ 8 fois inférieure à celle du verre à cette longueur d'onde (voir annexe D).

### 5.4.2 Indice optique

Nous avons mesuré l'indice optique de lames d'hydrogel en utilisant un interféromètre de Michelson éclairé avec une lumière peu cohérente (lampe blanche Quartz-Iode de longueur de cohérence de l'ordre du micromètre). Après avoir trouvé le contact optique, on introduit la lame d'hydrogel dans le bras fixe de l'interféromètre. Les franges d'interférences sont perdues et il faut reculer le miroir du second bras de l'interféromètre d'une distance  $x$  pour les retrouver. Le chemin optique supplémentaire  $2x$  introduit sur ce bras compense celui ajouté par la lame d'hydrogel d'indice optique  $n$ , qui vaut  $2ne - 2e$  où  $e$  est l'épaisseur de la lame d'hydrogel. On a donc la relation

$$x = (n - 1)e. \quad (\text{II.46})$$

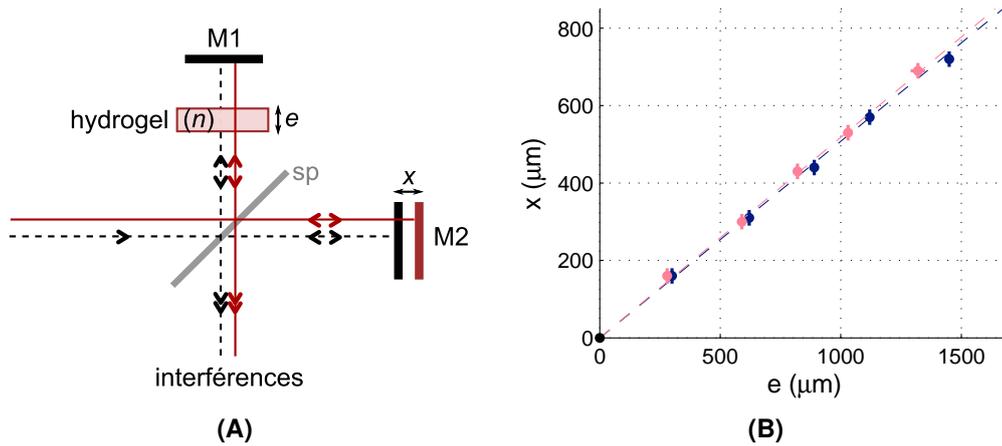
Nous avons mesuré le déplacement  $x$  du miroir pour des lames de différentes épaisseurs comprises entre 300 et 1450  $\mu\text{m}$ .<sup>110</sup>

Pour chaque lame d'hydrogel, une mesure est faite lorsqu'elle est hydratée (sortie de l'eau distillée et essuyée en surface) et lorsqu'elle est sèche (séchage à l'air ambiant pendant 24 heures). Les résultats expérimentaux sont présentés figure II.21. Une régression linéaire des données basée sur l'équation (II.46) permet de trouver la valeur de l'indice optique de l'hydrogel. On trouve ainsi

$$\begin{cases} n = 1,508 \pm 0,008 & \text{(hydrogel hydraté)} \\ n = 1,518 \pm 0,004 & \text{(hydrogel sec)} \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Les incertitudes indiquées sont celles de l'ajustement sans prendre en compte les barres d'erreur individuelles. Ainsi, la précision du résultat est légèrement surestimée. On peut remarquer que l'indice optique de l'hydrogel est comparable à celui du verre.

<sup>110</sup>. La mesure d'épaisseur est faite au pied à coulisse, en différents endroits de l'échantillon (la précision est de 10  $\mu\text{m}$  et les variations spatiales éventuelles sont incluses dans les barres d'erreur). Le vernier de l'interféromètre a aussi une précision de 10  $\mu\text{m}$ , donnant une résolution de 20  $\mu\text{m}$  pour la mesure de  $x$ .



**FIGURE II.21** – Mesure de l'indice optique  $n$  d'une lame d'hydrogel à l'aide d'un interféromètre de Michelson. (A) Schéma de principe. Les lignes sont les rayons lumineux (pointillés noirs lorsqu'il n'y a pas d'hydrogel, ligne rouge lorsqu'il est présent), divisés par une lame séparatrice (sp) et réfléchis par un miroir fixe (M1) et un miroir mobile (M2). Pour un éclairage incohérent, il y a interférence lorsque les trajets aller-retour sp - M1 et sp - M2 sont égaux. En présence d'une lame, le temps de trajet est allongé sur sp - M1 ce qui oblige à reculer le miroir M2 d'une distance  $x$  pour retrouver les interférences. (B) Données expérimentales : mesures pour l'hydrogel hydraté (bleu) ou sec (rose).

### 5.4.3 Grandissement

A cause de la différence d'indice optique entre l'hydrogel et l'eau, les rayons lumineux sont déviés lorsqu'ils traversent l'interface et on peut donc commettre une erreur dans l'estimation de la taille des bulles dans l'inclusion.

Si la paroi de l'inclusion est plane, la taille de l'image est inchangée, seule sa position apparente est modifiée. En revanche, pour une inclusion sphérique, le grandissement est en général différent de 1. De la même manière qu'un poisson dans un aquarium sphérique paraît plus gros, un objet (bulle, poussière) dans l'inclusion semble *plus petit* que ce qu'il n'est en réalité, puisque cette fois-ci l'indice de l'eau  $n_{\text{eau}} \approx 1,33$  est plus faible que celui du milieu environnant (hydrogel).

On peut montrer que pour une inclusion sphérique de rayon  $R_c$ , dans l'approximation de Gauss, si l'objet est à une distance  $d$  de la paroi qui le sépare de l'observateur, le grandissement vaut

$$\gamma = \frac{1}{1 + \left(\frac{n}{n_{\text{eau}}} - 1\right) \frac{d}{R_c}} \quad (\text{II.48})$$

qui prend la forme simple  $\gamma = n_{\text{eau}}/n$  lorsque l'objet est au centre de l'inclusion ( $d = R_c$ ). Avec les valeurs de  $n$  mesurées ci-dessus, on trouve alors un grandissement de 0,88 environ. La correction à prendre en compte peut donc être assez importante.<sup>111</sup>

111. Bien sûr la réalité est un peu plus complexe car la formule ci-dessus n'est valable que si l'objet est petit devant l'inclusion et s'il est proche de l'axe optique (conditions de Gauss). Nous considérerons cependant que le grandissement ainsi calculé donne une bonne idée de la correction à apporter pour estimer la taille des bulles apparaissant dans l'inclusion.

## Conclusion

Nous avons vu qu'un hydrogel était une structure polymérique gonflée d'eau, caractérisée par l'existence d'une pression osmotique. Parmi les nombreuses applications des hydrogels, celle qui nous intéresse n'est apparue que récemment (Wheeler et Stroock, 2008) et consiste à utiliser cette pression osmotique pour obtenir des états métastables de l'eau (cette dernière étant confinée dans des inclusions micrométriques au sein du gel). En effet, comme nous l'avons décrit, l'équilibre osmotique entre un hydrogel déshydraté et de l'eau liquide impose une dépression dans le liquide qui peut amener celui-ci à des pressions négatives importantes.

Le liquide ne peut atteindre ces pressions négatives que s'il n'est pas en contact avec un gaz (voir chapitre I) et il doit donc être contenu dans un récipient fermé qui, de plus, doit résister à la traction du liquide (qui est sous tension). L'hydrogel remplit donc aussi la fonction de contenant rigide empêchant l'entrée d'air, en plus de son rôle de membrane poreuse permettant l'échange de matière entre un liquide et sa vapeur sous-saturée.

Nous avons aussi montré qu'on pouvait contrôler la pression de l'eau à l'intérieur des inclusions en fixant précisément l'humidité relative de l'air au contact de l'hydrogel. Une méthode pratique pour y parvenir est d'utiliser l'équilibre avec des solutions salines (saturées ou non). Un contrôle précis de la température est indispensable à l'établissement de l'équilibre, et nous avons présenté le dispositif expérimental qui nous permet de combiner les régulations d'humidité et de température tout en permettant un accès optique pour l'observation des échantillons.

Plusieurs méthodes sont possibles pour créer des inclusions au sein d'un hydrogel. Nous les avons présentées en détail. Une technique innovante particulièrement utilisée dans ce travail de thèse est celle du "tir laser", basée sur la cavitation laser et autorisant un contrôle précis de la position des inclusions.

Pour finir, les échantillons ainsi fabriqués ont été caractérisés sur plusieurs aspects qui se révéleront importants dans la suite. On a ainsi pu, entre autres, mesurer les modules élastiques de l'hydrogel, son indice optique, et le coefficient de diffusion de l'eau en son sein.

## Chapitre III

# Cavitation dans les hydrogels : expériences générales

Dans les chapitres précédents nous avons vu que des inclusions d'eau dans un hydrogel constituaient un "arbre artificiel" simplifié : l'hydrogel est la feuille, qui permet l'évaporation de l'eau vers l'atmosphère tout en empêchant l'entrée d'air ; l'inclusion liquide représente un canal (vaisseau ou trachéide) qui contient de l'eau métastable, mise en tension par l'évaporation.

L'eau métastable peut revenir vers un état stable en nucléant une bulle de cavitation. Dans un arbre, ceci provoque l'embolie des canaux transportant la sève montante. Dans ce chapitre, nous allons reproduire ce processus dans des arbres artificiels et étudier ses caractéristiques, soit à l'échelle d'une inclusion, soit à l'échelle d'un réseau d'inclusions symbolisant le xylème et ses canaux.

La question physique générale à laquelle nous cherchons à répondre est la suivante : quelle est la manière dont la cavitation apparaît et se propage dans un milieu poreux contenant des inclusions de liquide à pression négative ?

**Note sur le contenu du chapitre** Nous explorons ici diverses pistes que permet le système expérimental d'inclusions d'eau dans un hydrogel, que nous mettons en évidence en présentant d'abord une expérience introductive. Un lecteur initié passera probablement rapidement sur la section 2 pour se concentrer sur une partie plus originale qui concerne l'apparition et l'expansion d'une bulle de cavitation (section 3). La section 4 présente des idées qui sont à un stade plus exploratoire, concernant la propagation de fronts de cavitation dans des réseaux d'inclusions.

Bien que l'introduction puisse le suggérer, on ne discutera pas ici de l'application des résultats obtenus au contexte du transport de l'eau dans les arbres, qui sera traitée dans le chapitre VI.

La qualification "d'expériences générales" pour ce chapitre laisse entendre qu'on présente diverses facettes de la cavitation dans des micro-inclusions d'eau dans un milieu poreux, pour donner une vision globale des phénomènes mis en jeu. Nous ne développerons dans les chapitres ultérieurs qu'un seul de ces aspects, celui de la dynamique rapide de la bulle de cavitation dont nous esquissons la problématique en section 3.1.

## 1 Expérience introductive

Commençons ce chapitre par une expérience introductive qui permettra de se familiariser avec nos dispositifs expérimentaux et de poser les problèmes qui vont nous intéresser par la suite.

Un échantillon d'hydrogel de dimensions  $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 2,5\text{ mm}$  contient des inclusions d'eau sphériques générées par bullage (voir chapitre II section 3.1) et donc réparties aléatoirement dans les trois dimensions (figure III.1A). On le laisse se déshydrater dans les conditions ambiantes (température proche de  $25^\circ\text{C}$ , humidité relative d'environ 35 %RH) et on observe son évolution à l'aide d'une caméra "time-lapse" qui prend une image toutes les 200 s.

**Observations** A cause de la perte d'eau, l'hydrogel se rétracte. Si on suit une inclusion en particulier (figure III.1B), on voit que le volume de celle-ci diminue aussi (a-c). Entre les étapes c et d, l'inclusion devient soudainement noire : elle s'est vidée de son liquide, il y a eu "embolie". L'aspect sombre sur l'image d provient de l'écart d'indice de réfraction entre l'hydrogel et l'intérieur de l'inclusion qui augmente fortement lorsque le liquide est remplacé par du gaz.

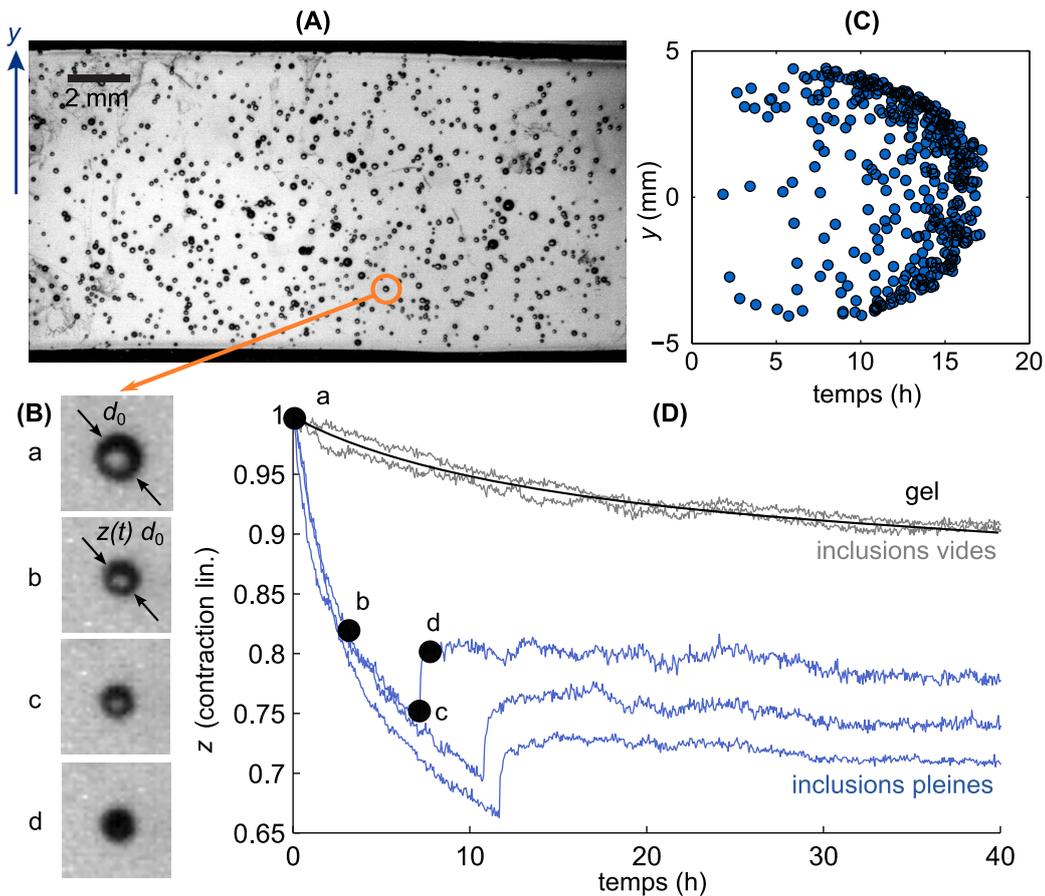
On peut repérer le temps auquel chacune des inclusions subit un événement d'embolie en fonction de la position dans l'échantillon, par exemple suivant la dimension latérale  $y$ . On met alors clairement en évidence un phénomène de propagation (figure III.1C) : les inclusions plus proches du bord de l'échantillon se vident plus tôt.

Enfin, on peut suivre la contraction du gel (c'est-à-dire l'évolution des dimensions macroscopiques de l'échantillon comme mesurée au chapitre précédent, section 5.1.2) ou des inclusions elles-mêmes (figure III.1D). On constate plusieurs phénomènes intéressants. Premièrement, les inclusions pleines d'eau se contractent beaucoup plus que le gel dans son ensemble, alors que celles qui contiennent initialement du gaz ont une contraction similaire à celle du gel. D'autre part, lorsque l'embolie se produit, on détecte nettement un saut dans les dimensions de l'inclusion (c-d).

**Interprétation** Après les discussions du chapitre précédent, il est aisé de comprendre pourquoi le gel se contracte : sous l'effet de l'évaporation, il perd de l'eau et son volume diminue jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Il est clair d'après les courbes de la figure III.1D que l'équilibre n'est pas encore obtenu à la fin de l'expérience mais il est intéressant de calculer quel résultat on attendrait s'il était atteint. D'après l'équation (II.14) on devrait par exemple avoir une pression d'environ  $-140\text{ MPa}$  dans le liquide, soit l'ordre de grandeur de la cohésion de l'eau (voir chapitre I). Lors du séchage, l'eau des inclusions tend donc vers un état d'équilibre impossible à atteindre. Sa pression diminue donc progressivement jusqu'à atteindre un seuil où la cavitation se produit, ce qui expliquerait l'embolie observée. D'après les discussions du chapitre I, ce seuil est habituellement obtenu vers  $-20\text{ MPa}$ , bien avant la limite de cohésion du liquide.

L'idée d'un développement de pressions négatives importantes est aussi cohérent avec la forte contraction des cavités remplies de liquide par rapport à celles qui n'en contiennent pas : l'eau sous tension "tire" la paroi de l'inclusion vers l'intérieur. Au moment de la cavitation la tension est relâchée, provoquant une augmentation de la taille de l'inclusion par relaxation élastique du gel, comme observé sur la figure III.1D entre c et d.

La vitesse à laquelle le système se dirige vers l'équilibre est déterminée par la cinétique de transport de l'eau dans le gel, qui suit une loi de diffusion (voir section 5.2 du chapitre précédent). Lorsqu'on sort l'hydrogel de l'eau, on impose soudainement une pression

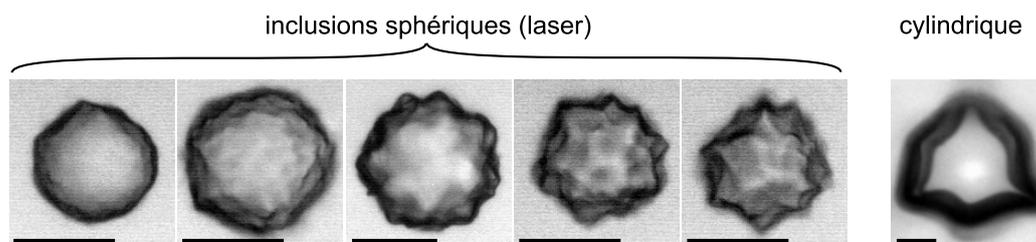


**FIGURE III.1** – Déshydratation à l’air libre d’un échantillon d’hydrogel de 2,5 mm d’épaisseur contenant des inclusions liquides sphériques réparties aléatoirement. (A) Photographie de l’échantillon au début de l’expérience. (B) Evolution dans le temps d’une inclusion, qui se vide (embolie) entre c et d. (C) Repérage de tous les événements d’embolie en fonction du temps auquel ils surviennent et de leur position  $y$  dans la largeur de l’échantillon. (D) Contraction linéaire  $z$  : du gel (noir), de trois inclusions pleines d’eau au début de l’expérience (bleu), et de deux inclusions remplies de gaz (gris).

osmotique (ou de manière équivalente une tension dans le liquide) non nulle d’environ 140 MPa sur les bords de l’hydrogel, qui diffuse vers l’intérieur de l’échantillon. Ceci expliquerait la propagation observée.

**Questions** On peut, au vu de l’interprétation quelque peu spéculative présentée ci-dessus, se poser des questions. Par exemple, développe-t-on vraiment des pressions négatives ? Si oui, à quelle pression apparaît la cavitation ? Le vidage des inclusions ne pourrait-il pas être simplement dû à de l’invasion d’air depuis les parois de l’échantillon, ce qui se traduirait aussi par une propagation depuis les bords ? Une partie de ces questions trouve une réponse dans les études de Wheeler et Stroock (2008, 2009) et nous comparerons nos conclusions respectives.

Nous apporterons aussi des éléments nouveaux : si des événements de cavitation se produisent, on doit pouvoir les observer directement. Les précédents auteurs ne se sont pas intéressés à la dynamique du processus de cavitation qui peut receler des informations importantes. Nous chercherons donc à comprendre ce qui se passe entre l’état “inclusion pleine” et “inclusion vide”. Dans le contexte des arbres, ceci peut revêtir un caractère important, au niveau par exemple de la cinétique d’embolie.



**FIGURE III.2** – Formes observées lors de la déshydratation sur des inclusions sphériques (générées par laser) ou sur une inclusion cylindrique (obtenue par “collage”, voir chapitre II section 3.1). Les images sont prises à l’instant précédant la cavitation, et les inclusions ont initialement un aspect circulaire régulier comme on peut le voir sur les figures II.8B-C du chapitre précédent. La barre d’échelle représente  $30\ \mu\text{m}$  sur chaque image.

Nous aborderons enfin l’aspect propagatif de la cavitation et le rôle des fluctuations. Par exemple, on observe une variabilité dans les temps de cavitation pour une position  $y$  donnée. Ceci provient-il uniquement de l’incertitude sur la position en  $x$  et  $y$  ou y’a-t-il des fluctuations naturelles dans l’avancée du front de cavitation ? Dans le même ordre d’idées, la cavitation dans une inclusion peut-elle influencer (positivement ou négativement) l’apparition de cavitation chez ses voisines ? On imagine bien que ces questions sont aussi d’importance dans le contexte des plantes.

## 2 Eau métastable et déclenchement de la cavitation

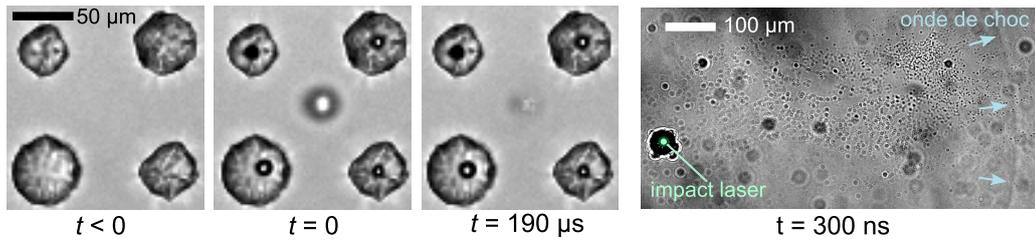
Notre but dans cette section va être de comprendre comment la tension se met en place dans le liquide des inclusions, et de vérifier que ces dernières contiennent effectivement un liquide métastable. Pour ceci, nous montrerons comment déclencher artificiellement la cavitation avant qu’elle ne se produise spontanément comme c’est le cas dans l’expérience introductive. Nous discuterons aussi de l’éventualité de l’invasion d’air comme mécanisme d’embolie.

### 2.1 Approche qualitative

Dans le chapitre précédent, nous avons essentiellement considéré des équilibres entre le gel, le liquide des inclusions et la vapeur dans l’atmosphère. Ces considérations thermodynamiques nous permettaient de prédire des pressions négatives dans le liquide et l’apparition de cavitation, mais ne sont a priori plus valables dans la plupart des cas “pratiques” (dont fait partie la circulation de l’eau dans les arbres) où le système est toujours loin de l’équilibre. Essayons donc d’avoir une approche plus dynamique du problème.

Nous avons déjà signalé au chapitre I que l’évaporation de l’eau vers l’atmosphère à la surface de l’hydrogel retire des molécules dans les inclusions et que ceci “étire” l’eau si l’inclusion est rigide. Si cette dernière n’est pas infiniment rigide mais élastique, le résultat est similaire, comme décrit par Wheeler et Stroock (2009). En effet le départ de l’eau force l’inclusion à diminuer en volume ; le gel environnant étant élastique, une force de rappel vers l’extérieur de l’inclusion se développe. Par le principe de l’action et de la réaction, le liquide exerce donc sur le gel environnant une force dirigée vers l’intérieur de l’inclusion, ce qui correspond à une pression négative dans le liquide. Plus le séchage avance, plus l’inclusion se contracte et plus la pression devient négative.

Cette vision est cohérente avec notre observation de la contraction importante des



**FIGURE III.3** – Déclenchement de la cavitation par tir laser (à  $t = 0$ ) dans l’hydrogel à proximité de quatre inclusions sphériques contenant de l’eau métastable. L’image “ $t = 0$ ” est en réalité prise dans un intervalle de  $1 \mu\text{s}$  suivant l’impact laser (point blanc au milieu de l’image centrale). A droite, une image prise quelques centaines de nanosecondes après l’impact du laser montre la génération d’une onde de choc.

inclusions lors du séchage (figure III.1D). De plus, Wheeler et Stroock (2008) montrent que la tension du liquide peut provoquer un effondrement complet des inclusions dans des gels trop mous. Dans notre cas, elle se manifeste aussi par une déformation de la surface des inclusions qui peut être plus ou moins importante (figure III.2). En général il ne s’agit pas de flambage mais d’une amplification progressive des défauts de forme de la paroi.

## 2.2 Métastabilité et déclenchement laser

La discussion qualitative ci-dessus permet d’illustrer la génération de la pression négative mais n’apporte pas de preuve de son existence. Si le liquide est réellement en tension, il est métastable et une perturbation extérieure doit pouvoir provoquer la nucléation d’une bulle.

La perturbation extérieure peut être générée par un laser pulsé. Focalisé directement dans l’inclusion, il chauffe localement le liquide et provoque de l’ébullition même dans un liquide stable. Cependant, si la focalisation est faite dans l’hydrogel à proximité de l’inclusion, l’effet n’est plus aussi violent.

En utilisant le dispositif déjà présenté au chapitre précédent (figure II.5), nous envoyons une impulsion laser (532nm, d’une durée de quelques nanosecondes et contenant une énergie de l’ordre du mJ) dans l’hydrogel à proximité de quatre inclusions après environ une heure d’évaporation dans des conditions ambiantes (figure III.3, partie gauche). On observe bien l’apparition de bulles de cavitation dans chacune des inclusions, qui persistent au cours du temps. Une imagerie aux temps courts révèle que la perturbation est de nature mécanique, sous la forme d’une onde de choc (figure III.3, partie droite).<sup>112</sup>

Lorsqu’on effectue la même expérience lorsque l’hydrogel est dans l’eau ou sorti de l’eau depuis peu, le déclenchement de la cavitation est impossible. Ceci montre que le liquide atteint effectivement un état métastable lié au séchage du gel, et que le tir laser ne fait que perturber cet état métastable. Nous utiliserons ce dispositif à diverses reprises dans le manuscrit pour déclencher artificiellement la cavitation.

## 2.3 Invasion d’air ?

La présence d’un liquide métastable ne démontre pas que la nucléation de bulle observée n’est pas le fruit d’une invasion d’air depuis l’extérieur. Comme discuté par Whee-

<sup>112</sup>. Sur l’image on peut mesurer la distance de propagation qui est d’environ  $600 \mu\text{m}$  en 300 ns. On retrouve l’ordre de grandeur de 2000 m/s pour la vitesse du son dans l’hydrogel (voir chapitre II section 5.3).

ler et Stroock (2009) et rappelé au chapitre précédent (section 4.1.6), la structure nanométrique des pores dans l'hydrogel rend cette éventualité peu probable. Le déclenchement laser du paragraphe précédent, qui peut être effectué à la demande, renforce cette idée. Nous apportons ci-dessous une preuve définitive, en montrant que la cavitation spontanée peut se produire sans contact direct avec l'air.

En effet, si on reprend l'idée développée au chapitre précédent selon laquelle la déshydratation de l'hydrogel est liée à un flux "osmotique" de l'eau vers sa vapeur sous-saturée dans l'atmosphère, on doit pouvoir réaliser la même chose en mettant directement en contact l'hydrogel avec une solution osmotique, par exemple en le plongeant dans une solution salée ou sucrée.<sup>113</sup>

Nous avons essayé cette technique et réussi à provoquer de la cavitation en plongeant un hydrogel contenant des inclusions d'eau dans des solutions saturées de chlorure de sodium ( $\Pi_{\text{osm}} \simeq 40 \text{ MPa}$ ), de sulfate d'ammonium ( $\Pi_{\text{osm}} \simeq 30 \text{ MPa}$ , voir Greenspan, 1977) et de saccharose (pression osmotique peu supérieure à 20 MPa, voir Frazer et Myrick, 1916; Glasstone, 1946; Robinson et Stokes, 1961).

La technique est d'ailleurs intéressante mais au vu des risques de contamination de l'eau par les molécules des solutions, nous avons préféré pour la suite l'utilisation d'air humide sous-saturé.<sup>114</sup>

Nous voyons donc qu'on peut éliminer l'invasion d'air comme candidat à la source des bulles nucléées dans les inclusions d'hydrogel. Cependant, ceci ne nous indique pas lequel parmi les mécanismes homogènes ou hétérogènes présentés au chapitre I (section 2.3) est responsable de la cavitation.

## 2.4 Pression de cavitation

Une indication de la nature du mécanisme de cavitation peut résider dans la valeur de la pression de cavitation  $p_{\text{cav}}$ . Il est cependant difficile de mesurer la pression directement dans les inclusions, un capteur inséré depuis l'extérieur risquant de provoquer l'invasion d'air ou de diminuer la résistance du système à la cavitation en offrant des sites de nucléation : on doit donc recourir à des techniques indirectes.

### 2.4.1 Méthode de mesure

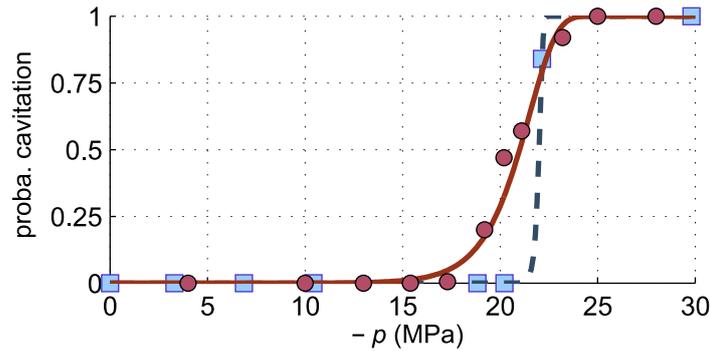
Nous avons vu au chapitre précédent qu'on pouvait imposer la pression  $p_\ell$  de l'eau dans les inclusions à l'aide de l'équilibre avec une vapeur sous-saturée (section 4.2), selon l'équation (II.14) que nous reproduisons ici :

$$p_\ell = p_0 + \frac{\mathcal{R}T}{v_m} \ln(H) \quad (\text{III.1})$$

Wheeler et Stroock (2008) ont ainsi mis en contact des hydrogels contenant des inclusions d'eau avec des vapeurs sous-saturées d'humidités relatives  $H$  variables, obtenues à l'aide de solutions salines saturées (voir chapitre II section II.12). Après un temps d'attente d'une semaine de façon à atteindre un équilibre ils ont compté le nombre d'inclu-

113. Voir la section 4.1.7 du chapitre précédent pour l'équivalence de ces processus.

114. Nous avons d'ailleurs constaté dans le cas de NaCl que l'échantillon n'était plus utilisable (plus de cavitation visible) après un ou deux cycles de déshydratation / remplissage, probablement à cause du fait que le sel est rentré dans l'hydrogel, modifiant sa pression osmotique et celle de l'eau des inclusions. L'utilisation d'air humide sous-saturé permet donc d'avoir deux barrières importantes : l'air est une barrière à la pénétration du sel (ou autre soluté) dans l'hydrogel et dans l'eau, et l'hydrogel est une barrière à la pénétration d'air dans l'eau à pression négative.



**FIGURE III.4** – Probabilité de cavitation en fonction de la tension  $-p$  dans le liquide pour des inclusions sphériques dans un hydrogel. Carrés bleus : données obtenues par Wheeler et Stroock (2008) à 21,5°C pour des inclusions fabriquées par bullage. Disques rouges : points que nous avons obtenus à 20°C pour des inclusions fabriquées par tir laser. Les courbes en trait plein et en trait pointillés correspondent à un ajustement à l’aide de (III.2) respectivement sur nos données et sur celles de Wheeler et Stroock.

sions vides (aspect sombre comme sur la dernière image de la figure III.1B). En divisant ce nombre par le nombre total d’inclusions de l’échantillon, ils ont estimé la probabilité de cavitation (spontanée) à la pression  $p_\ell$  déterminée par (III.1) et ont pu reconstruire la statistique de cavitation (figure III.4, carrés bleus), montrant que la cavitation se produisait pour des pressions proches de  $p_{\text{cav}} \simeq -22$  MPa à une température de 21,5°C.

Nous avons reproduit ces expériences sur nos échantillons avec des inclusions générées par tir laser et non par bullage. Nous avons choisi un temps d’attente de trois jours uniquement (justifié par une épaisseur d’échantillon plus faible)<sup>115</sup> et utilisé des solutions salines (NaCl) non saturées (chapitre II section II.13) pour fixer l’humidité relative  $H$ . Les résultats, correspondant à une température de 20°C, sont présentés sur la figure III.4 (disques rouges). Le nombre d’inclusions utilisé pour estimer la probabilité pour chaque point est compris entre 133 et 196.

## 2.4.2 Résultats et discussion

Les données sont ajustées par une courbe sigmoïde issue de la théorie classique de nucléation (voir Caupin et Herbert, 2006; Wheeler et Stroock, 2008) donnée par

$$\mathcal{P} = 1 - \exp \left[ -\ln 2 \exp \left( \xi \left( \frac{p}{p_{\text{cav}}} - 1 \right) \right) \right] \quad (\text{III.2})$$

où  $\mathcal{P}$  est la probabilité d’obtenir la cavitation à la pression  $p$ ,  $p_{\text{cav}}$  étant la pression de cavitation définie comme étant la pression à laquelle la probabilité de cavitation atteint 1/2. Le nombre sans dimension  $\xi$  est un facteur quantifiant les fluctuations autour de  $p_{\text{cav}}$  ( $\xi \sim p_{\text{cav}}/\delta p$  où  $\delta p$  représente la gamme de pressions sur laquelle le système cavite). Nous ne rentrerons pas dans les détails de la statistique de nucléation qui ne sont pas l’objet principal de cette thèse (le lecteur trouvera des études détaillées à ce sujet dans Herbert

<sup>115</sup>. Nos échantillons faisaient  $e = 600 \mu\text{m}$  d’épaisseur contre 1 mm pour Wheeler et Stroock. Comme le transport de l’eau est diffusif, ceci correspond à un temps d’équilibrage trois fois plus rapide environ. En utilisant un coefficient de diffusion  $D \simeq 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  (voir chapitre II section 5.2) on trouve un temps typique de relaxation  $\tau = (e/2)^2/D \simeq 2,5 \text{h}$ . On supposera donc que l’équilibre est atteint au bout de trois jours.

*et al.*, 2006; Arvengas, 2011 par exemple), et l'ajustement avec la formule ci-dessus nous servira uniquement de guide pour l'oeil sur la figure III.4.

Wheeler et Stroock (2008) ont ajusté leur données avec  $p_{\text{cav}} \simeq -22 \text{ MPa}$  et  $\xi \simeq 150$  alors que nos données sont mieux décrites par  $p_{\text{cav}} \simeq -21 \text{ MPa}$  et  $\xi \simeq 15$ . Il est rassurant de constater que la pression de cavitation est similaire dans les deux cas, mais on peut remarquer que les fluctuations paraissent plus importantes dans nos mesures ( $\xi$  faible). Il est possible que ceci provienne de la différence de méthode utilisée pour générer les inclusions.<sup>116</sup>

On peut constater qu'on retrouve l'ordre de grandeur de tension maximale de 20 MPa avant cavitation obtenu par diverses méthodes dans l'eau (voir chapitre I), et qui semble éliminer la nucléation homogène des mécanismes possibles. Si la cavitation est donc certainement hétérogène, nous ne pouvons pas pour l'instant savoir quel mécanisme hétérogène est impliqué. Nous reviendrons sur ce point au chapitre V (section 1.6.2).

Les mesures ci-dessus sont effectuées à 20 °C, mais un grand nombre de nos expériences utilisent une température de 30 °C. D'après la théorie classique de nucléation,  $p_{\text{cav}}$  varie comme  $(\sigma^3/T)^{1/2}$  où  $\sigma$  est la tension de surface de l'eau (voir chapitre V, équation V.7). En prenant en compte la variation de  $\sigma$  avec la température  $T$  (IAPWS, 1994), on trouve une diminution de l'ordre de 5 %, soit environ 1 MPa sur  $p_{\text{cav}}$ .

Pour la suite, nous retiendrons donc que la pression de cavitation dans notre système est de l'ordre de

$$p_{\text{cav}} \simeq -20 \text{ MPa} \quad (\text{III.3})$$

avec des fluctuations typiques de 2 MPa environ autour de cette valeur.

**Remarque** Il serait intéressant de comparer les résultats ci-dessus avec des méthodes qui n'utilisent pas d'hypothèse d'équilibre thermodynamique pour mesurer la pression. Il existe des possibilités qui vont en ce sens : la diffusion Brillouin (voir par exemple Davitt *et al.*, 2010; Alvarenga *et al.*, 1993) ou les réseaux transitoires (Plazanet *et al.*, 2009) qui permettent de mesurer la vitesse du son dans l'eau et d'en déduire la pression. Ces méthodes nécessitent cependant un accès optique de qualité ce qui n'est pas toujours vérifié avec les échantillons d'hydrogel.

### 3 Bulle de cavitation

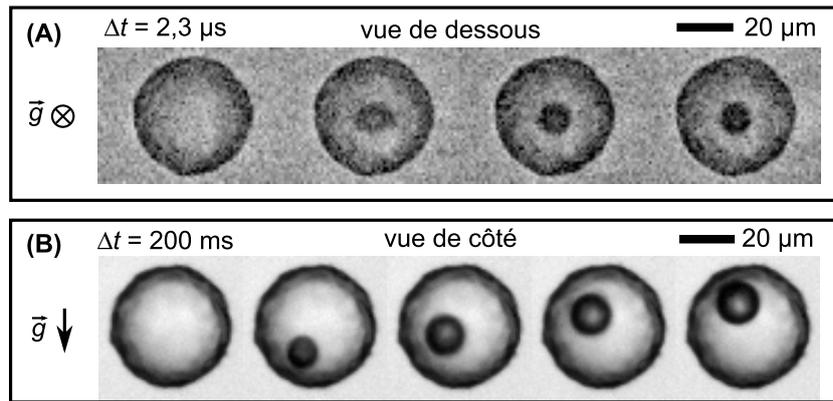
Intéressons-nous maintenant à ce qui se passe au moment de la cavitation. Les inclusions utilisées dans cette section sont sphériques et générées par tir laser (voir chapitre II section 3.1.2).

Sur la figure III.1B on a pu remarquer qu'avant la cavitation, l'inclusion est remplie de liquide, alors qu'elle ne contient plus que du gaz par la suite. On peut donc raisonnablement se demander où est passé le liquide, et quelles sont les étapes intermédiaires et échelles de temps mises en jeu dans le processus d'embolie.

#### 3.1 Apparition de la bulle

Une expérience simple qu'on peut faire dans la continuité de l'expérience introductive, c'est d'observer une inclusion choisie au hasard et d'enregistrer le processus de cavitation à l'aide d'une caméra rapide. Comme on l'a vu sur la figure III.1C, les événements

<sup>116</sup>. Le contrôle de la température lors de ces expériences n'étant pas aussi précis que celui présenté au chapitre précédent (fluctuations de l'ordre de 1 °C), il est aussi possible que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique ne soit pas bien vérifiée.



**FIGURE III.5** – Séquences vidéo d'un événement de cavitation dans une inclusion liquide au sein d'un hydrogel. (A) Vue de dessous, acquisition à 432 000 images par seconde. (B) Vue de côté (reproduit à une cadence faible).

de cavitation ont un caractère aléatoire et il est impossible de prévoir exactement le moment où ils vont avoir lieu. En conséquence, nous utilisons ici un déclenchement manuel : l'expérimentateur appuie sur un bouton au moment où il observe un événement de cavitation, à ce moment la caméra s'arrête d'enregistrer et conserve les quatre secondes précédentes en mémoire.<sup>117</sup> Nous verrons au chapitre IV des manières plus astucieuses de déclencher l'acquisition vidéo.

### 3.1.1 Observations

Une séquence typique obtenue à un taux parmi les plus élevés accessibles avec la caméra utilisée (432 000 images par seconde) est présentée figure III.5A. L'inclusion est vue par dessous (on utilise un microscope inversé) et se trouve dans un échantillon d'épaisseur 600  $\mu m$  environ mis à sécher à l'air libre environ 1 h auparavant. On observe l'apparition soudaine d'une bulle qui, après une étape transitoire floue (d'une durée indéterminée inférieure à 2,3  $\mu s$ ) prend une forme qui semble sphérique.

Pour vérifier ce dernier point, nous avons enregistré une séquence similaire de côté, en tournant le microscope de 90° : l'observation de fait alors à l'horizontale (voir aussi annexe G.2). Seule une image toutes les 200 ms est reproduite sur la figure III.5B, montrant que la bulle est bien sphérique et détachée de la paroi. La poussée d'Archimède explique l'ascension observée de la bulle dans le liquide.

On voit donc que la cavitation ne consiste pas en une vaporisation instantanée de l'intégralité du liquide contenu dans l'inclusion, mais en l'apparition d'une bulle qui paraît avoir une taille bien déterminée évoluant peu avec le temps. Pour quantifier la taille de la bulle et son évolution, nous analysons les images des séquences obtenues.

### 3.1.2 Analyse d'images

La méthode d'analyse d'images la plus simple imaginable est d'effectuer un seuillage de l'image à un certain niveau de gris. La résolution est alors liée à la taille d'un pixel sur l'image : si ce pixel est plus sombre que le seuil, il sera considéré comme appartenant à la bulle. On peut cependant aller au-delà de cette limite en extrapolant les variations de niveaux de gris entre deux pixels : on peut ainsi estimer un contour iso-niveau de gris

<sup>117</sup>. Il faut donc être suffisamment attentif sur des durées de temps longues puisque le séchage d'un hydrogel peut prendre des temps supérieurs à une heure !

(on utilise la fonction *contourc* du logiciel Matlab) avec une résolution inférieure au pixel. Ceci permet de détecter non seulement la bulle mais aussi l'inclusion, voir figures III.6A-C. On peut par la suite déduire le rayon de la bulle  $R$  et celui  $R_c$  de l'inclusion.<sup>118</sup>

Le seul paramètre à choisir est "l'altitude" de niveau de gris à laquelle on calcule le contour. Pour une bulle dans un liquide, Leifer *et al.* (2003) ont montré que le niveau de gris à choisir pour ne pas commettre d'erreur sur l'estimation de la taille était très proche de celui de l'arrière-plan (gris clair sur la figure III.6C pour la bulle par exemple) et le contour obtenu a tendance à être plus large que celui qu'on dessinerait intuitivement.<sup>119</sup> Cependant ce résultat est valable pour une bulle dans l'eau, et non pas pour une bulle dans une inclusion sphérique d'eau dans un hydrogel. Il peut donc être hasardeux de l'appliquer à notre cas.

Nous nous sommes donc résolus à explorer toute la gamme de niveaux de gris permettant la détection de la bulle (ou de l'inclusion) et d'utiliser les variations observées comme estimation de l'incertitude. Un exemple avec quatre niveaux de gris différents est présenté figure III.6D ; on constate que si l'incertitude relative est relativement faible sur le rayon de l'inclusion, elle est importante sur celui de la bulle. Notamment, si on cherche à estimer le volume de la bulle (figure III.6E, trait bleu), celui-ci peut presque varier du simple au double ! Nous devons nous accommoder de cette incertitude par la suite.

### 3.1.3 Résultats

La figure III.6D montre que la bulle, après un transitoire court<sup>120</sup> acquiert une taille qui n'évolue ensuite que très lentement dans le temps. Nous désignerons cette étape initiale par le terme *équilibre temporaire*, et le rayon de la bulle correspondant sera noté  $R_b$ . On peut se demander d'où provient cet équilibre et de quoi il dépend.

Comme il s'agit ici de cavitation spontanée, la pression du liquide au moment de la nucléation n'est pas contrôlable, elle est fixée par le mécanisme de nucléation et vaut  $p_{(0)} \simeq -20$  MPa (voir section 2.4). On peut par contre faire varier la taille des inclusions, et on observe que  $R_b$  dépend linéairement de  $R_c$  (figure III.7A).<sup>121</sup> Un ajustement linéaire des données expérimentales permet d'obtenir

$$R_b / R_c = 0,28 \pm 0,02. \quad (\text{III.4})$$

On peut aussi voir sur la figure III.6D que le rayon de l'inclusion augmente légèrement au moment de la cavitation, d'une quantité  $\Delta R_c$ . La détection de contour sub-pixel permet de résoudre cette augmentation qui est de l'ordre de 0,1 pixel soit environ 0,1  $\mu\text{m}$ . La dépendance avec  $R_c$  est moins évidente que dans le cas de la bulle. Nous osons malgré tout un ajustement linéaire qui donne

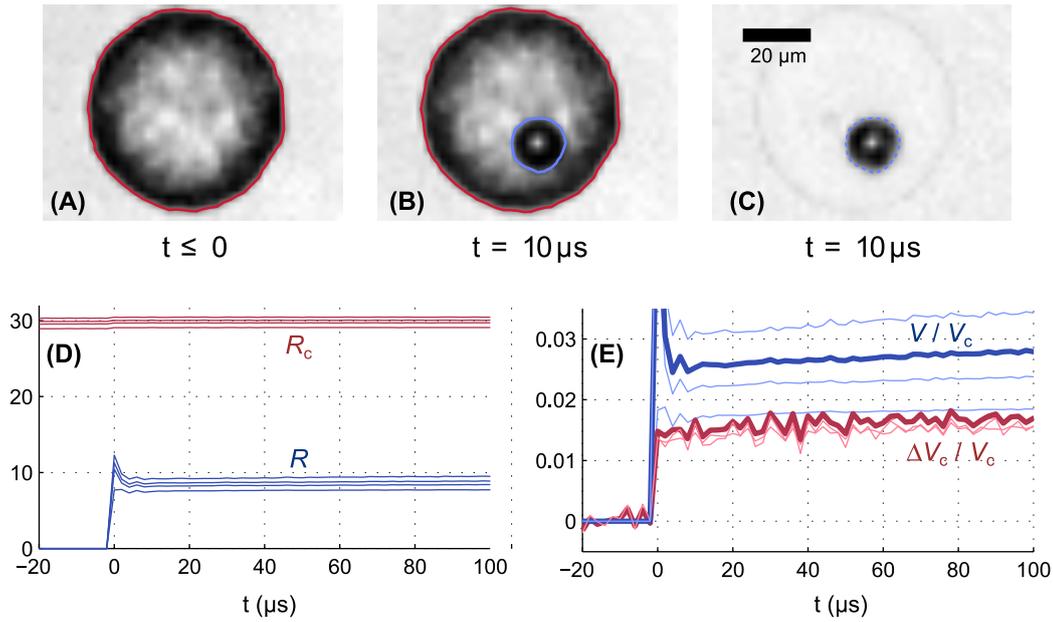
$$\Delta R_c / R_c = (4,6 \pm 1,2) \times 10^{-3}. \quad (\text{III.5})$$

118. Pour cela, nous avons utilisé le programme *polygeom* développé pour Matlab par le professeur H. J. Sommer III de l'université d'état de Pennsylvanie, qui permet d'extraire l'aire intérieure  $\mathcal{A}$  du contour calculé. On en déduit le rayon  $R = \sqrt{\mathcal{A}/4\pi}$ .

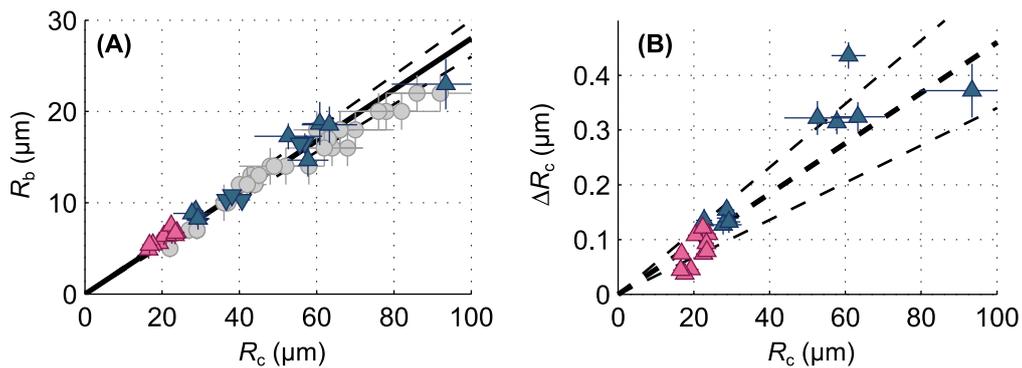
119. Le niveau de gris optimal se trouve même *en dessous* du niveau de fond, et ne peut donc être atteint que par extrapolation (Leifer *et al.*, 2003).

120. Le "pic" observé vers le haut est lié à une forme non sphérique temporaire comme on peut en voir sur la troisième image de la figure III.5. Ce qui se passe précisément pendant cette étape transitoire est développé aux chapitres IV et V.

121. Certains points sur la figure précédente (triangles rouges) sont aussi obtenus en déclenchant la cavitation au laser alors que le liquide est proche du seuil (cavitation observée dans des inclusions proches). On peut aussi observer pour les grands rayons une déviation du rayon de la bulle qui tend à être plus petit que la prédiction linéaire. Ceci peut provenir du fait que les grosses inclusions sont susceptibles d'être écrasées, leur volume réel étant alors moins important que celui estimé par l'analyse d'images.



**FIGURE III.6** – Analyse d’images par détection de contour, permettant d’obtenir le rayon de l’inclusion et de la bulle de cavitation. Le temps  $t = 0$  correspond à l’instant où la bulle apparaît. (A) Image de référence à l’instant précédant la cavitation. (B) Image après cavitation avec les contours calculés de l’inclusion (rouge) et de la bulle (bleu), ce dernier étant en réalité obtenu après soustraction (C) de l’image de référence (A) à l’image courante (B). (D) Evolution du rayon de l’inclusion ( $R_c$ ) et de la bulle ( $R$ ) au cours du temps, déduit de l’analyse d’image. (E) Variations de volume de la bulle et de l’inclusion, rapportés au volume initial de l’inclusion. Les différents traits dans (D-E) correspondent à différents niveaux de gris de détection. Les traits gras correspondent au choix arbitraire (le deuxième plus clair) d’un niveau de gris parmi l’ensemble de ceux utilisés.



**FIGURE III.7** – (A) Rayon d’équilibre temporaire  $R_b$  de la bulle après cavitation en fonction du rayon de l’inclusion  $R_c$  dans laquelle elle apparaît. (B) Changement de rayon de l’inclusion  $\Delta R_c$  entre l’état avant cavitation et celui immédiatement après. Les points en rouge sont issus de déclenchements laser, les points bleus correspondant à de la cavitation spontanée. Alors que les données précédentes sont obtenues par analyse d’image comme présenté sur la figure III.6, les points gris correspondent à une analyse manuelle (mesure à l’aide d’un trait dessiné sur les images). Les lignes noires correspondent à un ajustement linéaire des données, la plage d’incertitude étant dessinée en pointillés.

### 3.1.4 Interprétation

Avant d'essayer de comprendre la dépendance observée avec le rayon de l'inclusion, on peut se demander quel est le contenu de la bulle de cavitation. On considérera une inclusion de rayon  $R_c = 30 \mu\text{m}$  pour laquelle le rayon d'équilibre temporaire de la bulle vaut  $R_b \simeq 10 \mu\text{m}$ .

Il est possible qu'aux premiers instants de sa formation elle ne contienne que peu de matière, mais rapidement le liquide s'évapore dans la bulle. Au début, cette dernière est vide et les molécules ont un mouvement balistique. Une borne inférieure au temps caractéristique d'évaporation  $\tau_{\text{évap}}$  peut donc être estimée à l'aide de la vitesse thermique de déplacement des molécules d'eau<sup>122</sup>  $v_{\text{th}} \simeq 650 \text{m/s}$ , soit  $\tau_{\text{évap}} \sim R_b / v_{\text{th}} \simeq 0,01 \mu\text{s}$ . A plus forte concentration en gaz, les collisions dominent et le régime est diffusif. On peut donc estimer une borne supérieure en utilisant le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air  $D_{\text{vap}} \simeq 25 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$  (Gates, 1980), soit  $\tau_{\text{évap}} \sim R_b^2 / D_{\text{vap}} \simeq 4 \mu\text{s}$ . Lors de la phase d'équilibre temporaire (échelle de temps :  $10 \mu\text{s}$ ), on pourra donc considérer que la bulle est remplie de vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$ .

La vapeur d'eau n'est pas le seul constituant qui peut remplir la bulle : le liquide contient des gaz dissous et notamment de l'air qui peuvent "dégazer". Le temps typique associé est  $\tau_{\text{air}} \sim R_c^2 / D_{\text{air}}$  où  $D_{\text{air}} \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  est le coefficient de diffusion de l'air dissous dans l'eau (Brennen, 1995). On obtient  $\tau_{\text{air}} \sim 0,5 \text{s}$ .

On considérera donc que l'air dissous n'a pas le temps de diffuser vers la bulle pendant la phase d'équilibre temporaire, contrairement à la vapeur d'eau, et la pression interne de la bulle est donc proche de la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$ .

Une conséquence de cette discussion est que le liquide après cavitation, qui est en équilibre mécanique avec la bulle, se trouve à une pression de l'ordre de  $p_{\text{sat}}$ , qui est négligeable devant l'ordre de grandeur de la pression négative  $p_{(0)}$  avant cavitation. La variation de pression dans le liquide induite par la cavitation est donc  $\Delta p \simeq p_{\text{sat}} - p_{(0)} \simeq -p_{(0)}$  avec  $p_{(0)} \simeq p_{\text{cav}} \simeq -20 \text{MPa}$ .

Intéressons-nous maintenant à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

**Inclusion** Il est aisé de comprendre pourquoi la taille de l'inclusion augmente lors de la cavitation. En effet, l'hydrogel qui entoure l'inclusion est élastique ; avant cavitation le liquide à pression négative "tire" l'hydrogel vers l'intérieur, mais cette traction disparaît quand la bulle naît. On observe donc la relaxation élastique de l'hydrogel. Comme nous le verrons au chapitre V, la variation de volume  $\Delta V_c$  de l'inclusion est liée à la variation de pression dans l'inclusion  $\Delta p$  par

$$\Delta V_c = V_c \frac{\Delta p}{K_c} \quad (\text{III.6})$$

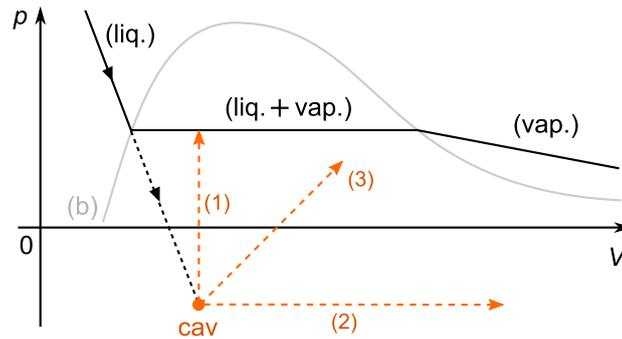
où  $K_c = 4G/3$  est un module de compression effectif de l'inclusion, où  $G$  est le module de cisaillement de l'hydrogel. Comme les variations de volume de l'inclusion sont faibles, on a  $\Delta V_c \simeq 4\pi R_c^2 \Delta R_c$  et on obtient donc

$$\Delta R_c / R_c = \frac{\Delta p}{4G}. \quad (\text{III.7})$$

On peut donc estimer  $G$  à partir de (III.5) et en utilisant  $\Delta p \simeq 20 \pm 2 \text{MPa}$ . On obtient  $G = 1,1 \pm 0,4 \text{GPa}$  ce qui est cohérent avec la mesure effectuée au chapitre II section 5.3 ( $G = 0,74 \pm 0,08 \text{GPa}$ ).<sup>123</sup>

122. Cette vitesse, qui représente la vitesse quadratique moyenne dans la théorie cinétique des gaz, vaut  $v_{\text{th}} = \sqrt{3\mathcal{R}T/M}$  où  $M$  est la masse molaire du gaz considéré.

123. Le bruit sur les mesures, visible sur la figure III.7B, peut cependant surprendre étant donné la grande



**FIGURE III.8** – Diagramme de Clapeyron (pression-volume) schématisé. La ligne noire correspond à une transformation isotherme à l'équilibre. Lorsqu'on abaisse la pression dans le liquide (flèche noire supérieure), on rencontre la ligne de transition liquide-vapeur (binodale, b) à partir de laquelle le liquide est métastable. On peut pénétrer dans la région métastable (flèche noire inférieure) jusqu'à ce que la cavitation se produise (cav.). L'état final du système dépend des contraintes imposées au système : volume constant (1), pression constante (2), confinement élastique (3).

**Bulle** L'étude d'un diagramme de Clapeyron schématisé (figure III.8) permet de comprendre pourquoi le liquide ne se transforme pas intégralement en vapeur lors de la cavitation. A l'instant précédant la cavitation, le système se situe dans un état métastable représenté par le point orange.<sup>124</sup> Au moment de la cavitation, on tend à retrouver un équilibre stable qui est matérialisé par la ligne noire continue. L'état final est déterminé par les contraintes imposées : à volume constant (1), on tombe nécessairement sur le plateau de coexistence liquide-vapeur dans une zone où le liquide est majoritaire. Si on autorise le volume à varier, on peut augmenter la quantité finale de gaz voire même provoquer une vaporisation totale du liquide (3). Cependant, nous avons montré ci-dessus que le volume de l'inclusion varie très peu, et on s'attend donc à être proche du cas (1).

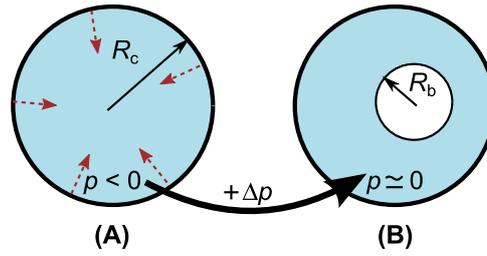
On peut aussi s'intéresser au problème précédent d'un point de vue mécanique. Le liquide à pression négative est étiré (figure III.9A) : il occupe un volume plus grand que la même quantité de liquide à pression ambiante. Lorsqu'une bulle de cavitation apparaît, la tension est relâchée et le liquide tend à reprendre un volume plus petit, ce qui libère de la place pour former une bulle (figure III.9B). Ce "vide" est vite rempli de vapeur d'eau par évaporation du liquide, mais comme la densité de la vapeur est faible, ceci ne provoque qu'un changement de volume négligeable dans le liquide (voir annexe J.2).

Dans l'hypothèse d'une inclusion infiniment rigide, le volume d'équilibre (temporaire) de la bulle  $V_b$  est donc fixé par la contraction élastique du liquide selon  $V_b = -\Delta V_\ell$  où  $\Delta V_\ell$  est la variation du volume d'eau liquide dans l'inclusion qui est donnée par

$$\Delta V_\ell = -V_\ell \left( \frac{\Delta p}{K_\ell} \right) \quad (\text{III.8})$$

reproductibilité de la mesure de  $\Delta R_c$  (ou  $\Delta V_c$ ) selon les niveaux de gris utilisés (voir figure III.6E). Il est possible que la détection sub-pixel donne des résultats erronés au vu des faibles variations, ou que le module de cisaillement du gel dépende des expériences (séchage de l'échantillon non uniforme par exemple).

124. Remarquons que le diagramme, en plus d'être très schématisé, ne correspond pas exactement à la situation qui nous occupe puisque celui-ci considère une transformation à quantité de matière constante. Or dans notre cas, c'est la diminution du nombre de particules qui provoque la diminution de pression et non l'augmentation du volume (comme représenté par la ligne noire discontinue). Cependant, au moment de la cavitation, on peut considérer que le nombre de molécules de liquide reste constant dans l'inclusion et l'utilisation du diagramme est alors correcte.



**FIGURE III.9** – Apparition d'une bulle de cavitation et relaxation élastique du liquide dans une inclusion rigide. En (A) le liquide à pression négative est étiré (les flèches rouges symbolisent la contrainte que le liquide exerce sur la paroi de l'inclusion). En (B) (après cavitation), il est revenu à une pression positive, proche de la pression de vapeur saturante, et son volume a diminué sous l'effet de l'augmentation de pression, libérant l'espace occupé par la bulle.

où  $K_\ell$  est le module de compression du liquide<sup>125</sup> et  $V_\ell$  le volume initial de liquide. Comme le liquide occupe l'intégralité de l'inclusion avant cavitation, on a  $V_\ell = 4\pi R_c^3/3$ , et puisque  $\Delta V_\ell = -V_b = -4\pi R_b^3/3$  on trouve finalement

$$R_b/R_c = \left( \frac{\Delta p}{K_\ell} \right)^{1/3} \quad (\text{III.9})$$

qui explique la dépendance linéaire observée expérimentalement entre  $R_b$  et  $R_c$ . Une application numérique avec  $\Delta p = 20 \pm 2$  MPa et  $K_\ell = 2,2$  GPa (Kell, 1975) donne  $R_b/R_c = 0,21 \pm 0,01$  ce qui est incompatible avec le résultat expérimental (III.4). Ceci provient de l'approximation de l'inclusion considérée comme infiniment rigide : en réalité la bulle occupe non seulement le volume laissé par la contraction élastique du liquide mais aussi celui libéré par l'expansion de l'inclusion, c'est-à-dire  $V_b = \Delta V_c - \Delta V_\ell$ . On peut alors montrer en utilisant (III.6) et (III.8) que le rayon d'équilibre temporaire de la bulle vérifie

$$R_b/R_c = \left( \frac{\Delta p}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/3} \quad (\text{III.10})$$

où  $K_{\text{eff}} = 1/(K_\ell^{-1} + K_c^{-1})$  est le module élastique effectif de l'ensemble {liquide - inclusion (hydrogel)}. On reconnaît une loi d'association de ressorts en série, et nous reprendrons cette analogie dans les chapitres suivants (voir notamment au chapitre V section 1.5.1). En utilisant la valeur de  $G$  mesurée au chapitre II section 5.3, on trouve  $K_c = 4G/3 \simeq 1,0 \pm 0,1$  GPa soit  $K_{\text{eff}} = 0,69 \pm 0,04$  GPa. La formule ci-dessus prédit alors  $R_b/R_c = 0,31 \pm 0,01$  ce qui est compatible avec les valeurs expérimentales (III.4) mais aux limites des barres d'erreur.

Il nous faut cependant nous rappeler qu'à cause de l'interface courbée de l'inclusion sphérique, la taille de la bulle observée sur les images est sous-estimée par rapport à sa taille réelle (voir chapitre II section 5.4.3). Le grandissement à prendre en compte dépend de la position de la bulle dans l'inclusion que nous ne pouvons pas connaître dans les trois dimensions. Il est donc impossible de corriger cet effet au cas-par-cas. On peut simplement remarquer qu'en utilisant un grandissement typique de 0,88 (correspondant à la bulle au centre de l'inclusion) comme nous l'avons estimé au chapitre II section 5.4.3, le résultat expérimental (III.4) devient  $R_b/R_c = 0,32 \pm 0,02$  ce qui est en excellent accord avec

<sup>125</sup>. La formule correspond à une linéarisation de  $K = -V(\partial p/\partial V)$ . Comme on considère un état d'équilibre, on peut choisir de prendre le module isotherme. Nous verrons dans les chapitres suivants que ce choix n'a que peu d'importance.

l'estimation théorique ci-dessus. Il faudrait cependant inclure l'incertitude liée à la méconnaissance de la position de la bulle dans l'inclusion et donc au grandissement exact, qui amènerait plutôt  $0,32 \pm 0,05$ .

### 3.1.5 Conclusion

Nous retiendrons pour la suite que la relaxation élastique conjointe du liquide et de l'hydrogel au moment de la cavitation donne à la bulle une taille d'équilibre temporaire  $R_b$  proportionnelle au rayon de l'inclusion  $R_c$ . Le facteur de proportionnalité, que nous appellerons  $\beta$ , est exprimé par

$$\beta = R_b / R_c = \left( \frac{\Delta p}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/3} \quad (\text{III.11})$$

et vaut environ 0,3. Dans la formule précédente,  $\Delta p \simeq -p_{\text{cav}}$  est le changement de pression dans le liquide entre les états après et avant cavitation, et  $K_{\text{eff}} = 1/(K_\ell^{-1} + K_c^{-1})$  est le module élastique effectif de l'ensemble {liquide - inclusion}. On soulignera le fait inhabituel de voir directement l'effet de la compressibilité d'un liquide puisqu'une partie de l'espace occupé par la bulle a été libéré par la contraction de l'eau.

### 3.1.6 Remarques

**Estimation directe de la pression de cavitation** Les mesures ci-dessus permettent aussi une estimation directe de la pression de cavitation spontanée. En effet en utilisant  $\Delta V_\ell = V_b - \Delta V_c$  et la formule (III.8), on obtient  $\Delta p = K_\ell (V_b/V_c - \Delta V_c/V_c) \simeq -p_{\text{cav}}$ . On peut constater sur la figure III.6E que le premier terme de la soustraction est bien supérieur au deuxième, c'est-à-dire que  $p_{\text{cav}}$  est bien négatif. Cependant l'évaluation est extrêmement imprécise à cause de la grande incertitude sur le rayon de la bulle, qui provient d'une part du choix du niveau de gris pour la détection de contour mais aussi du grandissement optique à appliquer, qui est inconnu.<sup>126</sup> Une telle approche, qui a été mise en oeuvre dans une publication récente (Vincent *et al.*, 2012), permet de retrouver l'ordre de grandeur de  $p_{\text{cav}}$ , avec cependant une incertitude relative proche de 100% !

**Exploration à d'autres pressions** On pourrait aussi sonder la relaxation du liquide à des tensions plus faibles que  $-p_{\text{cav}}$ . Pour cela, l'échantillon contenant les inclusions devrait être préalablement équilibré avec une vapeur sous-saturée de façon à atteindre un équilibre dans le liquide à une pression  $p_\ell > p_{\text{cav}}$  (voir chapitre II), et la cavitation pourrait être déclenchée avec une perturbation laser (voir section 2.2). Des essais préliminaires avec cette technique ont montré que dès qu'on s'éloignait de  $p_{\text{cav}}$  de plus de quelques MPa, le déclenchement devenait extrêmement difficile voire impossible avec le matériel utilisé. Un liquide métastable à pression négative éloigné de  $p_{\text{cav}}$  possède donc une stabilité remarquable !

## 3.2 Expansion de la bulle

Nous venons de voir que la bulle de cavitation dans une inclusion d'hydrogel apparaît avec un rayon d'équilibre bien défini. A ce moment, la majeure partie de l'inclusion

<sup>126</sup>. On peut cependant constater que le grandissement optique est toujours plus petit que 1 et qu'on sous-estime donc toujours la taille de la bulle si on en tient pas compte, c'est à dire qu'on sous-estime la valeur de la tension de cavitation  $-p_{\text{cav}}$ .

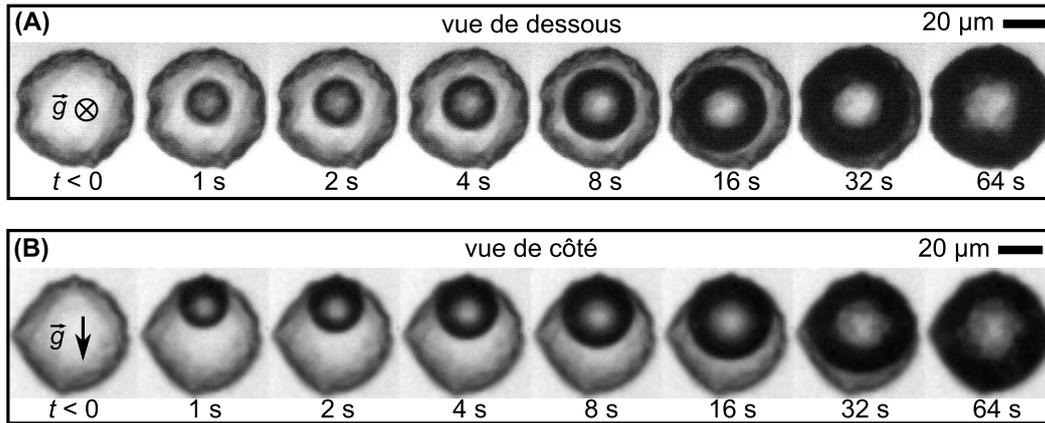


FIGURE III.10 – Séquences vidéo “lentes” de bulles de cavitation dans des inclusions liquides sphériques dans un hydrogel, en vue de dessus (A) ou de côté (B).

contient du liquide. Or notre expérience introductive montrait clairement que dans l'état final il ne reste plus de liquide dans l'inclusion. L'évaporation du liquide vers la bulle ne peut pas en être responsable : comme nous l'avons vu l'équilibre entre l'eau et sa vapeur dans la bulle se fait rapidement, et toute évaporation ultérieure vers la bulle ferait passer la pression de vapeur au dessus de  $p_{\text{sat}}$ , provoquant une recondensation. A priori, l'état est donc stable, et la seule manière de faire grossir la bulle est d'évacuer le liquide à travers l'hydrogel qui est perméable à l'eau.

Deux séquences de cavitation typiques montrant l'expansion de la bulle jusqu'à remplir toute l'inclusion sont présentées figures III.10A-B. On peut constater deux éléments intéressants.<sup>127</sup> Premièrement la bulle reste sphérique pendant toute sa croissance, malgré le fait qu'elle soit plaquée contre la paroi haute de l'inclusion par la poussée d'Archimède (figure III.10B). On ne distingue pas clairement la zone de contact, mais il est possible que le mouillage ne soit pas total au niveau du sommet de l'inclusion. Si c'est le cas, l'angle de contact reste cependant faible. Deuxièmement, on constate que l'échelle de temps de l'expansion (quelques dizaines de secondes) est à la fois longue comparée à celle d'apparition de la cavitation ( $\sim \mu\text{s}$ , voir section précédente), et rapide si on se remémore les échelles de temps associées au transport de l'eau dans l'hydrogel (chapitre II section 5.2).

Nous allons maintenant chercher à prédire les lois qui régissent l'expansion de la bulle, afin d'expliquer les échelles de temps observées.

### 3.2.1 Modèle

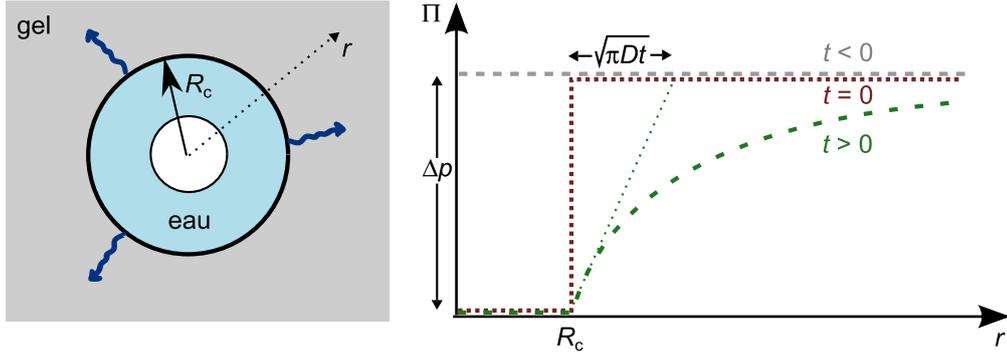
Nous avons vu au chapitre II section 5.2 que le transport de l'eau dans le gel pouvait être décrit par une loi de diffusion. Plus précisément la pression osmotique  $\Pi$  du gel, qui est liée à son contenu local en eau, vérifie

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = K_{\text{osm}} \text{div} \left( \kappa \overrightarrow{\text{grad}} \Pi \right) \quad (\text{III.12})$$

où  $K_{\text{osm}}$  est le module élastique osmotique de l'hydrogel et  $\kappa$  un facteur de perméabilité, les flux volumique d'eau étant donnés par

$$\overrightarrow{q} = \kappa \overrightarrow{\text{grad}} \Pi \quad (\text{III.13})$$

127. On retrouve aussi de manière très nette l'aspect plus sombre de l'inclusion lorsqu'elle est vide (gazeuse) que lorsqu'elle est remplie de liquide.



**FIGURE III.11** – Expansion d’une bulle dans une inclusion sphérique : théorie. La croissance de la bulle est liée aux flux d’eau vers le gel, engendrés par des gradients de pression osmotique, qui s’atténuent avec le temps.

qu’on peut voir comme une loi de Darcy généralisée.

Dans un souci de simplicité on supposera  $\kappa$  et  $K_{\text{osm}}$  constants dans la suite, de sorte que  $\Pi$  suit une loi de diffusion “standard” avec un coefficient de diffusion  $D = \kappa K_{\text{osm}}$ .

Avant cavitation, l’hydrogel est en équilibre avec l’eau liquide de l’inclusion à la pression négative  $p_{(0)} \simeq -\Delta p$ , sa pression osmotique vaut donc (voir chapitre II section 4.1.7)  $\Pi = p_0 + \Delta p \simeq \Delta p$  si on néglige la pression de référence  $p_0 = 0,1 \text{ MPa}$  devant  $\Delta p \simeq 20 \text{ MPa}$ .

Immédiatement après cavitation, la pression de l’eau dans l’inclusion devient proche de 0, on impose donc  $\Pi \simeq 0$  dans l’hydrogel au contact immédiat du liquide. Cette pression osmotique ne se transmet pas immédiatement dans le gel mais diffuse suivant la loi (III.12). L’évolution dans le temps de la pression osmotique est schématisée sur la figure III.11. Pour  $t < 0$ ,  $\Pi$  est uniforme, et une “marche” de pression osmotique apparaît au temps  $t = 0$ . Par la suite, tant qu’il reste du liquide dans l’inclusion, celui-ci se comporte comme une source de pression osmotique nulle dans la zone  $r \leq R_c$ .

Tant que le front de diffusion reste à proximité de la paroi de l’inclusion ( $\sqrt{Dt} \ll R_c$ ) il paraît raisonnable de considérer que celui-ci est plan. Dans ce cas, (III.12) devient  $\partial\Pi/\partial t = D \partial^2\Pi/\partial r^2$ . Avec les conditions initiales et les conditions limites évoquées ci-dessus, la solution de cette équation est (pour  $r \geq R_c$ )

$$\Pi(r, t) = \Delta p \times \text{erf}\left(\frac{r - R_c}{2\sqrt{\pi Dt}}\right) \quad (\text{III.14})$$

où erf est la fonction erreur. Nous pouvons maintenant calculer les flux sortants de l’inclusion à l’aide de (III.13) évalué en  $r = R_c$ , ce qui donne  $\vec{q}(R_c, t) = \kappa \Delta p / \sqrt{\pi Dt} \vec{u}_r$ . En intégrant ceci, on accède au volume d’eau évacué de la cavité à l’instant  $t$  qui vaut  $V_{\text{évacué}}(t) = \int_0^t 4\pi R_c^2 q(t') dt'$  (voir note <sup>128</sup>). Ceci permet de remonter aux variations temporelles du volume de la bulle  $V(t) = V_b + V_{\text{évacué}}(t)$  où  $V_b$  est le volume d’équilibre temporaire de la bulle avant expansion (voir section précédente) et où on a supposé que le volume de l’inclusion reste constant. L’ensemble des étapes ci-dessus permet d’arriver à

$$\frac{V(t)}{V_b} = 1 + \left(\frac{t}{t_\alpha}\right)^n \quad (\text{III.15})$$

avec  $n = 1/2$  et  $t_\alpha$  le temps auquel le volume de la bulle a doublé par rapport à son volume

128. On considère que le flux se fait à travers toute la surface de l’inclusion. Ceci est justifié par les images des figures III.5 et III.10 qui montrent que la bulle n’est au contact de la paroi que relativement tard ( $\sim 1 \text{ s}$ ) et que le mouillage est total ou quasi-total par la suite.

initial  $V_b$ . Ce temps caractéristique s'écrit

$$t_\alpha = \pi \frac{R_c^2}{D} \left( \frac{K_{\text{osm}}}{6\Delta p} \frac{V_b}{V_c} \right)^2 \quad (\text{III.16})$$

où on a utilisé l'égalité  $\kappa = D/K_{\text{osm}}$ . A cause de la relaxation élastique du liquide et du gel, le volume de la bulle dépend de celui de l'inclusion : d'après (III.11) on a  $V_b/V_c = \beta^3 = \Delta p/K_{\text{eff}}$ , on peut donc simplifier le résultat ci-dessus en

$$t_\alpha = \pi \frac{R_c^2}{D} \left( \frac{K_{\text{osm}}}{6K_{\text{eff}}} \right)^2 \quad (\text{III.17})$$

On peut aussi calculer le temps  $t_f$  d'expansion complète de la bulle dans l'inclusion, qui vérifie  $V(t_f) = V_c$ . En supposant  $V_c/V_b \gg 1$  dans (III.15)<sup>129</sup> on obtient (puisque  $n = 1/2$ )  $t_f = t_\alpha (V_c/V_b)^2$  soit l'expression simple

$$t_f = \pi \frac{R_c^2}{D} \left( \frac{K_{\text{osm}}}{6\Delta p} \right)^2 \quad (\text{III.18})$$

où on peut remarquer que  $t_\alpha = \beta^6 \times t_f$ .

Des deux temps caractéristiques que nous venons d'extraire,  $t_f$  est probablement le plus important en pratique puisque c'est lui qui détermine la vitesse à laquelle l'inclusion se vide, c'est-à-dire la cinétique d'embolie. Cependant, l'ordre de grandeur de  $t_\alpha$  est utile car il représente le temps typique d'évolution du volume de la bulle après l'équilibre temporaire ; on pourra par exemple considérer que cet équilibre est vérifié pour  $t \ll t_\alpha$ .

### 3.2.2 Expériences

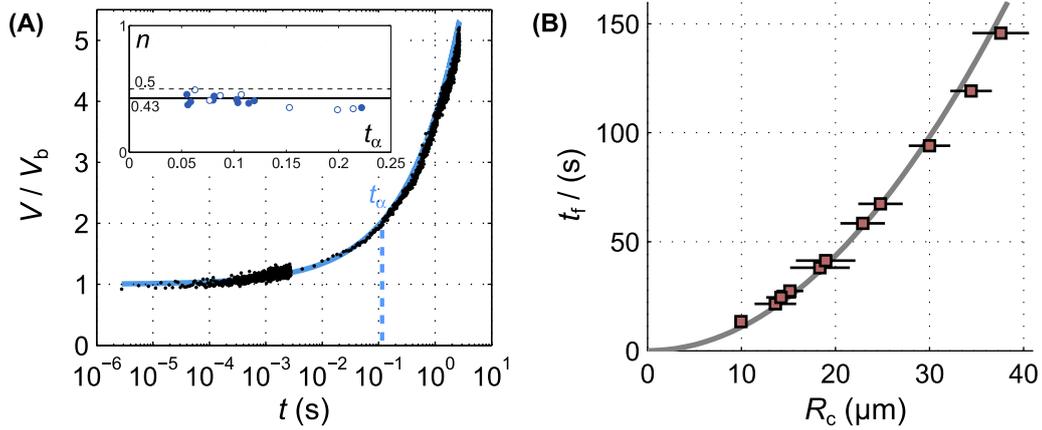
Pour confirmer le modèle ci-dessus, nous avons mené des expériences où nous avons enregistré en caméra rapide l'expansion de bulles de cavitation.

**Mesure de  $t_\alpha$  et  $n$**  A l'aide d'un programme de détection de contour similaire à celui décrit en section 3.1.2, nous extrayons des images l'évolution du volume de la bulle en fonction du temps, en supposant celle-ci sphérique.<sup>130</sup> Un enregistrement typique est présenté sur la figure III.12A. De façon à estimer la taille initiale de la bulle le plus précisément possible, une caméra rapide avec une mémoire de 1 – 4 s (selon vitesse d'acquisition) est utilisée, et on n'enregistre donc que le début de l'expansion, où le volume de la bulle est malgré tout multiplié par 5 dans l'exemple présenté. Un ajustement à l'aide de la formule (III.15) est effectué, avec  $t_\alpha$  et  $n$  comme inconnues. Les valeurs obtenues pour différentes expériences avec des inclusions de rayon compris entre 15 et 40  $\mu\text{m}$  sont reportées dans l'insert de la figure III.12A. Pour plus de clarté les incertitudes ne sont pas reproduites mais sont généralement assez grandes, typiquement de l'ordre de  $\pm 0,02 - 0,05$  pour  $n$  et  $\pm 0,05 - 0,1$  s pour  $t_\alpha$ . Ceci provient des différents choix possibles pour le niveau de gris de détection de contour dans l'analyse d'images.

A cause de ces incertitudes, il s'est avéré impossible de caractériser la dépendance de  $t_\alpha$  avec  $R_c$ , le bruit étant trop important. On pourra néanmoins se rappeler de l'ordre de grandeur  $t_\alpha \sim 0,05 - 0,1$  s.

129. Ceci est bien vérifié : d'après (III.11) on a  $V_c/V_b = \beta^{-3} \simeq 40$ .

130. Nous avons montré précédemment que la bulle était effectivement sphérique pendant la quasi-totalité de son expansion. Par contre, nous ne considérons pas le problème de grandissement optique (voir section précédente et chapitre II section 5.4.3) qui reste difficile à quantifier.



**FIGURE III.12** – Expansion d’une bulle dans une inclusion sphérique : résultats expérimentaux. (A) Evolution dans le temps du volume  $V$  de la bulle de cavitation, normalisé par sa valeur initiale  $V_b$  (équilibre temporaire). En noir : données expérimentales, en bleu : ajustement à l’aide de (III.15) permettant d’obtenir  $t_\alpha$  et  $n$ . Insert : valeurs de ces deux derniers paramètres pour l’ensemble des données analysées (disques pleins : déclenchement laser, cercles : déclenchement spontané). (B) Temps total d’expansion de la bulle  $t_f$  en fonction de la taille de l’inclusion (en gris : ajustement à l’aide de l’équation III.18).

Concernant l’exposant de croissance  $n$  on constate qu’il est généralement légèrement inférieur à 0,5. Ceci provient de l’approximation de diffusion linéaire que nous avons effectuée. Dans une géométrie sphérique on s’attend en effet à  $n = 0,43$  (Lowman, 2004; Macheras et Iliadis, 2006) ce qui est en bon accord avec nos observations. Les points avec  $t_\alpha > 0,15$  paraissent sous-estimer  $n$ , mais il n’est pas possible, au vu de l’incertitude de mesure, de savoir si c’est un artéfact ou un effet réel.

**Mesure de  $t_f$**  Compte tenu des échelles de temps de vidage d’une inclusion, il n’y a pas besoin de caméra rapide pour mesurer  $t_f$ . Nous avons donc simplement repéré l’instant où la bulle occupe toute l’inclusion sur des enregistrements vidéo tels que ceux dont la figure III.10 est extraite.<sup>131</sup> Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure III.12B, et sont en très bon accord avec la dépendance  $t_f \sim R_c^2$  prévue par (III.18).

**Comparaison avec la théorie** Comme nous venons de le voir, le modèle développé précédemment permet de prédire la dépendance de  $t_f$  avec  $R_c$ . La prédiction est-elle quantitative ?

Au chapitre II section 5 nous avons estimé des valeurs pour le coefficient de diffusion  $D$  et le module osmotique de l’hydrogel  $K_{\text{osm}}$ . Nous nous trouvons confronté à un problème : ces grandeurs varient fortement avec la pression osmotique  $\Pi$ , or dans nos expériences, la pression osmotique de l’hydrogel varie entre 20 MPa au moment de la cavitation à environ 0 au voisinage de l’inclusion après cavitation. On doit donc prendre des valeurs moyennes pour  $D$  et  $K_{\text{osm}}$ , et il est remarquable que malgré le processus de diffusion complexe qui résulte des variations importante de ces grandeurs avec  $\Pi$ , le dépendance en  $R_c^2$  soit tout de même vérifiée.<sup>132</sup>

131. Le repérage est facilité par le fait qu’un démouillage bien visible sur les films se produit lors de la fin de l’évacuation du liquide vers le gel.

132. On peut malgré tout détecter sur la figure III.12B que la dépendance de  $t_f$  avec  $R_c$  semble se faire avec un exposant légèrement inférieur à 2. Ceci pourrait être le signe de cette diffusion complexe, puisque le fait

Pour l'ajustement de la figure III.12B, nous avons utilisé  $K_{\text{osm}} = 150 \text{ MPa}$  et  $D = 4,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , des valeurs cohérentes avec notre étude du chapitre II. On remarquera que pour  $R_c = 30 \mu\text{m}$ , on a  $t_f \simeq 100 \text{ s}$ . En utilisant  $t_\alpha = \beta^6 \times t_f$  avec  $\beta = 0,3$  on obtient  $t_\alpha = 0,07 \text{ s}$  ce qui est en excellent accord avec les mesures de la figure III.12A (insert). Cependant au vu de l'incertitude sur la valeur de  $\beta$  (qui intervient à la puissance 6) et à l'imprécision expérimentale, nous nous contenterons de dire qu'on retrouve le bon ordre de grandeur.

Le modèle semble donc adapté pour prédire la croissance de bulles de cavitation à cause des flux d'eau vers l'hydrogel, à condition d'utiliser des valeurs effectives pour le coefficient de diffusion et le module osmotique.

### 3.2.3 Conclusion

Nous venons de voir que l'expansion de la bulle suivait une loi diffusives en  $t^{1/2}$  pour le volume, liée aux flux d'eau dans l'hydrogel. Deux temps caractéristiques interviennent.

Premièrement  $t_\alpha$  est une mesure du temps typique d'évolution du volume  $V$  de la bulle au début de l'expansion. En  $t = t_\alpha$ ,  $V$  a doublé par rapport à sa valeur immédiatement après cavitation ( $V_b$ ). On a  $t_\alpha \sim 0,1 \text{ s}$ , une valeur très largement supérieure aux échelles de temps d'apparition de la bulle de cavitation ( $\sim \mu\text{s}$ ) et on a donc une séparation très nette entre le phénomène d'expansion de la bulle (c'est-à-dire à la perte de liquide à travers le gel) et la dynamique rapide d'apparition. On peut donc considérer, comme nous l'avons fait précédemment (section 3.1) que le nombre de molécules d'eau reste constant pendant le processus de cavitation.

Deuxièmement,  $t_f$  est le temps mis par la bulle pour "chasser" l'intégralité du liquide de l'inclusion. En analysant la formule (III.18) on peut maintenant comprendre la relative rapidité de l'expansion de la bulle mentionnée au début de cette section : certes, le transport de l'eau dans l'hydrogel est lent, mais la différence de pression (osmotique)  $\Delta p$  est très élevée ( $\simeq 20 \text{ MPa}$ ) et "pousse" le liquide vers le gel avec une grande "force".<sup>133</sup>

### 3.2.4 Remarques

**Relaxation du volume de l'inclusion** En réalité, le volume de l'inclusion n'est pas constant comme supposé dans le modèle. Dans l'expérience d'introduction nous avons clairement constaté que  $R_c$  augmente à la cavitation, d'une quantité bien supérieure ( $\Delta R_c/R_c \sim 0,05$ , voir figure III.1D) à la simple relaxation élastique du gel ( $\Delta R_c/R_c \sim 0,005$ , voir équation III.5) mais aussi d'une manière beaucoup plus lente ( $\sim \text{min}$  comparé à  $\sim \mu\text{s}$ ). Cette évolution lente correspond probablement à la relaxation *poro-élastique* (voir chapitre II section 5.3.1) liée aux flux d'eau dans le gel. Une correction devrait donc être apportée au modèle à ce sujet, mais comme l'expansion de la bulle et la croissance de l'inclusion ont la même source (diffusion de l'eau dans l'hydrogel), on ne s'attend pas à une modification importante du résultat.

**Contenu de l'inclusion après disparition du liquide** La bulle contient lors de son expansion probablement un peu d'air qui a dégazé depuis le liquide, et de la vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$ . Cependant, dès que le liquide disparaît (après un temps  $t_f$ ), l'hydrogel autour de l'inclusion recommence à sécher et à développer une pression osmotique  $\Pi$  qui "attire" les molécules de vapeur d'eau vers le gel. Sous cet effet, la

que  $n \simeq 0,43$  à cause de la géométrie sphérique laisserait plutôt présager une dépendance avec un exposant supérieur à 2.

133. En réalité c'est la forte pression osmotique du gel qui "tire" l'eau vers celui-ci. L'hydrogel est en effet déshydraté et a tendance à absorber l'eau liquide, revenue à pression ambiante (voir chapitre II).

pression de vapeur diminue jusqu'à atteindre un équilibre avec l'hydrogel, caractérisé par les formules rappelées au chapitre II section 4.1.7. Notamment, si on impose l'humidité autour de l'échantillon d'hydrogel, c'est-à-dire la pression de vapeur  $p_v \leq p_{\text{sat}}$ , on retrouvera à l'équilibre cette même pression de vapeur dans les inclusions à l'intérieur du gel.

### 3.3 Conclusion

Le vidage ("l'embolie") d'une inclusion liquide dans un hydrogel par cavitation montre des échelles de temps variées. Tout d'abord une bulle apparaît, dont la taille est proportionnelle à celle de l'inclusion. Cette taille résulte d'un équilibre temporaire issu de la relaxation élastique conjointe du liquide et de l'hydrogel, et l'équilibre semble être atteint en un temps de l'ordre de la microseconde. Dans une deuxième phase, la bulle commence à grossir sous l'effet des flux de liquide vers l'hydrogel déshydraté. Cette expansion est visible à l'oeil nu et dure quelques dizaines de secondes (selon la taille de l'inclusion) jusqu'à ce que la bulle occupe tout le volume de l'inclusion, qui devient gazeuse. La très grande différence dans les échelles de temps entre les deux étapes (équilibre temporaire / expansion) permet de considérer ces processus séparément, et nous avons proposé des modèles simples prédisant les observations expérimentales.

Dans notre description de la dynamique de la bulle, il nous manque cependant une étape importante, faute de pouvoir la visualiser directement avec une caméra rapide. En effet, les enregistrements présentés ici, même à presque un demi million d'images par seconde, ne montrent rien d'autre du processus de cavitation qu'une bulle de volume fini qui apparaît soudain dans le liquide. Que s'est-il passé entre le liquide à pression négative homogène et le liquide à pression positive avec une bulle ? Les deux prochains chapitres seront consacrés à cette étude.

Avant cela, terminons le chapitre en cours : nous venons de décrire assez précisément ce qui se passe pour une inclusion seule, nous allons maintenant nous intéresser à la dynamique globale de propagation de la cavitation à l'échelle d'un réseau d'inclusions.

## 4 Propagation de la cavitation

Dans l'expérience introductive de ce chapitre, nous avons observé des phénomènes de cavitation au sein des inclusions d'eau dans un hydrogel, commençant près des bords et se propageant vers le centre de l'échantillon. Nous allons chercher à décrire la dynamique et les statistiques de ce front de cavitation.

### 4.1 Fronts de cavitation : un premier modèle

Comme nous l'avons vu au chapitre II, un hydrogel qui sèche se contracte en se vidant de son eau, jusqu'à atteindre un nouvel équilibre où sa pression osmotique  $\Pi$  devient égale à la pression osmotique (généralisée)  $\Pi'_{\text{vap}}$  imposée par le contenu en eau de l'air au contact du gel (voir figure II.11). Dans la relaxation avant d'atteindre l'équilibre, l'eau est évacuée du gel vers l'atmosphère par un processus de diffusion à travers le polymère (puis par évaporation). La transition de phase liquide-vapeur se fait donc à la surface de l'hydrogel et l'eau qu'il contient en son sein reste liquide.

Cependant, si le gel n'est pas homogène et contient des inclusions d'eau, la transition peut se faire *dans* le gel par cavitation. Cette dernière se produit lorsque la pression du liquide dans l'inclusion devient proche de  $p_{\text{cav}} \approx -20$  MPa. Si on suppose qu'il y a équilibre thermodynamique local entre l'hydrogel et le liquide de l'inclusion, la cavitation se

produit lorsque la pression osmotique locale de l'hydrogel vaut (voir chapitre II section 4.1.7)  $\Pi_{\text{cav}} = p_0 - p_{\text{cav}} \simeq 20 \text{ MPa}$ .

Suivant cette idée, le front de cavitation ne serait donc qu'un signe visible de la diffusion de la pression osmotique dans l'hydrogel. Essayons de prédire les caractéristiques d'un tel front. Nous allons nous intéresser à deux aspects : sa vitesse ou plus généralement son déplacement moyen en fonction du temps, et les fluctuations qui peuvent se produire.

#### 4.1.1 Diffusion de pression osmotique

Nous supposons qu'à  $t = 0$  on sort l'hydrogel de l'eau et qu'on le met en contact avec une vapeur sous-saturée de pression osmotique équivalente  $\Pi'_{\text{vap}}$  (qui impose une pression osmotique d'équilibre  $\Pi_{\text{eq}} = \Pi'_{\text{vap}}$  dans l'hydrogel) constante dans le temps. La vapeur se comporte comme un réservoir de pression osmotique et la diffusion se produit depuis les bords de l'hydrogel vers l'intérieur comme schématisé sur la figure III.13 (on suppose que l'extension du gel est infinie dans les directions  $x$  et  $y$  perpendiculaires à l'épaisseur  $z$  de sorte que la diffusion ne se fait que suivant  $z$ ). Ce faisant, nous supposons implicitement que c'est le transport de l'eau dans le gel qui est limitant et non pas l'évaporation vers l'atmosphère à sa surface. Ceci est justifié par l'aspect propagatif observé dans l'expérience d'introduction et que nous retrouverons dans d'autres expériences ci-dessous.<sup>134</sup>

Nous supposons dans la suite que la diffusion de pression osmotique se fait avec un coefficient de diffusion  $D$  constant. Si on s'intéresse à des inclusions proches de la surface de l'hydrogel, on peut négliger l'influence de la diffusion depuis la surface opposée et l'évolution de la pression osmotique est donnée par

$$\Pi(z, t) \simeq \Pi_{\text{eq}} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z}{2\sqrt{\pi Dt}} \right) \right). \quad (\text{III.19})$$

En développant cette expression pour  $z \ll 2\sqrt{\pi Dt}$  on obtient une approximation utile de l'évolution de la pression osmotique dans l'espace et dans le temps

$$\Pi(z, t) \simeq \Pi_{\text{eq}} \left( 1 - \frac{z}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (\text{III.20})$$

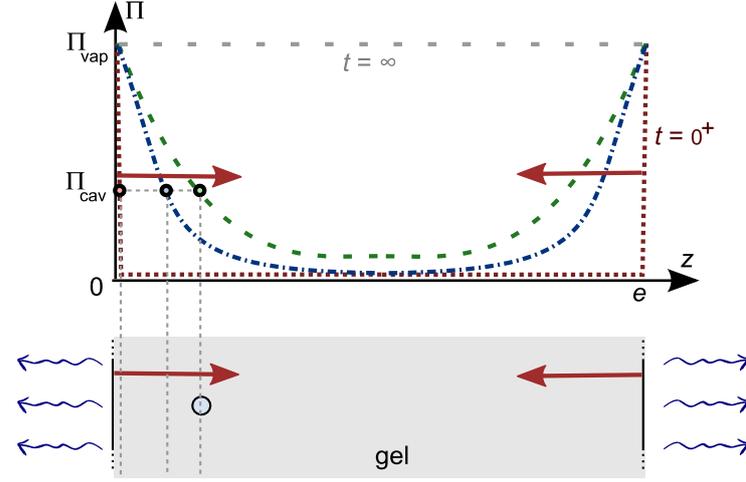
#### 4.1.2 Front de cavitation

La cavitation se produit lorsque  $\Pi = \Pi_{\text{cav}}$  localement, ce qui est matérialisé par les cercles noirs sur la figure III.13. Bien sûr, si  $\Pi_{\text{cav}} > \Pi_{\text{eq}}$  aucun événement de cavitation ne peut se produire. Par ailleurs, il est clair que lorsque  $\Pi_{\text{cav}} < \Pi_{\text{eq}}$  la vitesse de propagation du front dépend de la position de  $\Pi_{\text{cav}}$  par rapport à  $\Pi_{\text{vap}}$  : plus les valeurs sont proches, plus le front est lent car la pression osmotique varie plus lentement dans le temps. La vitesse du front doit donc dépendre d'une manière ou d'une autre de  $\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}$ . Essayons de quantifier cette dépendance.

Pour une inclusion à une profondeur  $z$  dans l'hydrogel, la cavitation se produit à un temps  $t$  qui vérifie  $\Pi(z, t) = \Pi_{\text{cav}}$ . En utilisant (III.20) on obtient

$$z_{\text{cav}}(t) \simeq \sqrt{D_{\text{eff}} t} \quad (\text{III.21})$$

<sup>134</sup>. En effet, si l'évaporation était limitante, la pression osmotique du gel serait uniforme, et la cavitation pourrait apparaître en n'importe quel endroit de manière aussi probable.



**FIGURE III.13** – Diffusion de la pression osmotique dans l'hydrogel et cavitation. Le front de diffusion (flèches rouges) part des deux bords de l'hydrogel ( $z = 0$  et  $z = e$ ) et la cavitation dans l'inclusion représentée se produit lorsque la pression osmotique locale atteint  $\Pi_{\text{cav}}$ . Les courbes discontinues représentent l'allure spatiale de la pression osmotique à différents moments du processus de déshydratation (dans l'ordre croissant : rouge / bleu / vert, l'état final d'équilibre est symbolisé en gris). L'inclusion unique représentée dans le gel cavite lorsque le profil de pression osmotique est celui dessiné en vert.

où  $z_{\text{cav}}$  est la position du front de cavitation à l'instant  $t$ , avec un coefficient de diffusion effectif<sup>135</sup>

$$D_{\text{eff}} = \pi D \left( \frac{\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}}{\Pi_{\text{eq}}} \right)^2. \quad (\text{III.22})$$

On reconnaît une évolution caractéristique des processus de diffusion en racine carrée du temps,<sup>136</sup> et on trouve une dépendance du coefficient de diffusion effectif en  $(\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}})^2$ .

Une inclusion liquide à une profondeur  $z$  dans l'hydrogel cavite au temps  $t_{\text{cav}} = z^2 / D_{\text{eff}}$ , et le front de cavitation a localement une vitesse  $v_z = dz / dt_{\text{cav}}$  soit

$$v_z = \frac{D_{\text{eff}}}{2z} \quad (\text{III.23})$$

Il est intéressant de constater que pour un coefficient de diffusion  $D$  constant, le front de cavitation peut se propager à une vitesse qui dépend des conditions thermodynamiques. Cette vitesse est contrôlée par l'écart entre la pression osmotique d'équilibre imposée et la pression osmotique de cavitation, et est d'autant plus grande que cet écart est élevé.

### 4.1.3 Fluctuations

La cavitation étant un processus thermiquement activé, des fluctuations  $\delta p_{\text{cav}}$  existent dans la pression réelle auquel l'événement se produit. D'après notre étude de la section (2.4), on a  $\delta p_{\text{cav}} \sim 2\text{MPa}$  pour une pression de cavitation  $p_{\text{cav}} \sim -20\text{MPa}$ . Ces fluctuations se répercutent telles quelles sur  $\Pi_{\text{cav}}$  et puisque  $D_{\text{eff}}$  varie comme  $(\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}})^2$ ,

135. Dans le cas où on ne part pas d'un hydrogel qui est complètement hydraté mais qui est en équilibre à une pression osmotique  $\Pi_i$ , le coefficient de diffusion effectif s'écrit  $D_{\text{eff}} = \pi D [(\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}) / (\Pi_{\text{eq}} - \Pi_i)]^2$ .

136. Remarquons que les formules ci-dessus ne sont valables que lorsque  $z_{\text{cav}} \ll 2\sqrt{\pi D t}$ . Dans le cas contraire, il faut remonter à l'expression non développée (III.19).

les fluctuations  $\delta t$  dans le temps de cavitation vérifient

$$\frac{\delta t}{t_{\text{cav}}} = 2 \frac{\delta p_{\text{cav}}}{\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}}. \quad (\text{III.24})$$

Plus  $\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}$  est grand, plus les variations relatives dans les temps de cavitation sont faibles. Ceci vient du fait que la vitesse du front tend vers zéro lorsque  $\Pi_{\text{cav}}$  tend vers  $\Pi_{\text{eq}}$ .

Les fluctuations calculées ci-dessus représentent les fluctuations intrinsèques dans le temps de cavitation liées au caractère aléatoire du processus de nucléation.

Imaginons un échantillon d'hydrogel contenant des rangées d'inclusions à des profondeurs différentes, chaque rangée étant séparée de la suivante par une épaisseur  $\Delta z$ . S'il n'y a pas de fluctuations, toutes les inclusions d'une même rangée (à une profondeur  $z$  unique) cavitent en même temps et la propagation de la cavitation se fera rangée par rangée : le front est "lisse". Au contraire si les fluctuations sont importantes, le front peut devenir diffus. Le critère pour avoir un front lisse est  $\delta t \ll T_{\text{cav}}$  où  $T_{\text{cav}} = \Delta z / v_z$  est l'intervalle de temps de cavitation moyen entre deux rangées successives. Ceci se traduit par

$$\frac{\Delta z}{\delta t v_z} \gg 1 \quad (\text{III.25})$$

soit, en utilisant (III.23) et (III.24)

$$\frac{\Delta z}{z} \gg \frac{\delta p_{\text{cav}}}{\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}} \quad (\text{III.26})$$

L'approche ci-dessus suggère donc que la propagation de la cavitation dans les inclusions d'eau dans un hydrogel (et plus généralement dans des poches de liquide au sein d'un milieu poreux) est issue d'un couplage entre une partie déterministe liée à la diffusion de l'eau dans le gel, et une partie stochastique liée à la statistique de nucléation. Peut-on observer ceci expérimentalement ?

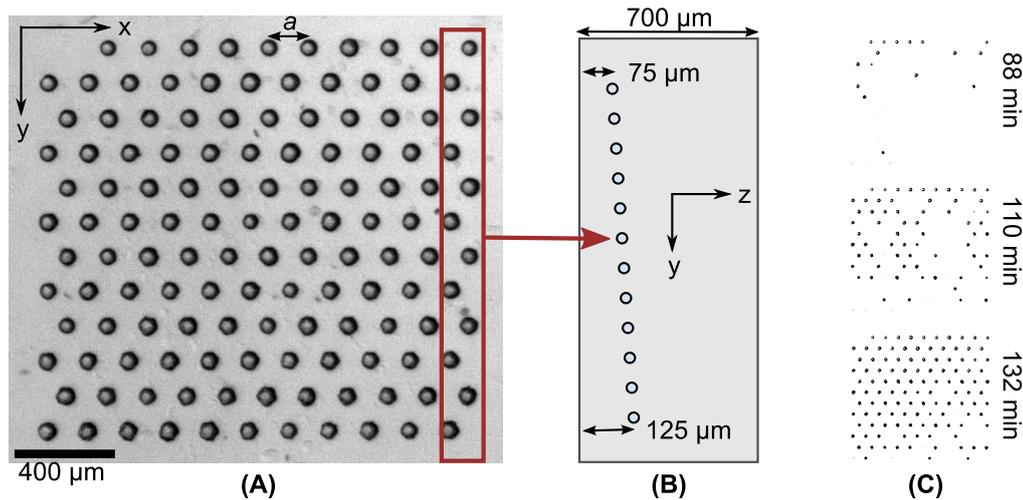
## 4.2 Expériences

L'expérience d'introduction est difficile à interpréter car nous n'avons pas la connaissance de la position des inclusions dans la profondeur de l'échantillon. De plus les effets de bord sont importants : les inclusions sont réparties dans tout l'échantillon qui a une forme de pavé, et la diffusion se fait donc dans les trois dimensions.

### 4.2.1 Echantillons

Nous avons donc mis au point des échantillons adaptés à l'étude des fronts de cavitation. L'hydrogel a une épaisseur  $e \approx 700 \mu\text{m}$  très inférieure à ses autres dimensions qui sont supérieures au centimètre. Les inclusions sphériques ( $R_c = 25 \pm 5 \mu\text{m}$ ) sont générées au laser à une profondeur de  $100 \mu\text{m}$  environ (la faible profondeur permet d'éviter l'influence de la diffusion depuis la face opposée de l'hydrogel) et forment un réseau triangulaire en deux dimensions de pas<sup>137</sup>  $a = 169 \pm 1 \mu\text{m}$  (figure III.14A). Avec cette méthode, un seul plan d'inclusions peut être réalisé. De façon à introduire un effet de propagation, ce plan est incliné par rapport à la surface de l'échantillon : les lignes d'inclusions successives sont donc situées à une distance de plus en plus éloignée de la surface du gel (figure

<sup>137</sup>. Le rayon des inclusions et le pas du réseau sont mesurés au moment de la cavitation. Au début de l'expérience, leurs dimensions sont légèrement supérieures.



**FIGURE III.14** – Propagation de la cavitation dans un réseau triangulaire d'inclusions sphériques. (A) Photographie de l'échantillon vu de dessus. (B) Schéma (non à l'échelle) de l'échantillon vu sur la tranche. (C) Photographies à différents moments du séchage (NaCl) en utilisant un seuillage pour mettre en évidence les inclusions vides (cavitation), qui apparaissent en noir.

III.14B). Pour que la vitesse du front soit sensiblement la même sur l'ensemble du réseau, la pente est faible : l'écart de profondeur entre les lignes extrêmes est de seulement  $50\mu\text{m}$ , ce qui correspond à un changement  $\Delta z \simeq 4,5\mu\text{m}$  à chaque ligne. Enfin, le réseau est situé proche du centre de l'échantillon dans les directions  $x$  et  $y$  de façon à limiter les effets de bord.

#### 4.2.2 Dispositif expérimental

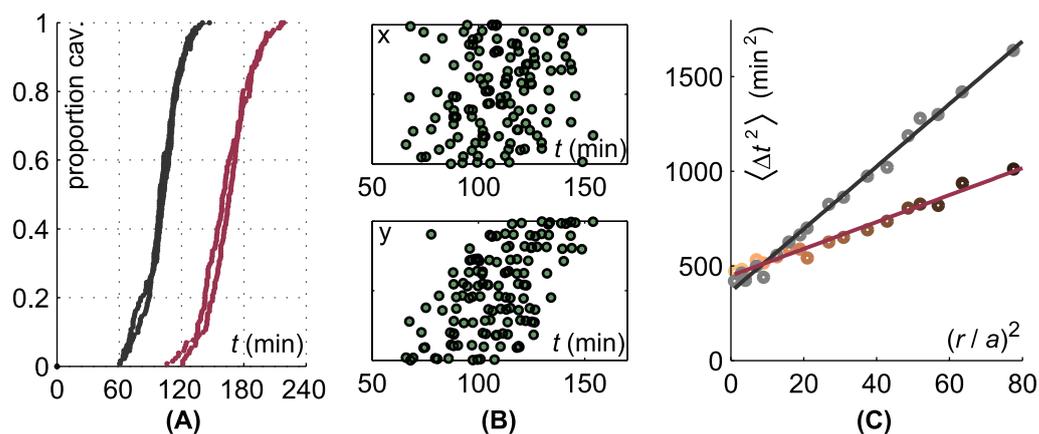
De façon à faire varier la pression osmotique d'équilibre  $\Pi_{\text{eq}}$ , une régulation d'humidité à l'aide de solutions salines saturées est utilisée (voir chapitre II section II.12). L'utilisation de KCl et de NaCl comme sels permet d'obtenir respectivement  $\Pi_{\text{eq}} = 26\text{MPa}$  et  $\Pi_{\text{eq}} = 40\text{MPa}$ . La température est régulée à  $30^\circ\text{C}$  à l'aide du dispositif vu au chapitre précédent (section 4.3). Une caméra "time-lapse" montée sur le microscope enregistre une image de l'échantillon toutes les 10 s environ.

#### 4.2.3 Considérations préliminaires

Un exemple de séquence<sup>138</sup> obtenue est présentée sur la figure III.14C. La propagation de la cavitation est manifeste, mais le front est loin d'être lisse. On a  $\Delta z/z \simeq 0,05$  et  $\delta p_{\text{cav}}/(\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}) \simeq 0,3$  ou  $0,1$  (en utilisant  $\delta p_{\text{cav}} = 2\text{MPa}$ ) selon qu'on utilise KCl ou NaCl comme sel, respectivement. Comme la condition (III.26) n'est pas vérifiée on s'attend effectivement à avoir un front diffus selon notre modèle précédent.

On voit donc de toute façon, sans considération théorique, que les fluctuations jouent un rôle important dans la propagation des fronts de cavitation. Nous allons maintenant chercher à caractériser ces fronts avec des outils simples.

<sup>138</sup>. La succession d'événements de cavitation est différente pour chaque expérience avec un même échantillon dans des conditions similaires, ce qui permet d'exclure l'individualité des inclusions (taille, forme etc.) comme source des fluctuations.



**FIGURE III.15** – Propagation de la cavitation : analyse des données. (A) Proportion d’inclusions qui ont cavité en fonction du temps (gris : humidité contrôlée par une solution de NaCl, rouge KCl ; deux courbes expérimentales sont reproduites pour chaque sel). (B) Repérage spatio-temporel des événements de cavitation (unités arbitraires pour les positions), pour une expérience “NaCl”. (C) Corrélations spatio-temporelles : intervalle de temps quadratique moyen  $\langle \Delta t^2 \rangle$  entre deux événements de cavitation, en fonction du nombre de pas de réseaux au carré  $(r/a)^2$  qui sépare les inclusions où ils ont lieu ( $r$  est la distance entre les inclusions,  $a$  le pas de réseau). Une expérience avec NaCl est dessinée en gris, une autre avec KCl est dessinée en rouge (les droites sont des ajustements affines).

#### 4.2.4 Analyse des images

Nous avons écrit un programme pour analyser automatiquement les séquences d’images obtenues. Un seuillage de l’image bien choisi permet d’isoler les différentes inclusions et de suivre leur mouvement au cours du temps : en effet l’hydrogel se contracte en séchant, ce qui provoque souvent un mouvement de translation, parfois par pas “brutaux” (déplacement d’une centaine de micromètres entre deux images). Le suivi est ainsi automatisé pour prendre en compte ces déplacements continus ou par “sauts”. Le repérage du temps de cavitation tire profit de la relaxation poro-élastique visible sur la figure III.1 : une augmentation rapide et importante de l’aire apparente de l’inclusion est interprété comme un événement de cavitation. Une confirmation “de visu” par l’utilisateur est demandée pour chaque événement détecté.

Le suivi de trajectoires permet de remonter à la position  $(x_i, y_i)$  de chaque inclusion  $i$  dans une configuration de référence qui est celle du début de l’expérience. Le résultat de l’analyse des variations d’aire apparente permet d’accéder au temps  $t_i$  auquel le liquide de l’inclusion a subi un événement de cavitation avec une précision de l’ordre de  $\pm 10$  s.

#### 4.2.5 Résultats

Pour chaque sel, quatre expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions. En traçant l’évolution temporelle de la proportion d’inclusion ayant cavité en fonction du temps (figure III.15A) on a une idée de la dynamique du processus, qui s’étale sur plusieurs heures. Les expériences avec NaCl sont plus rapides car la pression osmotique imposée est plus importante que dans le cas de KCl. Ceci est cohérent avec le fait que  $D_{\text{eff}}$  est plus grand dans ce cas selon notre modèle (section 4.1.2).

Le repérage de la position des événements de cavitation en fonction du temps permet de mettre en évidence la propagation suivant  $y$ , avec des fluctuations importantes (figure

III.15B). Peut-on extraire simplement la vitesse de propagation du front et caractériser les fluctuations à partir de ces données ? Nous proposons ci-dessous une méthode d'analyse qui permet de découpler la partie déterministe de la partie stochastique du front de propagation.

**Méthode d'analyse** Imaginons un front purement aléatoire où les temps des événements de cavitation seraient non corrélés et donnés par  $t_i = t_0 + \xi_i$  avec  $\xi_i$  une variable aléatoire de moyenne nulle et d'écart-type  $\delta t$ . On peut s'intéresser à l'écart de temps entre deux événements de cavitation pris au hasard  $\Delta t_{ij} = t_j - t_i$  qui a l'avantage d'être de moyenne nulle (dans toute la suite, nous appellerons "moyenne" la moyenne d'ensemble, c'est-à-dire prise sur tous les couples d'inclusions  $(i, j)$  tels que  $i \neq j$ ). On peut montrer facilement que la variance de  $\Delta t_{ij}$  vaut  $\langle \Delta t^2 \rangle = 2 (\delta t)^2$ .

Prenons maintenant un front régulier caractérisé par une vitesse horizontale uniforme  $v_h$  dans la direction  $y$ . L'écart de temps entre deux événements dépend maintenant de leur position relative : plus des inclusions sont éloignées, plus il est probable qu'elles cavitent à des temps différents. Deux inclusions séparées d'une distance horizontale  $r$  dans la direction  $y$  cavitent à un intervalle de temps  $\Delta t_{ij} = r / v_h$ . Par contre si elles sont alignées suivant  $x$  la cavitation se produit au même moment :  $\Delta t_{ij} = 0$ . En moyenne, on a<sup>139</sup>  $\langle \Delta t^2 \rangle = (r / v_h)^2 / 2$ .

Lorsqu'un front combine les deux aspects, les contributions de la propagation déterministe (caractérisée par la vitesse  $v_h$ ) et des fluctuations stochastiques (caractérisées par l'écart-type  $\delta t$ ) s'ajoutent<sup>140</sup> et on a donc

$$\langle \Delta t^2 \rangle(r) = \frac{1}{2} \left( \frac{r}{v_h} \right)^2 + 2 (\delta t)^2. \quad (\text{III.27})$$

On peut donc mesurer indépendamment la vitesse horizontale moyenne  $v_h$  et les fluctuations intrinsèques  $\delta t$  en traçant  $\langle \Delta t^2 \rangle$  en fonction de  $r$  : l'ordonnée à l'origine permet de calculer  $\delta t$  alors que la pente permet d'obtenir  $v_h$  et ceci de manière indépendante.<sup>141</sup> Bien sûr, ce résultat est valable quelle que soit la direction du front et il n'y a donc pas besoin de présupposer un axe privilégié pour la propagation.

**Résultats d'analyse** En pratique, dans nos échantillons expérimentaux, les valeurs de  $r = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2}$  possibles sont quantifiées par la géométrie du réseau ( $r = a$  est la valeur la plus petite). Pour chaque  $r$  permis par le réseau, on peut trouver tous les couples d'inclusions séparés de cette distance, calculer les intervalles de temps au carré correspondants, et faire la moyenne. Deux courbes typiques issues de l'analyse de nos expériences<sup>142</sup> sont présentées sur la figure III.15C. On voit qu'on obtient bien des droites

139. Une démonstration peut être la suivante : en toute généralité on a  $\Delta t_{ij}^2 = \Delta y_{ij}^2 / v_h^2$ . Or dans le plan on a  $\Delta y_{ij} = r \cos \theta$  où  $\theta$  est l'angle que fait la droite passant par les inclusions  $i$  et  $j$  avec l'axe  $y$ . Ainsi,  $\langle \Delta y^2 \rangle = r^2 \langle \cos^2 \theta \rangle = r^2 / 2$ .

140. Pour le démontrer il suffit d'écrire  $t_i = t_0 + y_i / v + \xi_i$  et de faire le même calcul que précédemment. La seule hypothèse est que les fluctuations ne sont pas corrélées entre les inclusions.

141. On peut comprendre aisément pourquoi l'ordonnée à l'origine donne accès aux fluctuations intrinsèques : lorsque  $r = 0$ , on considère deux inclusions qui sont *au même endroit* (en pratique, on peut considérer qu'il s'agit d'une même inclusion sur laquelle on effectue plusieurs fois l'expérience). Si les deux inclusions sont au même endroit, elles subissent les mêmes variations de pression dans le temps et les différences qu'on observe dans leurs temps de cavitation ne peuvent venir que de fluctuations extérieures à la propagation déterministe du front.

142. Pour conserver suffisamment de points dans l'analyse statistique, l'écart maximal considéré est de  $r_{\max} = 9a$  sachant que les inclusions les plus éloignées le sont d'environ  $14a$ .

	$\Pi_{\text{eq}}$ (MPa)	$\delta t$ (min)	$v_h$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$D_{\text{eff}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
KCl	26	$15 \pm 2$	$32 \pm 5$	$3,3 \pm 0,5 \times 10^{-12}$	$1,17 \pm 0,18 \times 10^{-11}$
NaCl	40	$14 \pm 2$	$47 \pm 5$	$4,9 \pm 0,5 \times 10^{-12}$	$0,62 \pm 0,06 \times 10^{-11}$

**TABLE III.1** – Résultats des expériences de propagation de front, avec humidité contrôlée par une solution de KCl ou de NaCl. Les moyennes et incertitudes sont estimées sur quatre expériences réalisées dans des conditions similaires.

d'ordonnée à l'origine non nulle comme prévu par les calculs ci-dessus, dont on peut extraire une partie déterministe (vitesse  $v_h$ ) et une partie stochastique (fluctuations temporelles  $\delta t$ ) par un ajustement affine à l'aide de (III.27).

On peut convertir la vitesse horizontale  $v_h$  (suivant  $y$  dans notre cas) en vitesse du front  $v_z$  dans la direction  $z$ , connaissant la pente du plan d'inclusions  $dz/dy = 0,031$ . On a en effet  $v_z = (dz/dy) v_h$ . D'après (III.23) et (III.22) on peut déduire de cette vitesse le coefficient de diffusion effectif<sup>143</sup>  $D_{\text{eff}}$  et le "vrai" coefficient de diffusion  $D$ . Les résultats sont résumés dans le tableau III.1.

#### 4.2.6 Discussion

**Diffusion** On constate (tableau III.1) que le coefficient de diffusion de l'eau dans l'hydrogel  $D$  est de l'ordre de grandeur de  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  et qu'il est plus faible lorsqu'on utilise des pressions osmotiques élevées, comme nous l'avons déterminé au chapitre précédent.<sup>144</sup>

Aussi, il est intéressant de remarquer que bien que  $D$  soit plus faible dans le cas de NaCl, la propagation du front est plus rapide ( $v_h$  et donc  $D_{\text{eff}}$  plus grands). Ceci est cohérent avec notre discussion de la section 4.1.2 et provient du fait que la pression osmotique imposée à la surface de l'hydrogel est plus importante dans le cas de NaCl.

**Fluctuations** De manière intéressante, les fluctuations intrinsèques dans le temps de cavitation  $\delta t$  sont identiques, aux incertitudes près, dans les deux cas (voir tableau III.1). Ceci est bien visible sur la figure III.15C où les deux courbes ont la même ordonnée à l'origine.

Supposons que ces fluctuations proviennent de la statistique de nucléation comme nous l'avons supposé précédemment. Alors d'après (III.24) on doit avoir

$$\frac{\delta t}{\langle t_{\text{cav}} \rangle} = 2 \frac{\delta p_{\text{cav}}}{\Pi_{\text{eq}} - \Pi_{\text{cav}}}. \quad (\text{III.28})$$

où  $\langle t_{\text{cav}} \rangle$  est le temps moyen de cavitation pour l'ensemble des inclusions. Comme la statistique de nucléation dépend très peu du temps de l'expérience (voir chapitre V section 1.1) on peut supposer  $\delta p_{\text{cav}}$  constant.

Pour les expériences avec NaCl,  $\langle t_{\text{cav}} \rangle = 105 \pm 4 \text{ min}$  et on a donc  $\delta t / \langle t_{\text{cav}} \rangle \simeq 0,13$ . En supposant  $\delta p_{\text{cav}} \simeq 2 \text{ MPa}$  le terme de droite dans (III.28) vaut 0,2 ; l'égalité est vérifiée

143. On peut noter que le développement (III.20) de (III.19) est justifié par le fait que  $z/(2\sqrt{\pi D t}) \sim 0,1$  dans les deux cas (NaCl et KCl) au moment de la cavitation, ce qui permet d'utiliser (III.23) et (III.22).

144. Dans l'étude de l'expansion des bulles du présent chapitre (section 3.2) nous avons utilisé  $D = 4,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  et la différence peut provenir du fait qu'il s'agissait dans un cas d'un front de réhydratation alors que nous nous intéressons ici à un front de séchage. Une fois de plus, nous nous retrouvons confrontés à la complexité du transport de l'eau dans les gels.

si on prend  $\delta p_{\text{cav}} = 1,3 \text{ MPa}$ , ce qui est plausible au vu de nos mesures (section 2.4). La statistique de nucléation pourrait donc expliquer à elle seule les fluctuations visibles dans le front de cavitation.

Cependant, une analyse plus poussée se heurte à un problème : pour les expériences utilisant KCl, le terme de droite dans (III.28) vaudrait environ 0,4 en utilisant  $\delta p_{\text{cav}} = 1,3 \text{ MPa}$ , et on devrait avoir des fluctuations relatives de temps de cavitation très importantes. Or elles ont plutôt tendance à être plus faibles car le temps moyen de cavitation est plus grand : on a  $\langle t_{\text{cav}} \rangle = 163 \pm 5 \text{ min}$  et par conséquent  $\delta t / \langle t_{\text{cav}} \rangle \simeq 0,09$ .

Il y a donc une incohérence entre le modèle de diffusion-fluctuation (utilisant le couplage entre la diffusion déterministe de la pression osmotique dans le gel et la statistique de nucléation) et les résultats expérimentaux. Le problème persiste si on suppose que les fluctuations proviennent des variations dans la position et la taille des inclusions.<sup>145</sup>

Ce désaccord peut avoir des sources multiples,<sup>146</sup> mais il est probable qu'une des hypothèses du modèle qui ne soit pas vérifiée en pratique est l'absence d'interaction entre les inclusions. En effet, ces dernières sont considérées comme des sites indépendants avec des fluctuations propres. Pourtant, la cavitation dans une inclusion peut influencer les événements ultérieurs dans les autres inclusions. Nous développons cette idée dans la section suivante.

### 4.3 Interactions entre inclusions

Lorsqu'un événement de cavitation se produit dans une inclusion, les inclusions voisines peuvent être affectées. Si c'est le cas, l'interaction peut être soit "positive" (elle favorise la cavitation) soit négative (elle la défavorise), à des échelles de temps variées.

#### 4.3.1 Interactions positives

On peut penser à l'émission d'une onde acoustique au moment de la cavitation, qui peut fournir une perturbation suffisante pour déclencher la cavitation dans les sites voisins si le liquide qu'ils contiennent est suffisamment métastable. L'interaction est alors quasi-instantanée (l'échelle de temps est donnée par la propagation du son d'une inclusion à l'autre, et vaut environ  $0,1 \mu\text{s}$  pour des inclusions séparées de  $200 \mu\text{m}$ ) et locale, car l'amplitude de l'onde décroît rapidement avec la distance parcourue. Cependant, la cavitation dans les sites voisins provoquerait alors à nouveau des émissions acoustiques, entraînant des "réactions en chaîne" de cavitation. Dans les expériences ci-dessus, nous n'avons jamais observé ce type de dynamique, ni même deux inclusions cavitant au même instant. Les inclusions sont probablement trop éloignées pour que cette interaction puisse avoir lieu. Pourtant, même avec d'autres échantillons où les parois des inclusions (cylindriques) sont séparées de  $20 - 30 \mu\text{m}$  environ, nous n'avons pas observé de phénomène de déclenchement simultané.<sup>147</sup>

145. En effet, on peut alors montrer que  $\delta t / \langle t_{\text{cav}} \rangle = 2 \delta z / \langle z \rangle$  où  $\delta z$  est l'écart-type des fluctuations sur la profondeur de l'inclusion. Le terme de droite est constant (la géométrie ne change pas d'une expérience à l'autre), mais celui de gauche varie selon qu'on utilise NaCl ou KCl.

146. Par exemple, le modèle de diffusion en supposant  $D$  constant peut être trop simpliste. De plus la taille finie des inclusions influe sur la propagation du front car l'homogénéisation de la pression dans le liquide qu'elle contient est immédiate, contrairement au gel qui l'entoure dont la pression osmotique relaxe lentement. Les inclusions jouent donc le rôle de sources locales de pression et peuvent accélérer la propagation du front de diffusion. On voit donc apparaître des problèmes complexes de diffusion dans des milieux inhomogènes qu'il serait intéressant de résoudre.

147. Ce type de réaction en chaîne de cavitation doit pourtant avoir lieu dans les sporanges de fougères où on observe l'apparition simultanée de bulles dans des cellules adjacentes (voir figure I.6B tirée de Noblin

### 4.3.2 Interactions négatives

Celles-ci peuvent être mécaniques : la relaxation élastique engendrée par la cavitation dans l'hydrogel peut comprimer les inclusions voisines et faire augmenter la pression du liquide, le rendant moins métastable. Nous avons effectivement observé des déformations des inclusions voisines lors de certains événements de cavitation, mais nous ne pouvons pas montrer que la pression du liquide a augmenté. Dans ce cas, l'interaction est quasi-instantanée, de la même manière que l'interaction par ondes acoustiques. Il peut aussi exister une interaction négative retardée : nous avons en effet vu en section 3.2 que la cavitation était suivie d'une réhydratation de l'hydrogel, l'expansion de la bulle repoussant le liquide contenu dans l'inclusion vers le gel. Cet excès d'eau diffuse dans le gel en diminuant sa pression osmotique, et peut ainsi réduire la métastabilité des inclusions voisines. Tant que la bulle dans le gel est en expansion, l'inclusion qui a cavité se comporte comme une source locale de pression osmotique quasi-nulle (contenu en eau élevé), stabilisant les inclusions proches. Une fois que la bulle occupe toute l'inclusion (au bout d'un temps  $t_f$  donné par l'équation III.18), il faut encore que l'excès de liquide introduit dans le gel soit évacué par diffusion, en un temps qui doit être aussi de l'ordre de  $t_f$ .

### 4.3.3 Discussion

Dans nos expériences, les inclusions ont un rayon de l'ordre de  $25 \mu\text{m}$  et on a donc  $t_f \simeq 70 \text{ s}$  (voir figure III.12B) : la durée de l'interaction négative par diffusion d'eau est donc de l'ordre de quelques minutes. C'est aussi l'ordre de grandeur de l'intervalle de temps moyen de cavitation entre deux inclusions voisines<sup>148</sup>  $\Delta t = a/v_h \sim 3 - 5 \text{ min}$ . Le relargage de l'eau dans le gel lié à la cavitation est donc probablement un élément essentiel pour décrire la dynamique de cavitation observée, et doit être inclus dans le modèle de diffusion-fluctuations développé précédemment (section 4.1).

Ainsi, si les interactions négatives par réhydratation étaient prépondérantes dans les fluctuations, le fait que  $t_f$  ne dépend pas des caractéristiques du front et notamment de la pression osmotique d'équilibre (voir équation III.18) pourrait expliquer que  $\delta t$  soit constant quelles que soient les conditions d'humidité imposées au gel.

On voit donc que des investigations théoriques et expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour comprendre la dynamique et les statistiques de cavitation dans des réseaux d'inclusions. Expérimentalement, on peut changer la vitesse de déplacement du front de cavitation en ajustant la pente que fait le plan des inclusions avec la surface du gel. On peut aussi facilement faire varier l'espacement entre les inclusions, un espacement important devant limiter les interactions.

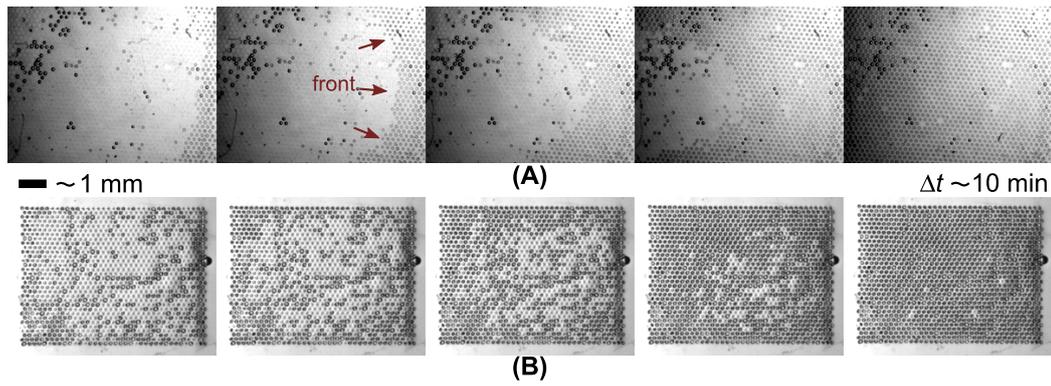
Des expériences préliminaires avec des inclusions cylindriques<sup>149</sup> semblent montrer qu'on peut avoir des fronts "lisses" ou "rugueux" selon les conditions expérimentales et

---

*et al.*, 2012). Ces dernières ne sont séparées que par leur paroi rigide ce qui permet probablement une propagation acoustique efficace. Dans les hydrogels, il est probable qu'il y ait une dissipation rapide de l'onde acoustique par friction interne.

148. Ce n'est pas surprenant car la propagation du front de diffusion/cavitation et l'interaction négative ont la même origine qui est la diffusion de l'eau dans l'hydrogel.

149. Les inclusions cylindriques sont disposées parallèlement à la surface de l'hydrogel : ce sont les effets de bords qui créent un biais de propagation vers le centre de l'échantillon. On peut caractériser le front avec les mêmes outils statistiques que ceux développés pour un plan incliné d'inclusions sphériques, on retrouve alors lorsqu'on trace  $\langle \Delta t^2 \rangle$  en fonction de  $r^2$  une ordonnée à l'origine non nulle donnant les fluctuations, une pente donnant la vitesse de propagation, mais aussi un "plateau" sur la courbe aux grandes valeurs de  $r$ , correspondant à une décorrélation dans la direction de propagation du front.



**FIGURE III.16** – Fronts de cavitation dans des réseaux d’inclusions cylindriques de pas  $a = 220 \mu\text{m}$ . **(A)** Front lisse pour des inclusions de faible volume (diamètre des cylindres :  $d \approx 150 \mu\text{m}$ , hauteur  $h \approx 50 \mu\text{m}$ ) contenues dans un échantillon déshydraté à l’air libre (humidité de 50 %). Les inclusions sombres sur la gauche de l’image contenaient des bulles d’air non dissoutes au début de l’expérience et se sont donc vidées préalablement à l’apparition du front. **(B)** Front diffus pour des inclusions de plus grand volume ( $d \approx 150 \mu\text{m}$ ,  $h \approx 150 \mu\text{m}$ ) déshydraté à 83 % d’humidité environ)

la géométrie de l’échantillon. Un front lisse comme celui de la figure III.16A est obtenu en déshydratant de manière importante (à l’air libre) et avec des inclusions de faible volume. Au contraire, en déshydratant plus lentement (KCl) et avec des inclusions de plus grand volume on a un front rugueux (figure III.16). Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour comprendre l’effet des différents paramètres, mais celui du volume peut s’interpréter au vu de la discussion ci-dessus : une inclusion de plus petit volume se vide plus rapidement, l’interaction négative engendrée est alors faible et de courte durée, ce qui pourrait engendrer un front plus lisse.

#### 4.4 Quelques perspectives

Nous avons mis en place des dispositifs expérimentaux utiles pour étudier la dynamique de cavitation dans des ensembles d’inclusions. Notre système modèle d’inclusions sur un plan incliné permet de contrôler la direction du front de cavitation et sa vitesse, par le choix combiné de la géométrie et des conditions thermodynamiques imposées au gel. Nous avons aussi proposé des outils d’analyse à différents niveaux : analyse d’image / analyse des données sous forme d’étude statistique spatio-temporelle / analyse théorique à l’aide d’un modèle de diffusion - fluctuations. Les résultats obtenus posent plus de questions qu’ils n’apportent de réponses, mais les idées que nous en avons tirées ne demandent qu’à être développées. Ces différents outils étant maintenant disponibles, les conditions sont réunies pour obtenir des résultats intéressants.

Du point de vue expérimental, voici quelques pistes qui pourraient être poursuivies. Premièrement, il serait utile d’étendre l’étude des fronts de cavitation dans les plans inclinés d’inclusions à d’autres pressions osmotiques imposées  $\Pi_{\text{eq}}$  (avec des solutions non saturées de sel par exemple), afin de vérifier que les fluctuations en temps ne dépendent effectivement pas de  $\Pi_{\text{eq}}$ , contrairement à la vitesse globale du front. Ensuite, afin de tester l’hypothèse selon laquelle ces fluctuations sont fortement liées aux interactions entre les inclusions, les mêmes expériences pourraient être faites avec des géométries différentes : inclusions de même taille mais plus éloignées, ou inclusions de volume plus faible à éloignement constant. Dans les deux cas, on s’attend à une diminution des interactions. Dans le cas où les interactions sont négligeables, on devrait observer simplement la pro-

pagation d'un front de diffusion de pression osmotique dans l'hydrogel, et la cavitation dans les inclusions peut servir de "marqueur" de ce front.<sup>150</sup> Au contraire, lorsque les interactions sont fortes, on s'attend à une dynamique très particulière à explorer. Il serait intéressant de pouvoir rapprocher suffisamment des inclusions pour observer des interactions positives (acoustiques). Les inclusions cylindriques sont de bons candidats pour cela et il doit exister des régimes de géométrie mais aussi de conditions de séchage où des avalanches de cavitation peuvent apparaître.<sup>151</sup> Enfin, des mesures directes de la pression<sup>152</sup> dans les inclusions permettraient de quantifier comment se répercutent les interactions sur la métastabilité du liquide.

Ces mêmes perspectives s'appliquent au niveau théorique. Nous avons proposé un modèle de diffusion - fluctuations, il serait intéressant de l'étendre à un modèle de diffusion - fluctuations - interactions afin de reproduire les résultats expérimentaux et tester l'importance des différents paramètres (géométrie, pression osmotique ...). On peut s'attendre à un comportement complexe nécessitant des simulations numériques pour prendre en compte tous ces éléments simultanément. Un aspect essentiel est que chaque inclusion se comporte comme une source de pression osmotique nulle après cavitation, pendant un temps  $t_f$ . La diffusion qui en résulte dans le gel se superpose au front de séchage, et le couplage avec une apparition aléatoire des événements de cavitation implique probablement une dynamique d'une grande richesse.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés de la cavitation dans des inclusions d'eau micrométriques au sein d'un hydrogel, à l'échelle d'une seule inclusion ou sur des réseaux. Ces résultats s'étendent au cas général de micro-cavités contenant un liquide métastable dans un milieu poreux.

Nous avons d'abord montré que le vidage des inclusions observé lors du séchage de l'hydrogel était bien dû à de la cavitation dans le liquide et pas à de l'invasion d'air depuis l'extérieur. La nucléation de bulles se produit spontanément lorsque la pression de l'eau atteint  $-20$  MPa environ mais peut aussi être déclenchée dans le liquide métastable par une perturbation extérieure. Nous avons montré qu'une impulsion laser focalisée dans le gel au voisinage de l'inclusion permettait de générer cette perturbation sous la forme d'une onde mécanique.

Nous nous sommes ensuite intéressés au processus "d'embolie" des inclusions, notamment aux échelles de temps qui amènent une bulle de cavitation à grandir et occuper l'intégralité du volume qui lui est offert. Nous avons ainsi montré que le processus de vidage est constitué de deux étapes bien séparées, aussi bien au niveau des échelles de temps qu'au niveau des phénomènes physiques mis en jeu. La première étape est la cavitation à proprement parler : la bulle est nucléée dans le liquide métastable et at-

---

150. Ainsi, l'étude des fronts de cavitation pourrait aussi apporter des mesures *in situ* du transport de l'eau dans les hydrogels, et apporter un complément intéressant aux nombreuses expériences utilisant d'autres méthodes.

151. Il faut notamment que les inclusions voisines aient le même degré de métastabilité pour que si l'une cavite, l'autre soit sensible aux ondes acoustiques émises. Si le gradient de pression osmotique est trop fort, les inclusions proches d'une inclusion qui a cavité ne sont pas encore suffisamment métastables pour être déclenchées par la perturbation mécanique générée.

152. On peut imaginer des mesures par diffusion Brillouin ou par la technique de réseaux transitoires comme discuté à la fin de la section 2.4. Ces mesures pourraient aussi permettre d'observer comment la pression varie dans le temps dans une inclusion au cours du séchage, permettant de valider ou d'infirmer le modèle simple de diffusion de la pression osmotique depuis les surfaces de l'échantillon.

teint très rapidement (à l'échelle de temps de la microseconde) une taille d'équilibre proportionnelle à celle de l'inclusion, déterminée par la relaxation élastique conjointe du liquide et de l'hydrogel. Pendant ce processus, la quantité de liquide dans l'inclusion reste constante, mais le volume de celui-ci diminue sous l'effet de l'augmentation de pression (qui passe de  $-20\text{MPa}$  environ à une valeur proche de 0) : le "vide" laissé par cette contraction est occupé par la bulle nucléée.<sup>153</sup> Cette première étape est caractéristique d'un liquide à pression négative confiné dans un milieu rigide ou élastique.

Si l'inclusion était imperméable, on aurait alors atteint l'état d'équilibre du système. Cependant, comme l'hydrogel est poreux, le liquide finit par "s'échapper" de l'inclusion, par diffusion vers l'hydrogel déshydraté, ce qui provoque une expansion lente de la bulle : l'équilibre précédent n'est donc que temporaire. A cause de la faible perméabilité du gel, les échelles de temps associées sont très grandes devant la microseconde, permettant de bien distinguer cette étape d'expansion de celle de la nucléation initiale. Le temps typique d'évolution du volume de la bulle est de 100 ms, alors que quelques dizaines de secondes sont nécessaires pour que l'inclusion soit vidée de son liquide.

Pour finir, nous avons considéré des échelles spatiales et temporelles plus grandes en cherchant à comprendre la propagation de la cavitation dans des systèmes où de multiples sites contenant un liquide métastable sont susceptible de caviter. Les réseaux d'inclusions liquides dans un hydrogel en cours de séchage constituent un système modèle intéressant, non seulement parce qu'il s'agit d'un milieu poreux original où le passage du liquide en phase vapeur peut se faire "de l'intérieur" par nucléation de bulles, mais aussi parce qu'il fait apparaître un couplage où les inclusions interagissent par différents processus. Dans nos expériences, l'interaction la plus probable est "négative" : la cavitation dans une inclusion relâche momentanément la tension (et donc la métastabilité) dans les sites voisins en provoquant des flux de liquide dans le gel. Ce type d'interaction négative sur un système purement déterministe ralentirait simplement la propagation du front de cavitation. Couplée au caractère aléatoire du processus de nucléation, elle engendre des motifs complexes en favorisant ou défavorisant localement et temporairement certaines zones vis-à-vis de la cavitation. De nombreuses perspectives expérimentales et théoriques découlent de nos investigations, et nous n'avons fait qu'effleurer un sujet vaste. Dans le contexte du transport de l'eau dans les arbres, ces interactions négatives jouent probablement un rôle pour réguler la tension de l'eau et limiter la propagation de l'embolie par cavitation lors des épisodes de sécheresse.

Parmi les différents aspects abordés ci-dessus, nous avons choisi d'en développer un plus particulièrement, et il concerne la dynamique initiale de la bulle de cavitation, c'est-à-dire les événements qui précèdent (et conduisent à) l'équilibre temporaire de la bulle. Nous y consacrons les deux prochains chapitres, avant de réfléchir dans le chapitre final à l'application de toutes ces idées au contexte de l'embolie dans le xylème des plantes.

---

153. Si l'inclusion était infiniment rigide, le volume de la bulle serait égal à celui laissé par la contraction du liquide. Comme l'hydrogel est élastique, une partie du volume de la bulle est aussi lié à l'augmentation de la taille de l'inclusion sous l'effet de la relaxation élastique du gel.



## Chapitre IV

# Naissance d'une bulle de cavitation : résultats expérimentaux

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la cavitation dans un liquide à pression négative confiné aboutissait à une bulle de taille finie. Ici, nous allons nous intéresser à la dynamique de la bulle de cavitation, chaînon manquant entre le liquide à pression négative et le liquide à pression positive avec une bulle stable (équilibre temporaire).

Plusieurs raisons motivent cette étude. Tout d'abord, nous savons que les bulles dans les liquides peuvent produire des sons, et nous avons vu que des émissions acoustiques sont détectées lors d'épisodes de sécheresse dans les arbres. Une question qui se pose est donc de savoir si la cavitation de la sève sous pression négative peut expliquer l'origine de ces sons. Les événements de cavitation sont aussi habituellement associés à des phénomènes d'érosion intenses liés à des dynamiques de bulle très particulières, avec des jets ultra-rapides. Dans le contexte de la cavitation dans les arbres, il est donc intéressant de comprendre si ces phénomènes destructifs peuvent avoir lieu.

D'un point de vue physique, la question qui nous intéresse est donc de savoir comment la dynamique de bulles de cavitation, très bien renseignée dans le cas d'un liquide quasi infini et d'une instabilité temporaire (tir laser par exemple) est modifiée lorsqu'on ajoute un confinement et une métastabilité permanente (c'est à dire une pression négative statique), conditions qu'on retrouve dans le xylème des arbres.

**Note sur le contenu du chapitre** Ce chapitre est dans la continuité de l'étude sur la dynamique de bulle démarrée au chapitre précédent, section 3. Il constitue sans doute le chapitre principal de ce manuscrit, avec les résultats les plus originaux et les plus aboutis, en association avec le chapitre théorique qui suit. Trois techniques distinctes sont utilisées pour résoudre la dynamique rapide de naissance d'une bulle de cavitation : la caméra rapide (section 3), la strobophotographie laser (section 4), et la diffusion de la lumière (montage " photodiode", section 2). Ces deux dernières techniques apportent des informations précieuses sur la dynamique ultra-rapide des bulles de cavitation, en lien avec la problématique des émissions acoustiques ; les résultats obtenus sont en association étroite avec la partie "dynamique" du chapitre V. La caméra rapide apporte des compléments sur des phénomènes hydrodynamiques associés, permettant d'avoir une vision globale de toute l'histoire de la bulle de cavitation, de sa naissance jusqu'à l'embolie étudiée au chapitre précédent. Certains de ces phénomènes (sections 3.3 et 3.4), moins cruciaux dans le contexte des plantes, pourront être mis de côté lors d'une lecture rapide.

# 1 Dispositif expérimental

Nous utilisons dans ce chapitre trois techniques regroupées dans deux montages expérimentaux distincts. Nous décrivons ci-après le premier, qui permet d'étudier la dynamique rapide de cavitation spontanée dans les inclusions d'hydrogel à l'aide d'une caméra rapide et d'une photodiode. Le deuxième montage expérimental (strobophotographie laser), plus particulier et nécessitant un déclenchement externe de la cavitation, ne sera introduit qu'en section 4.

## 1.1 Principe

Comme nous l'avons constaté au chapitre précédent, les caméras rapides, même à des taux élevés de 500 000 images par seconde, semblent insuffisantes pour observer l'expansion initiale des bulles de cavitation dans nos hydrogels. Nous avons donc mis au point un dispositif complémentaire pour résoudre cette dynamique manquante, en utilisant un montage simple basé sur la diffusion de la lumière : en effet, lorsqu'une bulle de cavitation apparaît, celle-ci dévie les rayons qu'elle intercepte (figure IV.1B-C). Ainsi, un photorécepteur placé derrière la bulle par rapport à la trajectoire de la lumière verra le flux lumineux décroître (la bulle apparaît sombre sur la figure IV.1C), alors qu'un capteur placé sur le côté détectera un accroissement de flux.

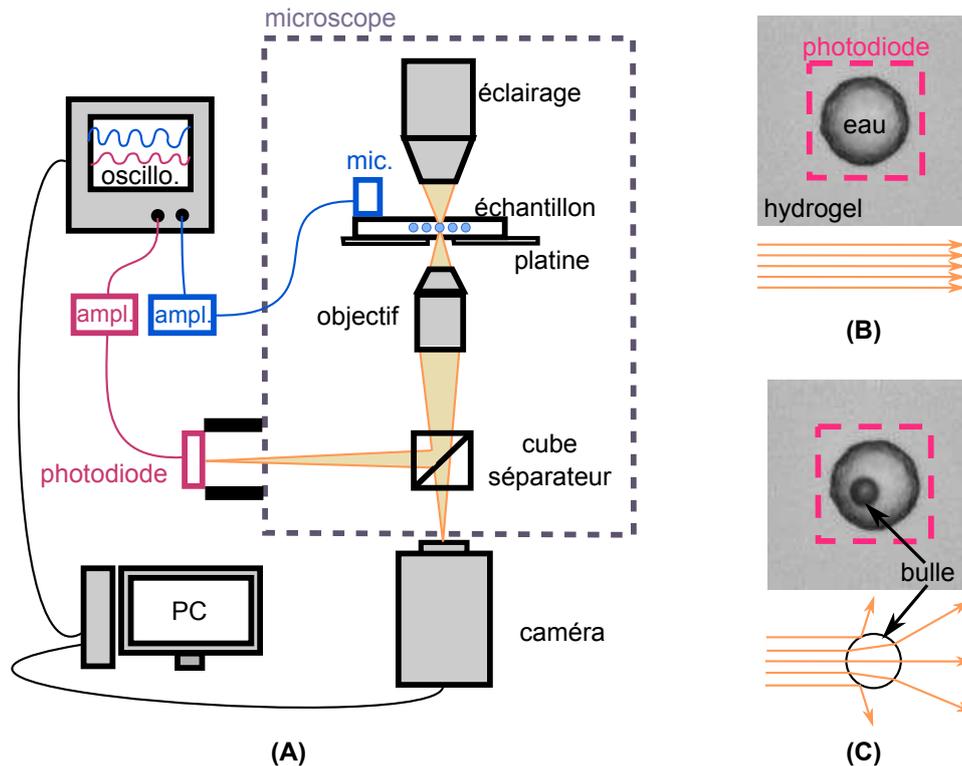
Cette technique a déjà été utilisée pour étudier la dynamique de bulles : par exemple Lauterborn et Timm (1980) étudient l'extinction d'un faisceau laser par une bulle à l'aide d'une photodiode, alors que Matula (1999) ou Gompf et Pecha (2000) enregistrent la lumière diffusée à un angle non nul du faisceau laser à l'aide d'un photomultiplicateur. Dans les deux cas, le rayon de la bulle peut être déduit par application de la théorie de Mie de la diffusion de la lumière (voir par exemple Marston *et al.*, 1982), en supposant la bulle sphérique à tout moment. Approximativement, le flux diffusé est proportionnel à l'aire apparente de la bulle, donc au carré de son rayon. Dans notre cas, comme nous le verrons, la bulle est loin d'être sphérique lors de son expansion. De plus, la présence de la paroi d'hydrogel complique un peu les choses. Malgré tout, nous allons voir qu'on peut obtenir des informations importantes sur la dynamique de la bulle en observant comme Lauterborn et Timm (1980) l'ombre générée par l'apparition d'une bulle.

## 1.2 Description

Dans notre dispositif (figure IV.1A), nous focalisons la lumière issue d'une inclusion de liquide sphérique simultanément sur une photodiode et sur une caméra à l'aide d'un microscope commercial. En d'autres termes, le montage est réglé pour que l'image de l'inclusion à travers l'objectif soit nette en même temps sur la caméra et sur la photodiode. L'éclairage de l'échantillon est fait par une lampe blanche convergente intégrée au microscope. La photodiode et la caméra sont préalablement alignées (voir annexe G.1) de façon à ce que le centre de l'image observée par la caméra corresponde à l'image projetée sur la photodiode (figure IV.1B). Ceci permet de placer l'inclusion à observer dans le champ de la photodiode à l'aide de la caméra.

Les échantillons d'hydrogel contenant des inclusions sphériques sont sortis de l'eau dégazée dans laquelle ils ont été mis à tremper au préalable, et, après un séchage manuel de leur surface au papier absorbant, ils sont placés dans un support métallique qui permet de maintenir une planéité relative de l'échantillon lors du séchage.<sup>154</sup> L'échantillon

154. Sans ce cadre, l'échantillon a tendance à se courber fortement à cause de différences de taux d'éva-



**FIGURE IV.1** – Dispositif expérimental pour l'étude de la dynamique ultra-rapide de bulles de cavitation. (A) L'échantillon est disposé sur un microscope inversé qui focalise l'image d'une inclusion liquide simultanément sur une caméra (standard ou rapide) et sur une photodiode préalablement alignées. Un transducteur (mic.) fixé au support de l'échantillon permet d'enregistrer le son émis au moment de la cavitation. Les signaux de la photodiode et du transducteur sont amplifiés (ampl.) et enregistrés sur un oscilloscope (oscillo.). En (B), exemple d'image enregistrée par la caméra avec une indication de la portion de l'image interceptée par la photodiode. Lorsqu'une bulle apparaît (C), la lumière incidente (en réalité non parallèle) est déviée et la photodiode détecte une baisse de flux lumineux.

est placé sur le microscope et le transducteur ultrasonore est fixé au support métallique.

L'échantillon est déshydraté à température et humidité ambiantes, jusqu'à cavitation spontanée de l'eau dans les inclusions. La phase de déshydratation dure 30 minutes à 3 heures selon l'inclusion choisie et l'épaisseur de l'échantillon.<sup>155</sup>

Lorsqu'un évènement de cavitation apparaît dans l'inclusion liquide, trois informations sont sauvegardées : les variations d'intensité enregistrées par la photodiode, les images enregistrées par la caméra, et le son enregistré par un transducteur ultrasonore fixé sur le support de l'échantillon. L'oscilloscope et la caméra sont ensuite remis en mode "attente" en vue d'un nouvel évènement de cavitation.<sup>156</sup>

poration. Avec, les déformations importantes sont empêchées, mais il subsiste des petits changements de forme au cours du séchage.

155. Une présence quasi-continue est nécessaire, de façon à vérifier qu'il n'y a pas de déclenchement intempestif de l'acquisition par l'oscilloscope, corriger les variations lentes d'éclairage lumineux (et donc d'intensité moyenne délivrée par la photodiode) due au séchage de l'échantillon, et pouvoir réagir le plus vite possible en cas de cavitation pour relancer l'acquisition sur une autre inclusion du même échantillon.

156. Le temps de transfert des données vers l'ordinateur crée un temps mort de quelques minutes, pendant lequel peuvent se produire de nombreux évènements. Ainsi, le nombre d'enregistrements pour un même échantillon est habituellement compris entre 1 et 3, et atteint plus rarement 0 ou 4.

### 1.3 Déclenchement des acquisitions

**Déclenchement automatique** Lorsqu'un événement de cavitation se produit, l'intensité délivrée par la photodiode chute brusquement, et le microphone détecte une émission acoustique. On peut donc utiliser les variations rapides de ces signaux pour déclencher l'acquisition de la caméra (et des signaux eux-mêmes) à l'aide du "trigger" de l'oscilloscope.

Le signal sonore a l'avantage d'être de moyenne nulle et peu bruité, ce qui rend le réglage aisé. Par contre l'acquisition est alors déclenchée si les inclusions voisines, non visibles à la caméra ou à la photodiode, cavitent.

Le signal optique permet d'éviter cet inconvénient puisque la photodiode enregistre le flux lumineux associée à une seule inclusion (figure IV.1B-C). Par contre, sa valeur moyenne est non nulle et varie lentement dans le temps à cause du changement de forme de l'échantillon due au séchage.<sup>157</sup>

Nous avons utilisé les deux possibilités (sonore ou optique) selon les expériences.

**Déclenchement manuel** Pour les expériences utilisant des caméra ultra-rapides (jusqu'à 675 000 images par seconde) effectuées à Singapour, il n'y avait pas la possibilité d'utiliser une photodiode ou un transducteur ultrasonore. Ainsi, l'acquisition de la caméra était déclenchée manuellement en mode "end", c'est à dire en appuyant sur un bouton lorsqu'on observe quelque chose ; au moment où on donne ce signal, la caméra garde tout ce qui a été enregistré précédemment dans sa mémoire. Pour les taux d'acquisition de 500 000 images par seconde souvent utilisés, la mémoire de la caméra couvre une durée de 5 secondes environ.

### 1.4 Caractéristiques techniques

**Photodiode** Nous avons utilisé deux photodiodes. La première (Thorlabs PDA36A) possède une surface sensible élevée (3,6 mm × 3,6 mm) mais une bande passante relativement faible (1 à 2 MHz avec les amplifications utilisées, 17 MHz sans amplification). Nous l'avons utilisée pour des inclusions de grande taille, de façon à pouvoir obtenir l'image de l'intégralité de l'inclusion sur la photodiode (voir ci-dessous). La deuxième photodiode (Thorlabs PDA8A) a été utilisée pour des inclusions de taille plus petite (< 50 μm environ) dont la dynamique de cavitation trop rapide ne pouvait pas être résolue avec le capteur précédent. Sa bande passante est de 50 MHz avec une surface sensible de 0,8 mm × 0,8 mm. Dans les deux cas, l'amplification électronique schématisée sur la figure IV.1A est intégrée au boîtier de la photodiode.

**Tailles d'inclusions accessibles** Les grandissements  $\gamma_{obj}$  de l'objectif utilisés avec le microscope étaient de 10 ou 20. Afin d'avoir l'image de l'intégralité de l'inclusion (de rayon  $R_c$ ) sur la photodiode (de diamètre  $d_{photo}$ ), on doit vérifier  $2R_c \leq d_{photo}/\gamma_{obj}$  soit  $R_c \leq 180 \mu\text{m}$  avec la photodiode PDA36A et un objectif ×10. C'est la borne supérieure dans nos expériences de dynamique rapide. Nous aurions pu aller plus haut en utilisant un objectif de grandissement plus faible, mais ceux dont nous disposions n'avaient pas la

<sup>157</sup>. Ces variations sont d'amplitude plus grande que le décrochement associé à l'apparition d'une bulle et obligent donc à réajuster manuellement le niveau d'éclairage tout au long de l'expérience pour garder un niveau moyen constant délivré par la photodiode. On peut contourner ce problème en utilisant le mode "courant alternatif" (AC) de l'oscilloscope, mais dans notre cas il n'était pas disponible du fait de l'utilisation de l'entrée 50 Ω (voir section 1.4).

distance de travail adéquate. De plus, nous n'avions pas à notre disposition des inclusions de taille plus grande que  $200\ \mu\text{m}$  environ.

Dans l'autre sens, la taille inférieure des inclusions était limitée par le bruit de la photodiode, qui doit être inférieur aux variations liées à l'apparition d'une bulle de cavitation. Pour un objectif  $\times 20$  et la photodiode PDA8A, nous avons constaté que le bruit devenait de l'ordre de grandeur du signal pour des inclusions de rayon inférieur à  $15\ \mu\text{m}$ . Nous n'avons donc pas utilisé des inclusions plus petites que cela.

**Acquisition à l'oscilloscope** L'entrée de l'oscilloscope était réglée en mode  $50\ \Omega$  de façon à bien adapter le signal venant des photodiodes et afin d'éviter un filtrage des hautes fréquences. La fréquence d'acquisition de l'oscilloscope n'était pas limitante, et comprise entre 50 et 250 MHz dans nos expériences.

**Caméra** Pour les expériences avec photodiode, les caméras utilisées servaient essentiellement de contrôle et de prise d'image pour mesurer la taille des inclusions : il est peu utile de détailler leurs spécifications.

Pour les expériences à taux d'acquisition élevé faites à Singapour, les fréquences utilisées étaient les suivantes : 432 000 images par seconde (image de  $64 \times 64$  pixels), 500 000 images par seconde ( $64 \times 32$ ) et 675 000 images par seconde ( $64 \times 16$ ). Le temps d'exposition utilisé était le minimum autorisé par la caméra, à savoir 370 ns. L'obturateur de la caméra était donc ouvert pendant un temps qui est compris entre 16 % et 25 % de l'intervalle de temps entre deux images successives.

**Son** Le son émis par les événements de cavitation était enregistré par un transducteur ultrasonore fixé au support d'échantillon métallique à l'aide d'un gel dédié. La bande passante de l'ensemble du transducteur et de son amplificateur était de 1 MHz environ. Le niveau de bruit ambiant était négligeable par rapport aux sons enregistrés lors de la cavitation.

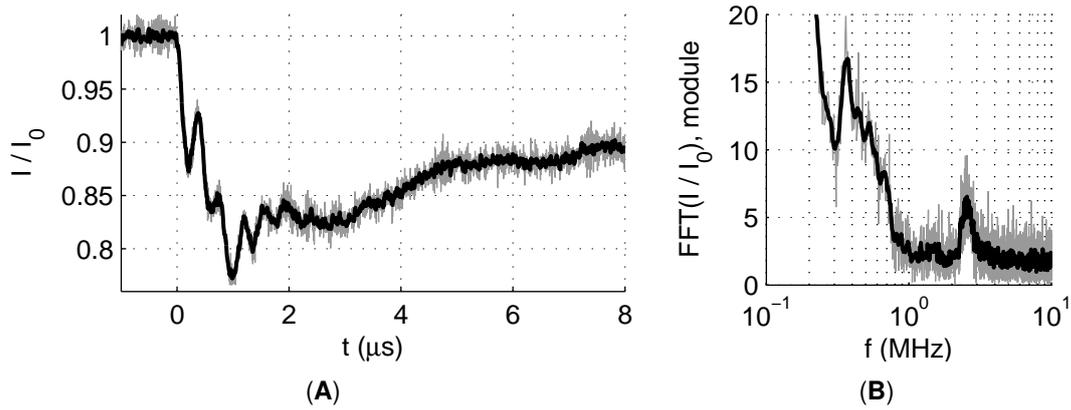
## 2 Photodiode

Dans cette section, nous allons nous concentrer sur les signaux enregistrés par la photodiode et leur interprétation. Nous n'analyserons les images obtenues par la caméra rapide qu'en section 3. Dans les deux cas, les méthodes d'analyse employées sont détaillées en annexe (G.1 et G.2).

### 2.1 Résultats

Un enregistrement typique obtenu lors d'un événement de cavitation par la photodiode est présenté figure IV.2A. Avant cavitation ( $t < 0$ ), l'intensité délivrée est constante, puis chute lorsque la cavitation se produit à  $t \geq 0$  à cause de l'apparition d'une bulle qui obscurcit l'image (voir section précédente). La forme du signal pour  $t \geq 0$  présente plusieurs aspects singuliers :

1. oscillations très haute fréquence ( $f \simeq 3\ \text{MHz}$  ici) rapidement amorties (moins d'une dizaine de périodes), avec une forme relativement triangulaire.
2. le signal passe par un minimum, une "bosse" vers le bas après 3 oscillations environ,
3. on devine des variations plus lentes sur la droite du signal, que nous appellerons "oscillations basse fréquence".



**FIGURE IV.2** – Signal photodiode obtenu pour une inclusion d’un rayon proche de  $40 \mu\text{m}$ . (A) Signal temporel “brut” de l’intensité  $I$  délivrée par la photodiode en fonction du temps, rapportée à l’intensité  $I_0$  avant cavitation. (B) Module de la transformée de Fourier rapide (FFT) du signal précédent. Les signaux grisés indiquent le signal source non moyenné. Les signaux en noir sont des moyennes des signaux grisés, respectivement sur cinq et dix points pour les figures (A) et (B).

Les oscillations haute et basse fréquence sont bien visibles en effectuant la transformée de Fourier du signal<sup>158</sup> (figure IV.2B) : on retrouve deux pics à 300 kHz et 3 MHz environ.

Signalons que les oscillations basse fréquence ne sont pas toujours visibles car elles sont souvent noyées dans le bruit. Lorsqu’elles sont détectables, ces oscillations ont des fréquences allant de quelques dizaines de kHz à quelques centaines de kHz.

Par contre, les oscillations rapides sont toujours présentes et la forme du signal est étonnamment constante sur toute la plage de rayons d’inclusions que nous avons étudiée ( $15 \mu\text{m} \leq R_c \leq 180 \mu\text{m}$ ). On peut comparer par exemple les signaux des figures IV.2A et IV.4A correspondant à des rayons d’inclusion de  $40 \mu\text{m}$  et  $170 \mu\text{m}$  respectivement (dans ce dernier cas, l’utilisation d’une photodiode plus lente entraîne un arrondissement du signal). On constate que les oscillations rapides sont amorties en un nombre de périodes comparable, et qu’il y a dans les deux cas un minimum dans le signal au bout de 2 à 3 périodes.

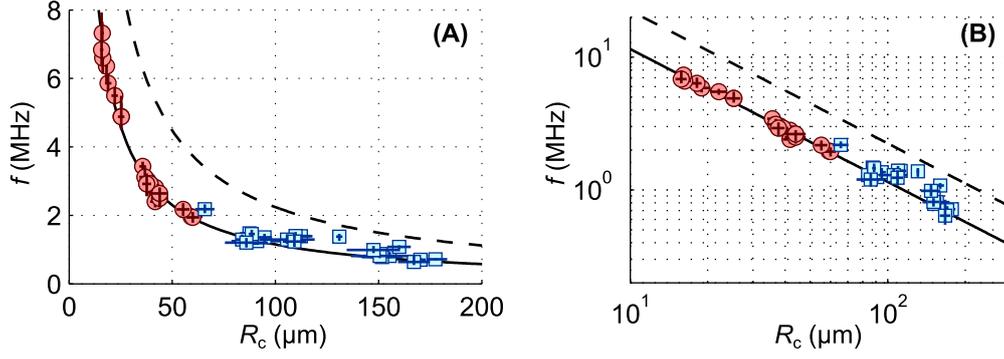
On peut quantifier ces caractéristiques par

- la fréquence  $f$  des oscillations rapides
- le temps  $t_{\text{bosse}}$  auquel se produit la bosse vers le bas.
- Le nombre d’oscillations avant amortissement  $n_{\text{osc}}$  (ou de manière équivalente le temps caractéristique d’amortissement des oscillations).

**Fréquence** Nous avons caractérisé les variations de  $f$  en fonction du rayon  $R_c$  de l’inclusion (figure IV.3A). On constate que  $f$  diminue fortement lorsqu’on augmente la taille des inclusions, passant de 8 MHz environ pour  $R_c \approx 15 \mu\text{m}$  à 600 kHz environ pour  $R_c \approx 180 \mu\text{m}$ . En échelle log-log (figure IV.3B), on voit que les points s’alignent sur une droite de pente  $-1$ , montrant que la fréquence des oscillations est inversement proportionnelle à la taille des inclusions :

$$f = \frac{\mathcal{C}}{R_c}. \quad (\text{IV.1})$$

<sup>158</sup>. Voir annexe G.1 pour les méthodes d’analyse. Nous y montrons notamment que la transformée de Fourier donne un résultat identique pour la fréquence d’oscillation à celui qu’on peut obtenir en mesurant manuellement la période sur le signal temporel de la figure IV.2A.



**FIGURE IV.3** – Fréquence d’oscillation rapide du signal de la photodiode en fonction du rayon de l’inclusion sphérique  $R_c$ . (A) Echelle linéaire et (B) échelle logarithmique (log-log). Trait plein noir : ajustement à l’aide de la formule (IV.1). Cercles rouges : inclusions fabriquées par tir laser. Carrés bleus : inclusions fabriquées par bullage. Trait pointillé noir : prédiction théorique dans une inclusion infiniment rigide (équation IV.14). Trait plein noir : prédiction dans le cas d’une inclusion élastique (équation IV.15).

Un ajustement des données à l’aide de cette loi (trait plein sur la figure IV.3A-B) donne  $\mathcal{C} \simeq 115$  m/s avec une incertitude de l’ordre de 5 – 10 m/s.

“**Bosse**” Le repérage de  $t_{\text{bosse}}$  est moins précis (voir figure IV.4A par exemple) mais la répétition pour un grand nombre d’expériences permet de quantifier sa dépendance par rapport à la taille de l’inclusion. Les résultats sont présentés figure IV.4B-C et montrent que  $t_{\text{bosse}}$  croît linéairement avec  $R_c$ , soit

$$t_{\text{bosse}} = \frac{R_c}{\mathcal{C}_{\text{bosse}}} \quad (\text{IV.2})$$

où  $\mathcal{C}_{\text{bosse}}$  est une constante homogène à une vitesse ; on a  $\mathcal{C}_{\text{bosse}} \simeq 40$  m/s.

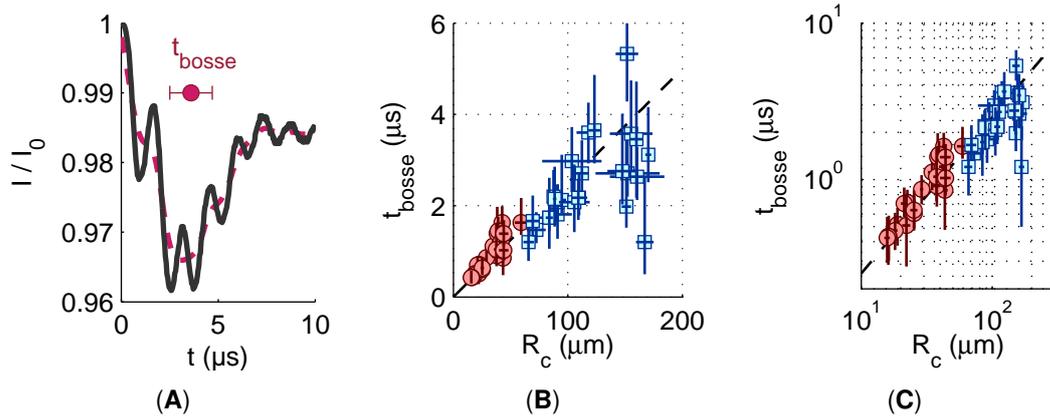
**Nombre d’oscillations** Nous avons aussi compté le nombre  $n_{\text{osc}}$  d’oscillations rapides visibles sur les signaux. De manière surprenante, celui-ci est relativement constant, compris entre 5 et 9 mais avec la plupart des valeurs entre 6 et 8, sans corrélation évidente avec la taille de l’inclusion (alors que cette dernière varie d’un facteur 10 environ sur nos expériences). Le repérage de  $n_{\text{osc}}$  est en fait surtout dépendant du bruit du signal qui peut masquer certaines oscillations de plus faible amplitude. On pourra donc retenir pour la suite que

$$n_{\text{osc}} \sim 10. \quad (\text{IV.3})$$

On confirme donc que la forme du signal ne change pas lorsqu’on modifie le rayon des inclusions, comme évoqué plus haut. En effet, le nombre de périodes avant d’atteindre le minimum dans le signal (la “bosse”) est donné par  $n_{\text{bosse}} = t_{\text{bosse}}/T$  où  $T = 1/f$  est la période des oscillations rapides. D’après (IV.2) et (IV.1) on a donc

$$n_{\text{bosse}} = t_{\text{bosse}} \times f = \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{C}_{\text{bosse}}} \quad (\text{IV.4})$$

qui ne dépend pas de  $R_c$ , et vaut environ 3, comme le confirment les figures IV.2A et IV.4A. Comme le nombre de périodes avant atténuation des oscillations  $n_{\text{osc}}$  ne semble pas non



**FIGURE IV.4** – Analyse de la bosse vers le bas visible sur les signaux enregistrés par la photodiode. (A) Exemple de signal temporel pour une inclusion sphérique de rayon  $R_c \approx 170 \mu\text{m}$  (pointillé rouge : moyenne du signal sur 36 points). La bosse se produit pour un temps  $t_{\text{bosse}} \approx 3,5 \mu\text{s}$  après cavitation. (B) Variation de  $t_{\text{bosse}}$  en fonction du rayon de l’inclusion sphérique  $R_c$ , tracé en échelle logarithmique (log-log) sur (C). Pointillés noirs : relation linéaire (formule IV.2). Cercles rouges : inclusions fabriquées par tir laser. Carrés bleus : inclusions fabriquées par bullage.

plus dépendre de  $R_c$ , on en déduit que la signature optique d’un évènement de cavitation est similaire quelle que soit la valeur de la taille de l’inclusion sur la plage explorée ( $15 \mu\text{m} \leq R_c \leq 180 \mu\text{m}$ ). On peut ainsi superposer les signaux issus de différentes expériences en redimensionnant correctement le temps selon la taille de l’inclusion : voir figure IV.5.

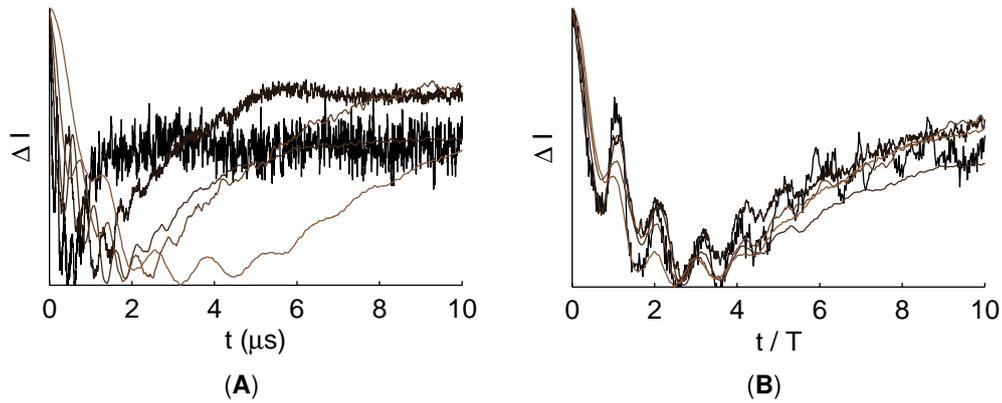
**Remarque** On peut constater que les résultats sont plus dispersés pour les grandes inclusions. Ceci peut venir du fait que ces inclusions sont obtenues par bullage (voir chapitre II section 3.1), méthode qui donne des inclusions souvent ellipsoïdales et probablement aplaties dans la dimension verticale non visible au microscope. Ainsi, leur volume serait moins grand que celui qu’on déduit en mesurant leur rayon  $R_c$  sur l’image enregistrée par la caméra (voir méthode en annexe G) et leur rayon “effectif” serait donc plus faible que  $R_c$ . Effectivement, lorsqu’on regarde les résultats de la figure IV.3, les inclusions obtenues par bullage (carrés bleus) présentent des écarts plus ou moins significatifs de la fréquence vers le haut, ce qui correspond à un comportement qu’on attendrait pour un rayon plus petit.

## 2.2 Discussion

### 2.2.1 Bilan des expériences

Nous avons montré que la dynamique de cavitation vue par une photodiode (qui peut être vue comme une caméra ultra-rapide à un seul pixel) présentait une signature caractéristique, constituée d’un signal moyen présentant une “bosse” vers le bas, autour duquel le signal oscille à haute fréquence pendant quelques périodes. Ce schéma est observé sans grandes variations sur toute la plage de taille d’inclusions testée (figure IV.5), c’est-à-dire  $15 \mu\text{m} \leq R_c \leq 180 \mu\text{m}$ , et paraît simplement se dilater ou se contracter dans le temps lorsqu’on change  $R_c$ . Plus précisément, n’importe quelle échelle de temps caractéristique  $\tau$  du signal (que ce soit la période des oscillations, leur temps d’amortissement ou le temps auquel se produit la “bosse”) est proportionnelle à l’échelle spatiale  $R_c$

$$\tau \propto R_c \quad (\text{IV.5})$$



**FIGURE IV.5** – Signaux enregistrés par la photodiode pour des inclusions de rayon 20, 40, 60, 90 et 150  $\mu\text{m}$  environ (du plus foncé au plus clair).  $\Delta I$  représente les variations d’intensité, ici normalisées pour avoir la même échelle verticale sur tous les signaux. Les données “brutes” présentées en (A) se superposent si on normalise le temps par la période  $T$  des oscillations rapides (B), ce qui revient à multiplier le temps par  $\mathcal{C}/R_c$  d’après (IV.1).

ce qui laisse entendre que la *vitesse* des phénomènes en jeu est une constante. Nous allons maintenant nous poser la question de la nature de ces phénomènes.

### 2.2.2 Interprétation

Laissons-nous aller à quelques suppositions : si c’est bien la bulle de cavitation qui est à l’origine du signal, il est raisonnable de penser que les variations de signal traduisent des variations dans l’aire apparente de la bulle,<sup>159</sup> or il y a deux manières de changer l’aire apparente d’un objet : soit en changeant son volume à aspect constant (homothétie), soit en changeant sa forme à volume constant. Les différentes caractéristiques du signal obtenu doivent donc correspondre à ces deux modes de déformation de la bulle. Habituellement pour les gaz, liquides et solides mous les déformations à volume constant sont moins coûteuses en énergie que les déformations qui modifient le volume, on s’attend donc à ce que les oscillations rapides du signal soient plutôt liées à des oscillations en *volume* alors que les variations plus lentes seraient associées à des oscillations de *forme*.

**Oscillations en volume d’une bulle** On sait depuis Minnaert (1933) que les bulles sphériques dans les liquides se comportent comme des oscillateurs dont le “ressort” est le gaz à l’intérieur de la bulle, et dont la “masse” est déterminée par le liquide déplacé autour de la bulle lors de son mouvement (voir aussi chapitre I section 3). La fréquence propre  $f_M$  est donnée par

$$f_M \simeq \frac{1}{2\pi R_b} \sqrt{\frac{3K_{\text{gaz}}}{\rho \ell}} \quad (\text{IV.6})$$

<sup>159</sup>. La théorie de Mie prédit que lorsque le rayon  $R$  d’un diffuseur sphérique devient grand devant la longueur d’onde de la lumière d’éclairage, la quantité de lumière diffusée varie comme  $R^2$ . Nous supposons que ces résultats restent approximativement vérifiés dans notre cas.

où  $R_b$  est le rayon de la bulle,  $K_{\text{gaz}}$  le module de compression du gaz,<sup>160</sup> et  $\rho_\ell$  la masse volumique du liquide. Pour des bulles d'air dans l'eau à pression atmosphérique en évolution adiabatique, ceci conduit à

$$f_M \times R_b \simeq 3 \text{ m/s} \quad (\text{IV.7})$$

Nous avons trouvé expérimentalement une relation du même type puisque d'après (IV.1) la fréquence d'oscillation rapide observée sur les enregistrements photodiode est inversement proportionnelle au rayon  $R_c$  de l'inclusion, lui-même proportionnel au rayon  $R_b = \beta R_c$  de la bulle (voir équation III.11), et on peut donc écrire

$$f \times R_b = \beta \mathcal{C} \quad (\text{IV.8})$$

avec  $\beta \simeq 0,3$  et  $\mathcal{C} \simeq 115 \text{ m/s}$ , soit

$$f \times R_b \simeq 35 \text{ m/s} \quad (\text{IV.9})$$

ce qui est un ordre de grandeur au-dessus de la fréquence prévue par la relation de Minnaert. Certes, l'équation (IV.6) devrait être modifiée pour prendre en compte l'effet de la tension de surface qui rigidifie la bulle et augmente sa fréquence de résonance, mais cet effet est faible (Leighton, 1994) et incapable d'expliquer un facteur de l'ordre de 10.

La comparaison avec Minnaert peut aussi s'avérer douteuse sur un autre point : nous n'avons pas une bulle d'air dans l'eau à pression atmosphérique, mais une bulle probablement remplie d'un peu de vapeur d'eau et de très peu d'air (voir chapitre VI section 3.1.4), dans de l'eau qui passe d'une pression négative à une pression positive proche de la pression de vapeur saturante. Ces effets auraient plutôt tendance à faire baisser la fréquence ( $K_{\text{gaz}}$  plus faible), ce qui ne va pas dans le bon sens.

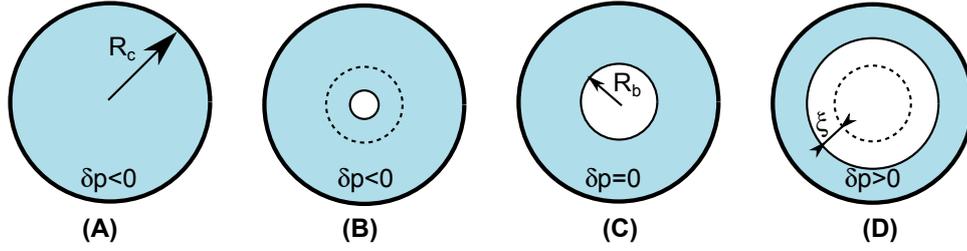
Nous avons donc une relation *de type* Minnaert, mais avec une origine physique probablement différente.

**Effet du confinement** Une correction évidente à prendre en compte est l'effet du confinement : le calcul de Minnaert se place dans le cas d'une bulle dans un liquide infini, or les bulles de cavitation que nous cherchons à décrire apparaissent dans un espace restreint. Pour comprendre l'effet de ce confinement, supposons d'abord que l'inclusion sphérique dans laquelle la cavitation se produit soit infiniment rigide ( $R_c$  constant). Sous cette hypothèse, et en négligeant l'effet de l'évaporation du liquide, on voit bien que la création d'une bulle ou l'augmentation de son volume nécessite de diminuer le volume de liquide (figure IV.6). En effet, aux échelles de temps qui nous intéressent (de l'ordre de la microseconde), le liquide n'a pas le temps de "fuir" à travers l'hydrogel.<sup>161</sup> C'est donc la compressibilité du liquide qui va fixer la raideur du système et non le gaz éventuellement présent dans la bulle.

Anticipons un peu sur le prochain chapitre et essayons de prédire la fréquence d'oscillation attendue dans ce cas. Considérons une bulle de rayon à l'équilibre  $R_b$ , et dont on notera le rayon instantané  $R(t) = R_b + \xi(t)$  (voir figure IV.6). Le changement de rayon

160. Ce module est défini par  $K_{\text{gaz}} = -V \partial p / \partial V$ , les dérivées partielles sous-entendant qu'on se place à  $T$  constant dans le cas d'une transformation isotherme, ou  $S$  constant dans le cas d'une transformation adiabatique réversible (cas considéré par Minnaert). Il est lié à sa pression du gaz (supposé parfait) par  $K_{\text{gaz}} = \gamma_{\text{poly}} p_{\text{gaz}}$  où  $\gamma_{\text{poly}}$  est le coefficient polytropique du gaz à l'intérieur de la bulle, qui vaut 1 pour une transformation isotherme et correspond au rapport des capacités calorifiques  $c_p$  (à pression constante) et  $c_v$  (à volume) constant lorsque la transformation est adiabatique (1,4 pour un gaz parfait diatomique).

161. Nous avons vu en effet au chapitre précédent que le temps typique caractérisant les flux de liquide dans l'hydrogel était de l'ordre de  $t_\alpha \sim 0,1 \text{ s}$ . Dans ce chapitre, nous considérons donc qu'il n'y a aucun flux de liquide depuis l'inclusion vers l'hydrogel.



**FIGURE IV.6** – Oscillations d’une bulle dans une inclusion rigide.  $\delta p$  représente ici l’écart entre la pression du liquide et sa pression lorsque la bulle est à l’équilibre, et est approximativement égal à la pression absolue du liquide. (A) Le liquide est homogène et à pression négative. (B) Une bulle est nucléée et grossit, tendant vers son rayon d’équilibre  $R_b$  (représenté en pointillés). Tant que  $R_b$  n’est pas atteint, la dépression  $\delta p$  continue à “tirer” la bulle vers l’extérieur. En (C), la bulle arrive à son rayon d’équilibre, mais le dépasse à cause de l’inertie (D). À partir du moment où le rayon de la bulle a dépassé le rayon d’équilibre ( $\xi > 0$ ), le liquide est comprimé et repousse la bulle, générant des oscillations autour de  $R_b$ .

$\xi$  engendre un changement de volume du liquide  $\Delta V_\ell \simeq -4\pi R_b^2 \xi$  qui correspond à un changement de pression  $\delta p \simeq -K_\ell \Delta V_\ell / V_\ell$  où  $K_\ell$  est le module élastique de compression de l’eau et  $V_\ell$  le volume de liquide. On a  $V_\ell \simeq V_c = 4\pi R_c^3 / 3$  si on suppose le volume de la bulle négligeable.<sup>162</sup> L’énergie potentielle élastique correspondante vaut  $E_p = \int \delta p dV_\ell$  ce qui donne

$$E_p = \frac{1}{2} \frac{K_\ell}{V_\ell} \Delta V_\ell^2 \simeq \frac{1}{2} k_{\text{bulle}} \xi^2 \quad (\text{IV.10})$$

où on a défini  $k_{\text{bulle}} = 12\pi K_\ell R_b^4 / R_c^3$ , la raideur effective de la bulle par rapport à ses variations de rayon.

Comme dans le cas considéré par Minnaert, c’est le déplacement du liquide autour de la bulle qui est à l’origine de l’inertie du système. Ceci correspond à une masse effective qui vaut (voir par exemple Leighton, 1994)

$$m_{\text{bulle}} = 4\pi \rho_\ell R_b^3 \quad (\text{IV.11})$$

dans le cas où le liquide est infiniment étendu et si les oscillations sont de faible amplitude. Si on suppose le résultat valable dans notre cas (nous calculerons les corrections à apporter à ce résultat au chapitre V sections 2.3.1 et 2.3.2), on trouve la fréquence propre théorique de la bulle confinée

$$f_{\text{th}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{bulle}}}{m_{\text{bulle}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3K_\ell R_b}{\rho_\ell R_c^3}} \quad (\text{IV.12})$$

ce qui donne, si on utilise le résultat  $R_b = \beta R_c$  établi au chapitre précédent :

$$f_{\text{th}} = \frac{1}{2\pi R_b} \sqrt{\frac{3K_\ell}{\rho_\ell}} \beta^{3/2}. \quad (\text{IV.13})$$

Notons la similarité avec l’équation de Minnaert (IV.6) : le module de compression du gaz (à la pression  $p_\ell$ )  $K_{\text{gaz}} = \gamma_{\text{poly}} p_\ell$  est remplacée par celui du liquide  $K_\ell$ , et le confinement intervient *via* le terme supplémentaire  $\beta^{3/2}$ . Si la pression négative statique à laquelle la

162. Cette approximation est justifiée par le fait que  $V_b / V_c = \beta^3 \simeq 0,03$  dans nos expériences.

cavitation apparaît n'intervient pas explicitement dans le résultat, c'est qu'elle est cachée dans la grandeur  $\beta = R_b/R_c$  (voir chapitre III section 3.1).

Une application numérique avec  $\beta = 0,3$ ,  $K_\ell = 2,2 \text{ GPa}$  (Del Grosso et Mader, 1972; Kell, 1975) et  $\rho_\ell = 10^3 \text{ kg/m}^3$  pour l'eau donne

$$\begin{cases} f_{\text{th}} \times R_b \simeq 67 \text{ m/s} \\ f_{\text{th}} \times R_c \simeq 224 \text{ m/s} \end{cases} \quad (\text{IV.14})$$

ce qui est un peu moins du double de la valeur expérimentale (équations IV.1 et IV.9).

La raison la plus évidente qui conduit à cette surestimation est que dans nos expériences l'inclusion n'est pas infiniment rigide. Nous avons vu au chapitre précédent (section 3.1.4) que pour rendre compte de la taille d'équilibre temporaire de la bulle après cavitation il fallait remplacer le module élastique du liquide  $K_\ell$  par un module effectif  $K_{\text{eff}} \simeq 0,7 \text{ GPa}$  dans les expressions calculées en supposant l'inclusion rigide. Comme nous le montrerons au chapitre V, ceci est aussi vrai pour la formule (IV.13) de la fréquence d'oscillation, ce qui permet d'obtenir

$$\begin{cases} f_{\text{th}} \times R_b \simeq 38 \text{ m/s} \\ f_{\text{th}} \times R_c \simeq 126 \text{ m/s} \end{cases} \quad (\text{IV.15})$$

ce qui est beaucoup plus proche des observations expérimentales ( $f \times R_c = 115 \text{ m/s}$  soit  $f \times R_b \simeq 35 \text{ m/s}$ ).

Plusieurs corrections sont à apporter au modèle simple développé ci-dessus. On peut penser notamment à l'effet du confinement ou de l'interaction avec les parois sur la masse effective de la bulle, celui de la tension de surface que nous avons négligée, mais aussi aux conséquences d'une forme non sphérique de la bulle ou à l'impact des non-linéarités. Nous discuterons au chapitre V de la pertinence de ces différents points.

Un autre élément que nous n'avons pas développé ici est l'atténuation des oscillations. Celle-ci peut avoir plusieurs sources, parmi lesquelles figurent la viscosité de l'eau et de l'hydrogel, le rayonnement acoustique de la bulle ou la diffusion thermique. Nous reportons là aussi le lecteur au prochain chapitre pour une analyse de ces effets.

Ces raffinements mis à part, on voit que le modèle arrive bien à reproduire les observations expérimentales, ce qui montre que les oscillations rapides dans le signal de la photodiode sont compatibles avec des oscillations en volume de la bulle.

### 2.2.3 Conclusion

Des oscillations *en volume* de la bulle sont apparemment responsables de la fréquence rapide  $f$  détectée par la photodiode. A cause du confinement, on a de manière équivalente des oscillations en volume du liquide qui l'entoure (et de l'hydrogel). Ceci explique leur grande rapidité, à cause de la faible compressibilité, et donc de la grande rigidité, qui en résulte.

La fréquence de ces oscillations est caractérisée par une relation de type Minnaert, c'est à dire que  $f$  est inversement proportionnelle à la taille de la bulle (ou de l'inclusion). Cependant, pour les raisons précédentes, les valeurs de fréquences sont un ordre de grandeur au-dessus de celles calculées par Minnaert, qui concernent des bulles "libres", c'est à dire dans des liquides pouvant être considérés comme infinis.<sup>163</sup>

163. Voir chapitre V section 2.4.1 pour les critères permettant de supposer que le liquide est infini.

**Remarque** Un point peut sembler mystérieux au lecteur : un oscillateur harmonique vibre habituellement autour d'une valeur moyenne constante. Or les signaux enregistrés par la photodiode montrent que les oscillations se font autour d'une courbe moyenne qui varie fortement dans le temps, se traduisant par la "bosse" que nous avons caractérisée précédemment. Notre vision d'oscillateur serait-elle fautive ? Pas nécessairement. Deux points peuvent être mis en avant : premièrement, la bulle pourrait se translater dans l'inclusion et passer de zones plutôt éclairées (au centre) à des zones plutôt sombres (bords de l'inclusion), provoquant des variations dans l'intensité moyenne sans déformation de la bulle. Notamment, une bulle partant des bords de l'inclusion, se dirigeant vers le centre et continuant à se diriger vers le bord opposé provoquerait dans un signal optique une bosse caractéristique vers le bas comme celle observée expérimentalement. Une autre possibilité que nous avons déjà évoquée est que des oscillations de forme de la bulle viennent se superposer sur les oscillations en volume. Ainsi, la "bosse" pourrait être expliquée par une forme transitoire fortement non sphérique. Ces oscillations de forme pourraient aussi expliquer les oscillations plus lentes qu'on aperçoit sur certains enregistrements comme sur la partie droite de la figure IV.2A. Nous allons voir que les enregistrements en caméra rapide à très haute cadence permettent de répondre à ces interrogations.

### 3 Caméra rapide

Nous avons montré dans la section précédente que la dynamique de cavitation ralentit lorsqu'on augmente la taille des inclusions. Il devrait donc être possible d'observer certains des phénomènes responsables de la signature optique vue précédemment à l'aide d'une caméra rapide, en observant des inclusions de grande taille. Dans le chapitre III, les inclusions étudiées avaient un rayon compris entre 15 et 40  $\mu\text{m}$ . Nous allons ci-après décrire et interpréter ce qu'on observe lorsqu'on élargit la gamme jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  environ.

#### 3.1 Considérations préliminaires

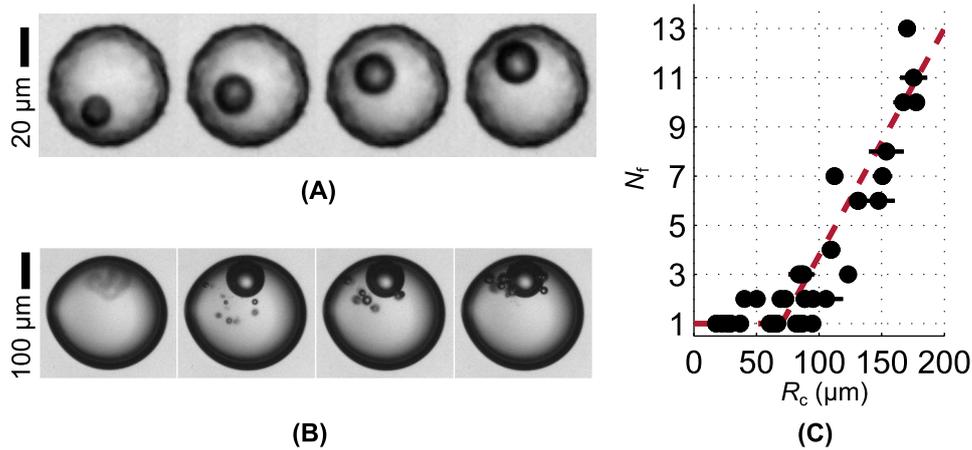
Le premier constat que nous avons fait en augmentant la taille de l'inclusion, c'est que contrairement à ce qui était suggéré par les signaux issus de la photodiode, le processus de cavitation n'est pas similaire pour toutes les tailles d'inclusions. En effet, alors qu'on a systématiquement une seule bulle lors de la cavitation dans des petites inclusions, on peut observer l'apparition de plusieurs bulles pour des rayons plus grands (figures IV.7A-B). Nous avons compté le nombre de bulles présentes après cavitation<sup>164</sup> (figure IV.7C) montrant que le nombre de bulles augmente avec la taille de l'inclusion pour atteindre jusqu'à 13 bulles pour  $R_c$  proche de 200  $\mu\text{m}$ . On peut noter deux éléments caractéristiques :

1. la transition de une bulle vers plusieurs bulles semble se produire sur une plage assez large comprise entre 40 et 100  $\mu\text{m}$ , mais l'augmentation du nombre de bulles paraît assez brutale au dessus de 100  $\mu\text{m}$ ,
2. il subsiste quasi-systématiquement une bulle nettement plus grosse que les autres<sup>165</sup> comme on le voit sur la figure IV.7B.

Ces observations posent plusieurs questions : est-ce que plusieurs bulles sont nucléées simultanément à différents endroits du liquide lorsque la cavitation se produit,

164. Le comptage n'est facile que lorsqu'on observe l'inclusion sur le côté, de façon à ce que toutes les bulles nucléées viennent progressivement s'agglomérer sur le haut de l'inclusion à cause de la poussée d'Archimède, comme sur la figure IV.7. Si on regarde l'inclusion de dessus ou dessous, les bulles se masquent entre-elles. Pour regarder l'inclusion de côté, nous avons renversé l'ensemble du microscope de façon à avoir la platine de translation verticale et l'objectif horizontal (voir aussi annexe G.2).

165. Lorsqu'il n'y a que deux ou trois bulles, il arrive que les tailles soient comparables.



**FIGURE IV.7** – Différence dans la cavitation dans une petite inclusion de  $30 \mu\text{m}$  de rayon environ (A) et une grande inclusion de  $170 \mu\text{m}$  de rayon environ (B), l'intervalle de temps entre chaque images étant de 200 ms. Dans le deuxième cas, plusieurs bulles coexistent après cavitation. L'expérience est vue de côté, et les bulles montent à cause de la poussée d'Archimède (accélération de la pesanteur dirigée vers le bas de l'image). En (C) on trace le nombre de bulles  $N_f$  en fonction du rayon de l'inclusion où se produit la cavitation. Le pointillé rouge est un guide pour l'oeil, et n'est pas basé sur des considérations physiques.

ou est-ce une unique bulle qui se divise? Qu'est-ce qui provoque l'apparition d'une bulle "maître" de taille nettement supérieure aux autres? Pourquoi la taille des inclusions (et donc des bulles) a-t-elle un effet si important sur le nombre de bulles final? Peut-on notamment prédire le nombre de bulles en fonction de la taille de l'inclusion?

Pour tenter de répondre aux questions précédentes mais aussi de manière à comprendre la signature optique mise en évidence par la photodiode, nous avons filmé le processus de cavitation pour des inclusions de rayon compris entre 20 et  $100 \mu\text{m}$  à des cadences allant de 432 000 à 675 000 images par seconde, pour plus de 50 événements de cavitation spontanée.<sup>166</sup>

## 3.2 Naissance de la bulle

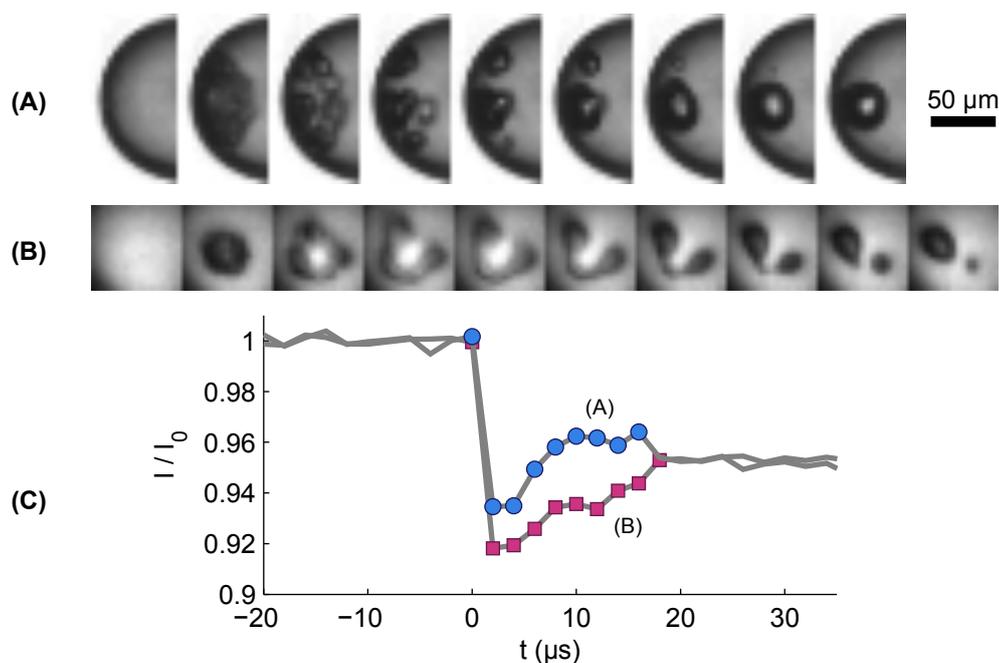
### 3.2.1 Résultats

Deux séquences typiques pour des inclusions d'un rayon voisin de  $60 \mu\text{m}$  et prises à 500 000 images par seconde sont présentées sur la figure IV.8A-B.

Sur la séquence A, la première image après cavitation (la deuxième de la séquence) montre une bulle grande et floue accolée à la paroi.<sup>167</sup> Nous avons observé ceci sur un grand nombre d'enregistrements, ce qui suggère que la bulle naît sur la paroi ou à proximité immédiate, et que les enregistrements comme celui reporté sur la séquence B ap-

166. En collaboration avec l'équipe de Claus-Dieter Ohl à Singapour (Nanyang Technological University), nous avons entrepris une nouvelle série d'expériences pour des inclusions de rayon supérieur à  $100 \mu\text{m}$ . Elles sont en cours de préparation au moment où ces lignes sont écrites.

167. Le flou de la première image correspond probablement à un flou de bougé puisqu'on s'attend à des oscillations en volume de la bulle à 2 MHz environ pour cette taille d'inclusion (voir figure IV.3), soit une période de 500 ns. Le temps d'exposition des images étant de 370 ns (voir section 1.4), l'image est donc moyennée sur plus d'une demi-période d'oscillation. Les images suivantes sont plus nettes, ce qui témoigne de l'atténuation rapide des oscillations en volume : l'intervalle entre chaque image étant de  $2 \mu\text{s}$ , il y a environ 4 oscillations en volume de la bulle entre chaque image. Comme le nombre typique d'oscillations avant atténuation est de 6-8 (voir section 2.1), l'atténuation se produit en 1 à 2 images.



**FIGURE IV.8** – Séquences de cavitation enregistrées en caméra rapide (intervalle de temps entre les images :  $2 \mu\text{s}$ ) : (A) la bulle apparaît contre la paroi gauche, (B) la bulle semble apparaître au centre de l’inclusion, mais se situe probablement contre la paroi haute ou basse, (C) tracé de l’intensité attendue lors des séquences de cavitation précédentes à partir des niveaux de gris des images. Taille des inclusions utilisées pour les séquences A et B : respectivement  $R_c = 64 \pm 6 \mu\text{m}$  et  $R_c = 58 \pm 4 \mu\text{m}$ .

paraissent sur la paroi haute ou basse de l’inclusion (si on considère que le microscope observe de dessous).

En outre, on constate que si la caméra rapide ne résout pas les oscillations en volume, elle met en revanche en évidence des variations importantes dans la forme de la bulle. Concentrons-nous tout d’abord sur la figure IV.8A. Après être nucléée, la bulle paraît s’étaler le long de la paroi plutôt que de croître de manière sphérique, et on devine une forme de “couronne” sur la troisième image. Elle se déstabilise ensuite en plusieurs sous-bulles (on peut en compter cinq sur la quatrième image du film) parmi lesquelles une “gagnante” semble grossir au détriment des autres, pour ne former qu’une seule bulle sphérique à la fin de la séquence.

Sur la figure IV.8B, issue d’une autre expérience, on observe une séquence similaire, vue d’un autre angle (cela correspondrait à regarder la séquence A depuis la gauche des images selon un axe horizontal). On constate effectivement que la séquence B est similaire à la séquence A et permet même d’en interpréter certains points. Premièrement, le “nuage” de la deuxième image en A prend la forme d’un disque en B,<sup>168</sup> qui se creuse dans la troisième image, laissant passer la lumière en son centre. Ceci suggère la création d’une *bulle torique*, dont on aperçoit trois renflements qui grossissent dans les images suivantes. Par la suite, cette structure se regroupe en favorisant, comme dans le cas A, une bulle au détriment des autres. Ici, les bulles sont clairement en contact *via* des ponts gazeux.

Nous avons tracé l’évolution de l’intensité (niveau de gris moyen) des images prises par la caméra sur la figure IV.8C, montrant qu’on retrouve la “bosse” observée dans les

168. Le disque a des dimensions plus petites que la bulle vue en A, ceci pour plusieurs raisons : 1) la bulle nucléée en B est de taille inférieure à celle en A car l’inclusion est environ 10 % plus petite, 2) l’image est peut-être prise un peu plus tôt dans la succession d’événements (la première image où une bulle est présente peut être comprise entre  $t = 0$  et  $t = 2 \mu\text{s}$ , le temps zéro correspondant à la nucléation de la bulle).

signaux photodiode, que nous pouvons maintenant interpréter : elle ne correspond pas à une translation de la bulle vers des zones plus éclairées au sein de l'inclusion comme nous l'avions suggéré, mais plutôt à l'extension latérale maximale de la bulle le long de la paroi. Lorsque la bulle se regroupe dans un deuxième temps, son aire apparente diminue et le signal optique ré-augmente.

### 3.2.2 Discussion

La dynamique très particulière qui suit la nucléation de la bulle près de la paroi peut rappeler l'impact de gouttes sur une surface solide, où de manière similaire à la figure IV.8A, les gouttes s'étalent, éjectent parfois des satellites, puis se regroupent et s'éloignent de la surface en rebondissant.<sup>169</sup> Notre système verrait ainsi se produire un "splash gazeux" contre la paroi. Pourtant, un aspect important différencie les deux phénomènes : dans l'impact de gouttes, il se fait une séparation nette entre une partie du liquide qui forme une couronne qui se déstabilise éventuellement en satellites, et une autre partie qui se regroupe au centre pour former le rebond (Yarin, 2006). Dans notre cas, il n'y a pas de bulle centrale, mais seulement une couronne (la bulle torique), et la bulle qui forme le "rebond" est issue d'une des bulles formées par déstabilisation de la couronne de gaz.

Il reste à comprendre cette dynamique bien particulière : qu'est-ce qui amène à la formation d'une bulle torique, et quel est le mécanisme qui la déstabilise ensuite ?

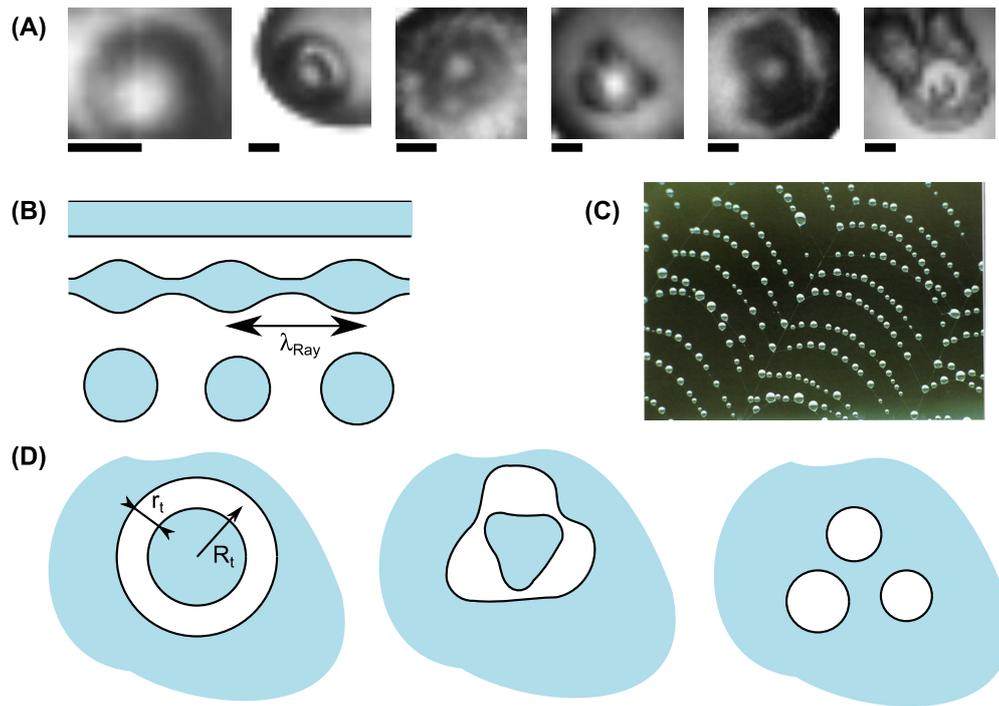
**Formation d'une bulle torique** Comme nous l'avons vu au chapitre I, la présence d'une paroi près d'une bulle brise la symétrie sphérique et l'effondrement de bulles de cavitation (créées avec un laser par exemple) près d'une paroi dans un liquide à pression positive génère des jets dirigés vers la paroi ; Dans certains cas, le jet peut percer le gaz et créer une bulle torique, ce qui pourrait expliquer nos observations. Cependant deux aspects supplémentaires sont à prendre en considération dans notre cas.

Premièrement, le confinement est susceptible de changer significativement l'aspect des lignes de courant en forçant un rebouclage rapide de celles-ci. Deuxièmement, la bulle tend vers une taille finie (équilibre temporaire) et non vers un effondrement complet comme c'est le cas dans la cavitation laser. Or c'est cet effondrement qui engendre le jet. S'il n'y avait pas de dissipation, nos bulles de cavitation s'effondreraient aussi complètement après une oscillation en volume, mais on peut voir sur les enregistrements de la figure IV.5 que le signal optique ne revient pas à son niveau initial après la première oscillation. La bulle ne s'effondre donc pas totalement et on peut donc imaginer que le jet, s'il existe, se développe de façon plus douce. Ceci a une autre conséquence : l'effondrement est habituellement associé à une onde de choc qui dissipe une grande partie de l'énergie et arrête quasi immédiatement les oscillations. Dans notre cas, l'énergie est dissipée plus lentement et autorise une dizaine d'oscillations décroissant lentement en amplitude.<sup>170</sup>

**Déstabilisation de la bulle torique** Une fois la bulle torique formée (quelques exemples tirés de nos expériences sont présentés figure IV.9A), celle-ci évolue. Elle peut être notamment soumise à l'instabilité dite de Rayleigh-Plateau (Plateau, 1873; Rayleigh, 1879) : de

169. La littérature sur les "splashes" étant extrêmement riche, nous nous contenterons de rediriger le lecteur vers les pionniers (Worthington, 1908; Edgerton et Killian, 1954) et vers une revue récente (Yarin, 2006).

170. Ainsi, même si le jet est moins puissant, il pourrait agir par étapes successives en aplatissant progressivement la bulle en tore, ce qui est cohérent avec les enregistrements de la figure IV.5 où on voit une diminution de la valeur moyenne du signal lors des premières oscillations.



**FIGURE IV.9** – (A) Forme initiale de bulles de cavitation pour différentes expériences (barre d'échelle :  $20\mu\text{m}$ ), montrant des bulles toriques évoluant en bourrelets. Sur les photos 1-2 on reconnaît un tore cylindrique, légèrement rugueux dans le cas 3. Les images 4-5 montrent une déstabilisation du cylindre en trois et quatre bourrelets respectivement. Le cas (unique) de l'image 6 est particulier puisque le tore initial très régulier paraît “soufflé” vers le haut par un jet. Les observations 1-5 sont compatibles avec une instabilité de type Rayleigh-Plateau. Cette dernière est connue pour se développer sur des jets liquides (B) ou sur des films de liquide entourant des fils, menant à la formation de gouttes régulièrement espacées et expliquant les motifs formés par la condensation de la rosée sur les toiles d'araignée (C, image tirée de Guyon *et al.*, 2005). La même instabilité se produit sur des cylindres de gaz dans un liquide, ce qu'on peut transposer au cas de bulles toriques se déstabilisant en plusieurs bulles sphériques (D).

la même manière qu'un cylindre de liquide est instable vis-à-vis de perturbations de longueur d'onde suffisamment grande<sup>171</sup> (voir figures IV.9B-C), un cylindre de gaz de rayon  $r_t$  a tendance à se briser en bulles à cause de la croissance d'instabilités de surface liées à la tension superficielle. La taille typique des bulles est  $d_{\text{Ray}} \approx 2\pi r_t / \zeta$ , qui correspond à la longueur d'onde de la perturbation la plus instable, où  $\zeta$  est un nombre sans dimension qui vaut environ<sup>172</sup> 0,5. Ainsi un tube de longueur  $L$  se brisera en un nombre de bulles proche de  $L/d_{\text{Ray}}$ . En transposant ces résultats pour un tore de rayon majeur  $R_t$  et de rayon mineur  $r_t$  (voir figure IV.9D), le nombre de bulles est donc donné par

$$N \sim \zeta \frac{R_t}{r_t}. \quad (\text{IV.16})$$

171. L'instabilité de Rayleigh-Plateau est d'ailleurs aussi invoquée pour la déstabilisation de couronnes dans les “splashes” de bulles (Zhang *et al.*, 2010).

172. Une valeur plus précise est  $\zeta \approx 0,484$  (Chandrasekhar, 1981). Dans le cas d'un cylindre de liquide, la longueur d'onde la plus instable est légèrement plus faible et on a  $\zeta \approx 0,7$  (Chandrasekhar, 1981; Eggers et Villermaux, 2008). Dans les deux cas, le résultat est remarquable car il ne dépend pas de la tension de surface, qui est pourtant à l'origine du phénomène.

Si on suppose que lorsque l'instabilité se développe, les oscillations en volume sont très amorties, le volume de la bulle torique correspond à son volume final lorsqu'elle reprend une forme sphérique de rayon  $R_b$ . Sous cette hypothèse on peut montrer (voir annexe H) que le nombre de bulles attendu est alors

$$N \sim \zeta \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \left( \frac{R_t}{R_b} \right)^{3/2}. \quad (\text{IV.17})$$

Si on mesure  $R_b$  et  $R_t$  sur les séquences de la figure IV.8 (en estimant  $R_t$  à partir de l'extension maximale de la bulle), on trouve  $N \sim 4$  (cas A) et  $N \sim 2$  (cas B), ce qui est proche mais légèrement en dessous des valeurs observées, soit respectivement 5 et 3.

D'autre part, l'instabilité de Rayleigh-Plateau se développe en un temps caractéristique (Chandrasekhar, 1981)

$$\tau_{\text{Ray}} \simeq 1,2 \sqrt{\frac{\rho_\ell r_t^3}{\sigma}} \quad (\text{IV.18})$$

où  $\sigma$  est la tension de surface de l'eau et  $\rho_\ell$  sa masse volumique.<sup>173</sup> Sachant que l'interprétation de nos données conduit à estimer  $r_t$  compris entre 2 et 8  $\mu\text{m}$  (voir annexe H), on trouve que le temps caractéristique de l'instabilité est de l'ordre de 0,5 à 4 microsecondes, précisément l'ordre de grandeur des temps observés expérimentalement (voir figures IV.8A-B).

**Mûrissement** La disparition de certaines bulles au profit d'une plus grosse peut provenir d'une forme de mûrissement d'Ostwald : à cause de la pression de Laplace, les petites bulles ont tendance à se vider dans les plus grosses. Ce phénomène doit être particulièrement efficace lorsque les bulles sont encore connectées par un filet de gaz comme sur la figure IV.8B : on voit d'ailleurs très nettement qu'un mode à trois bulles est sélectionné au début, mais qu'une bulle est aspirée par ses voisines. Parmi les deux bulles restantes, l'une d'elle grossit au détriment de l'autre jusqu'à ce que le lien entre les deux soit rompu.

**Conclusion** Ces considérations montrent que nos observations sont compatibles avec une instabilité de type Rayleigh-Plateau,<sup>174</sup> mais ne permettent pas de prédire a priori le nombre final de bulles (et donc la courbe IV.7C), ceci pour plusieurs raisons :

- Dans la formule (IV.17) nous connaissons les variations de  $R_b$  en fonction de  $R_c$  (voir chapitre VI équation III.11) mais pas celles de  $R_t$ , puisque la géométrie du tore dépend de l'interaction complexe de la bulle avec les mouvements de liquide (jets ...) dont nous n'avons ni prédiction théorique ni caractérisation expérimentale.

173. Dans le cas d'un cylindre de liquide, l'instabilité se développe légèrement plus lentement, et on a  $\tau_{\text{Ray}} \simeq 3 \sqrt{\rho_\ell r_t^3 / \sigma}$  (Chandrasekhar, 1981; Eggers et Villermaux, 2008). Notons que cette fois-ci la tension de surface intervient, ce qui est réconfortant.

174. La prédiction d'un nombre de bulles légèrement inférieur à celui observé peut être expliquée par le fait que l'instabilité se met en route simultanément à la formation du tore, qui comporte des phases où ses dimensions sont réduites à cause des oscillations en volume. Notamment, on peut constater que l'ordre de grandeur de  $\tau_{\text{Ray}}$  est tel qu'il est plus grand que la période typique des oscillations en volume de la bulle (0,2 à 0,8 microsecondes) mais d'un facteur qui n'est pas très grand devant 1, ce qui laisserait la possibilité d'un léger développement de l'instabilité pendant ces oscillations initiales. Ceci donne des perspectives intéressantes de modélisation de l'instabilité de Rayleigh-Plateau sur des cylindres de rayon variable dans le temps ...

- Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre de bulles final n'est pas égal au nombre de bulles issus de la déstabilisation du tore, à cause de phénomènes de coalescence, de vidage ou d'effondrement (figures IV.8A-B).

On peut cependant supposer que malgré la coalescence ou l'effondrement des sous-bulles formées, le nombre final de bulles  $N_f$  va être d'autant plus grand que le nombre  $N$  de bulles issues de cette instabilité est grand.

De plus, cette étude met bien en évidence la provenance des multiples bulles observées pour les grandes inclusions (figure IV.7) : elles ne proviennent pas de sites de nucléation distincts mais d'une seule bulle qui se déstabilise.

**Remarque** Puisqu'on observe sur la figure IV.7 que  $N_f$  augmente avec  $R_c$ ,  $N$  doit donc aussi augmenter avec  $R_c$  ce qui implique d'après (IV.17) que le rayon majeur du tore  $R_t$  doit augmenter plus rapidement que  $R_b$ . Autrement dit, la bulle torique doit être beaucoup plus étendue (relativement à la taille de la bulle finale ou à la taille de l'inclusion) dans les grandes inclusions que dans les petites. Comment expliquer ceci ?

Si un jet de vitesse  $v$  doit percer une bulle sphérique de rayon  $R_b$ , le processus est d'autant plus efficace que l'inertie du jet est grande devant les phénomènes capillaires qui tendent à maintenir la bulle sphérique. Le rapport de ces deux effets est quantifié par le nombre de Weber qui vaut ici (voir annexe E)

$$We = \frac{2\rho_\ell \mathcal{C}^2 \beta}{\sigma} R_c \quad (\text{IV.19})$$

avec  $\mathcal{C} \simeq 115$  m/s. On voit que le nombre de Weber augmente (linéairement) lorsqu'on augmente  $R_c$ . Ainsi, la bulle se perce plus facilement pour les grandes inclusions et la formation d'un tore est plus efficace.<sup>175</sup>

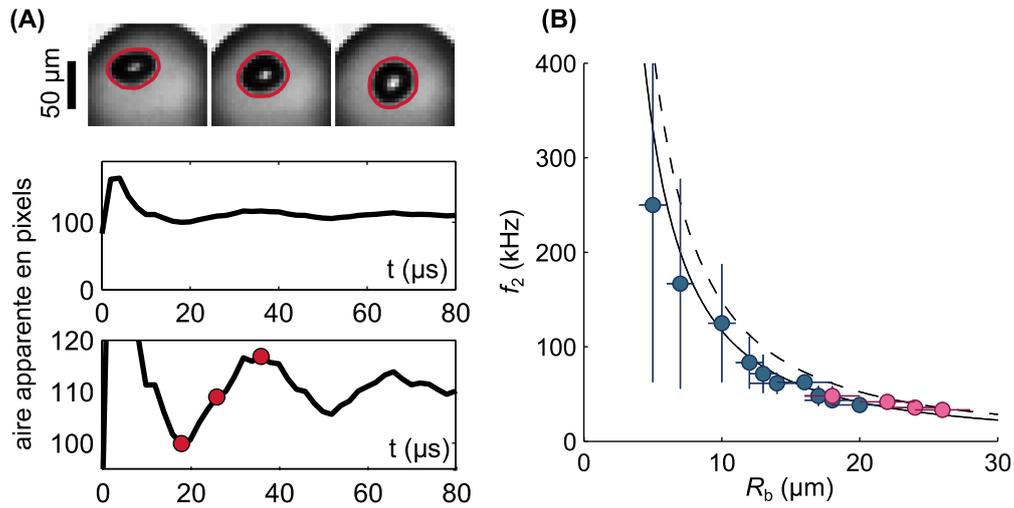
### 3.3 Oscillations de forme

A la suite des évènements décrits ci-dessus, la bulle tend vers sa forme sphérique d'équilibre, mais on voit que sa forme initiale après regroupement est généralement ellipsoïdale, allongée le long de la paroi (septième image de la figure IV.8A, première image de la figure IV.10A). Des oscillations de forme peuvent donc se produire, et sont d'ailleurs très bien visibles sur certains films de caméra rapide. Elles sont néanmoins très rapidement atténuées, typiquement en 2 à 4 oscillations.

Le moteur de ces oscillations est la tension de surface qui ramène la bulle vers une forme sphérique pour minimiser sa surface, et l'inertie du liquide déplacé qui permet à la bulle de dépasser cette position d'équilibre. On ne peut les observer que si l'amortissement, provenant ici principalement de la viscosité du liquide, est suffisamment faible.<sup>176</sup>

<sup>175</sup>. Une question reste ouverte : pour les petites inclusions (où les films en caméra rapide ne permettent pas de distinguer les étapes de déformation de la bulle à cause de la rapidité du processus), y a-t-il toujours formation d'un tore ? Pour y répondre, il faudrait connaître le nombre de Weber à partir duquel la bulle se perce dans notre géométrie et notre dynamique particulière. D'après les résultats présentés en annexe H, les estimations des rayons mineur et majeur du tore  $r_t$  et  $R_t$  sont très proches pour  $R_c < 30 \mu\text{m}$ , et il semblerait donc qu'on puisse s'approcher d'un régime où le jet n'est pas assez puissant pour percer la bulle.

<sup>176</sup>. Ceci est quantifié par le nombre d'Ohnesorge  $Oh = \eta / \sqrt{\rho_\ell \sigma R_b}$  avec  $\eta$  la viscosité du liquide et  $R_b$  le rayon d'équilibre de la bulle. Dans notre cas il est typiquement de l'ordre de 0,05, alors que la transition vers un régime suramorti apparaît plutôt généralement pour  $Oh_c \simeq 0,2-0,3$  (voir par exemple Padrino *et al.*, 2008; Ashgriz et Movassat, 2011). Aussi,  $Oh/Oh_c$  est proche du facteur de qualité de la bulle (vue comme un oscillateur), qui serait donc de l'ordre de 5 dans notre cas. Ceci est cohérent avec le nombre d'oscillations observé qui suggère un facteur de qualité de quelques unités.



**FIGURE IV.10** – Oscillations de forme de la bulle. (A) En haut : séquence d’images tirée du film de la caméra rapide. Une analyse d’image par détection de contour permet de mettre en évidence les oscillations : sur les graphes du dessous, on a tracé l’aire apparente de la bulle (en nombre de pixels). Sur le graphe du milieu, on y voit nettement le “splash” initial, caractérisé par un pic d’aire apparente aux temps courts (expliquant la “bosse” observée par la photodiode). On devine aussi des oscillations d’amplitude plus faible, qui sont mieux visualisées à l’aide d’agrandissement vertical (graphe du bas). Les trois points correspondent aux trois images. (B) Tracé des fréquences d’oscillation en fonction du rayon de la bulle pour différentes expériences (bleu : cavitation spontanée, rouge : cavitation déclenchée par laser). Pointillé noir : formule de Lamb (IV.21) avec une tension de surface  $\sigma = 71$  mN/m. Trait noir continu : tracé pour  $\sigma = 45$  mN/m.

Une analyse d’images par détection de contour faite sur les films concernés permet de visualiser les oscillations (figure IV.10A). La mesure de leur fréquence (voir méthode en annexe G.2), est reportée sur la figure IV.10B.

On peut comparer les fréquences observées avec la prédiction de Lamb (1932) qui concerne des bulles non amorties dans un liquide infini :

$$f_n^2 = \frac{(n-1)(n+1)(n+2)\sigma}{4\pi^2 \rho_\ell R_b^3} \quad (\text{IV.20})$$

où  $f_n$  est la fréquence propre du mode  $n$ , qui correspond à une oscillation à  $n$  lobes, et  $R_b$  le rayon d’équilibre de la bulle. Il est clair que la forme ellipsoïdale de départ des bulles excite à un mode à deux lobes ( $n = 2$ ), on attend donc une fréquence d’oscillation

$$f_2 = \sqrt{\frac{3\sigma}{\pi^2 \rho_\ell}} R_b^{-3/2}. \quad (\text{IV.21})$$

En prenant une tension de surface de l’eau pure  $\sigma = 71$  mN/m on trouve un bon accord avec les fréquences observées, mais les points expérimentaux sont mieux décrits en prenant une tension de surface effective  $\sigma' = 40 - 50$  mN/m (voir figure IV.10B). Plusieurs facteurs pourraient expliquer ce décalage :

- Il est possible que l’eau à l’intérieur des inclusions soit contaminée par des traces du monomère ou autres résidus chimiques issus de la polymérisation de l’hydrogel. A l’aide de la spectroscopie d’absorption, Wheeler et Stroock (2009) détectent la présence de solutés qui ne sont pas en concentration suffisante pour changer de

manière significative le potentiel chimique de l'eau, mais qui pourraient avoir un impact plus important sur la tension de surface.

- Le confinement de la bulle pourrait altérer les fréquences de résonance de Lamb en modifiant l'énergie cinétique du liquide déplacé lors des oscillations et donc la masse effective de la bulle.<sup>177</sup>

Si on revient sur les signaux enregistrés avec la photodiode, il est très possible que les oscillations “basse fréquence” (ordre de grandeur : 100 kHz) parfois observées à la suite des oscillations en volume soient liés aux déformations de type Lamb.<sup>178</sup>

### 3.4 Ejection de la bulle et déclin de la dynamique rapide

Simultanément aux oscillations présentées dans la section précédente, on constate que la bulle est “éjectée” de la paroi et se dirige vers le centre de l'inclusion. Cet effet est très net sur les images de la figure IV.10A, et est représenté pour un autre cas sur la figure IV.11A. Ce mouvement décéléré témoigne de la fin de la dissipation de l'énergie initialement stockée dans le liquide à pression négative.<sup>179</sup> Nous allons ci-après caractériser la trajectoire pour comprendre l'origine de cette propulsion, qui est au premier abord surprenante. En effet, il est habituel pour les bulles de cavitation près d'une paroi d'observer un mouvement en direction de la paroi (lié aux jets évoqués précédemment), et non l'inverse (Lauterborn et Kurz, 2010).<sup>180</sup> Nous allons étudier la dynamique d'éjection pour tenter de comprendre son origine.

#### 3.4.1 Résultats

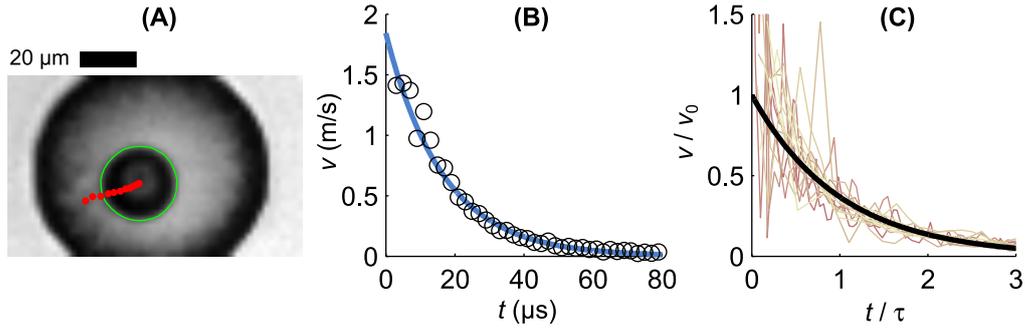
Une analyse d'images permet de suivre le mouvement du centre apparent de la bulle en fonction du temps (IV.11A) et de mesurer sa vitesse qui suit approximativement une loi exponentielle décroissante dans le temps (figure IV.11B). En général, le signal est assez bruité dans les premiers instants (voir figure IV.11C) à cause de la dynamique particulière de “splash” que nous avons mise en évidence précédemment, qui rend hasardeuse la définition de la position d'un “centre de masse” pour la bulle. Pour cette raison, il est difficile de quantifier sa vitesse translationnelle initiale.

177. Notons aussi que la dissipation visqueuse n'est pas prise en compte dans la formule de Lamb et peut décaler légèrement la résonance.

178. Sur la figure IV.2 la fréquence “basse” est de l'ordre de 300 – 400 kHz. Or pour une inclusion proche de  $40\ \mu\text{m}$  de rayon on attend une bulle de cavitation proche de  $R_b \sim 10\ \mu\text{m}$  où les fréquences de Lamb prédites sont proches de 100 – 150 kHz. Sans avoir les images, il est difficile de dire si le décalage dans ce cas précis provient de l'excitation d'un autre mode de déformation d'ordre supérieur, du couplage des oscillations avec une rotation, d'un effet d'observation ou d'une autre source.

179. On peut d'ailleurs estimer l'énergie libérée par la cavitation qui est de l'ordre de  $\Delta p V_b$  où  $\Delta p$  est la tension avant cavitation et  $V_b$  le volume de la bulle de cavitation. Ceci correspond à environ 10 nJ pour des inclusions de  $20\ \mu\text{m}$  de rayon (soit  $10\ \mu\text{J}$  pour  $R_c = 200\ \mu\text{m}$ ). L'ordre de grandeur paraît petit mais ce sont des énergies importantes à cette échelle, ce qui se manifeste dans les très grandes vitesses qui sont générées lors de la cavitation.

180. Dans certains cas où la bulle est éloignée de la paroi (rapport entre sa distance à la paroi et son rayon maximal plus grand que 1) ou si cette dernière est très souple, on peut voir le mouvement opposé, mais ces conditions ne sont a priori pas vérifiées dans nos expériences. Pour l'effet d'une paroi souple, l'élasticité critique en dessous de laquelle on observe des contre-jets est de l'ordre de 1 MPa (Brujan *et al.*, 2001a,b), ce qui est trois ordres de grandeur en dessous de l'élasticité de l'hydrogel que nous utilisons.



**FIGURE IV.11** – (A) Analyse d’image basée sur une détection de contour de la bulle (en vert), permettant de suivre son mouvement de translation. Les points rouges représentent les positions successives du centre de masse apparent de la bulle, et sont séparés de  $2\mu\text{s}$  (le mouvement est dirigé vers la droite). (B) Vitesse en fonction du temps déduite de l’analyse d’images pour l’expérience montrée en A. Trait bleu : ajustement exponentiel  $v = v_0 \exp(-t/\tau)$ . (C) Ensemble des données analysées (17 expériences) réduit sur la même courbe en adimensionnant le temps à l’aide de  $\tau$  et la vitesse à l’aide de  $v_0$ .

Nous mesurons donc une vitesse initiale effective  $v_0$  à partir d’un ajustement exponentiel des données (figures IV.11B-C) c’est-à-dire

$$v(t) = v_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{IV.22})$$

où  $\tau$  est un temps caractéristique d’amortissement. Nous avons mesuré  $v_0$  et  $\tau$  sur dix-sept films rapides de cavitation spontanée où la bulle de cavitation apparaît sur le bord de l’image, permettant de supposer que le vecteur vitesse est dans le plan de l’image (figure IV.12). Les résultats sont présentés figure IV.12.

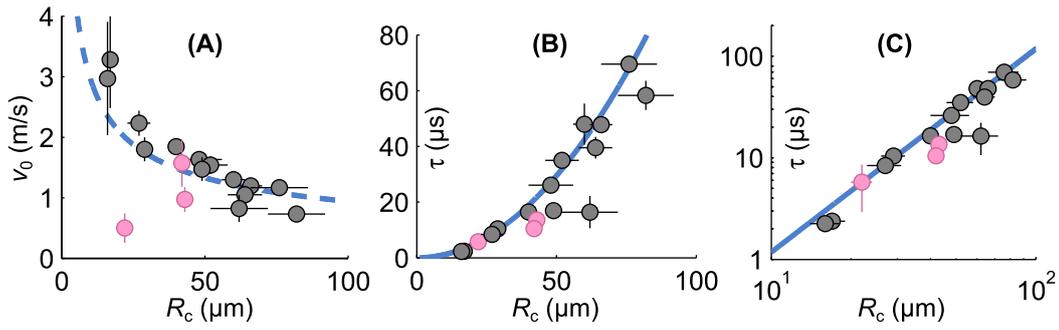
**Vitesse initiale** On constate que la vitesse de translation de la bulle est de l’ordre de quelques mètres par seconde et diminue quand le rayon de l’inclusion augmente (figure IV.12A).<sup>181</sup>

La donnée de la vitesse de translation est intéressante car elle renseigne sur l’énergie restante après le processus complexe de cavitation décrit plus haut. On peut notamment se poser la question de la proportion d’énergie potentielle initiale (stockée dans le liquide à pression négative) qui est convertie “utilement” en translation de la bulle. Dans un milieu infini, la masse effective d’une bulle en translation est  $m_{b,t} = 2\pi\rho_\ell R_b^3/3$  (voir par exemple Brennen, 1995), on a donc une énergie cinétique de translation  $E_{\text{translation}} \sim \rho_\ell R_b^3 v_0^2$ . L’énergie stockée dans le liquide à pression négative et “relâchée” lors de la cavitation est  $E_{\text{stockée}} \simeq \Delta p V_b/2 \sim \Delta p R_b^3$ , ce qui donne

$$\frac{E_{\text{translation}}}{E_{\text{stockée}}} \sim \frac{\rho_\ell v_0^2}{\Delta p} \quad (\text{IV.23})$$

ce qui, pour une pression négative de  $-20\text{ MPa}$  et les vitesses d’environ  $3\text{ m/s}$  enregistrées pour les petites inclusions ( $R_c \simeq 15-20\mu\text{m}$ ), donne un rapport d’environ  $4.10^{-4}$  et tombe à  $4.10^{-5}$  pour  $v_0 \simeq 1\text{ m/s}$  comme observé pour les grandes inclusions ( $R_c \simeq 15-20\mu\text{m}$ ). Notons que la taille de l’inclusion ne joue pas explicitement dans la formule (IV.23) puisque les deux énergies concernées sont proportionnelles au volume de liquide.

<sup>181</sup>. Les trois points indiqués en rouge correspondent à des cas où la bulle paraît s’arrêter immédiatement à proximité de la paroi de l’inclusion, rendant difficile la prédiction d’une vitesse initiale. Il est possible que pour ces cas, il y ait une “interférence destructive” entre le mouvement naturel de la bulle et un mouvement global de liquide dans l’inclusion initié plus tôt lors des oscillations rapides de la bulle.



**FIGURE IV.12** – (A) Dépendance de la vitesse initiale effective  $v_0$  en fonction du rayon  $R_c$  de l’inclusion. La prédiction théorique (IV.26) avec un préfacteur 1,1 est tracée en trait pointillé bleu. (B) Dépendance du temps caractéristique d’amortissement  $\tau$  en fonction de  $R_c$ , tracé en échelle logarithmique (log-log) sur (C). Trait bleu : ajustement des données à l’aide de la formule (IV.25). Les points en rouge correspondent à des cas où l’ajustement (IV.22) est douteux à cause du faible nombre de points (correspondant à un arrêt quasi-immédiat de la bulle sur le film rapide).

On peut en déduire que la quasi-intégralité de l’énergie est dissipée avant la mise en mouvement de la bulle en translation, mais aussi que la récupération d’énergie par la bulle pour son mouvement de translation est bien plus efficace dans les petites inclusions.

**Temps d’amortissement** Comme on le voit sur les figures IV.12B-C, l’amortissement du mouvement de translation est d’autant plus rapide que l’inclusion est petite. Ceci peut paraître surprenant puisque le frottement sur une petite bulle est moindre que sur une bulle de taille plus importante, mais il faut prendre aussi en compte l’inertie. En effet, à frottement égal, un système de masse effective plus grande met plus longtemps à s’amortir, de sorte que  $\tau$  est déterminé par une compétition entre l’inertie et le frottement. Nous avons vu au paragraphe précédent que la masse effective d’une bulle en translation croît comme  $R_b^3$ , alors que la traînée d’une bulle varie comme  $R_b$  (Magnaudet et Eames, 2000). On attend donc  $\tau \sim R_b^2$  ce qui est confirmé expérimentalement (voir ajustement sur les figures IV.12B-C). On peut en fait montrer (voir annexe F) que le temps d’amortissement de la vitesse d’une bulle en translation dans un liquide infini est

$$\tau = \frac{2}{3Y} \frac{R_b^2}{\nu} \quad (\text{IV.24})$$

où  $\nu$  est la viscosité cinématique ( $\nu \simeq 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  pour l’eau) et  $Y$  un nombre qui vaut 4 si le nombre de Reynolds<sup>182</sup> est faible ( $\text{Re} \ll 1$ ) et 12 si  $\text{Re} \gg 1$  (voir annexe F). Dans notre cas, le nombre de Reynolds initial de la bulle en translation est de l’ordre de 20 – 50 (voir annexe E), nous sommes donc dans un cas intermédiaire où la formule (IV.24) n’est pas strictement valable. Malgré tout, nos expériences sont bien reproduites par cette expression en utilisant un coefficient effectif  $Y' \simeq 5$ , c’est à dire qu’on ajuste les données avec

$$\tau = \frac{2\beta^2}{3Y'} \frac{R_c^2}{\nu} \quad (\text{IV.25})$$

où on a utilisé la relation  $R_b = \beta R_c$  avec  $\beta \simeq 0,3$  (voir chapitre VI section 3.1).<sup>183</sup>

182. Le nombre de Reynolds quantifie le rapport entre l’effet de la viscosité et les effets inertiels, on peut l’exprimer sous la forme  $\text{Re} = 2R_b v/\nu$  pour une bulle, où  $v$  est la vitesse de translation de la bulle.

183. Notons que la valeur  $Y'$  inclut aussi le fait que la bulle n’est pas en milieu infini : sa masse effective mais aussi sa traînée s’en trouvent modifiées.

### 3.4.2 Discussion

Si, comme nous venons de le voir, les variations du temps d'amortissement en fonction de la taille de l'inclusion sont faciles à comprendre, celles de la vitesse peuvent sembler plus mystérieuses : d'où vient cette chute conséquente de la récupération d'énergie par la bulle lorsqu'on augmente la taille de l'inclusion ?

On peut interpréter ceci de la manière suivante : comme l'essentiel de l'énergie est dissipée dans les étapes précédant le regroupement de la bulle par divers processus (voir chapitre V section 2.5), les deux seules sources d'énergie qui restent pour la propulsion de la bulle sont 1) des mouvements résiduels de liquide non amortis au sein de l'inclusion et 2) l'énergie de surface conférée à la bulle par la déformation de celle-ci en dehors d'un état sphérique. Si nous n'avons pas de mesure directe des lignes de courant pour tester l'hypothèse 1, nous montrons ci-après que nos observations sont compatibles avec le cas 2.

En supposant que la bulle après regroupement a initialement une forme allongée le long de la paroi, on peut imaginer que, de la même manière qu'un ballon élastique qu'on aurait écrasé sur le sol est propulsé vers le haut lorsqu'on le relâche, la reprise de la forme sphérique entraîne un mouvement dirigée à l'opposé de la paroi. L'énergie disponible est liée à la tension de surface, et vaut  $E_\sigma = \epsilon \sigma R_b^2$  où  $\epsilon$  est un facteur numérique qui dépend de la forme initiale de la bulle. L'énergie de translation initiale acquise par la bulle par conversion de cette énergie potentielle "capillaire" en énergie cinétique serait alors  $E_c = \gamma \rho R_b^3 v_0^2$  où  $\gamma$  est un facteur numérique qui vaut  $2\pi/3$  dans le cas d'une bulle dans un liquide infini. L'égalisation des deux énergies en utilisant  $R_b = \beta R_c$  conduit à une estimation de la vitesse initiale

$$v_0 \simeq \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \ell R_c}} \quad (\text{IV.26})$$

avec un préfacteur qui vaut  $(\epsilon/\gamma\beta)^{1/2}$  et qui est de l'ordre de<sup>184</sup> 1. On retrouve ainsi que la vitesse de la bulle diminue lorsque le rayon de l'inclusion augmente, et la prédiction quantitative de la formule (IV.26) est en bon accord avec les points expérimentaux si on utilise un préfacteur 1, 1 (voir pointillé sur la figure IV.12).

Ce type de propulsion n'est jamais observé dans les enregistrements de cavitation laser, car la bulle s'effondre avant de pouvoir reprendre une forme sphérique. La taille finie de la bulle de cavitation (due au confinement et à la métastabilité permanente) est donc cruciale.<sup>185</sup>

#### Remarques

- Le résultat (IV.26) suppose que la bulle a toujours la même forme ( $\epsilon$  constant) au début du processus, et que toute l'énergie capillaire disponible est récupérée pour la mise en mouvement. En réalité, la forme de la bulle dépend du processus complexe qui précède (instabilité, mûrissement ...), et la récupération de l'énergie doit dépendre de la distance à la paroi (c'est l'interaction avec la paroi qui permet la propulsion, et celle-ci diminue à mesure qu'on s'en éloigne) qui, comme la forme de la bulle, peut varier d'une expérience

184. On peut en effet remarquer que  $4\pi\epsilon$  représente l'excès relatif d'aire de la bulle initiale par rapport à la forme sphérique. Si cet excès est de 10 % on trouve  $(\epsilon/\gamma\beta)^{1/2} \simeq 1,5$  en prenant pour  $\gamma$  la valeur dans le cas du liquide infini. Si il n'est que de 1 %, on a  $(\epsilon/\gamma\beta)^{1/2} \simeq 0,5$ .

185. Aussi, comme cette propulsion a lieu après les oscillations en volume de la bulle, les jets (liés à ces oscillations) sont probablement fortement atténués et ne peuvent pas entraîner la bulle de manière considérable, quelle que soit leur direction. Au contraire, ce sont les jets qui déterminent le mouvement de la bulle dans le cas de la cavitation laser près d'une paroi.

sur l'autre. Ceci expliquerait le bruit dans les points expérimentaux de la figure IV.12A.

- S'il n'est pas exclu que la bulle puisse aussi être propulsée par le mouvement global du liquide dans l'inclusion, deux éléments jouent en défaveur de cette hypothèse. Premièrement, l'arrêt du mouvement serait alors donné par la diffusion de quantité de mouvement sur l'ensemble de l'inclusion, ce qui se fait en un temps caractéristique  $\tau' \simeq R_c^2/\nu$  qui est plus grand que les valeurs observées d'un facteur  $3Y'/2\beta^2$  d'après la formule (IV.25) soit un facteur 100 environ. Deuxièmement, on s'attendrait alors à ce que la vitesse initiale *augmente* lorsque  $R_c$  augmente. En effet la vitesse des écoulements ne change pas avec  $R_c$  (voir section 2.2.1), mais la taille de la bulle augmente avec  $R_c$ , rendant plus efficace l'interaction entre celle-ci et le fluide.
- Ce type de propulsion ne peut exister que si  $Re > 1$  et  $We < 1$ . En effet comme nous l'avons constaté, le passage de la bulle d'un état allongé vers un état sphérique entraîne des oscillations de forme (voir section 3.3), or dans le cas  $Re \ll 1$  le caractère symétrique de l'oscillation produirait un simple mouvement d'aller-retour près de la paroi à cause du caractère réversible des équations hydrodynamiques dans ce cas<sup>186</sup> ; il est même possible qu'il n'y ait en fait qu'une relaxation de forme de la bulle sans oscillation. D'autre part  $We < 1$  assure que la bulle ne se brise pas lors de son mouvement. En utilisant la formule (IV.26) on peut montrer (voir annexe E) qu'au début de la phase de décélération on a

$$\begin{cases} Re &= \frac{2\beta}{\eta} \sqrt{\rho_\ell \sigma R_c} \\ We &= 2\beta \end{cases} \quad (IV.27)$$

Le nombre de Weber est donc constant avec  $R_c$ , égal à  $2\beta \simeq 0,6 < 1$ , et le nombre de Reynolds varie entre 20 et 50 pour des rayons d'inclusion compris entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ . Les deux égalités sont donc vérifiées.

### 3.5 Conclusion

Les enregistrements de caméra rapide nous ont apporté des informations sur une dynamique insoupçonnée, faite d'instabilités, d'oscillations de forme et de propulsion capillaire. Si on en était resté aux résultats du chapitre précédent, on aurait pu conclure que la bulle de cavitation apparaissait directement au sein du liquide. En fait, la bulle naît au contact de la paroi ou à proximité, et un mécanisme d'auto-éjection l'en éloigne en quelques microsecondes, donnant l'illusion précédente lorsqu'on n'utilise pas une résolution temporelle suffisante. Le seul indice de cette dynamique complexe aux temps longs est le nombre de bulles final qui varie avec la taille de l'inclusion.

Comme attendu, les oscillations rapides en volume de la bulle déduites des signaux optiques ne sont pas résolues par la caméra rapide.<sup>187</sup> Nous allons montrer dans la section suivante qu'on peut obtenir une preuve "en images" de leur existence, mais à un prix, celui de déclencher la cavitation au lieu d'attendre qu'elle se produise spontanément.

186. Ce résultat, très important pour la nage des organismes microscopiques qui vivent dans un monde à bas nombre de Reynolds, est connu sous le nom de "Scallop theorem" (Purcell, 1977).

187. Pourtant, les cadences utilisées, proches d'un million d'images par seconde, sont proches du maximum accessible actuellement, exception faite de la caméra Brandaris développée à l'université de Twente (Pays-Bas) qui peut aller au-delà de 20 millions d'images par seconde (Chin *et al.*, 2003).

## 4 Strobophotographie laser

### 4.1 Principe

**Montage** Afin d'imager la bulle lors de ses premiers instants, nous avons utilisé un montage de photographie stroboscopique laser (voir figure IV.13A) qui permet d'obtenir des images des inclusions quelques nanosecondes après avoir déclenché la cavitation, avec un temps d'exposition de quelques nanosecondes également. Le principe est simple : un laser infrarouge (Nd :YAG) émet une impulsion d'une durée de 7,5 ns, dédoublée à l'aide d'un cristal non linéaire. Deux impulsions sortent ainsi simultanément du laser, une dans l'infrarouge et une dans le vert, de fréquence double par rapport à la précédente. L'impulsion infrarouge est focalisée dans l'échantillon *via* un objectif de microscope et sert à déclencher la cavitation. Son énergie est réglable entre 0 et 2 mJ environ. L'impulsion verte sert à éclairer l'échantillon un peu après avoir déclenché la cavitation, en un "flash" extrêmement bref. De cette manière, la durée d'exposition de l'image enregistrée par la caméra n'est pas fixée par la vitesse d'obturation de cette dernière, mais par la durée de l'impulsion laser verte. Cette dernière est retardée par rapport à l'impulsion infrarouge grâce au passage à travers une fibre optique : le délai  $t$  entre les deux impulsions est ainsi fixé par la géométrie du montage et par la longueur de la fibre  $L_f$ . Avec les fibres utilisées,  $L_f$  pouvait être choisi entre 1 m et 100 m correspondant à un délai compris entre 2 et 500 ns environ selon la formule

$$t = \frac{L_f - L_0}{C_f} \quad (\text{IV.28})$$

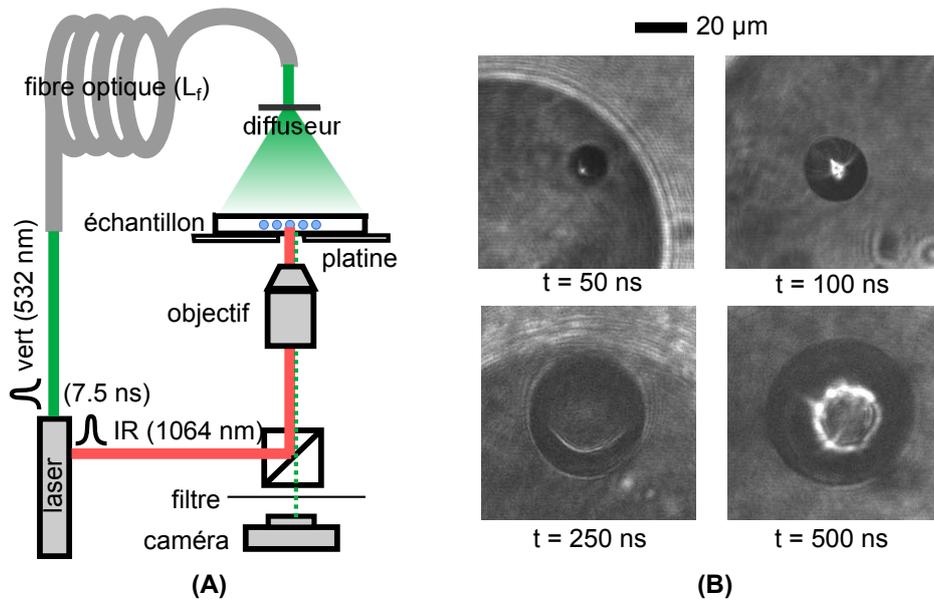
où  $L_0 = 0,60$  m et  $C_f = 2,0 \cdot 10^8$  m/s (indice de la fibre :  $n_f = C/C_f \approx 1,5$  où  $C = 3,0 \cdot 10^8$  m/s est la vitesse de la lumière dans le vide).

**Préparation des échantillons** Avant de déclencher la cavitation, les échantillons d'hydrogel contenant des inclusions sphériques sont déshydratés pendant quelques jours dans un environnement à humidité contrôlée généré à l'aide de solutions salines (voir chapitre II section 4.2.2) de façon à rendre l'eau métastable. Les pressions négatives correspondantes sont comprises entre  $-15$  et  $-20$  MPa ; comme nous le verrons au chapitre V, on ne s'attend pas à ce que des variations de cet ordre de grandeur affectent sensiblement la dynamique de cavitation.<sup>188</sup>

**Discussion** L'avantage de ce montage est la brièveté de l'éclairage qui permet d'éviter le flou de bougé, et les temps courts auxquels il accède tout en ayant une résolution maximale de l'image : il n'y a pas de limitation de taille comme dans le cas de la caméra rapide. L'inconvénient est qu'on n'obtient qu'une seule image par expérience et qu'il faut donc réaliser une série d'expériences dans des conditions similaires pour reconstruire la dynamique complète. De plus, le fait de devoir déclencher la cavitation au laser est susceptible d'introduire des différences par rapport au cas de la cavitation spontanée.

Deux méthodes de déclenchement sont possibles. La première consiste à focaliser le laser directement dans le liquide de façon à provoquer la cavitation en chauffant loca-

188. En effet la fréquence des oscillations rapides varie en  $\Delta p^{1/6}$  où  $\Delta p$  est la tension statique dans le liquide avant cavitation. Une variation de  $\pm 15\%$  dans  $\Delta p$  engendre donc des variations relatives de fréquence inférieures à 3 %. De la même manière, le rayon à l'équilibre de la bulle après oscillations subit des variations de l'ordre de 6 % puisqu'il dépend de  $\Delta p^{1/3}$ .



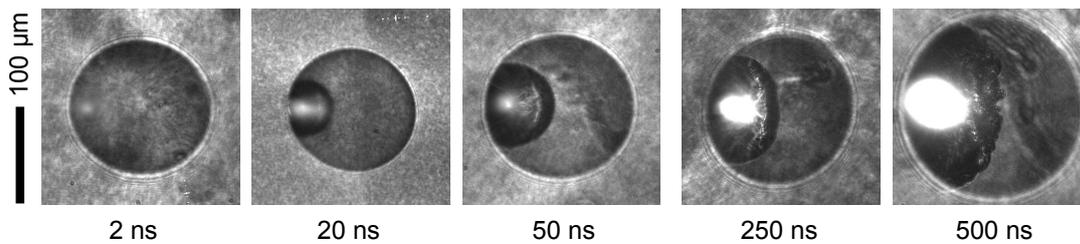
**FIGURE IV.13** – Montage de strobophotographie laser. (A) Schéma du dispositif expérimental. (B) Images de bulles de cavitation obtenues pour des inclusions de rayon compris entre 60 et 80  $\mu\text{m}$ , à différents instants après l'impact du laser infrarouge dans le liquide.

lement le liquide. L'autre méthode consiste à focaliser le laser dans l'hydrogel à l'écart de l'inclusion. Nous détaillons ci-dessous les résultats obtenus par les deux techniques.

## 4.2 Focalisation dans le liquide

Dans le cas où l'impulsion laser est focalisée dans le liquide, c'est l'absorption de l'énergie du laser par le liquide et donc l'échauffement de ce dernier qui permet de nucléer la bulle. L'efficacité du déclenchement dépend donc de la qualité de la focalisation, de l'énergie totale de l'impulsion et du coefficient d'absorption de l'eau à la longueur d'onde de 1064 nm. Il s'est en fait avéré impossible de déclencher la cavitation directement au milieu de l'inclusion même en utilisant l'énergie maximale du laser, peut-être à cause de la diffusion et de la réfraction de la lumière au niveau de l'interface hydrogel-eau qui est courbée et souvent rugueuse. Le déclenchement doit donc se faire dans le liquide à proximité de l'interface. Ceci n'est pas problématique, puisque nous avons constaté à l'aide de la caméra rapide que la bulle naît spontanément sur la paroi ou à proximité.

**Remarque** Le positionnement du point focal du laser n'est pas aisé quand on ne dispose que d'une image en deux dimensions. Souvent, en cherchant à déclencher la cavitation dans le liquide on atteint en fait la paroi d'hydrogel. A ce moment, le laser est bien focalisé puisqu'il n'a pas traversé l'interface, et il est possible que l'hydrogel absorbe mieux l'infrarouge que l'eau. On observe alors une suite "catastrophique" d'événements liée à la génération d'un plasma dans l'hydrogel ou dans le liquide à son contact direct (figure IV.14) à cause de l'échauffement brutal d'une petite quantité de matière. Si la dynamique du phénomène peut être intéressante, avec la génération d'un bourrelet gazeux de plus en plus rugueux, il est évident que nous souhaitons l'éviter puisque nous sommes alors très loin de la cavitation spontanée. Ainsi les images de la figure IV.13B ont été obtenues en augmentant progressivement l'énergie du laser depuis zéro jusqu'à ce qu'une bulle soit nucléée, et en cherchant à chaque palier d'énergie une focalisation optimale. Malgré ces précautions, plus de trois quart des expériences ont vu apparaître la "catastrophe", les rendant inutilisables.



**FIGURE IV.14** – Reconstruction d’une séquence typique de cavitation forcée (non désirée) lorsque le tir laser est focalisé à l’interface hydrogel / eau à forte énergie ( $\approx 2$  mJ), créant un plasma bien visible sur les deux dernières images. Sur la première image, on aperçoit l’impact du laser qui apparaît comme un point clair sur la gauche de l’inclusion.

#### 4.2.1 Résultats

La figure IV.15A montre des images de bulles de cavitation issues de différentes expériences. Intéressons-nous pour l’instant seulement à leur forme, dont le contour semble rester circulaire, de rayon  $R$ . Si on trace simplement  $R$  en fonction du temps, ce qui est fait sur la figure IV.15B, le résultat semble au premier abord difficilement exploitable. Ceci provient du fait que le rayon des inclusions utilisé varie entre  $R_c \approx 25 \mu\text{m}$  et  $R_c \approx 120 \mu\text{m}$  : comme la dynamique dépend de la taille de l’inclusion, l’image capture un moment variable du processus d’oscillation même pour un intervalle de temps  $t$  constant. Cette disparité apparente est en fait une force : on peut ainsi reconstruire l’oscillation de la bulle même en disposant de peu de valeurs possibles de  $t$ , en faisant simplement varier  $R_c$ .

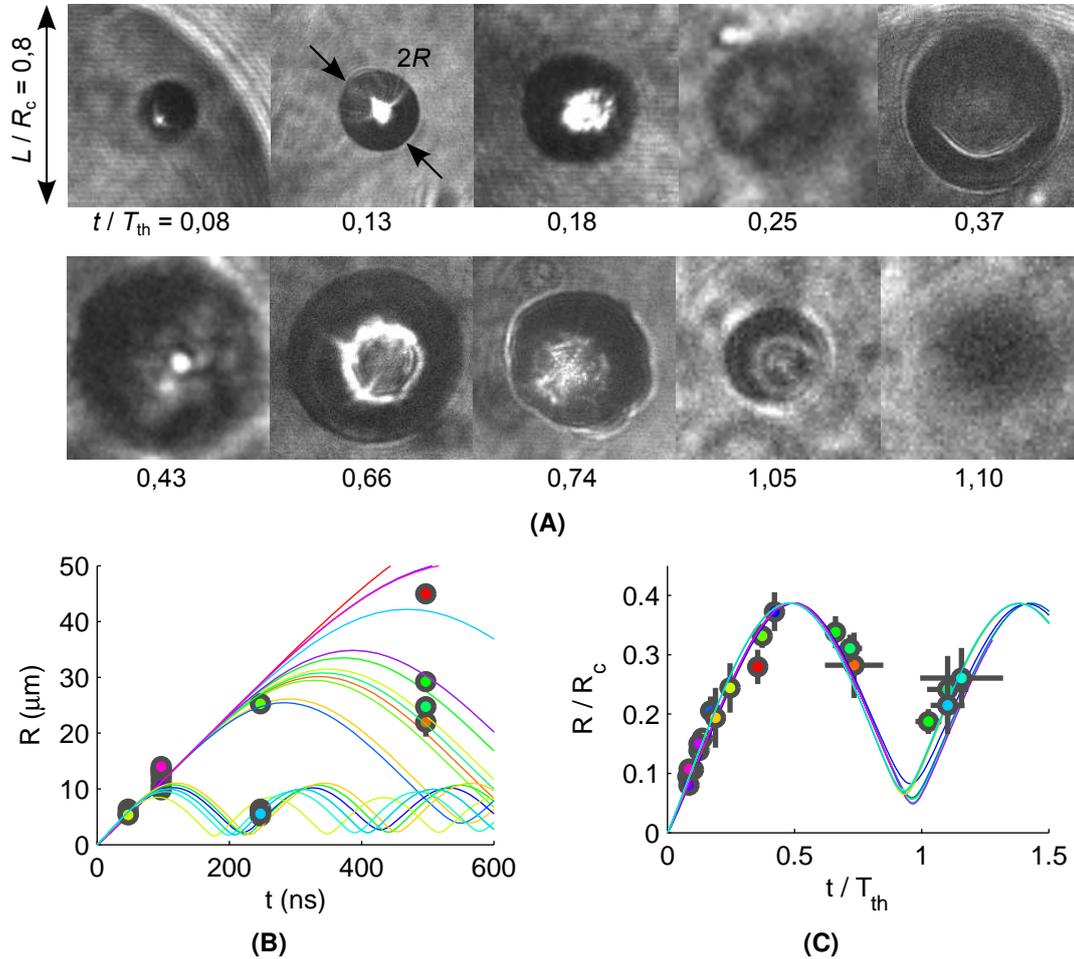
Plus précisément, puisque la taille de la bulle de cavitation est proportionnelle à  $R_c$  (chapitre III section 3.1), et qu’on attend une période d’oscillation aussi linéaire avec la taille de l’inclusion selon  $T_{\text{th}} = R_c / \mathcal{C}$  avec  $\mathcal{C} \approx 115 \text{m/s}$  (équation IV.1), on peut normaliser nos points expérimentaux en divisant le rayon de la bulle par  $R_c$  et le temps par  $T_{\text{th}}$ , ce qui est fait sur la figure IV.15C. On voit alors apparaître une courbe maîtresse qui montre une expansion initiale à vitesse quasi constante, puis l’amorce d’un effondrement. Nous avons aussi obtenu quatre points après le premier “rebond” de la bulle ( $t/T_{\text{th}} > 1$ ), avec une incertitude plus importante lié au flou des images qui y correspondent (voir dernière image de la figure IV.15A). On retrouve donc bien une oscillation de la bulle à une période qui est celle déduite des signaux issus de la photodiode, puisqu’on devine un rebond qui se situe vers  $t \approx T_{\text{th}}$ .

La même méthode de renormalisation est utilisée sur la figure IV.15A pour reconstruire un visuel de l’évolution de la bulle en fonction du temps, rendant bien compte de l’oscillation. On peut noter une zone plus sombre au centre de la bulle sur la première image après le rebond ( $t/T_{\text{th}} = 1,05$ ). Il est possible que ceci corresponde à un renfoncement qui pourrait être l’amorce d’une bulle torique. Nous n’avons malheureusement qu’une seule image aussi proche du rebond, et nous manquons de données dans la phase d’effondrement ( $t/T_{\text{th}} \lesssim 1$ ) pendant laquelle ce renfoncement serait créé.

#### 4.2.2 Discussion

Nous avons donc la confirmation que les oscillations observées sur les signaux optiques (photodiode) proviennent bien de la bulle.<sup>189</sup> Un autre point intéressant visible sur la figure IV.15C est que la vitesse d’expansion  $v_i$  de la bulle semble constante (de l’ordre de  $125 \text{m/s}$ , soit environ égale à  $\mathcal{C}$ ) après nucléation sur une plage de temps assez grande par

<sup>189</sup>. La relaxation de l’inclusion pourrait aussi jouer un rôle dans le signal de la photodiode. En fait, il est très probable qu’elle oscille aussi, mais en phase avec la bulle (voir chapitre V section 2).



**FIGURE IV.15** – Résultats obtenus par strobophotographie laser en focalisant le laser directement dans le liquide à énergie minimale. Chaque point correspond à une expérience différente, le rayon  $R_c$  des inclusions étudiées variant entre 25 et 120  $\mu\text{m}$ . (A) Images de bulles à différents stades de l'oscillation, repérés par le rapport entre le temps  $t$  auquel est pris l'image après l'impact de l'impulsion laser et la période théorique de l'oscillation  $T_{th} = R_c/\mathcal{C}$ . La taille des images est normalisée de façon à ce que le côté de chaque carré corresponde à 80 % du rayon  $R_c$  de l'inclusion. (B) Rayon en fonction du temps. Les courbes en trait plein correspondent à notre prédiction théorique de dynamique de bulles, utilisant un modèle développé au chapitre V (section 2.4.3, équation V.101). (C) Renormalisation des données théoriques et expérimentales de (B) permettant de reconstruire la dynamique générale de la bulle comme sur la figure (A).  $T_{th}$  est compris entre 200 ns et 1  $\mu\text{s}$  environ selon les expériences.

rapport à la période d'oscillation.<sup>190</sup> Notons encore une fois que cette vitesse ne dépend pas de la taille de l'inclusion. Nous reviendrons sur ce point au chapitre V section 2.4.3.

On peut anticiper un peu sur le chapitre V et constater que le modèle théorique<sup>191</sup> reproduit de manière très satisfaisante les observations, que ce soit sur la vitesse initiale, l'amplitude d'oscillation ou la période. Il sous-estime cependant probablement la taille de la bulle au niveau du rebond : en effet le rayonnement acoustique et les sources d'atténuation autres que la viscosité de cisaillement ne sont pas pris en compte, et la dissipation observée est donc trop faible.

Concernant la forme de la bulle, des questions subsistent quant au degré d'effondrement après une période d'oscillation, ou concernant le moment de formation de la bulle torique, et des données proches de  $t = T_{th}$  aideraient à y répondre. On peut aussi se poser la question de la forme en trois dimensions de la bulle : est-ce réellement une sphère ? On se doute bien que si la bulle naît proche de l'hydrogel et grossit jusqu'à atteindre plus d'un tiers de la taille de l'inclusion, l'interaction de la bulle avec la paroi, associée à une inertie dominant largement les effets capillaires (voir annexe E) peut conduire à un écart important par rapport à la forme sphérique idéale. Comme nous le verrons dans la section suivante, il est possible que la bulle ait initialement une forme hémisphérique.

Enfin, le très bon accord entre les signaux de la photodiode, le modèle théorique et les données obtenues par strobophotographie laser suggère que l'effet du déclenchement laser sur la dynamique est faible par rapport au cas où la cavitation est spontanée.

### 4.3 Focalisation dans l'hydrogel

Comme nous l'avons vu au chapitre VI section 2.2, la focalisation d'un laser dans l'hydrogel génère une onde de pression dans le matériau, qui peut déclencher la cavitation dans le liquide métastable lorsqu'elle atteint la paroi de l'inclusion. Nous nous intéressons ci-après aux images obtenues avec cette méthode de déclenchement.

#### 4.3.1 Résultats

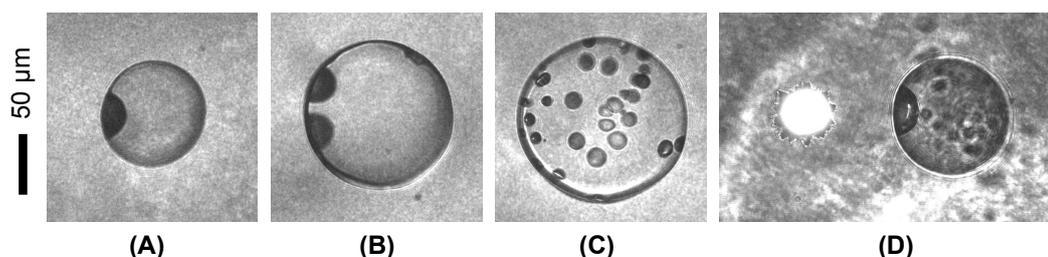
Comme attendu, nous observons bien la nucléation sur la paroi de l'inclusion, du côté où le laser est focalisé (figure IV.16A). Parfois, plusieurs bulles apparaissent simultanément sur la paroi du côté du laser (figure IV.16B), voire à plusieurs endroits éloignés quand l'énergie injectée augmente (figure IV.16C). Lorsque l'énergie du laser est importante (supérieure au millijoule), on observe aussi souvent une brûlure de l'hydrogel au niveau de l'impact du laser (figure IV.16D), liée à la génération d'un plasma (point très lumineux sur l'image). Dans ce dernier cas, la transmission de l'énergie du laser vers le gel est très efficace, mais on n'observe pas de différence notable sur les bulles nucléées.<sup>192</sup>

Le fait de focaliser le laser à côté de l'inclusion et non en dessous comme dans la section précédente permet de visualiser la forme de la bulle dans la direction perpendiculaire à la paroi. On peut ainsi noter la prépondérance de bulles hémisphériques. Nous n'avons pas étudié de manière quantitative l'évolution de la bulle hémisphérique en fonction du

190. Ceci témoigne de la dynamique non linéaire de la bulle à cause de l'amplitude initiale importante : un simple modèle d'oscillateur harmonique prévoirait une *accélération* constante.

191. Il s'agit d'un modèle de Rayleigh-Plesset modifié qui prend en compte la compressibilité du liquide et du gel, en supposant la bulle sphérique et au centre de l'inclusion. Le calcul prend un module effectif de l'inclusion  $K_c = 1$  GPa (soit  $K_{eff} \approx 0,7$  GPa). L'atténuation est due à la viscosité de cisaillement.

192. On ne voit d'ailleurs jamais, d'onde de choc sur les images (contrairement à la figure III.3 où l'énergie maximum du laser était utilisée), ce qui laisse penser que la perturbation mécanique reste modérée.



**FIGURE IV.16** – Différentes observations quelques dizaines de nanosecondes après avoir tiré avec le laser dans l’hydrogel à proximité de l’inclusion (du côté gauche sur les images). Les inclusions sont cylindriques, sauf dans le cas D où elle est sphérique. De (A) à (C), l’énergie de l’impulsion infrarouge augmente de quelques centaines de microjoules à 2 millijoules, et aucune marque de l’impact laser n’est visible dans l’hydrogel. En (D), l’énergie de l’impulsion est de 2 mJ et un plasma est formé dans l’hydrogel au niveau de l’impact du laser, laissant par la suite une marque permanente. Les points visibles dans l’inclusion sont des poussières piégées dans le gel à l’extérieur de l’inclusion, et une seule bulle de forme hémisphérique est formée dans le liquide.

temps, et une série de mesure sur des inclusions sphériques serait bienvenue de manière à comparer les résultats à ceux obtenus avec la méthode précédente.<sup>193</sup>

#### 4.3.2 Discussion

Avec cette méthode, la bulle est toujours nucléée à l’interface eau / hydrogel, lorsque cette dernière est atteinte par l’onde mécanique et on peut donc penser qu’il s’agit d’une bonne méthode pour reproduire un mécanisme de cavitation hétérogène comme ce qui semble être le cas dans nos expériences “spontanées” du début du chapitre. Sauf dans certains cas “pathologiques” (liés à l’utilisation d’une trop grande énergie du laser) comme ceux des figures IV.16B-C, une seule bulle apparaît, proche d’une forme hémisphérique, et il se pourrait donc que la première expansion de la bulle lors d’une cavitation spontanée se fasse avec une forme hémisphérique.<sup>194</sup> Nous verrons au prochain chapitre que le fait d’avoir une bulle hémisphérique plutôt que sphérique ne modifie pas de manière importante la dynamique de bulle prédite par nos modèles.

Dans tous les cas, la bulle semble évoluer rapidement en une bulle torique détachée de la paroi comme on le voit sur les films de caméra rapide. Il serait alors intéressant d’imager le processus de détachement pour comprendre à quel moment celui-ci se fait, et de quelle façon. De nombreux points restent donc à élucider, et les études avec ce système sont prometteuses.

193. La plupart des données dont nous disposons avec cette technique concerne en effet des inclusions cylindriques. Remarquons que pour rendre quantitative l’analyse, il faut tenir compte du temps de propagation de l’onde mécanique entre le point d’impact du laser et le bord de l’inclusion.

194. On ne peut pas non plus exclure que la forme hémisphérique soit propre à l’interaction d’une onde mécanique avec le liquide à pression négative près de la paroi, et ne se produise pas lors d’évènements de cavitation spontanée.

## Conclusion

A l'aide d'enregistrements optiques utilisant caméra rapide, diffusion de la lumière et strobophotographie laser pour sonder les échelles de temps les plus courtes, nous avons montré que l'apparition d'une bulle de cavitation dans l'eau confinée à l'intérieur des inclusions d'hydrogel suit une dynamique riche, combinant des changements de forme à des vibrations en volume, qu'on peut diviser en trois étapes, résumées ci-après. Nous donnons entre parenthèses les temps indicatifs de ces étapes pour une inclusion d'un rayon  $R_c \simeq 40 \mu\text{m}$ .

**Naissance de la bulle** ( $0 \rightarrow 1 \mu\text{s}$ ) La bulle apparaît près de la paroi de l'inclusion, ce qui suggère un mécanisme de nucléation hétérogène. Le relâchement brutal de l'énergie potentielle stockée dans le liquide à pression négative entraîne un régime inertiel où la bulle oscille en volume pendant 5 à 10 périodes. La fréquence de ces oscillations, de l'ordre de quelques MHz, est fixée par la compressibilité du liquide et l'élasticité de l'hydrogel, qui sont tous deux comprimés lorsque la bulle grandit,<sup>195</sup> et est inversement proportionnelle au rayon de l'inclusion  $R_c$ , ou de manière équivalente à la taille de la bulle. Ceci peut se réinterpréter en disant que la vitesse d'expansion (et d'oscillation) de la bulle est une constante qui ne dépend pas de  $R_c$ , comme vérifié par strobophotographie laser. L'interaction hydrodynamique de la bulle avec la paroi pendant les oscillations la fait évoluer vers une forme torique, probablement à cause de jets qui se développent au sein du liquide à proximité de la bulle. Ce changement de forme de la bulle a une signature caractéristique sur les signaux photodiode sous la forme d'une "bosse" vers le bas.<sup>196</sup>

**Déstabilisation de la bulle** ( $1 \rightarrow 5 \mu\text{s}$ ) Alors que les oscillations en volume perdent en amplitude, la bulle torique se déstabilise (probablement par un mécanisme de type Rayleigh-Plateau), et plusieurs sous-bulles sont générées. Le nombre final de bulles, pourtant, est plus faible à cause d'un phénomène de mûrissement, et présente en général une bulle dominante qui a aspiré le contenu de ses voisines. Ce nombre augmente fortement lorsqu'on dépasse un rayon d'inclusion de 50 à 100  $\mu\text{m}$  environ. En dessous, une seule bulle subsiste après déstabilisation, et il est même possible qu'il n'y ait pas de formation de bulle torique pour les plus petites inclusions. Lors de cette phase, la bulle initialement très étalée se regroupe, provoquant une réaugmentation du signal capté par la photodiode.

**Ejection de la bulle** ( $5 \rightarrow 20 \mu\text{s}$ ) La bulle, une fois regroupée, est éjectée vers le centre de l'inclusion à une vitesse de quelques mètres par seconde, qui diminue lorsqu'on augmente la taille de l'inclusion. Notre analyse a montré que le processus le plus probable expliquant cette propulsion n'était pas l'entraînement par des mouvements de fluide résiduels dans l'inclusion, mais la reprise de la forme sphérique de la bulle à cause de la tension de surface. Des oscillations de forme rapidement amorties sont d'ailleurs observées autour de cette forme sphérique, à des fréquences compatibles avec les prédictions théoriques de vibrations de surface. La vitesse de translation acquise au début de l'éjection est ensuite amortie par dissipation visqueuse dans le liquide.

195. On peut d'ailleurs voir les oscillations en volume de la bulle comme des oscillations en volume du liquide (et du gel), les premières n'étant qu'une conséquence des deuxièmes.

196. Ce minimum dans le signal de la photodiode ne correspond donc pas au volume maximal de la bulle, qui est atteint après une demi période d'oscillation, mais à l'extension latérale maximale de la bulle.

Le passage entre la première et la deuxième étape constitue la transition entre un régime dominé par l'inertie à un régime dominé par la tension de surface, alors que la troisième étape voit les effets visqueux reprendre l'avantage en amortissant le mouvement. La gravité n'intervient qu'ensuite, lorsque la bulle remonte vers le sommet de l'inclusion à cause de la poussée d'Archimède, comme nous l'avons vu au chapitre III section 3.1.

Nous voyons donc que le système présenté a un intérêt pédagogique certain, puisqu'il regroupe en une expérience un grand nombre de phénomènes hydrodynamiques, incluant la compressibilité de l'eau qui est pourtant rarement mise en jeu. Un autre phénomène peu courant auquel conduit la cavitation est l'apparition de nombres de Reynolds très élevés (proches de ceux menant à la turbulence, voir annexe E) en microfluidique. Bien sûr, ceci vient des pressions négatives extrêmes que peut supporter l'eau, permettant de relâcher une grande quantité d'énergie en peu de temps lorsque la cavitation se produit.

En outre, les investigations présentées ouvrent des nouvelles perspectives de recherche. Notamment, les très nombreuses études sur la dynamique de bulles de cavitation ont porté jusqu'ici sur des systèmes où le caractère métastable du liquide n'est que temporaire (tir laser, étincelle, onde acoustique ...). Ici nous nous intéressons à une autre classe de problèmes où le liquide a un caractère métastable permanent. Associé au confinement, nous avons montré que ceci avait des conséquences importantes.

La principale nouveauté, c'est qu'à cause de la relaxation du liquide d'un état à pression négative "étiré" vers un état à pression positive de volume plus faible, la bulle de cavitation tend vers un état d'équilibre de taille non nulle, et oscille autour de celui-ci (au contraire, lorsque la sollicitation n'est que temporaire, l'état final est une bulle de rayon nul, ce qui implique un effondrement). Dans cette configuration, le moment où la bulle prend son volume minimum dans les oscillations correspond à un point où l'énergie potentielle est maximale (liquide étiré), et l'énergie cinétique minimale, c'est-à-dire l'opposé de ce qu'on a en cavitation "temporaire". On évite ainsi la dissipation brutale de l'énergie en une onde de choc comme observé dans ce dernier cas lors de l'effondrement de la bulle. Aussi, les jets observés habituellement et responsables des dégâts importants des bulles de cavitation près des surfaces solides sont probablement de puissance moindre pour la même raison, et ce d'autant plus que l'amortissement de l'oscillation de la bulle est rapide.

Deux conséquences pratiques en découlent : l'érosion due à la cavitation doit être moins forte, et l'absence d'onde de choc limite le déclenchement de la cavitation dans des sites voisins encore sous pression négative. Dans le contexte des arbres, ces aspects peuvent être d'une importance cruciale.

Enfin, parmi les nombreux éléments qui composent la dynamique de la bulle de cavitation, les oscillations en volume sont probablement les plus susceptibles de produire des sons, en comprimant et étirant périodiquement l'eau et le milieu environnant avec une amplitude importante. Nous avons montré que ces oscillations se font à une fréquence bien définie qui dépend des paramètres physiques du liquide et du gel. Nous détaillerons cette dépendance au chapitre V et discuterons de ces résultats dans le contexte des arbres, au chapitre VI, une question intéressante étant : peut-on retrouver ces oscillations dans la signature acoustique de la cavitation ?

## Perspectives

De nombreuses suggestions pour étendre les résultats présentés sont disséminées dans le texte de ce chapitre. Ci-dessous, nous rappelons quelques idées déjà évoquées, mais essayons aussi d'élargir à des perspectives à plus long terme.

Plusieurs poursuites expérimentales immédiates sont à envisager. On a vu par exemple que la reconstruction de la dynamique de la bulle sur plusieurs périodes d'oscillations grâce à la strobophotographie laser était une perspective prometteuse. Nous avons aussi tous les éléments nécessaires pour rechercher la signature acoustique des oscillations en volume de la bulle de cavitation, ce que nous avons déjà commencé à faire dans les hydrogels (annexe I) et que nous comptons étendre au cas des arbres.

Concernant la caméra rapide, il s'agirait d'étendre l'étude à une gamme de rayons d'inclusions plus vaste,<sup>197</sup> soit vers les petites tailles (on pourrait accéder à des tailles de l'ordre du micromètre ou même en dessous avec les techniques actuelles de nanofabrication), soit vers les grandes tailles (millimètre, centimètre ...) de façon à estimer à quel point nos résultats peuvent être généralisés. L'extension vers les petites tailles permettrait probablement d'observer de nouveaux effets liés au confinement, comme prédit au chapitre V. Aller vers les grandes tailles ralentirait la dynamique, permettant d'avoir une meilleure résolution temporelle. De plus, on s'attend dans ce régime à de nouveaux phénomènes inertiels ( $Re$  et  $We$  atteignant des valeurs très grandes), comme on commence à le voir avec l'augmentation brutale du nombre de bulles nucléées lorsqu'on dépasse  $100\ \mu\text{m}$  pour le rayon de l'inclusion.

Un autre paramètre que nous n'avons pas fait varier est l'élasticité du confinement. Dans notre cas, les rigidités de l'hydrogel et du liquide sont comparables, menant à une fréquence d'oscillation qui vient du mélange de ces deux contributions. Un confinement beaucoup plus rigide permettrait de ne sonder que la compressibilité de l'eau. Il faut alors changer de système, puisque les hydrogels utilisés pour cette thèse sont parmi les plus rigides possibles. Les systèmes à base de silicium poreux développés dans l'équipe de Abraham D. Stroock à Cornell University (USA) sont prometteurs, en offrant une rigidité élevée tout en garantissant une perméabilité importante à l'eau.<sup>198</sup>

---

197. On pourrait aussi imaginer changer la forme du confinement dans un second temps.

198. L'effet de la perméabilité du confinement est d'ailleurs aussi une piste à explorer : les flux de liquide dans le milieu poreux qui constitue le confinement peuvent affecter considérablement la dynamique de cavitation (en modifiant l'atténuation des oscillations par exemple). De plus, on peut imaginer faire tendre progressivement la taille des pores vers la taille des inclusions liquides, auquel cas on arrive à un milieu poreux homogène.

## Chapitre V

# Naissance d'une bulle de cavitation : éléments théoriques

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié expérimentalement l'apparition de bulles de cavitation dans des microcavités d'hydrogel, montrant une dynamique riche. Nous allons dans ce chapitre proposer des éléments théoriques permettant de comprendre ces observations, de la nucléation de la bulle jusqu'à son état d'équilibre.

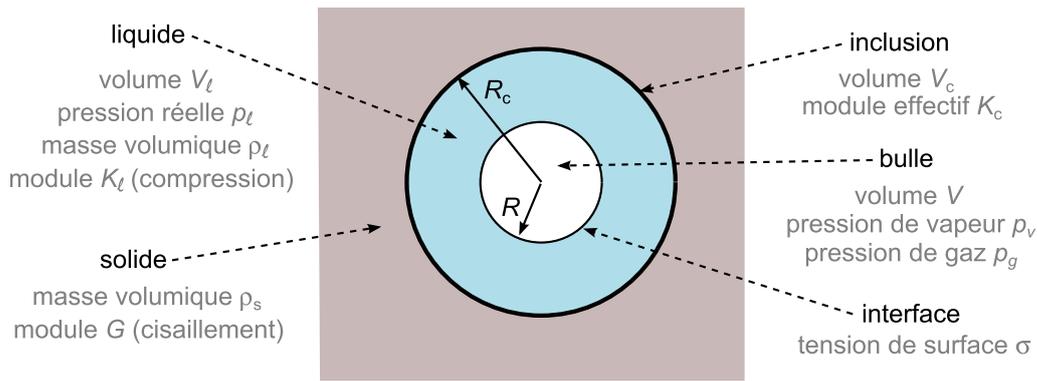
On présente généralement de manière séparée la nucléation de la bulle, son évolution ultérieure, et l'effet de la présence de gaz dans le germe de nucléation. Le premier point peut être abordé *via* la théorie classique de nucléation (CNT), alors que les deux autres aspects sont plutôt décrits par les modèles de Rayleigh-Plesset (dynamique des bulles) et de Blake (stabilité des germes gazeux).

Notre objectif est ici de combiner ces différentes facettes dans une approche unique, en y rajoutant l'effet du confinement.

**Note sur le contenu du chapitre** Ce chapitre théorique regroupe deux sections interconnectées concernant la statique et la dynamique d'une bulle. Le contenu de ces deux parties est original sauf sur deux points : d'une part la présentation de la CNT (section 1.1) qui rappelle quelques résultats utiles pour la suite, et d'autre part la présentation du seuil de Blake (section 1.3) qui présente des résultats "standards" obtenus (et présentés) d'une manière inhabituelle.

Les deux parties ont un "esprit" différent. La première, concernant la statique, est essentiellement une proposition d'extension de la CNT et du seuil de Blake au cas d'un liquide confiné, avec des prédictions très générales. On peut la voir comme un "aparté théorique" dépassant le cadre de nos investigations expérimentales, présentant des idées illustrant l'effet du confinement sur la nucléation de bulles dans un liquide métastable.

La deuxième partie, même si elle s'appuie sur la première, explore la dynamique rapide (oscillations radiales) de bulles confinées dans un cas particulier qui correspond à nos expériences. Elle est donc plus dans la continuité des chapitres précédents, même si on pourra trouver un retour sur les expériences à la fin de la première partie (section 1.6).



**FIGURE V.1** – Composants du système étudié et grandeurs physiques d’intérêt dans le chapitre. On décrira aussi souvent le liquide par sa pression “effective”  $p = p_\ell - p_{\text{sat}}$ , où  $p_{\text{sat}}$  est la pression de vapeur  $p_v$  à saturation. Les masses volumiques n’interviennent que dans l’étude dynamique où on introduira aussi les viscosités  $\eta$  (cisaillement) et  $\eta'$  (compression) du liquide. La bulle n’a pas nécessairement besoin d’être au centre de l’inclusion pour l’étude statique.

## 1 Etats d’équilibre

Nous nous intéressons dans cette partie du chapitre aux états d’équilibre d’une bulle et/ou d’un liquide dans une inclusion solide. Dans l’idée de commencer avec le modèle le plus simple possible, la bulle et l’inclusion sont supposées sphériques, de rayons respectifs  $R$  et  $R_c$  (figure V.1).

Nous considérons le système thermodynamique formé par le gaz dans la bulle, le liquide, et l’interface liquide-gaz. Nous supposons que la température est uniforme et constante, et que le confinement est infiniment rigide<sup>199</sup> ( $R_c$  constant). De cette façon, les transformations du système sont isothermes et isochores, et les états d’équilibre correspondent à un minimum de l’énergie libre totale  $F$ . Nous supposons aussi que la quantité de liquide dans l’inclusion est constante, ce qui regroupe deux hypothèses :

- il n’existe pas de flux de liquide vers le solide
- l’effet de l’évaporation du liquide dans la bulle est négligeable.

La première de ces hypothèses est valable dans nos expériences puisque sur les échelles de temps de la dynamique, la diffusion de l’eau vers l’hydrogel n’a pas le temps de se faire ( $t \ll t_\alpha$ ). La deuxième hypothèse est toujours bien vérifiée du fait que la masse volumique de la vapeur est faible devant celle du liquide.<sup>200</sup>

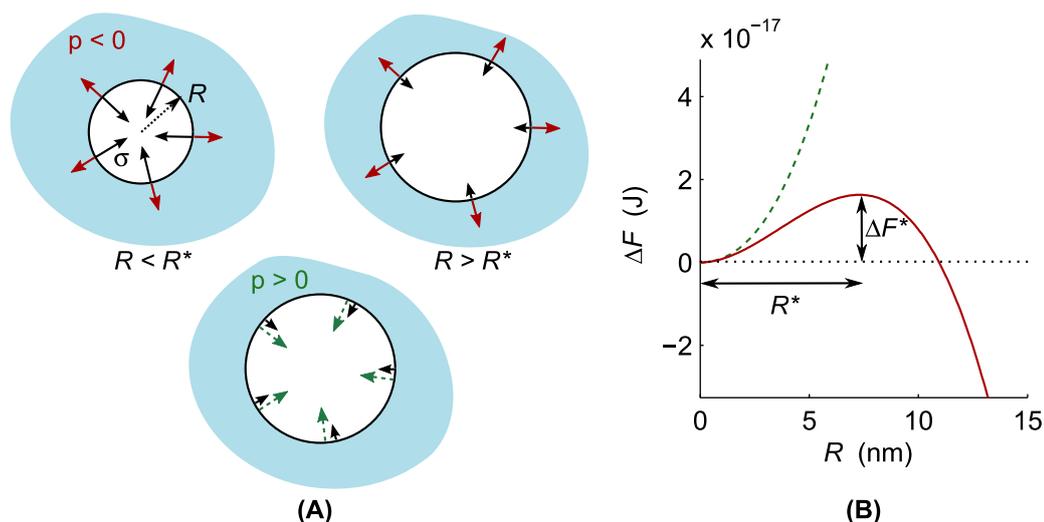
### 1.1 Liquide infini, théorie classique

Considérons tout s’abord une bulle de vide. Une telle bulle ne peut pas exister dans un liquide à pression positive car la pression du liquide et la tension de surface tendent toutes deux à diminuer son volume, provoquant un effondrement. A pression négative, par contre, les deux effets peuvent se contrebalancer : alors que la pression négative “tire” la bulle vers l’extérieur, tendant à la faire grandir, la tension de surface cherche à minimiser son aire, et tend donc à la diminution de  $R$  (figure V.2A). Un équilibre peut être atteint, vérifiant la loi de Laplace

$$R^* = -\frac{2\sigma}{p_\ell} \quad (\text{V.1})$$

199. On peut étendre simplement les résultats au cas où le confinement est élastique (section 1.5.1).

200. Nous évaluons l’effet de l’évaporation sur l’énergie libre du système dans l’annexe J.2.



**FIGURE V.2** – (A) Effets de la pression  $p$  et de la tension de surface  $\sigma$  du liquide sur une bulle (supposée vide). Si  $p > 0$  (en bas), la tension de surface et la pression font s’effondrer la bulle, alors que si  $p < 0$  (en haut) les deux effets sont en compétition. Lorsque  $R < R^*$  c’est la tension de surface qui domine et la bulle s’effondre, et lorsque  $R > R^*$ , l’inverse se produit et la pression négative du liquide fait grandir la bulle à l’infini. En  $R^*$  il existe une position d’équilibre instable. (B) Energie libre correspondante pour  $\sigma = 73 \text{ mN/m}$  et  $p = -20 \text{ MPa}$  (en rouge) et  $p = +20 \text{ MPa}$  (pointillé vert).

où  $p_\ell$  est la pression du liquide et  $R^*$  le rayon de la bulle pour lequel l’équilibre est atteint. Malgré tout, cet équilibre n’est pas stable : toute variation du rayon autour de  $R^*$  mène à l’effondrement ou à une croissance explosive de la bulle, à cause de la tension de surface ou de la pression négative respectivement.

La discussion précédente montre qu’un liquide à pression négative ( $p_\ell < 0$ ) est métastable vis-à-vis de la nucléation de bulles : tant que ces dernières sont suffisamment petites ( $R < R^*$ ), le liquide reste uniforme car les bulles s’effondrent sous l’effet de la tension de surface. Mais si jamais une bulle de taille plus grande que  $R^*$  est nucléée, elle croît de manière explosive, détruisant l’équilibre. On voit d’après l’équation (V.1) que plus la pression est négative, plus  $R^*$  est petit (une application numérique pour l’eau à température ambiante donne  $R^* \approx 7 \text{ nm}$  pour  $p_\ell = -20 \text{ MPa}$ , la pression de liquide typique à laquelle la cavitation se produit dans nos expériences). Au contraire, comme les bulles de vide s’effondrent toujours dans un liquide à pression positive ( $p_\ell > 0$ ), ce dernier est absolument stable.

En réalité, les bulles de vide ne peuvent pas exister sur le long terme, car elles se remplissent rapidement de vapeur à cause de l’évaporation du liquide dans la bulle (voir discussion du chapitre VI section 3.1.4). Ainsi, une bulle à l’équilibre contient le gaz du liquide à la pression de vapeur saturante<sup>201</sup>  $p_v = p_{\text{sat}}(T)$ . L’équilibre de Laplace (V.1) se transforme alors simplement en  $R^* = -2\sigma / (p_\ell - p_{\text{sat}})$ , et tout le raisonnement précédent tient toujours en remplaçant  $p_\ell$  par une pression effective

$$p = p_\ell - p_{\text{sat}}. \quad (\text{V.2})$$

On retrouve ainsi qu’un liquide devient métastable dès que sa pression devient plus faible que  $p_{\text{sat}}$ , qui représente en quelque sorte le “zéro” de pression pour le liquide considéré.

201. Nous négligerons ici le déplacement de l’équilibre liquide-vapeur sous l’effet des variations de pression du liquide (voir l’annexe B.2 à ce sujet), et considérerons  $p_{\text{sat}}$  comme une constante.

Dans la suite on utilisera la variable  $p$  qu'on appellera pression du liquide, en gardant en tête qu'elle est définie par rapport à  $p_{\text{sat}}$ .

On peut illustrer la discussion précédente à l'aide d'un paysage d'énergie libre. Le seul degré de liberté du système est le rayon  $R$  de la bulle, et nous savons déjà que pour  $p < 0$ , le potentiel doit avoir un minimum en  $R = 0$  (liquide métastable à pression négative), et un maximum en  $R = R^*$  (équilibre instable décrit ci-dessus). On retrouve ces caractéristiques dans l'expression

$$\Delta F(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 p + 4\pi R^2 \sigma \quad (\text{V.3})$$

où le premier terme correspond au travail de la pression du liquide et de la vapeur éventuellement présente dans la bulle (puisque  $p = p_\ell - p_{\text{sat}}$ ), et le second terme au coût énergétique de création d'une interface.<sup>202</sup> Cette expression est largement utilisée pour décrire la nucléation dans des systèmes métastables notamment dans des liquides surchauffés ou de manière équivalente à pression négative (voir Fisher, 1948 ou les revues de Blander et Katz, 1975 et Caupin et Herbert, 2006) et est une version simplifiée de la théorie classique de nucléation (abrégée CNT pour "classical nucleation theory") dont on pourra trouver des versions plus élaborées dans le livre de Debenedetti (1996). Nous rappelons ci-dessous quelques résultats issus de l'étude de la CNT à l'aide de (V.3).

$\Delta F(R)$  prend comme attendu sa valeur maximum en  $R = R^*$ , avec

$$\begin{cases} \Delta F^* = \frac{4}{3}\pi R^{*2} \sigma \\ R^* = \frac{2\sigma}{-p} \end{cases} \quad (\text{V.4})$$

si la pression est négative ( $p < 0$ , liquide métastable), alors qu'elle ne fait que croître de manière monotone lorsque  $p > 0$ , traduisant une stabilité absolue (figure V.2B).

On peut remarquer qu'avec ces définitions on peut écrire l'énergie libre (V.3) sous la forme simple

$$\Delta F(R) = \Delta F^* \left( -2 \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 + 3 \left( \frac{R}{R^*} \right)^2 \right). \quad (\text{V.5})$$

lorsque  $p < 0$ .

$\Delta F$  possède un minimum local en  $R = 0$  qui correspond au liquide à pression négative, et le maximum  $\Delta F^*$  correspond à la barrière d'énergie que le système doit dépasser pour nucléer une bulle de cavitation. On peut constater que cette barrière existe quelle que soit la valeur de  $p < 0$ .

**Remarque** Dans une approche purement mécanique, ceci signifierait qu'un liquide à pression négative ne serait jamais instable et pourrait rester indéfiniment "bloqué" dans l'état  $R = 0$ . La CNT ne prédit donc pas de spinodale<sup>203</sup> pour la transition liquide-vapeur, contrairement à d'autres théories plus élaborées, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (voir par exemple Caupin, 2005). Rappelons aussi (voir chapitre I) que l'équation d'état de l'eau extrapolée

202. L'interface est supposée infiniment mince, et on a donc une transition abrupte entre le liquide et le gaz qui permet de séparer l'énergie libre en un terme de surface et un terme volumique. Lorsqu'on se rapproche du point critique, l'interface s'élargit et cette approximation est moins bien vérifiée. Même si on se situe loin du point critique comme dans nos expériences, il faut vérifier que la taille caractéristique de la bulle qu'on considère (typiquement  $R^*$ ) est grande devant la largeur de l'interface liquide-gaz qui est de l'ordre de  $\delta \approx 1$  nm pour l'eau à température ambiante (voir par exemple Caupin, 2005). A l'aide de la formule (V.1) on trouve que cette condition se traduit en  $-p_\ell \ll 2\sigma/\delta$  qui vaut environ 150 MPa.

203. On rappelle ici que la spinodale correspond à des conditions thermodynamiques pour lesquelles le liquide devient mécaniquement instable. La CNT ne prédit pas ce genre d'instabilité et le liquide à pression négative serait, selon cette théorie, toujours métastable quelle que soit sa pression.

aux régions de pression négative prédit l'existence d'une spinodale proche de  $-200$  MPa à température ambiante.

En pratique, avant d'atteindre la spinodale, les fluctuations thermiques permettent de dépasser la barrière d'énergie  $\Delta F^*$  qui diminue rapidement (en  $1/p^2$ ) à mesure qu'on se dirige vers des pressions plus négatives, et la probabilité de nucléer une bulle de cavitation doit devenir de l'ordre de 1 lorsque  $\Delta F^* \sim k_B T$ . On peut en fait montrer en décrivant l'activation thermique de la cavitation comme un processus suivant une loi de Boltzmann (voir le détail dans Blander et Katz, 1975; Caupin et Herbert, 2006), que dans une expérience d'une durée  $\tau$ , on atteint une probabilité 1/2 de cavitation à une pression  $p_{\text{cav}}$  qui vérifie

$$\Delta F^*(p_{\text{cav}}) = k_B T \ln \left( \frac{\Gamma_0 V_c \tau}{\ln 2} \right) \quad (\text{V.6})$$

avec  $V_c$  le volume de l'inclusion contenant le liquide et  $\Gamma_0$  une fréquence d'essai de passage de la barrière d'énergie par unité de volume (en  $\text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$ ). En utilisant la formule (V.4), la pression de cavitation (correspondant à de la nucléation homogène) vaut donc

$$p_{\text{cav}} = - \sqrt{\frac{16\pi\sigma^3}{3k_B T \ln \left( \frac{\Gamma_0 V_c \tau}{\ln 2} \right)}} \quad (\text{V.7})$$

qui est de l'ordre de  $-150$  MPa si on prend des valeurs typiques pour nos expériences de  $\tau = 1$  h,  $V_c = 10^{-12} \text{m}^3$ , en supposant l'eau pure ( $\sigma = 73$  mN/m) et en utilisant une fréquence d'essai<sup>204</sup> de  $\Gamma_0 \simeq 10^{39} \text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$  (on a alors  $\ln(\Gamma_0 V_c \tau / \ln 2) \simeq 70$ ). Cette prédiction est en fait assez générale quels que soient les temps  $\tau$  et les volumes  $V$  à cause de la dépendance lente de  $p_{\text{cav}}$  par rapport à ces paramètres (racine d'un logarithme). Par exemple, en passant à  $V_c = 1 \text{m}^3$ ,  $p_{\text{cav}}$  ne remonte qu'à environ  $-130$  MPa.

**Conclusion** La pression de cavitation que nous venons d'estimer correspond à un mécanisme de nucléation *homogène* (dans un liquide infini) car la bulle apparaît au sein du liquide. Sa valeur est très négative par rapport à celle que nous observons expérimentalement ( $p_{\text{cav}} \simeq 20$  MPa), ce qui suggère que le mécanisme de cavitation n'est pas homogène dans nos expériences. Nous évaluerons plus loin l'effet du confinement et de la présence éventuelle de gaz sur  $p_{\text{cav}}$  (section 1.4.2), et discuterons des mécanismes qui peuvent expliquer la pression de cavitation observée expérimentalement en section 1.6.

On peut critiquer la CNT sur plusieurs points, par exemple sur l'absence de spinodale ou sur le fait que le rayon  $R^*$  de la bulle critique est de l'ordre de 1 nm pour  $p = -150$  MPa qui est justement l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'interface liquide-gaz (voir note 202). L'utilisation d'une tension de surface  $\sigma$  définie pour une interface infiniment fine (et plate) peut donc être sujet à caution.

Mais le premier point qui peut surprendre en observant l'allure de l'énergie libre pour un liquide métastable (figure V.2B) est que cette dernière ne fait que décroître (comme  $-R^3$ ) lorsque la barrière  $\Delta F^*$  est dépassée, prédisant une croissance explosive de la bulle nucléée. En réalité, la bulle doit s'arrêter de grandir à un certain point parce que le liquide n'est pas infini, et c'est clairement le cas dans nos expériences où la bulle atteint un rayon

204. Le choix précis de la valeur de  $\Gamma_0$  est peu important étant donné la faible dépendance de  $p_{\text{cav}}$  avec ce paramètre. On a ici pris  $\Gamma_0 \simeq \mathcal{N}_A^{3/2} \rho_\ell \sqrt{2\sigma/\pi M}$  d'après Blander et Katz (1975) avec  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'Avogadro,  $\rho_\ell$  et  $M$  respectivement la masse volumique et la masse molaire de l'eau.

d'équilibre temporaire  $R_b$ . Comme nous l'avons déjà suggéré, cet effet est lié au confinement. Nous présentons donc dans la suite notre contribution à une modification de la CNT qui permet de prendre en compte la taille finie du récipient.

## 1.2 Effet du confinement

### 1.2.1 Etats d'équilibre

L'expansion d'une bulle dans un milieu confiné rigide se fait au détriment du liquide qui l'entoure : le volume  $V_\ell$  de ce dernier doit diminuer (voir figure IV.6 au chapitre précédent). Comme le liquide est alors comprimé, sa pression augmente, ce qui arrête l'expansion de la bulle à partir d'un certain point. Les variations de pression du liquide sont décrites par le module de compression isotherme  $K_\ell$  défini par

$$K_\ell = -V_\ell \left( \frac{\partial p_\ell}{\partial V_\ell} \right)_T. \quad (\text{V.8})$$

$K_\ell$  est de l'ordre de 2,2 GPa pour l'eau.<sup>205</sup> Si les variations de volume sont faibles,<sup>206</sup> on peut supposer  $K_\ell$  constant et intégrer la relation précédente en

$$\Delta p = p - p_{(0)} = -K_\ell \frac{\Delta V_\ell}{V_{\ell(0)}} \quad (\text{V.9})$$

avec  $V_{\ell(0)}$  le volume initial de liquide à la pression  $p_{(0)}$  (dans la suite du chapitre, (0) se référera à l'état où il n'y a pas de bulle dans le liquide, c'est-à-dire  $R = 0$ ), et  $\Delta p$  la variation de pression correspondant à un changement de volume du liquide  $\Delta V_\ell$ , amenant le liquide à la pression  $p$ . Si on prend comme état de référence un liquide à la pression négative  $p_{(0)}$  sans bulle, le volume initial de liquide est aussi celui de l'inclusion, c'est à dire  $V_{\ell(0)} = V_c = \frac{4}{3}\pi R_c^3$ , et puisque l'inclusion a un volume constant, les variations de volume de liquide sont l'opposé des variations du volume de la bulle, c'est-à-dire  $\Delta V_\ell = -\Delta V = -\frac{4}{3}\pi R^3$  (en effet puisqu'on prend  $R = 0$  comme état de référence,  $\Delta V = V$ ). On peut donc écrire

$$\Delta V = V_c \frac{\Delta p}{K_\ell} \quad (\text{V.10})$$

qui indique comment varie le volume *de la bulle* quand la pression change *dans le liquide*. On trouve ainsi

$$p = p_{(0)} + K_\ell \left( \frac{R}{R_c} \right)^3. \quad (\text{V.11})$$

Un équilibre ne peut être atteint que si la loi de Laplace est vérifiée, soit

$$\frac{2\sigma}{R_{\text{eq}}} = -p = - \left( p_{(0)} + K_\ell \left( \frac{R_{\text{eq}}}{R_c} \right)^3 \right). \quad (\text{V.12})$$

205. Pour l'eau à 20°C et à pression atmosphérique,  $K_\ell = 2,180$  GPa. Le module adiabatique est similaire puisque celui-ci vaut 2,194 GPa dans les mêmes conditions (Del Grosso et Mader, 1972; Kell, 1975).

206. C'est le cas dans nos expériences puisque le volume de la bulle correspond à environ 3 % du volume de l'inclusion. Dans le cas général, l'hypothèse sera valable si les variations de pression sont petites devant  $K_\ell$  ce qui est relativement peu restrictif.

où  $R_{\text{eq}}$  est le rayon d'équilibre de la bulle. Par analogie avec le cas d'une bulle libre (voir section précédente), nous définissons un rayon caractéristique

$$R^* = -\frac{2\sigma}{p_{(0)}} \quad (\text{V.13})$$

qui ne correspond plus a priori à la position d'équilibre instable de la bulle, mais qui définit l'échelle sur laquelle les effets de la pression négative et de la tension de surface sont comparables.<sup>207</sup> En utilisant cette définition, l'équation (V.12) peut être réécrite sous la forme

$$1 - \frac{R^*}{R_{\text{eq}}} = \gamma \left( \frac{R_{\text{eq}}}{R^*} \right)^3 \quad (\text{V.14})$$

où on a introduit le paramètre sans dimension

$$\gamma = \left( \frac{K_\ell}{-p_{(0)}} \right) \left( \frac{R^*}{R_c} \right)^3 \quad (\text{V.15})$$

qui quantifie le confinement imposé : plus l'inclusion est petite, plus  $\gamma$  est grand. En comparant cette expression avec (V.11) et (V.13), on constate que  $\gamma$  s'écrit aussi

$$\gamma = \frac{\Delta p(R^*)}{-p_{(0)}} \quad (\text{V.16})$$

où  $\Delta p(R^*)$  est le changement de pression dans le liquide lorsque la bulle atteint la taille caractéristique  $R^*$ . Le paramètre  $\gamma$  représente donc aussi la quantité relative de tension relâchée lorsque la bulle atteint une taille proche du seuil d'instabilité.

L'équation (V.14) n'a de solution pour  $R_{\text{eq}}$  que dans le cas où

$$\gamma \leq \gamma_s = 3^3/4^4 \simeq 0,1055 \quad (\text{V.17})$$

ce qui signifie que pour des confinements forts ( $\gamma > \gamma_s$ ), il n'y a plus de possibilité de nucléer de bulle dans le liquide à pression négative, qui devient donc absolument stable!

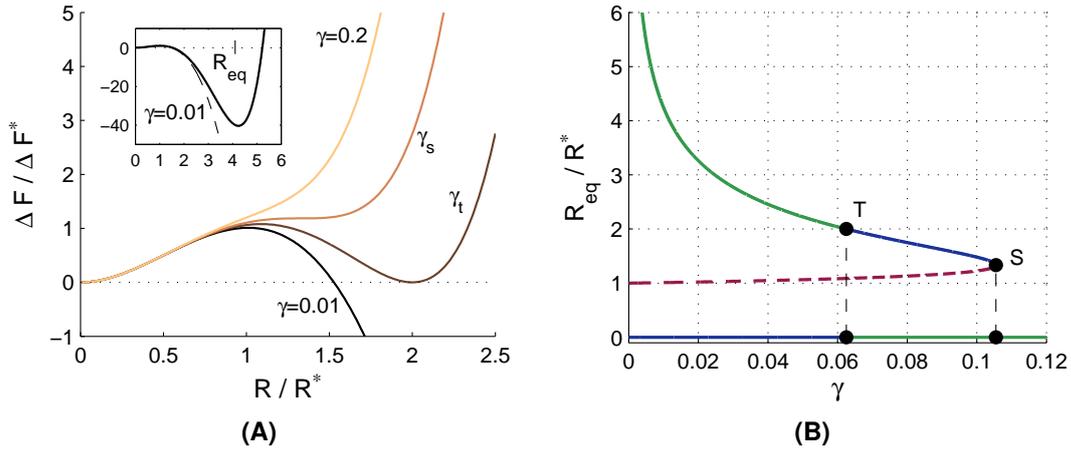
On peut comprendre ce fait surprenant en considérant l'interprétation de  $\gamma$  en terme de changement de pression relatif (V.16) : si la tension relâchée lorsque la bulle arrive à  $R^*$  devient comparable à la tension initiale ( $\gamma \sim 1$ ), la pression dans le liquide devient positive pour des valeurs de  $R$  proches de  $R^*$ , qui est le point à partir duquel les forces expansives liées à la pression négative peuvent habituellement vaincre la tension de surface. Mais si en ce point la tension a été réduite à zéro, plus rien ne contrecarre les effets capillaires, qui provoquent donc l'effondrement de la bulle.

### 1.2.2 Energie libre

L'effet du confinement et de la compressibilité du liquide peuvent aussi être pris en compte dans l'énergie libre du système. On montre à partir de (V.11) (voir annexe J.1) que les variations d'énergie libre liées au travail de la pression et incluant la contribution élastique du liquide s'écrivent

$$\Delta F_p = \frac{4}{3} \pi R^3 p_{(0)} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{K_\ell}{p_{(0)}} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3 \right). \quad (\text{V.18})$$

<sup>207</sup>. Comme nous le verrons plus tard, par exemple sur la figure V.3, la position de l'équilibre instable n'est cependant pas beaucoup modifiée par rapport à  $R^*$ .



**FIGURE V.3** – (A) Energie libre pour une bulle de rayon  $R$ , avec différentes valeurs du paramètre de confinement  $\gamma$ . Dans la sous-figure, le trait pointillé représente le cas d'un liquide infini ( $\gamma = 0$ ) et le trait plein correspond à  $\gamma = 0,01$ . (B) Rayons d'équilibre d'une bulle dans un liquide confiné. Le trait pointillé représente une solution instable, alors que les lignes en trait plein correspondent à des solutions stables, qui peuvent être absolument stables (vert) ou métastables (bleu). La courbe la plus haute disparaît au point S (spinodale) de coordonnées ( $\gamma_s = 3^3/4^4$ ,  $R_s = 4R^*/3$ ), mais perd déjà sa stabilité absolue au niveau du point T (transition en  $\gamma_t = 1/16$ ,  $R_t = 2R^*$ ), point en lequel la solution la plus stable est le liquide à pression négative sans bulle ( $R = 0$ ).

On peut réécrire  $\Delta F_p$  en fonction du paramètre de confinement  $\gamma$  en utilisant (V.15) et y ajouter le terme de tension de surface pour obtenir l'énergie libre totale

$$\Delta F(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 p_{(0)} \left(1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{R}{R^*}\right)^3\right) + 4\pi R^2 \sigma. \quad (\text{V.19})$$

Il est possible de transformer cette expression en utilisant la définition de  $\Delta F^*$  utilisée dans la CNT (équation V.4), et on obtient

$$\Delta F(R) = \Delta F^* \left[ -2 \left(\frac{R}{R^*}\right)^3 \left(1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{R}{R^*}\right)^3\right) + 3 \left(\frac{R}{R^*}\right)^2 \right]. \quad (\text{V.20})$$

On voit par comparaison avec (V.5) que le confinement ajoute un terme en  $R^6$  qui est responsable de la création d'un nouveau minimum dans l'énergie libre pour une valeur non nulle de  $R$  (voir insert de la figure V.3A), qui correspond à la solution de l'équation (V.14). Comme nous l'avons vu précédemment, ce minimum disparaît lorsque le confinement est suffisamment fort ( $\gamma > \gamma_s$ ), mais il y a aussi tout une gamme de variations de  $\gamma < \gamma_s$  où il existe la possibilité de nucléer une bulle, avec une énergie libre plus élevée que le liquide à pression négative sans bulle ( $\Delta F(R_{eq}) > 0$ ). Dans cette zone, la bulle est donc métastable (il peut alors y avoir cavitation mais le retour à l'état de liquide homogène est plus probable), et ne redevient absolument stable que pour  $\gamma < \gamma_t = 1/16 \approx 0,06$  (figure V.3A).

Lorsqu'on augmente le confinement et qu'on arrive en  $\gamma_t$  on a donc une transition d'un cas où l'équilibre stable du système est une bulle de rayon  $R_{eq}$  à un cas où l'état stable devient le liquide à pression négative. En  $\gamma_s \approx 0,1$ , on atteint une spinodale où la bulle déjà métastable devient instable, et où le seul état possible du système est le liquide à pression négative.

### 1.2.3 Diagramme de bifurcation

Les résultats précédents peuvent être résumés sur un diagramme de bifurcation qui montre les solutions d'équilibre pour le rayon de la bulle en fonction du paramètre de confinement  $\gamma$  (voir figure V.3B). La solution triviale  $R = 0$  (liquide à pression négative sans bulle) est toujours localement stable, métastable entre  $\gamma = 0$  et  $\gamma = \gamma_t$  et absolument stable au dessus. Pour trouver les autres solutions, on devrait en principe résoudre l'équation (V.14), ou de manière équivalente trouver les minima et maxima de l'énergie libre (V.20). En fait, on peut remarquer que l'équation (V.14) s'écrit aussi

$$g\left(\frac{R_{\text{eq}}}{R^*}\right) = \gamma \quad (\text{V.21})$$

où  $g(y) = (y - 1)/y^4$ , on peut donc procéder graphiquement en traçant  $g$  et en trouvant son intersection avec une droite verticale d'ordonnée  $\gamma$ . Ceci revient à tracer  $g(y)$  et à échanger les axes pour obtenir  $y(g)$ , c'est-à-dire  $R_{\text{eq}}/R^*$  en fonction de  $\gamma$ , ce qui est fait sur la figure V.3B (sauf pour la solution  $R = 0$  qui n'est pas solution de l'équation V.21).<sup>208</sup>

### 1.2.4 Discussion

Il peut être intéressant d'écrire  $\gamma$  en fonction des grandeurs physiques caractérisant le système. En utilisant (V.15) et (V.13) on obtient

$$\gamma = \frac{8\sigma^3 K_\ell}{R_c^3 p_{(0)}^4} \quad (\text{V.22})$$

de sorte que ce paramètre de confinement sans dimension qui contrôle la stabilité du système peut être changé soit en faisant varier la taille de l'inclusion, soit en modifiant la pression négative  $p_{(0)}$ . Par exemple, si la taille de l'inclusion est fixée, il existe une tension  $(-p_{(0)})_t$  critique en dessous de laquelle le liquide est absolument stable et au-dessus de laquelle il devient métastable. Pour un liquide infini ( $R_c \rightarrow \infty$ ), cette tension critique est zéro, et correspond donc sans surprise à la transition thermodynamique entre le liquide et la vapeur (binodale). Pour un liquide confiné, cette transition est décalée et le liquide reste absolument stable vis-à-vis de la nucléation de bulles pour des pressions négatives modérées telles que  $\gamma < \gamma_t$ , et la tension critique à partir de laquelle le liquide perd sa stabilité absolue est

$$(-p_{(0)})_t = \left(\frac{8\sigma^3 K_\ell}{R_c^3 \gamma_t}\right)^{1/4} \quad (\text{V.23})$$

ce qui montre que plus le liquide est confiné, plus il peut supporter des tensions élevées en restant stable. Si on remplace  $\gamma_t$  par  $\gamma_s$  dans la formule précédente, on obtient une autre tension critique  $(-p_{(0)})_s$  en dessous de laquelle il n'existe même plus la possibilité de nucléer une bulle.<sup>209</sup> Nous présentons quelques exemples de ces tensions critiques pour de l'eau à une température de 20°C ( $\sigma = 73 \times 10^{-3}$  N/m,  $K_\ell = 2.18 \times 10^9$  Pa) dans le tableau V.1.

On peut voir ces valeurs critiques de  $-p_{(0)}$  comme un décalage de la transition thermodynamique liquide-gaz dû au confinement. Ce décalage est déjà de l'ordre de  $p_{\text{sat}}$  (quelques kPa) pour des confinements "macroscopiques" ( $R_c \sim 1$  cm), et devient de l'ordre

208. On peut remarquer sur la figure V.3B que les branches stables et instables n'ont pas la même pente. Ceci n'est pas un hasard : l'équation (V.21) est solution de  $d\Delta F/dR = 0$  donc  $g - \gamma$  est proportionnel à  $d\Delta F/dR$ ; la dérivée de  $g$  est proportionnelle à  $d^2\Delta F/dR^2$ , dont le signe indique la stabilité.

209. Les deux tensions  $(-p_{(0)})_s$  et  $(-p_{(0)})_t$  sont très proches puisque leur rapport vaut  $(\gamma_t/\gamma_s)^{1/4} \simeq 0,88$ .

$R_c$	1 cm	1 mm	100 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	100 nm	10 nm
$(-p_{(0)})_s$ (MPa)	0,0028	0,016	0,090	0,50	2,8	16	90
$(-p_{(0)})_t$ (MPa)	0,0032	0,018	0,10	0,57	3,2	18	102

**TABLE V.1** – Tensions critiques de stabilité du liquide selon le rayon de confinement. Lorsqu'on augmente la tension de 0 à  $(-p_{(0)})_s$  le liquide reste stable sans possibilité de nucléer une bulle. Entre  $(-p_{(0)})_s$  et  $(-p_{(0)})_t$  une bulle peut apparaître mais celle-ci est métastable et le liquide reste absolument stable. Au dessus de  $(-p_{(0)})_t$ , le liquide est métastable.

du MPa lorsqu'on réduit le confinement à quelques micromètres. Pour des confinements nanométriques, les tensions critiques sont de l'ordre de celles pour lesquelles on observe habituellement de la cavitation ( $p_{\text{cav}} \sim 10 - 100$  MPa).

On doit donc pouvoir empêcher la cavitation à l'aide d'un degré de confinement suffisamment fort.

**Remarque** Le confinement est parfois invoqué pour expliquer l'absence de cavitation dans des systèmes nanofluidiques (voir par exemple Tas *et al.*, 2003), et il est alors généralement argumenté que ceci provient du fait que le liquide est confiné à une échelle proche du rayon critique de nucléation, c'est à dire  $R_c \simeq R^*$ . Notre modèle apporte un élément intéressant puisqu'il montre que l'effet apparaît pour des confinements moins importants<sup>210</sup> : on peut déduire de (V.4) et (V.22) que le rayon de confinement  $(R_c)_s$  à partir duquel la possibilité de cavitation disparaît vérifie

$$\frac{(R_c)_s}{R^*} = \left( \frac{K_\ell}{\gamma_s(-p_{(0)})} \right)^{1/3}. \quad (\text{V.24})$$

Ce rapport vaut environ 30 pour une tension  $-p_{(0)}$  de 1 MPa, 10 pour les tensions de l'ordre de 20 MPa comme nous avons dans nos expériences, et est proche de 5 pour des tensions supérieures à 100 MPa, voisines du seuil théorique de nucléation homogène (figure V.4A). On peut aussi s'intéresser à la valeur absolue du rayon de confinement critique (figure V.4B) qui est respectivement de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ , 100 nm et 10 nm dans les trois cas précédents (1, 10 et 100 MPa de tension). Les prédictions du modèle ci-dessus sont donc susceptibles d'être testées expérimentalement, notamment pour des tensions modérées de l'ordre de quelques MPa. Nous discuterons au chapitre VI du cas de l'eau métastable dans les plantes qui subit des pressions négatives de cet ordre.

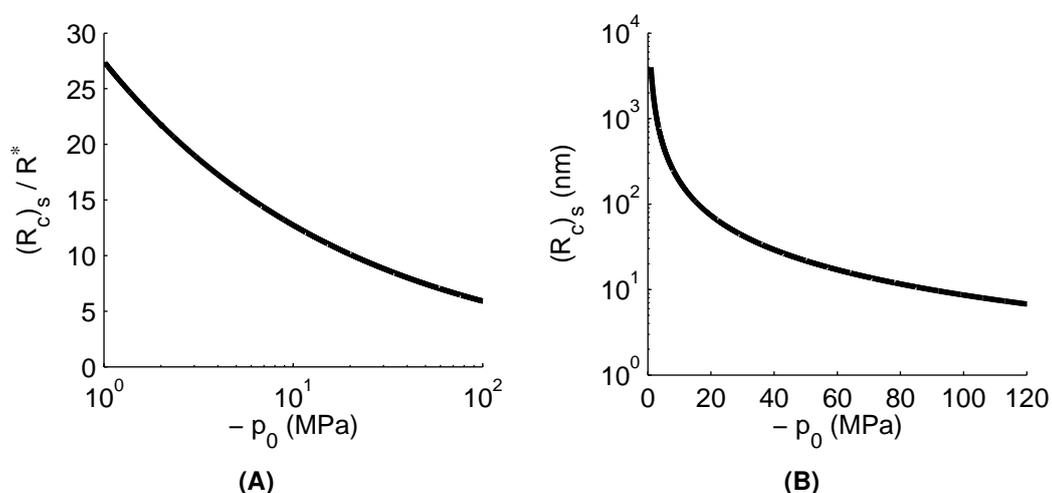
### 1.2.5 Conclusion

Nous avons montré que la prise en compte simultanée du confinement et de la compressibilité du liquide permettait d'expliquer la taille finie de la bulle de cavitation à l'équilibre, l'idée principale étant que le liquide est comprimé lors de l'expansion de la bulle, ce qui devient défavorable à partir d'une certaine taille de bulle : la pression du liquide redevient positive et "repousse" la bulle.

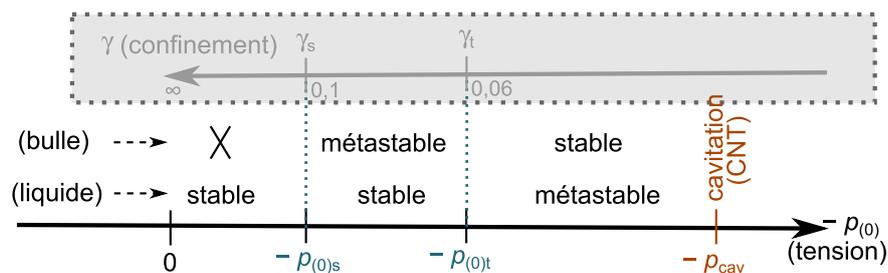
Nous avons aussi pu constater que le confinement permettait de stabiliser un liquide métastable en décalant la ligne de transition liquide-vapeur vers les pressions négatives. Ce décalage peut être de l'ordre de  $p_{\text{cav}}$  et on s'attend alors à ce que la cavitation soit empêchée.<sup>211</sup> Un schéma-bilan des états possibles d'un liquide confiné est présenté sur la figure V.5.

210. Ceci n'est vrai que si le confinement existe dans toutes les dimensions. Dans les nanocanaux, le confinement n'existe souvent que dans une ou deux directions, rendant notre approche inadéquate.

211. Ceci pourrait permettre d'étudier des liquides métastables dans des gammes habituellement inaccessibles à cause de la cavitation.



**FIGURE V.4** – Rayon critique de l'inclusion permettant de stabiliser un liquide en fonction de sa pression négative : (A) rapporté au rayon critique de nucléation  $R^*$ , (B) en valeur absolue.



**FIGURE V.5** – Bilan de l'étude d'un liquide confiné, en terme de tension dans le liquide  $-p_{(0)}$  (à géométrie de confinement constante). A gauche du zéro de tension, le liquide est à pression positive et est donc absolument stable. Dans la zone de fortes tensions, le liquide métastable peut caviter par nucléation de bulle activée thermiquement (théorie classique de nucléation CNT). Le liquide peut cependant redevenir stable si  $p_{(0)t}$  devient de l'ordre de  $p_{cav}$ . L'encadré grisé correspond à la formulation sans dimension (en terme de paramètre de confinement  $\gamma$ ).

### 1.3 Effet de la présence d'un germe gazeux

Dans ce qui précède, le processus de cavitation est supposée homogène : la bulle apparaît directement au sein du liquide à cause de fluctuations thermiques. En réalité, les processus de cavitation sont souvent hétérogènes et la bulle croît soit à partir de surfaces hydrophobes abaissant la barrière d'énergie, ou à partir de germes gazeux déjà présents en solution ou piégés dans les parois du récipient contenant le liquide. Un modèle simple souvent utilisé pour décrire le cas de la croissance à partir de germes gazeux est celui développé par Blake (1949) qui considère la stabilité d'une bulle sphérique contenant un gaz non soluble dans le liquide (voir aussi section 2.3 du premier chapitre de ce manuscrit). Malgré sa simplicité qui peut paraître excessive, il permet d'avoir une image physique claire des phénomènes mis en jeu dans la cavitation "gazeuse". Nous allons dans un premier temps retrouver les résultats de ce modèle avec une approche identique à celle développée dans la section précédente,<sup>212</sup> ce qui nous permettra dans un second temps de combiner les deux effets (confinement et présence de gaz).

#### 1.3.1 Introduction au modèle

Ajoutons  $N_g$  molécules de gaz insoluble dans la bulle précédente. La non solubilité impose que le gaz soit piégé dans la bulle, et  $N_g$  est donc une constante. Une première conséquence est que la bulle ne peut plus s'effondrer : quand on cherche à faire diminuer son rayon  $R$ , la pression du gaz augmente et diverge lorsque  $R \rightarrow 0$ . On peut donc avoir un germe stable de rayon non nul.<sup>213</sup>

Le caractère non soluble du gaz est ici essentiel : sans cela, la fuite de gaz vers le liquide provoquerait l'effondrement de la bulle sous l'effet de la tension de surface. Dans la réalité, on se situe souvent dans des cas intermédiaires, et tout dépend de l'échelle de temps de diffusion du gaz hors de la bulle par rapport au temps d'observation.<sup>214</sup>

Dans la suite, nous supposerons que l'équilibre thermique est établi de sorte qu'on puisse considérer les transformations comme isothermes. Nous laissons pour l'instant de côté l'effet du confinement, la pression de liquide est donc constante, de valeur  $p = p_{(0)}$ , et n'est pas modifiée par les changements de volume de la bulle.

La pression du gaz dans la bulle (supposé parfait) s'écrit

$$p_g = \frac{3N_g k_B T}{4\pi R^3} \quad (\text{V.25})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. A l'équilibre  $R_{eq}$  de la bulle, la loi de Laplace doit être vérifiée, c'est-à-dire  $p_g = p + 2\sigma/R_{eq}$ . En utilisant la définition du rayon critique  $R^* = -2\sigma/p$  on montre immédiatement que l'équation vérifiée par  $R_{eq}$  est

$$\left(\frac{R_{eq}}{R^*}\right)^2 \left(1 - \frac{R_{eq}}{R^*}\right) = \alpha \quad (\text{V.26})$$

212. Nous retrouverons des résultats "classiques", mais il est intéressant de remarquer que les ouvrages de référence Leighton (1994); Franc *et al.* (1995); Brennen (1995) qui présentent le modèle de Blake n'ont généralement pas une telle approche avec une formulation adimensionnée, l'étude d'un diagramme de bifurcation et le tracé de l'énergie libre.

213. La coexistence du gaz à pression positive et du liquide à pression négative est permise par la pression de Laplace qui engendre un saut de pression  $2\sigma/R$  entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle, le rayon  $R$  du germe doit donc être petit si la tension du liquide est importante.

214. Par exemple si on laisse au gaz dans la bulle le temps de s'équilibrer avec ce même gaz dissous dans le liquide à une concentration constante (on quantifie généralement cet équilibre avec la loi de Henry qui stipule que la pression du gaz à l'équilibre est proportionnelle à la concentration en gaz dissous), alors la pression  $p_g$  du gaz est aussi constante, et ne fait que décaler "l'origine" des pressions, comme discuté dans le cas de la vapeur du liquide en section 1.1. Le gaz n'a alors aucune influence sur la stabilité de la bulle.

où on a introduit le paramètre sans dimension

$$\alpha = \frac{\frac{3}{2} N_g k_B T}{4\pi\sigma R^{*2}} \quad (\text{V.27})$$

qui compare l'énergie thermique du gaz dans la bulle à l'énergie de surface de la bulle critique.<sup>215</sup> On peut le réécrire  $\alpha = p_g(R^*) / -p_{(0)}$ , il compare donc aussi la pression du gaz dans la bulle critique par rapport à la tension du liquide. Plus simplement, on considérera  $\alpha$  comme une mesure sans dimension de la quantité de gaz présente dans la bulle, qu'on peut réexprimer en fonction des paramètres physiques :

$$\alpha = \frac{3N_g k_B T p_{(0)}^2}{32\pi\sigma^3}. \quad (\text{V.28})$$

On voit donc que  $\alpha$  peut être modifié non seulement en faisant varier le nombre de molécules de gaz dans la bulle, mais aussi en modifiant la pression négative  $p_{(0)}$  à quantité de gaz constante.

### 1.3.2 Diagramme de bifurcation

L'équation (V.26) peut être résolue graphiquement comme dans la section précédente. Cette fois-ci, au lieu de  $g(R/R^*) = \gamma$  nous devons résoudre  $h(R/R^*) = \alpha$  où  $h(y) = y^2(1-y)$ . La fonction  $h$  possède un maximum en  $y = 2/3$  qui vaut  $4/27$ , et on en déduit le diagramme de bifurcation présenté sur la figure V.6B.

On peut constater que pour une quantité de gaz donnée, deux solutions d'équilibre existent pour la bulle (contrairement au cas d'un liquide à pression positive, voir courbe noire sur la figure V.6B). Comme dans la section précédente, les deux solutions ont des pentes de signe opposé, ce qui traduit une différence de stabilité. Lorsque  $\alpha = 0$ , on se retrouve dans le cas de la nucléation homogène dans un liquide infini (section 1.1), où nous avons trouvé que la solution  $R = 0$  était métastable et la solution  $R = R^*$  instable. Les deux branches de la figure V.6B sont les prolongations de ces solutions, celle à petit rayon est donc métastable alors que celle à plus grand rayon est instable.<sup>216</sup>

Lorsqu'on augmente la quantité de gaz (c'est-à-dire  $\alpha$ ), ces deux solutions se rapprochent et fusionnent pour

$$\alpha = \alpha_B = 4/27 \quad (\text{V.29})$$

point en lequel le rayon d'équilibre vaut

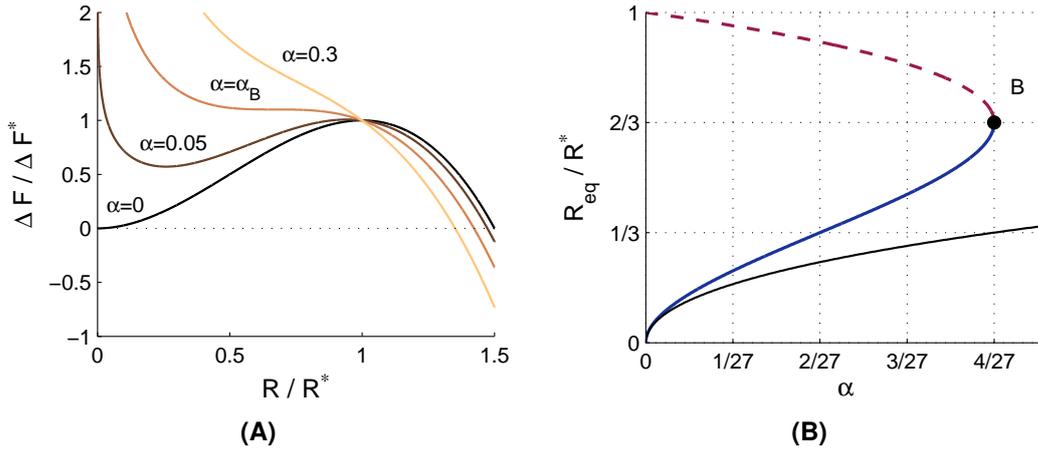
$$R_B = 2R^*/3 \quad (\text{V.30})$$

qui est appelé *rayon de Blake* (voir Brennen, 1995 par exemple). Au-dessus de ce rayon seuil, il n'existe pas de solution d'équilibre pour la bulle, qui ne peut que grossir indéfiniment sous l'effet de la tension du liquide (et de la pression interne du gaz).

Le seuil de Blake peut aussi être vu en terme de pression : pour une quantité de gaz fixée,  $\alpha$  varie comme  $p_{(0)}^2$  d'après l'équation (V.28). Ainsi, si on augmente la tension  $-p_{(0)}$  appliquée sur le liquide avec le germe gazeux,  $\alpha$  croît jusqu'à atteindre  $\alpha_B$ , point en lequel

215. Comme dans la section précédente, on se référera à la bulle critique en milieu infini, mais la position instable de la bulle dans le cas présent est légèrement décalée par rapport à  $R^*$ .

216. Aucune solution absolument stable n'existe ici, car si on augmente suffisamment le rayon de la bulle, la pression négative permet toujours de faire croître la bulle sans limite (nous nous plaçons toujours dans l'hypothèse d'un liquide non confiné).



**FIGURE V.6** – (A) Energie libre d'une bulle non confinée contenant une quantité fixe de gaz, pour différentes valeurs du paramètre sans dimension  $\alpha$  incluant la quantité de gaz et la pression négative externe ( $\alpha = \alpha_B = 4/27$  correspond au seuil de Blake). (B) Diagramme de bifurcation correspondant. Les conventions de tracé sont identiques celles utilisées sur la figure V.3. Un germe stable décrit la courbe bleue lorsqu'on augmente  $\alpha$  (c'est-à-dire la quantité de gaz ou la tension du liquide) jusqu'à atteindre le point B (seuil de Blake) où la solution disparaît, provoquant l'expansion violente du germe en une bulle macroscopique. On a tracé en noir pour comparaison la solution unique et stable obtenue pour un liquide à pression positive, où  $R^*$  est alors défini comme  $R^* = 2\sigma / p_{(0)}$  et n'a plus de signification particulière en terme de stabilité de la bulle.

le germe atteint sa taille maximale  $R_B$  et devient instable, engendrant la cavitation. La valeur de  $-p_{(0)}$  en  $\alpha_B$  correspond donc à la tension maximale que le système peut supporter sans cavitation. Elle vaut, d'après (V.28) et (V.29)

$$-p_{(0)B} = \frac{8}{9} \sqrt{\frac{2\pi\sigma^3}{N_g k_B T}} \quad (\text{V.31})$$

et correspond donc à un rayon maximal  $R_B$  du germe qu'on peut réexprimer à l'aide de (V.30), (V.31), et de la définition  $R^* = 2\sigma / (-p_{(0)})$  :

$$R_B = \frac{4\sigma}{3(-p_{(0)B})} = \sqrt{\frac{9}{8\pi} \frac{N_g k_B T}{\sigma}}. \quad (\text{V.32})$$

Il est intéressant de noter que ces valeurs ne dépendent que du nombre de particules de gaz  $N_g$  présent dans la bulle et des paramètres physiques (température, tension de surface). On constate que plus la quantité de gaz est importante (donc plus la bulle est grande à l'équilibre), plus la tension maximale que peut supporter le système est faible. Ainsi, on argumente généralement que la vulnérabilité d'un système vis-à-vis de la cavitation est déterminée par le germe le plus grand qu'il contient.

**Remarque** La tension  $-p_{(0)B}$  est en général beaucoup plus faible que la tension  $-p_{cav,0}$  à laquelle se produit la cavitation homogène en l'absence de gaz, qu'on peut estimer à l'aide de la CNT : d'après (V.7) et (V.31) on voit que le rapport entre les deux tensions prend une forme simple :

$$\frac{-p_{(0)B}}{-p_{cav,0}} = \left( \frac{8}{27} \ln \left( \frac{\Gamma_0 V_c \tau}{\ln 2} \right) \frac{1}{N_g} \right)^{1/2} \quad (\text{V.33})$$

qui devient inférieur à 1 dès qu'il y a plus de 20 particules de gaz dans le germe gazeux (on a pris  $\ln(\Gamma_0 V_C \tau / \ln 2) = 70$  qui correspond à l'évaluation faite précédemment, voir section 1.1).

Dans la discussion précédente, la cavitation n'est envisagée que comme une déstabilisation d'un germe lorsqu'on atteint le seuil de Blake. En pratique, comme dans le cas de la théorie classique de nucléation, les fluctuations thermiques peuvent permettre de nucléer une bulle en dessous de ce seuil. Nous allons donc maintenant nous intéresser à l'énergie libre du système en fonction du rayon de la bulle, ce qui nous permettra d'évaluer la barrière d'énergie que le germe doit franchir pour créer une bulle de cavitation en dessous du seuil de Blake.

### 1.3.3 Approche énergétique

Si on suppose que le gaz dans la bulle se comporte comme un gaz parfait, ses variations d'énergie libre suivent (voir annexe J.3)

$$\Delta F_g = -N_g k_B T \ln \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{V.34})$$

où  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  est le volume du gaz et  $V_{\text{ref}}$  un volume de référence.<sup>217</sup> En ajoutant cette contribution à celle de la pression  $p_{(0)}$  du liquide (nous rappelons que  $p_{(0)}$  tient compte de l'existence éventuelle d'une pression de vapeur dans la bulle) et de la tension de surface, on obtient

$$\Delta F(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 p_{(0)} + 4\pi R^2 \sigma + N_g k_B T \ln \left( \frac{R}{R_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{V.35})$$

ce qui peut se réécrire, si on prend comme référence  $R_{\text{ref}} = R^*$ ,

$$\Delta F(R) = \Delta F^* \left[ -2 \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 + 3 \left( \frac{R}{R^*} \right)^2 - 6\alpha \ln \left( \frac{R}{R^*} \right) \right] \quad (\text{V.36})$$

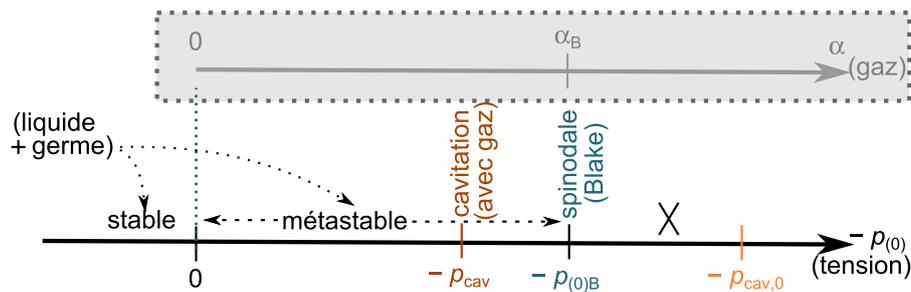
On a tracé l'allure de cette énergie libre sur la figure V.6A. On constate qu'en dessous du seuil de Blake ( $\alpha_B$ ), l'énergie libre a un minimum local qui correspond au germe métastable. Lorsqu'on atteint  $\alpha = \alpha_B$ , le minimum disparaît et la seule évolution possible de la bulle est l'accroissement de  $R$ . On peut donc interpréter le seuil de Blake comme le franchissement d'une spinodale, et contrairement au cas de la section précédente, il n'existe pas ici de binodale : le germe est toujours métastable en dessous de  $\alpha_B$ .

On peut aussi voir sur la figure V.6A que lorsque  $\alpha$  augmente, la barrière d'énergie libre séparant le germe métastable de la solution d'équilibre instable (proche de  $R = R^*$ ) diminue, passant de  $\Delta F^*$  quand  $\alpha = 0$  (cas de la nucléation homogène vu en section 1.1) à une valeur nulle quand  $\alpha = \alpha_B$ . L'activation thermique de la cavitation est donc toujours facilitée par la présence d'un germe gazeux.

### 1.3.4 Conclusion

Nous venons de rappeler avec une approche originale quelques résultats du modèle de Blake qui prédit que la vulnérabilité d'un liquide vis-à-vis de la cavitation augmente lorsque celui-ci contient des germes gazeux. Un résumé est proposé sur la figure V.7.

217. Le choix de  $V_{\text{ref}}$  peut s'effectuer librement puisqu'il ne fait que décaler l'énergie libre d'une constante.



**FIGURE V.7** – Bilan de l'étude d'un liquide contenant un germe gazeux, en terme de tension dans le liquide  $-p_{(0)}$  (à quantité de gaz constante). A gauche du zéro de tension, le liquide est à pression positive et est donc absolument stable. Sans germe gazeux, le liquide cavite à une tension élevée  $-p_{cav,0}$  mais la présence de gaz rend le système instable dès  $-p_{(0)B}$ , la tension critique de Blake. A cause des fluctuations thermiques, la cavitation apparaît à une tension  $-p_{cav}$  inférieure à  $-p_{(0)B}$ , qu'on peut estimer à l'aide de la théorie classique de nucléation. L'encadré grisé correspond à la formulation sans dimension (en terme de paramètre  $\alpha$ ).

**Remarque** Comme nous le verrons plus tard (section 1.6), il est peu probable que la cavitation dans les inclusions d'hydrogel provienne de l'expansion de germes gazeux et leur prise en compte n'est donc a priori pas utile pour décrire nos expériences. En revanche, ce processus peut être important dans d'autres systèmes par exemple dans les milieux biologiques saturés en gaz comme les tissus vivants<sup>218</sup> ou les tissus conducteurs de sève (xylème) dans les arbres. De plus, on peut s'intéresser non pas à la nucléation mais à la dissolution de bulles pré-existantes (par exemple issues d'un événement de cavitation antérieur), problème crucial dans le cas précédent du xylème et toujours débattu (voir par exemple Holbrook et Zwieniecki, 1999; Cochard, 2006). On imagine que dans ce cas, la présence de gaz dans la bulle peut jouer un rôle, en association avec le confinement micrométrique.

## 1.4 Effet combiné du confinement et de la présence de gaz

Nous pouvons maintenant finaliser notre modèle en mélangeant les effets du confinement et de la présence de gaz insoluble. Comme on a pu le voir dans les deux sections précédentes, la présence d'un tel gaz peut stabiliser des germes en empêchant leur effondrement, mais peut aussi les déstabiliser si sa quantité devient trop importante (figure V.6). D'un autre côté, le confinement a plutôt tendance à stabiliser les germes voire à empêcher leur expansion en une bulle macroscopique (figure V.3). Que se passe-t-il lorsque les deux effets sont en compétition ?

### 1.4.1 Résultats

Si on combine les résultats précédents, en utilisant une énergie libre réduite  $f = \Delta F / \Delta F^*$  et un rayon réduit  $y = R / R^*$ , on obtient

$$f = -2y^3 \left( 1 - \frac{\gamma}{2} y^3 \right) + 3y^2 - 6\alpha \log(y) \quad (\text{V.37})$$

avec les deux paramètres sans dimension  $\gamma$  et  $\alpha$  qui rendent compte respectivement du confinement et de la présence de gaz insoluble. La condition d'équilibre est obtenue en

<sup>218</sup>. On peut penser notamment aux accidents de décompression chez les plongeurs, ce qui est d'ailleurs une motivation importante de l'étude de Yount (1979).

annulant la dérivée de l'énergie libre, donnant l'équation suivante :

$$y^2(1-y) + \gamma y^6 - \alpha = 0 \quad (\text{V.38})$$

Dans le cas général, cette équation possède trois solutions d'équilibre positives ou nulles : une solution instable  $R_{\text{inst}}$  qui est proche de  $R = R^*$  (soit  $y = 1$ ), et deux solutions stables. L'une d'elles a une valeur plus faible que  $R_{\text{inst}}$ , c'est le *germe* (de rayon  $R_{\text{germe}}$ ). L'autre, qui apparaît pour un rayon plus grand que  $R_{\text{inst}}$  est la bulle de cavitation, ou plus simplement *bulle*. On voit nettement ces trois solutions sur les panneaux 2 et 3 de la figure V.8. La présence d'un germe est compatible avec une pression négative de valeur importante dans le liquide, alors que la bulle relâche la tension du liquide.

En observant l'allure de l'énergie libre pour différentes valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$ , nous avons pu isoler quatre régions de variation de ces paramètres correspondant à différents comportements attendus (figure V.8) :

1. Lorsque la quantité de gaz est importante ( $\alpha$  grand), on est au-dessus du seuil de Blake, et le germe ne peut pas exister : seule la bulle est stable.
2. Si on diminue  $\alpha$ , un germe métastable peut exister mais la solution la plus favorable énergétiquement est la bulle.
3. Lorsqu'on augmente le confinement, la bulle peut perdre sa stabilité absolue en faveur du germe, mais peut toujours exister dans un état métastable.
4. Pour des taux de confinement très élevés, la bulle ne peut plus exister : le germe est la seule solution stable du système.

Nous sommes donc en présence d'un système à deux états : la bulle et le germe, et on favorise l'un ou l'autre état en jouant sur les paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$ , tout comme dans une transition de phase liquide-vapeur où les paramètres de contrôle seraient la pression et la température. Nous sommes donc en présence d'un exemple simple de transition du premier ordre, illustré par un système original. On peut d'ailleurs tracer un diagramme de phase en repérant les limites des quatre régions présentées précédemment, ce qui est fait sur la figure V.9. A l'instar du cas de la transition liquide-vapeur, on constate l'apparition d'un point critique au delà duquel on ne peut plus distinguer le germe de la bulle. En ce point, les deux solutions stables fusionnent et donnent une énergie libre à "fond plat" caractéristique (voir panneau "C" sur la figure V.8).<sup>219</sup>

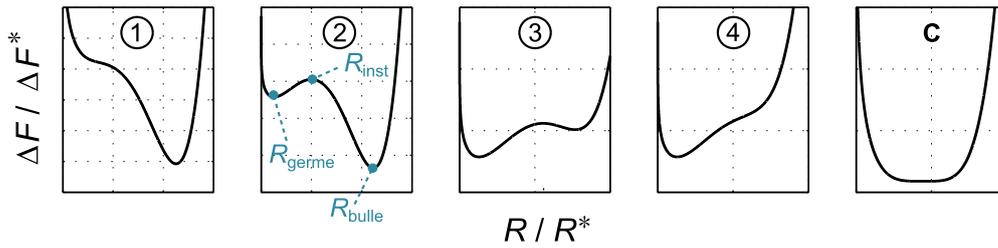
La ligne séparant les régions 2 et 3 correspond à la transition d'un état absolument stable à un autre, c'est donc une ligne de transition thermodynamique (ou une binodale). Les lignes séparant les régions 1 et 2, et 3 et 4 respectivement, correspondent à l'apparition ou la disparition d'états métastables, ce sont donc des spinodales. Les trois lignes se rejoignent au point critique, c'est un caractère général des transitions de phase du premier ordre.<sup>220</sup>

### 1.4.2 Interprétation

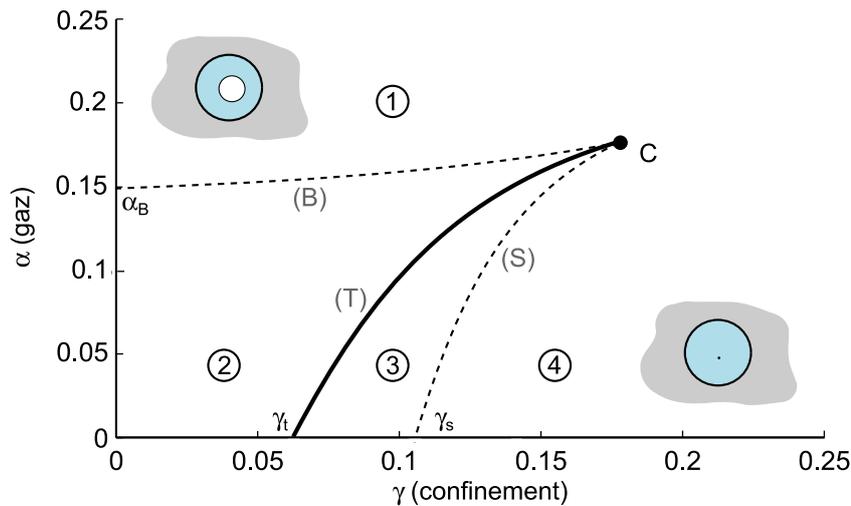
**Seuil de Blake** Nous avons généralisé le seuil de Blake, défini pour un liquide infini, au cas où il existe un confinement. Cette limite, qui correspond au moment où le germe

219. Mathématiquement, la dérivée seconde de l'énergie libre s'annule, c'est-à-dire que sa courbure est nulle. Ceci est l'équivalent de la divergence de la longueur de corrélation lorsqu'on approche du point critique dans une transition du premier ordre, responsable dans le cas liquide-gaz du phénomène bien connu d'opalescence critique (voir par exemple Pietryk, 2007 ou Chaikin et Lubensky, 1995). Dans notre cas, on devrait avoir des fluctuations importantes dans le rayon de la bulle.

220. Dans le cas, bien sûr, où il existe un point critique, ce qui est le cas dans les transitions de phase liquide-gaz, ou dans le modèle d'Ising (où les paramètres seraient la température et le champ magnétique).



**FIGURE V.8** – Allure de l'énergie libre pour différentes valeurs du couple  $(\gamma; \alpha)$ . Les pointillés indiquent l'échelle, chaque rectangle ayant une taille  $1 \times 1$  c'est-à-dire  $R^* \times \Delta F^*$ . L'origine est 0 pour les rayons, et est arbitraire sur l'axe des énergies libres. On a indiqué les trois rayons d'équilibre qui existent dans le cas général, correspondant au germe ( $R_{\text{germe}}$ ), à la bulle de cavitation ( $R_{\text{bulle}}$ ) et à la position d'équilibre instable qui les sépare ( $R_{\text{inst}}$ ). Les valeurs utilisés pour  $(\gamma; \alpha)$  sont les suivantes : cas 1 (0,05; 0,02), cas 2 (0,05; 0,05), cas 3 (0,1; 0,05), cas 4 (0,15; 0,05), point critique C (0,177975; 0,1756175).



**FIGURE V.9** – Diagramme de phase en fonction des paramètres sans dimension  $\gamma$  (confinement) et  $\alpha$  (quantité de gaz). Les numéros représentent les différentes zones du diagramme, l'allure de l'énergie libre dans chaque région étant représentée sur la figure V.8, et C correspond à un point critique au-delà duquel on ne peut pas différencier un germe d'une bulle. Le trait plein (T) correspond à une ligne de transition entre deux états thermodynamiquement stables : à gauche, la bulle de cavitation, et à droite le germe gazeux. Les tirets correspondent aux spinodales : (B) est le seuil de Blake généralisé au cas confiné, et (S) est la spinodale au-delà de laquelle une bulle ne peut pas exister (on peut donc avoir des états métastables dans les zones 2 et 3, alors qu'il n'existe qu'un seul état absolument stable dans les régions 1 et 4). Sur les axes, on retrouve les valeurs particulières des paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  calculées dans les sections précédentes.

gazeux devient mécaniquement instable, est représentée par la spinodale (B) sur la figure V.9. On constate que la valeur de  $\alpha$  (proportionnelle à la quantité de gaz) correspondant au seuil de Blake augmente légèrement avec le confinement, des germes plus importants peuvent donc être stables. Cependant cette augmentation est faible (elle est maximale au point critique où elle vaut environ 19 %) et on n'attend donc pas un effet conséquent du confinement sur la cavitation par expansion de germes gazeux.

**Disparition de la métastabilité** Nous avons vu dans la section 1.2 que le liquide à pression négative peut devenir absolument stable dans un confinement suffisamment fort. Les courbes (T) et (S) sont les prolongements des valeurs de confinement critiques que nous avons obtenues. On voit que la présence déstabilisatrice d'un germe gazeux oblige à confiner plus (c'est à dire augmenter  $\gamma$ ) pour stabiliser le liquide. Le facteur correctif sur  $\gamma_t$  est d'environ 3 près du point critique (soit un facteur 0,8 sur la pression  $p_{(0),t}$ , voir équation V.23), les conclusions que nous avons tirées dans la section 1.2 sont donc peu modifiées.

**Pression de cavitation** En mesurant la barrière d'énergie libre  $\Delta F_{\text{nucl}}$  qui existe en défaveur de l'expansion du germe depuis sa valeur d'équilibre  $R_{\text{germe}}$  jusqu'au rayon instable  $R_{\text{inst}}$ , on peut estimer comment est modifiée la pression de cavitation  $p_{\text{cav}}$  dans le cadre de la théorie classique de nucléation, qui prédit qu'on a cavitation à une valeur critique de  $\Delta F_{\text{nucl}}$  proportionnelle à  $k_B T$ , voir équation (V.6). Dans notre cas  $\Delta F_{\text{nucl}} = \Delta F(R_{\text{inst}}) - \Delta F(R_{\text{germe}})$  soit  $\Delta F_{\text{nucl}} = \Delta F^* (f_{\text{inst}} - f_{\text{germe}})$  où  $f_{\text{inst}}$  et  $f_{\text{germe}}$  sont les énergies libres réduites associées respectivement à l'équilibre instable et au germe stable (dans le cas d'un milieu infini sans germe, la différence vaut 1). Selon la définition (V.4),  $\Delta F^*$  varie en  $1/p^2$ , on en déduit donc que

$$\frac{p_{\text{cav}}}{(p_{\text{cav}})_{\infty,0}} = \sqrt{f_{\text{inst}} - f_{\text{germe}}} \quad (\text{V.39})$$

où  $(p_{\text{cav}})_{\infty,0}$  représente la pression de cavitation dans le cas d'un liquide infini sans germe.

On a tracé sur la figure V.10 la prédiction obtenue par la formule précédente à l'aide d'une évaluation de  $f_{\text{inst}}$  et  $f_{\text{germe}}$  par résolution numérique de l'équation (V.38).

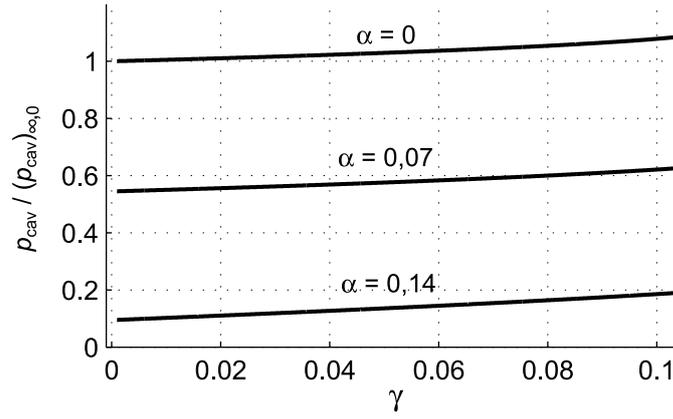
On peut constater que, comme attendu, la présence d'un germe gazeux diminue considérablement la tension que le liquide peut supporter. L'effet du confinement ( $\gamma$ ) est beaucoup plus faible, et il ne fait qu'augmenter légèrement la résistance du système à la cavitation.<sup>221</sup> Ainsi, ce n'est a priori pas cet effet qui explique la grande disparité dans les pressions de cavitation mesurées par différentes méthodes expérimentales.<sup>222</sup>

### 1.4.3 Remarques

**Point critique** Le point critique correspond à la fusion des deux solutions stables (germe et bulle), associée à la disparition de la solution instable qui les sépare. Son existence provient du fait qu'augmenter la quantité de gaz accroît la taille d'équilibre du germe alors qu'augmenter le confinement (réduire  $R_c$ ) diminue le rayon d'équilibre de la bulle. Lorsqu'on fait grandir simultanément  $\gamma$  et  $\alpha$  on peut donc se retrouver dans un

221. Ceci illustre aussi le fait que l'apparition d'une stabilité absolue du liquide à pression négative pour les confinements importants n'est pas due à une divergence de la pression de cavitation, mais à la disparition de la possibilité de nucléer une bulle, sans modification significative de  $p_{\text{cav}}$ .

222. On aurait par exemple pu supposer que les records de tension obtenus par Zheng *et al.* (1991) pouvaient être liés au confinement. D'après notre analyse, ce n'est probablement pas le cas.



**FIGURE V.10** – Rapport entre la pression de cavitation  $p_{cav}$  en milieu confiné et avec un germe gazeux et la pression de cavitation dans le cas infini sans germe selon la théorie classique de nucléation (CNT), en fonction du paramètre de confinement  $\gamma$  et pour trois valeurs différentes du paramètre de quantité gazeuse  $\alpha$ .

cas où les deux solutions sont de taille comparable : on est alors proche du point critique. Pour revenir à l’analogie avec la transition liquide-gaz, le point critique dans ce cas apparaît alors que les densités d’équilibre du liquide et du gaz deviennent proches. Dans notre cas, ce sont les rayons d’équilibre du germe et de la bulle qui deviennent comparables.

**Pression réelle** Rappelons l’expression de  $\gamma$  et  $\alpha$  en fonction des paramètres physiques du système :

$$\begin{cases} \gamma = \frac{8\sigma^3 K_\ell}{R_c^3 p_{(0)}^4} \\ \alpha = \frac{3N_g k_B T p_{(0)}^2}{32\pi\sigma^3} \end{cases} \quad (\text{V.40})$$

On peut se poser la question de la signification de  $p_{(0)}$ . Dans le cas d’un liquide infini, c’est la pression dans le liquide, mais si on prend en compte le confinement, la pression du liquide varie en fonction de la taille de la bulle ou du germe qu’il contient. Il faut donc rappeler que  $p_{(0)}$  représente la pression dans le liquide dans un état de référence où il n’y aurait pas de bulle (voir section 1.2), c’est donc une pression virtuelle qui est celle qu’on aurait dans le liquide si on faisait s’effondrer les germes ou bulles présents (à quantité de matière de liquide constante). Elle ne se confond avec la pression  $p$  du liquide que dans deux cas particuliers :

- liquide infini : dans ce cas, les variations de taille d’un germe ou bulle ne modifient pas la pression (cas de la section 1.3),
- liquide confiné métastable sans germe (cas de la section 1.2).

Dans le cas général la pression réelle dans le liquide vaut, si on note  $R_{eq}$  le rayon d’équilibre du germe ou de la bulle

$$p = p_{(0)} + K_\ell (R_{eq}/R_c)^3 \quad (\text{V.41})$$

ce qu’on peut réécrire à l’aide de la définition (V.15)

$$p = p_{(0)} \left[ 1 - \gamma \left( \frac{R_{eq}}{R^*} \right)^3 \right]. \quad (\text{V.42})$$

La pression  $p$  est donc en général légèrement moins négative que  $p_{(0)}$  en présence d’un germe.<sup>223</sup> La correction est maximale près du point critique où la tension est réduite

223. On peut voir  $p_{(0)}$  comme une pression “de commande”.

d'environ 13 % par rapport à  $-p_{(0)}$ . Par contre, s'il y a cavitation, l'apparition de la bulle relâche la tension et on retourne vers une pression proche de zéro.<sup>224</sup> La pression réelle et  $p_{(0)}$  sont alors assez éloignées.

Malgré cela, on peut définir  $p_{(0)}$  sans ambiguïté même dans le cas où il existe une bulle de cavitation macroscopique : si l'inclusion a un volume  $V_c$  et si le liquide contient  $N_\ell$  particules,  $p_{(0)}$  est la pression qu'aurait un liquide homogène dont l'état thermodynamique serait donné par son nombre de particules  $N_\ell$ , son volume  $V_\ell = V_c$  et sa température  $T$ . On voit donc qu'à géométrie d'inclusion constante (et à température constante), on peut faire varier  $p_{(0)}$  simplement en ajoutant ou en retirant des molécules du liquide.

**Reformulation** La description du système en terme de  $\gamma$  et  $\alpha$  pourrait paraître peu intuitive : ils sont en effet adaptés à la description d'un cas où on fait varier la géométrie (confinement) ou la quantité de gaz à pression constante et on voit en effet dans l'expression (V.40), que si on modifie la pression  $p_{(0)}$  on fait varier simultanément  $\alpha$  et  $\gamma$ , ce qui rend l'utilisation des résultats précédents peu commode.

Nous présentons en annexe K une reformulation du problème qui conviendra mieux à des cas (peut être plus courants) où la géométrie est fixée et où c'est la pression et la quantité de gaz qui sont les grandeurs qui varient. On y trouve le diagramme de phase de la figure V.9 réexprimé dans ce contexte, ainsi que des diagrammes de bifurcation en terme de rayon ou de pression, qui pourront donner un éclairage différent aux discussions précédentes.

## 1.5 Généralisation

Les résultats précédents concernent un liquide confiné dans une inclusion sphérique infiniment rigide, en considérant des germes et bulles sphériques. Peut-on assouplir certaines de ces hypothèses ?

### 1.5.1 Confinement élastique

Si le confinement n'est pas infiniment rigide mais est constitué d'un solide élastique, on peut montrer que sous les hypothèses suivantes :

- le solide est isotrope et les déformations sont faibles (on peut donc utiliser les lois de l'élasticité linéaire qui font intervenir le module de compression  $K$  et le module de cisaillement  $G$  du solide),
- la taille de l'inclusion sphérique est petite devant l'étendue du solide, qu'on pourra considérer comme infini,

les variations de volume  $\Delta V_c$  de l'inclusion sous l'effet d'un changement de pression  $\Delta p$  sont caractérisées par un module effectif  $K_c$  tel que

$$\Delta V_c = V_c \frac{\Delta p}{K_c} \quad (\text{V.43})$$

et qui vaut (voir annexe L.1)

$$K_c = \frac{4}{3}G. \quad (\text{V.44})$$

224. Ceci est vérifié sauf si on s'approche du point critique où la taille de la bulle devient similaire à celle du germe, et où la cavitation ne relâche donc qu'une faible proportion de la tension initiale.

Le liquide est lui-même régi par une loi du même type (équation V.10) qu'on peut réécrire

$$\Delta V_\ell = -V_c \frac{\Delta p}{K_\ell}. \quad (\text{V.45})$$

Les variations de volume de la bulle  $\Delta V$  sous l'effet d'une augmentation de pression  $\Delta p$  sont dues à l'effet combiné de l'augmentation de la taille de l'inclusion ( $\Delta V_c$ ) et de la diminution de volume du liquide ( $-\Delta V_\ell$ ), soit  $\Delta V = \Delta V_c - \Delta V_\ell$ . D'après (V.43) et (V.45) on a donc, comme nous l'avons déjà établi au chapitre III,

$$\Delta V = V_c \frac{\Delta p}{K_{\text{eff}}} \quad (\text{V.46})$$

où on a introduit un module effectif

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_\ell K_c}{K_\ell + K_c} \quad (\text{V.47})$$

qui est la moyenne harmonique du module de compression du liquide  $K_\ell$  et du module effectif de compression  $K_c$  de l'inclusion. Ceci correspond à une loi d'association de ressorts en série, et on peut donc voir la raideur du système comme étant déterminée par deux "ressorts" couplés, un formé par le liquide et l'autre par le solide, ce dernier se manifestant dans l'élasticité  $K_c = 4G/3$  de l'inclusion (voir figure V.11).

Les formules (V.46) et (V.10) ne diffèrent que par le module élastique utilisé :  $K_\ell$  dans (V.46) devient  $K_{\text{eff}}$  dans (V.10). Comme (V.46) est la relation de départ de tous nos calculs sur le confinement, on voit donc qu'il suffit de remplacer  $K_\ell$  par  $K_{\text{eff}}$  dans tous les résultats établis dans les sections précédentes si on souhaite prendre en compte l'élasticité du solide.

Nous justifions dans l'annexe L.2 que l'énergie libre s'écrit effectivement bien de la même manière en remplaçant  $K_\ell$  par  $K_{\text{eff}}$  et en considérant un système thermodynamique plus large qui englobe aussi le solide.

### 1.5.2 Non sphéricité

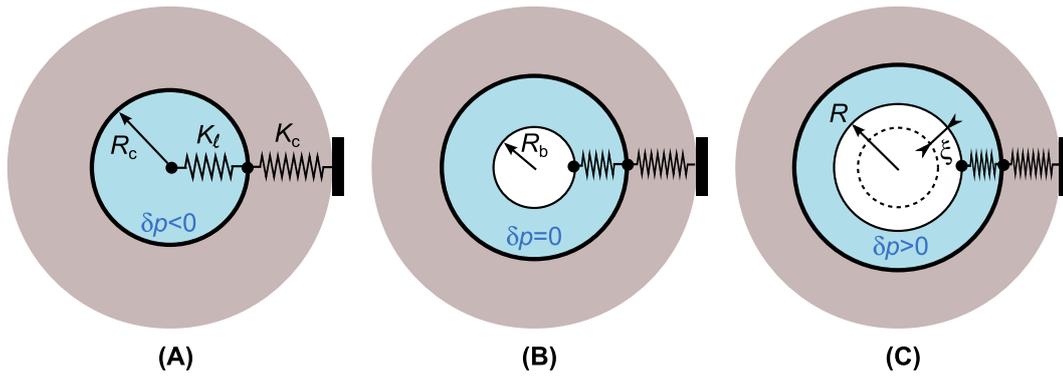
**Inclusion** On peut constater dans tout ce qui précède que la géométrie de l'inclusion n'intervient toujours que par son volume, sa forme importe donc peu et on pourra toujours utiliser les résultats précédents pour une inclusion non sphérique en prenant pour  $R_c$  la valeur du rayon de la sphère qui aurait le même volume que l'inclusion.

Il faut simplement faire attention si on prend aussi en compte l'élasticité de l'inclusion : dans ce cas son module effectif peut différer de l'expression (V.44) qui est calculée pour une déformation à symétrie sphérique.

**Bulle** Pour la bulle (ou le germe) la forme est plus importante car elle intervient dans la loi de Laplace et dans l'expression de la pression de gaz insoluble en fonction du rayon. Si on veut modifier le modèle pour prendre en compte une forme non sphérique (par exemple pour des germes gazeux piégés dans des anfractuosités de la paroi), il faut donc recalculer ces termes.

### 1.5.3 Nucléation hétérogène

Outre la nucléation hétérogène provoquée par l'expansion de germes gazeux, on peut aussi avoir cavitation par perte d'adhésion entre l'eau et une surface hydrophobe. Dans



**FIGURE V.11** – Bulle apparaissant dans un liquide à pression négative. Les positions d'équilibre et la dynamique sont déterminées par l'élasticité du liquide (module de compression  $K_\ell$ ) et du gel (module effectif de l'inclusion  $K_c = 4G/3$ ), qu'on peut voir comme deux ressorts montés en série. Avant cavitation (A) le liquide est à pression négative et les deux ressorts sont étirés : ils ne reprennent leur "longueur au repos" que lorsque la bulle de cavitation atteint son rayon d'équilibre  $R_b = \beta R_c$  (B). A cause de l'inertie, le rayon  $R$  de la bulle peut dépasser  $R_b$  (pointillés) d'une quantité  $\xi$ , et les ressorts sont alors comprimés (C), exerçant une force de rappel vers la position précédente. L'écart de pression  $\delta p$  entre la pression  $p$  du liquide et sa valeur à l'équilibre est égal à la pression du liquide si on néglige la pression de gaz dans la bulle et la tension de surface.

ce cas, la forme du germe est modifiée à cause de l'angle contact liquide-solide non nul, et la barrière d'énergie de nucléation est plus faible d'un rapport (Blander et Katz, 1975)

$$\mathcal{F} = \frac{(2 - \cos\theta)(1 + \cos\theta)^2}{4} \quad (\text{V.48})$$

qui varie entre 1 pour une surface totalement mouillante ( $\theta = 0$ ) ce qui revient au cas de la nucléation homogène, et 0 dans le cas d'une surface non mouillante ( $\theta = \pi$ ). Avec un raisonnement identique à celui de la section 1.4.2 on peut montrer que la pression de cavitation  $p_{\text{cav}}$  est alors modifiée par rapport au cas de la nucléation homogène (pression  $(p_{\text{cav}})_{\infty,0}$ ) selon

$$\frac{p_{\text{cav}}}{(p_{\text{cav}})_{\infty,0}} \simeq \sqrt{\mathcal{F}} \quad (\text{V.49})$$

où on a négligé le fait que le volume accessible à la nucléation hétérogène est plus faible que celui disponible pour la nucléation homogène. Même avec cette approximation, on trouve que la pression de cavitation est généralement peu modifiée :  $p_{\text{cav}}$  ne serait réduit que de 30% par rapport au cas homogène avec un angle de contact de  $90^\circ$ .

L'ajout de cet effet dans notre modèle est possible en incorporant le facteur géométrique  $\mathcal{F}$ . Une description précise de l'expansion du germe vers la bulle est cependant délicate car il est probable que l'angle de contact change en fonction de  $R$  et que la bulle se décroche de la paroi comme nous le voyons expérimentalement.

#### 1.5.4 Autres effets

D'autres raffinements pourraient être ajoutés au modèle, comme par exemple une modification de la tension de surface due à la grande courbure des interfaces des germes nanométriques (Tolman, 1949), ou la prise en compte d'une extrapolation de l'équation d'état de l'eau (par exemple Haar *et al.*, 1985 ou Speedy, 1982) plutôt que l'utilisation d'une compressibilité constante. Notons aussi qu'à l'échelle nanométrique il peut aussi

être nécessaire de rajouter une tension de ligne dans l'énergie libre du système si la bulle apparaît contre la paroi solide, pour rendre compte de la modification des interactions moléculaires (sources notamment de la tension de surface) à proximité de la ligne triple liquide-gaz-solide. Cette tension de ligne peut être négative et favoriser la cavitation (Lefevre *et al.*, 2004).

## 1.6 Application aux expériences

### 1.6.1 Paramètres sans dimension

**Confinement** Dans nos expériences de cavitation dans des inclusions d'hydrogel, le rayon de confinement  $R_c$  est compris entre  $15 \mu\text{m}$  et  $180 \mu\text{m}$  et la pression négative est de l'ordre de  $-20 \text{ MPa}$ . En utilisant la formule (V.22) avec une tension de surface  $\sigma = 73 \text{ mN/m}$  et le module élastique du liquide  $K_\ell = 2,2 \text{ GPa}$ , on trouve que le paramètre de confinement  $\gamma$  est compris entre  $7,3 \cdot 10^{-12}$  et  $1,3 \cdot 10^{-8}$ . C'est de plus une borne supérieure car d'après la discussion précédente il faudrait remplacer  $K_\ell$  par un module effectif  $K_{\text{eff}}$  qui prend en compte l'élasticité de l'hydrogel. Nous ne sommes donc clairement pas dans un cas où le confinement est suffisamment important pour provoquer les effets originaux qui apparaissent près du point critique du système ( $\gamma$  de l'ordre de 0, 1).

Notamment, on peut calculer à l'aide de la formule (V.23) la zone sur laquelle le liquide à pression négative est absolument stable dans nos plus petites inclusions, et on trouve que celui-ci devient métastable dès que la pression est inférieure à  $-0,4 \text{ MPa}$  environ. C'est une déviation significative mais qui reste faible devant la pression de cavitation.

**Gaz** Supposons que la cavitation à  $-20 \text{ MPa}$  soit provoquée par des germes gazeux. Ces derniers devraient donc expliquer le facteur d'environ 0,14 par rapport à la théorie classique pour la nucléation homogène qui prédit une pression de cavitation de  $-140$  à  $-150 \text{ MPa}$  environ (voir section 1.1). D'après la discussion de la section (1.4.2) concernant la pression de cavitation, on devrait alors avoir  $\alpha \simeq 0,135$ . C'est une valeur assez proche du seuil de Blake ( $\alpha_B \simeq 0,15$ ) mais qui reste inférieure, on peut donc avoir de tels germes dans un état métastable.<sup>225</sup>

### 1.6.2 Mécanisme de cavitation

Dans leur étude de 2009, Wheeler et Stroock étudient les différents mécanismes de cavitation susceptibles d'expliquer l'apparition de bulles dans les inclusions d'hydrogel. Une analyse minutieuse leur permet notamment d'exclure la nucléation par croissance de germe gazeux, que ce soit à partir de germes sphériques comme dans notre modèle ou à partir de poches gazeuses piégées dans la paroi de l'inclusion, ceci à cause de l'indépendance de la pression de cavitation par rapport à une pré-pressurisation du système, censée dissoudre ou réduire les germes. On devrait donc avoir  $\alpha = 0$  dans notre modèle. Malgré cela, la valeur de  $\alpha$  calculée ci-dessus conserve son intérêt car elle permet d'évaluer une borne supérieure des effets liés à la présence de gaz.

Selon Wheeler et Stroock (2009), les deux mécanismes les plus probables sont une cavitation au sein du liquide aidée par la présence d'impuretés comme des substances chimiques dissoutes, ou une nucléation hétérogène sur des zones hydrophobes de taille micrométrique ou nanométrique. Nous discutons de ces deux possibilités ci-dessous.

225. D'après (V.28) ces germes devraient contenir environ 1000 particules de gaz, contenues au moment de la cavitation dans un germe de rayon  $5 \text{ nm}$  environ, d'après l'équation (V.30).

**Impuretés** Des substances dissoutes, par exemple des résidus de monomère, pourraient diminuer la cohésion de l'eau en perturbant les liaisons hydrogène. L'effet macroscopique résultant serait une diminution de la tension de surface et donc d'après l'équation (V.7) une baisse de la résistance à la cavitation. Comme la pression de cavitation varie selon  $\sigma^{3/2}$ , le facteur 0,14 observé entre la pression de cavitation dans les hydrogels et la valeur prédite par la CNT proviendrait d'un facteur  $0,14^{2/3} \simeq 0,27$  sur la tension de surface (qui devrait donc être proche de 20 mN/m). Nos expériences sur la dynamique de bulles (chapitre IV section 3.3) suggéraient que la tension de surface du liquide dans les inclusions était inférieure à celle de l'eau pure, mais plutôt avec un rapport 0,6. Par ailleurs, pour expliquer nos observations expérimentales qui montrent que la bulle apparaît systématiquement à proximité de la paroi d'hydrogel, il faudrait aussi que les impuretés soient présentes en plus grande concentration près des parois.

**Zone hydrophobe** Ce que suggère donc surtout l'observation précédente, c'est que la cavitation apparaît *sur* la paroi. Ceci pourrait être expliqué par la présence de zones hydrophobes (voir section 1.5.3). En utilisant les formules (V.48) et (V.49) on peut montrer que pour expliquer la pression de cavitation observée il faudrait que l'angle de contact de l'eau sur l'hydrogel soit supérieur à  $150^\circ$ . Ceci est incompatible avec des mesures macroscopiques effectuées par Wheeler et Stroock (2009) qui montrent que l'hydrogel est plutôt hydrophile ( $\theta \sim 40^\circ$ ). Cependant, il est possible que microscopiquement la surface de l'hydrogel soit composée d'une alternance de zones hydrophiles et très hydrophobes, ces dernières jouant le rôle de sites de nucléation.

Dans les deux cas, nous voyons que notre système expérimental n'est pas le meilleur candidat pour tester la théorie précédente dans toute sa généralité, puisqu'on a  $\gamma \simeq 0$  et probablement  $\alpha = 0$ . Malgré tout, nous verrons que la forme de l'énergie libre est une information essentielle pour comprendre la dynamique de la bulle de cavitation observée expérimentalement. Nous pouvons aussi déduire d'autres informations sur l'équilibre de la bulle que nous détaillons ci-dessous.

### 1.6.3 Rayon d'équilibre de la bulle

On peut en effet retrouver les résultats obtenus au chapitre III section 3.1 concernant le rayon d'équilibre temporaire  $R_b$  : le rayon sans dimension de la bulle  $y_b = R_b/R_c$  doit vérifier l'équation (V.38). Comme les dimensions des inclusions sont grandes devant  $R^*$ , on doit avoir  $y_{eq} \gg 1$ . Si on fait cette hypothèse et qu'on met tout d'abord de côté l'effet du gaz ( $\alpha = 0$ ), on trouve à l'ordre le plus bas  $y_b \simeq \gamma^{-1/3}$  qui est bien grand devant 1 puisque  $\gamma \ll 1$ . En utilisant la définition (V.15) de  $\gamma$  et (V.13) de  $R^*$  on obtient

$$R_b = R_c \left( \frac{-p(0)}{K_\ell} \right)^{1/3}. \quad (\text{V.50})$$

qui est identique au résultat (III.9) puisque l'écart  $\Delta p$  des pressions avant et après cavitation est égal à  $-p(0)$  avec une très bonne approximation. On retrouve le résultat (III.11) dans le cas d'un confinement élastique en remplaçant  $K_\ell$  par  $K_{\text{eff}}$ , et la formule générale pour  $\beta = R_b/R_c$  est donc

$$\beta = \left( \frac{-p(0)}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/3} \quad (\text{V.51})$$

Comme discuté au chapitre III, la valeur expérimentale  $\beta \simeq 0,3$  implique, selon (V.51) et (V.47),  $K_{\text{eff}} \simeq 0,7$  GPa et  $K_c = 4G/3 \simeq 1$  GPa dont on déduit  $G \simeq 0,75$  GPa d'après (V.44), en très bon accord avec les mesures mécaniques du chapitre II.

**Remarque** On peut se poser la question de la correction à apporter au rayon d'équilibre s'il y a du gaz dans la bulle, en supposant que la nucléation provient d'un germe gazeux. En introduisant  $y_b = \gamma^{1/3}(1 + \epsilon)$  dans l'équation (V.38) on trouve qu'à l'ordre le plus bas en  $\gamma$  on a

$$\epsilon = \frac{1}{3}(\alpha\gamma - \gamma^{1/3}) \quad (\text{V.52})$$

où le premier terme correspond à l'effet du gaz et le deuxième à celui de la tension de surface. Avec les plus grandes valeurs de  $\gamma$  dans nos expériences de l'ordre de  $10^{-8}$  et avec la valeur estimée de  $\alpha = 0,135$  on voit que les deux corrections sont négligeables, la première étant de l'ordre de  $10^{-9}$  et la deuxième étant de  $10^{-3}$  environ. Des deux effets, notons que c'est la tension de surface qui est à prendre en compte en premier, mais elle ne commence à avoir une influence perceptible sur la taille d'équilibre de la bulle que pour des inclusions de dimensions inférieures au micromètre.

Notons que les calculs précédents supposent que la bulle est sphérique à l'équilibre. Nous avons montré que c'est le cas expérimentalement, même si la nucléation se fait à partir d'un germe non sphérique sur la paroi. Ceci provient du mécanisme d'éjection présenté au chapitre précédent, qui décroche la bulle de la paroi pour l'amener vers le centre de l'inclusion.

## 1.7 Conclusion

Nous venons de présenter un modèle "tout-en-un" qui permet de décrire la cavitation dans un liquide confiné, aidée ou non par la présence de germes gazeux. Dans ce cadre, deux nombres sans dimension suffisent à décrire le comportement du système, ce qui permet de comparer a priori deux configurations très différentes par les échelles de taille ou l'ordre de grandeur des pressions mises en jeu. Outre le fait de combiner la théorie classique de nucléation et l'approche de Blake, l'originalité de notre description est la prise en compte de deux effets peu étudiés : celui du confinement, et celui de l'élasticité éventuelle de celui-ci.<sup>226</sup>

**Résumé** On peut retenir que dans un liquide métastable confiné, deux éléments sont en compétition : la présence de gaz non dissous affaiblit la résistance du système à la cavitation (fait bien connu et abondamment décrit, voir chapitre I), alors que nous avons montré que le confinement a au contraire un effet stabilisant. L'effet de ce dernier sur la pression de cavitation est relativement faible (pas de modification importante de la barrière d'énergie de nucléation), mais pour une pression négative donnée, il existe un confinement critique à partir duquel il n'existe plus de possibilité de nucléer une bulle, le liquide métastable devenant *absolument* stable. De manière équivalente, pour un confinement donné, il existe une gamme de pressions négatives sur laquelle le liquide est absolument stable, et cette gamme est d'autant plus étendue que la taille du confinement est réduite. Cet effet est lié à l'élasticité du liquide qui "aide" la tension de surface à refermer les cavités s'ouvrant dans le liquide sous tension. Si le confinement solide n'est pas

226. Des travaux récents montrent que nous ne sommes pas les seuls à nous intéresser à ces aspects : Hoyt (2006) prend en compte l'influence de la déformation du solide qui constitue l'inclusion dans le cas où l'eau qu'elle contient cristallise, alors que Marti *et al.* (2012) étudient la dissolution d'une bulle (sans gaz insoluble) par changement de la température dans une inclusion supposée infiniment rigide, avec une approche d'énergie libre similaire à celle développée ici. Par ailleurs, certains de nos résultats sur l'effet du confinement recoupent ceux obtenus sur les transitions de phase dans les petits systèmes (voir par exemple Reguera *et al.*, 2003; MacDowell *et al.*, 2004). On peut par exemple déduire la valeur  $\gamma_s = 3^3/4^4$  de l'équation (V.17) à partir de la valeur limite de  $K_n$  dans l'étude de MacDowell *et al.* (2006).

infiniment rigide, il faut considérer une élasticité effective qui englobe celle du liquide et celle du solide.

Lorsqu'une bulle de cavitation apparaît, c'est aussi cette élasticité effective qui détermine sa taille à l'équilibre, l'espace libéré pour former la bulle provenant de la relaxation élastique conjointe du liquide et du solide (qui sont "étirés" avant cavitation). Ceci permet d'expliquer les résultats expérimentaux montrant que la taille de la bulle est proportionnelle à celle de l'inclusion dans laquelle la cavitation se produit.

Nous avons aussi profité de ces considérations théoriques pour discuter du mécanisme de cavitation dans les inclusions d'hydrogel, le scénario le plus probable étant une rupture d'adhésion entre le liquide étiré et la paroi, c'est-à-dire une nucléation hétérogène sur des zones hydrophobes à la surface du gel.

**Discussion** Dans l'état actuel, le modèle possède des ingrédients de base simples qui amènent pourtant à une grande richesse, avec notamment un diagramme de phase typique d'une transition du premier ordre dont les deux états possibles ne sont pas le liquide et la vapeur, mais le liquide avec un germe gazeux et le liquide avec une bulle de cavitation. Cette simplicité, associée à la possibilité de résoudre analytiquement certains cas simples, donnent un intérêt pédagogique à cette approche.

La réalité des phénomènes de cavitation peut être plus complexe, mais les éléments physiques restent ceux que nous avons considéré, à savoir la tension de surface, l'élasticité de l'eau et du confinement, et les pressions du liquide ou du gaz. On peut donc s'attendre à ce que les phénomènes prédits, notamment la spectaculaire disparition de la possibilité de nucléer une bulle dans un liquide à pression négative à fort confinement (croisement de la spinodale S), soient observables expérimentalement, même si c'est dans une gamme de paramètres physiques légèrement différente de celle qui est annoncée.<sup>227</sup>

Un autre aspect intéressant est la dissolution d'une bulle de vapeur préexistante lors du croisement de la spinodale S. Il serait intéressant de vérifier expérimentalement que le liquide retourne spontanément à un état homogène à pression négative. On pourrait aussi avoir envie d'explorer expérimentalement le diagramme de phase présenté en vérifiant l'existence d'un point critique et en le contournant. Ceci nécessite un contrôle de la quantité de gaz piégée dans la bulle, ce qui amène à d'autres défis expérimentaux.

Comme on le voit, l'approche théorique que nous avons développée dans cette première partie de chapitre constitue un premier pas vers d'autres investigations, qu'elles soient théoriques ou expérimentales.

---

227. On pourrait tester cette prédiction en utilisant des inclusions dans un milieu poreux, contenant un liquide dont la tension est fixée par un équilibre avec une vapeur sous-saturée comme dans nos expériences. Le milieu poreux devrait avoir une perméabilité suffisamment faible pour que le liquide n'ait pas le temps de "fuir" sur l'échelle de temps de la dynamique des bulles de cavitation. En disposant dans le même échantillon des inclusions de taille différente et en tentant de déclencher la cavitation par un stimulus extérieur (tir laser par exemple) on devrait observer qu'il est impossible d'obtenir de la cavitation dans les plus petites inclusions. Bien sûr, des défis techniques sont à résoudre : si on veut des inclusions facilement observables et donc suffisamment grandes il faut soumettre le liquide à une tension faible (quelques mégapascals donnent un rayon d'inclusion critique de quelques micromètres) ce qui nécessite l'utilisation d'une humidité relative proche de 100 % pour la vapeur extérieure. Un contrôle très précis de la température et de l'humidité est donc requis. On peut aussi envisager d'utiliser d'autres méthodes pour générer la tension, par exemple par refroidissement isochore comme dans les tubes de Berthelot.

## 2 Dynamique de la bulle de cavitation

Notre objectif va être maintenant de prédire la dynamique de la bulle de cavitation en milieu confiné, et nous allons pour cela nous appuyer sur l'étude statique de la première partie du chapitre. Nous avons notamment vu que le "moteur" de l'expansion de la bulle est le liquide sous tension qui, étiré, cherche à reprendre un volume plus faible. L'équilibre est atteint quand le liquide a repris son volume au repos, mais l'inertie peut engendrer des oscillations autour de l'équilibre. L'existence et la persistance d'oscillations dépendent de la dissipation au sein du système.

Dans nos expériences l'inertie existe et se manifeste par des oscillations extrêmement rapides (fréquence de l'ordre de quelques MHz). La dissipation existe aussi, et n'autorise qu'une dizaine d'oscillations de la bulle.

Nous allons ci-dessous élaborer un modèle mécanique permettant de prédire quantitativement ces différents points.

### 2.1 Ingrédients mécaniques

On peut en général prédire la dynamique d'un système en ayant trois données :

- le paysage d'énergie potentielle  $E_p$  qui détermine les forces tendant à mettre le système en mouvement en chaque point de l'espace,
- la masse inertielle  $m$  qui indique la facilité du système à se mettre en mouvement sous l'effet de ces forces,
- les sources de dissipation.

Dans notre cas, le système est complexe : il comprend le gaz, le liquide et le solide qui peuvent tous trois être en mouvement, avec a priori un nombre infini de degrés de liberté. Nous montrerons que sous certaines hypothèses, on peut se ramener à un problème à un seul degré de liberté, le rayon  $R$  de la bulle.

Nous discuterons des sources de dissipation à la fin de ce chapitre, et nous allons tout d'abord nous intéresser au potentiel et à la masse. Comment les définir ici ?

**Energie potentielle** Nous avons calculé dans la première partie de ce chapitre l'énergie libre de l'ensemble {bulle-interface-liquide-solide}, qui est le potentiel *thermodynamique* de ce système. Nous supposerons qu'il s'agit aussi du potentiel *mécanique*,<sup>228</sup> c'est-à-dire

$$E_p(R) = \Delta F(R). \quad (\text{V.53})$$

Nous supposerons ainsi que le potentiel calculé dans un cas statique est aussi celui qui détermine la dynamique de la bulle. Autrement dit, nous faisons l'hypothèse que la dynamique du système est une suite d'états d'équilibre pour le solide et le liquide,<sup>229</sup> ce qui implique notamment que la pression et la densité sont uniformes dans le liquide. Nous reviendrons sur cette hypothèse quasi-statique en fin de chapitre (section 2.6).

228. Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'ensemble des termes intervenant dans  $\Delta F$  proviennent de travaux des forces de pression, et sont donc d'une "origine mécanique".

229. Il faut préciser que l'équilibre du système total (solide, bulle et liquide) n'est vérifié qu'au minimum  $R_b$  de  $\Delta F(R)$ , mais qu'en n'importe quel autre point  $R \neq R_b$ , le liquide et le solide sont aussi dans un équilibre "contraint", en supposant que la bulle est maintenue à un rayon  $R$  constant.

Aussi, en passant de la statique à la dynamique, il faut considérer que le module de compressibilité du liquide  $K_\ell$  n'est plus défini pour une transformation isotherme, mais pour une transformation adiabatique, au vu des fréquences d'oscillation extrêmement rapides ne laissant pas le temps aux équilibres thermiques de s'établir. En pratique, ceci a peu d'impact car les modules isotherme et adiabatique de l'eau liquide sont très proches<sup>230</sup> : dans la gamme 20 – 30 °C, les deux modules diffèrent de moins de 1,5 % (Del Grosso et Mader, 1972; Kell, 1975). On ne les distinguera donc pas dans la suite.

**Masse** Nous cherchons à décrire notre système à un degré de liberté ( $R$ ) comme un système ponctuel évoluant dans le potentiel précédent avec une masse équivalente, de façon à pouvoir l'étudier avec les outils classiques de la mécanique du point. Ceci sera possible si on peut écrire l'énergie cinétique totale du système sous la forme

$$E_c = \frac{1}{2} m \left( \frac{dR}{dt} \right)^2. \quad (\text{V.54})$$

où  $m$  est une *masse effective* que nous allons chercher à déterminer. Selon cette définition, la masse effective d'une bulle oscillant radialement dans un liquide infiniment étendu et incompressible vaut (Leighton, 1994)

$$m_\infty = 4\pi\rho_\ell R^3 \quad (\text{V.55})$$

si on considère que l'unique contribution à l'énergie cinétique est le mouvement (radial) du liquide autour de la bulle.<sup>231</sup>

Nous allons dans la suite rappeler la forme de  $E_p(R)$  soit  $\Delta F(R)$  à partir des résultats établis dans la première du chapitre, en se plaçant dans un cas proche de nos expériences. Nous calculerons dans un second temps l'expression de la masse effective, ce qui nous permettra d'établir l'équation régissant la dynamique de la bulle. Nous analyserons les prédictions de ce modèle en les confrontant aux résultats expérimentaux, et nous discuterons enfin des sources de dissipation et de leur influence sur la dynamique.

## 2.2 Forme du potentiel

Après le caractère très général de la première partie du chapitre, nous réduisons maintenant notre étude à des cas proches des expériences.<sup>232</sup> Réécrivons l'énergie libre totale en fonction du rayon  $R$  de la bulle déduite de la partie précédente :

230. Ceci provient de la grande capacité thermique de l'eau : si par exemple on considère que toute l'énergie mécanique initialement stockée dans le liquide à pression négative ( $-p_{(0)}\Delta V_\ell/2$  avec  $\Delta V_\ell/V_c \simeq -p_{(0)}/K_\ell$ ) est transformée en chaleur, provoquant une élévation de température  $\Delta T$  du liquide, on a  $\Delta T \simeq p_{(0)}^2/2\rho_\ell K_\ell c$  où  $c \simeq 4,2 \cdot 10^3$  J/(kg.K) est la capacité thermique massique de l'eau. Pour une pression initiale de  $-20$  MPa dans le liquide, on a  $\Delta T \simeq 0,02$  K. Même dans un processus adiabatique, la température de l'eau change donc peu.

231. On s'attend donc à ce que dans notre cas aussi  $m$  dépende de  $R$  ce qui empêche l'application de la relation fondamentale de la dynamique sous la forme  $m d^2R/dt^2 = -dE_p/dR$ . Pour contourner ce problème nous utiliserons la formulation Lagrangienne qui permet de généraliser les équations du mouvement à n'importe quelle forme de l'énergie cinétique dépendant de  $R$  (et  $dR/dt$  éventuellement). La formulation en terme de masse effective est cependant utile pour des discussions qualitatives et pour évaluer le mouvement sur des petites variations autour de l'équilibre (où on pourra donc supposer  $m$  constant).

232. Comme nous l'avons vu, ceci correspond à des paramètres  $\gamma$  et  $\alpha$  proches de zéro. Autrement dit, on s'attend à ce que la tension de surface ou le gaz éventuellement présent dans la bulle jouent un rôle négligeable, et à ce que  $\gamma$  et  $\alpha$  ne soient pas les paramètres sans dimension pertinents pour décrire le problème. L'ingrédient principal sera donc la compressibilité du liquide (et l'élasticité du solide le cas échéant).

$$\Delta F(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 p_{(0)} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{K_{\text{eff}}}{p_{(0)}} \left(\frac{R}{R_c}\right)^3\right) + 4\pi R^2 \sigma + N_g k_B T \ln\left(\frac{R}{R_{\text{ref}}}\right) \quad (\text{V.56})$$

avec  $p_{(0)}$  la pression (négative)<sup>233</sup> du liquide sans bulle,  $K_{\text{eff}}$  un module élastique effectif qui prend en compte la compressibilité du liquide et du solide entourant l'inclusion de rayon  $R_c$ ,  $\sigma$  la tension de surface du liquide,  $N_g$  la quantité de gaz présente dans le germe avant cavitation,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $R_{\text{ref}}$  un rayon de référence.

En négligeant (voir note 232) les effets de la tension de surface et du gaz (deux derniers termes), on voit que l'énergie libre possède deux contributions : aux petits rayons elle décroît comme  $-R^3$  puisque  $p_{(0)}$  est négatif. Ceci traduit le fait qu'il est favorable pour le liquide étiré de réduire son volume (et donc d'augmenter celui de la bulle). Aux grands rayons elle croît comme  $R^6$ , le liquide est alors en compression, engendrant l'effet inverse. Il existe donc un minimum qui correspond au rayon d'équilibre  $R_b$  de la bulle après cavitation. D'après notre analyse précédente (section 1.6.3) ce rayon est proportionnel à  $R_c$  comme observé expérimentalement ( $R_b = \beta R_c$ ). On peut d'ailleurs réécrire l'énergie libre précédente

$$\Delta F(R) = \Delta F_b \left(\frac{R}{\beta R_c}\right)^3 \left[\left(\frac{R}{\beta R_c}\right)^3 - 2\right] + 4\pi R^2 \sigma + N_g k_B T \ln\left(\frac{R}{R_{\text{ref}}}\right) \quad (\text{V.57})$$

avec

$$\begin{cases} \Delta F_b &= \frac{1}{2} \frac{V_c}{K_{\text{eff}}} p_{(0)}^2 \\ \beta &= (-p_{(0)}/K_{\text{eff}})^{1/3} \end{cases} \quad (\text{V.58})$$

où  $V_c = 4\pi R_c^3/3$  est le volume de l'inclusion. Si on néglige l'effet de la tension de surface et du gaz,  $\Delta F_b$  correspond à l'énergie libre libérée par l'apparition de la bulle de cavitation lorsque cette dernière atteint son rayon d'équilibre  $R_b$ .

Nous avons tracé (trait plein sur la figure V.12) l'expression (V.57) avec des paramètres physiques proches de ceux de nos expériences. Le choix des paramètres pour la tension de surface et le gaz importe peu<sup>234</sup> et la forme de l'énergie libre est indépendante de  $R_c$  : on obtient une seule et unique courbe en traçant  $\Delta F/\Delta F_b$  en fonction de  $R/R_c$  comme sur la figure V.12 puisqu'on a

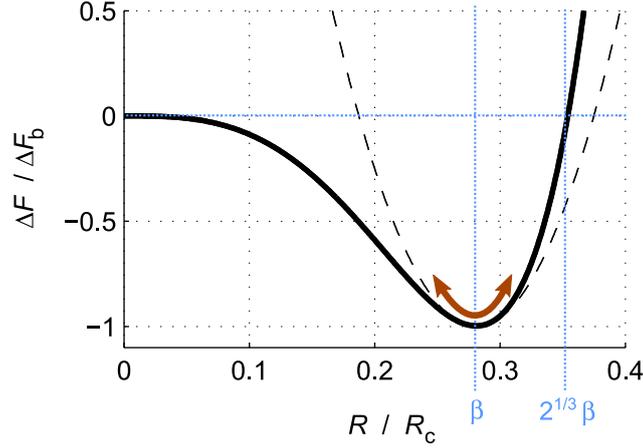
$$\Delta F(R) \simeq \Delta F_b \left(\frac{R}{\beta R_c}\right)^3 \left[\left(\frac{R}{\beta R_c}\right)^3 - 2\right]. \quad (\text{V.59})$$

On peut notamment constater que la variation d'énergie libre est nulle lorsqu'on atteint  $R/R_c = 2^{1/3}\beta$ . Ceci provient du fait qu'en ce point le liquide est comprimé d'un facteur identique à celui dont il était étiré avant cavitation.<sup>235</sup>

233. La formule est valable pour des pressions positives mais ce n'est pas un cas qui nous intéresse ici.

234. Sur la figure V.12, on a pris  $\sigma = 71$  mN/m, une valeur de  $N_g k_B T$  de  $4,4 \cdot 10^{-18}$  J correspondant à la valeur maximale du paramètre de quantité de gaz sans dimension estimé précédemment ( $\alpha \approx 0,135$ ) et un rayon de l'inclusion  $R_c = 20 \mu\text{m}$  proche des plus petites valeurs expérimentales (afin de maximiser l'effet des deux paramètres précédents). La différence par rapport au cas où on fixerait  $\sigma$  et  $N_g$  à zéro est imperceptible.

235. Lorsque  $R = R_b$  ( $R/R_c = \beta$ ), le liquide est au repos. Si  $R > R_b$  il est comprimé (la bulle prend trop de place) et il est étiré dans le cas inverse. Avant cavitation le liquide est étiré d'un volume qui est celui de la bulle à l'équilibre  $V_b$ . On obtient un état d'énergie identique (dans l'hypothèse des petites variations de volume) s'il est comprimé d'un volume identique, c'est-à-dire si le volume de la bulle est deux fois plus grand qu'à l'équilibre :  $V = 2V_b$  soit  $R = 2^{1/3}R_b$ .



**FIGURE V.12** – Allure de l'énergie libre (trait plein) pour une bulle de cavitation dans une inclusion de rayon  $R_c \simeq 20 \mu\text{m}$  et les paramètres physiques détaillés dans le texte. La double flèche représente l'oscillation de la bulle dans le puits de potentiel, et le trait pointillé correspond à une approximation harmonique de ce dernier. Le rayon d'équilibre correspond à  $R = R_b$  avec  $R_b = \beta R_c$  (On a pris ici  $\beta \simeq 0,28$ , correspondant à  $p_{(0)} = -20 \text{ MPa}$  et  $K_{\text{eff}} = 0,9 \text{ GPa}$ , mais l'allure de la courbe ne dépend pas du choix de  $\beta$ ).

L'observation de l'allure de  $\Delta F$  permet une discussion préliminaire sur la dynamique de la bulle : l'existence d'un puits de potentiel suggère en effet immédiatement des oscillations (flèche orange sur la figure V.12). On peut étudier les oscillations de petite amplitude autour de la position d'équilibre  $R_b$ . On peut alors approximer le puits de potentiel comme étant parabolique (ligne discontinue sur la figure V.12), ce qui amène à une équation d'oscillateur harmonique dont la raideur est

$$k = \left( \frac{d^2 \Delta F}{dR^2} \right)_{R=R_b} . \quad (\text{V.60})$$

Ceci donne, si on utilise la forme approchée (V.59) du potentiel  $\Delta F$  et la définition (V.58) :

$$k \simeq 12\pi K_{\text{eff}} R_b^4 / R_c^3 \quad (\text{V.61})$$

On retrouve la raideur calculée au chapitre IV section 2.2.2 à partir de l'étude mécanique des petites oscillations, où on a remplacé le module élastique du liquide par le module effectif  $K_{\text{eff}}$  pour prendre en compte l'élasticité du confinement.

Pour calculer la fréquence des oscillations la raideur ne suffit pas : il est nécessaire de connaître aussi la masse effective, que nous estimons dans la section suivante. Au chapitre IV nous avons utilisé la masse effective d'une bulle sphérique dans un liquide infini (équation V.55), soit approximativement  $m_\infty \simeq 4\pi\rho_\ell R_b^3$  pour des petites oscillations autour de  $R_b$ . On peut calculer ainsi la fréquence d'oscillation attendue  $f_{0,\infty} = \sqrt{k/m_\infty}/2\pi$ , donnant le résultat (IV.15) que nous rappelons ici :

$$f_{0,\infty} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3K_{\text{eff}} R_b}{\rho_\ell R_c^3}} = \frac{1}{2\pi R_c} \sqrt{\frac{3K_{\text{eff}}}{\rho_\ell} \left( \frac{-p_{(0)}}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/6}} \quad (\text{V.62})$$

puisque  $R_b/R_c = \beta = (-p_{(0)}/K_{\text{eff}})^{1/3}$  où  $p_{(0)}$  est la pression du liquide avant cavitation. Nous allons maintenant chercher à déterminer comment modifier ce résultat en prenant en compte la correction de la masse effective liée au confinement.

### 2.3 Masse effective

Déterminer la masse effective<sup>236</sup> revient à calculer l'énergie cinétique  $E_c$  suivant l'équation (V.54). Si l'inclusion est infiniment rigide, la seule contribution à l'énergie cinétique est liée au mouvement du liquide autour de la bulle. Si elle est souple, il faut aussi prendre en compte le mouvement du solide (hydrogel dans le cas de nos expériences). Nous considérerons successivement ces deux cas.

Pour calculer  $E_c$  il faut sommer la contribution de toutes les particules (au sens mésoscopique) de fluide ou de solide en mouvement et il faut donc connaître leur déplacement, c'est-à-dire le champ de vitesse dans le liquide associé à un changement de rayon de la bulle. Celui-ci est a priori compliqué et nous allons ajouter quelques hypothèses par rapport à la partie sur les équilibres de bulles, afin de simplifier le calcul.

- a) La bulle et l'inclusion sont supposées sphériques, avec une bulle située *au centre* de l'inclusion. Le système a donc une symétrie sphérique et toutes les variables ne dépendent que de  $r$ . La symétrie sphérique impose aussi que le champ de vitesse soit radial.<sup>237</sup>
- b) Le liquide (et le solide constituant l'inclusion le cas échéant) est alternativement comprimé et étiré dans le temps : sa densité  $\rho_\ell$  dépend donc du temps, mais on supposera qu'elle est par contre uniforme dans l'espace, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de  $r$ . Ceci revient à considérer la pression comme uniforme dans le liquide, et consiste en une hypothèse de "champ moyen" ou "quasi-statique"<sup>238</sup> sur laquelle nous reviendrons en section 2.6.

Nous allons maintenant calculer le champ de vitesse  $\vec{v}$  du liquide à l'aide de ces hypothèses, en utilisant la loi de conservation de la masse qui impose

$$\frac{\partial \rho_\ell}{\partial t} + \text{div}(\rho_\ell \vec{v}) = 0. \quad (\text{V.63})$$

L'hypothèse **b**) permet de sortir  $\rho$  de l'opérateur divergence et de remplacer les dérivées partielles  $\partial$  par des dérivées totales en fonction du temps, et d'après **a**) on peut écrire  $\vec{v} = v(r) \vec{u}_r$  où  $\vec{u}_r$  est le vecteur unitaire radial.

$$\text{div}(\vec{v}) = \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 v(r))}{dr} = -\frac{1}{\rho_\ell} \frac{\partial \rho_\ell}{\partial t} \quad (\text{V.64})$$

Le terme de droite, d'après l'hypothèse **b**) est constant dans l'espace et l'intégration de (V.64) est aisée. Elle conduit au résultat général (qu'on rencontre aussi dans le calcul des déformations élastiques, voir annexe L.1)

$$v(r) = \frac{a}{r^2} + br \quad (\text{V.65})$$

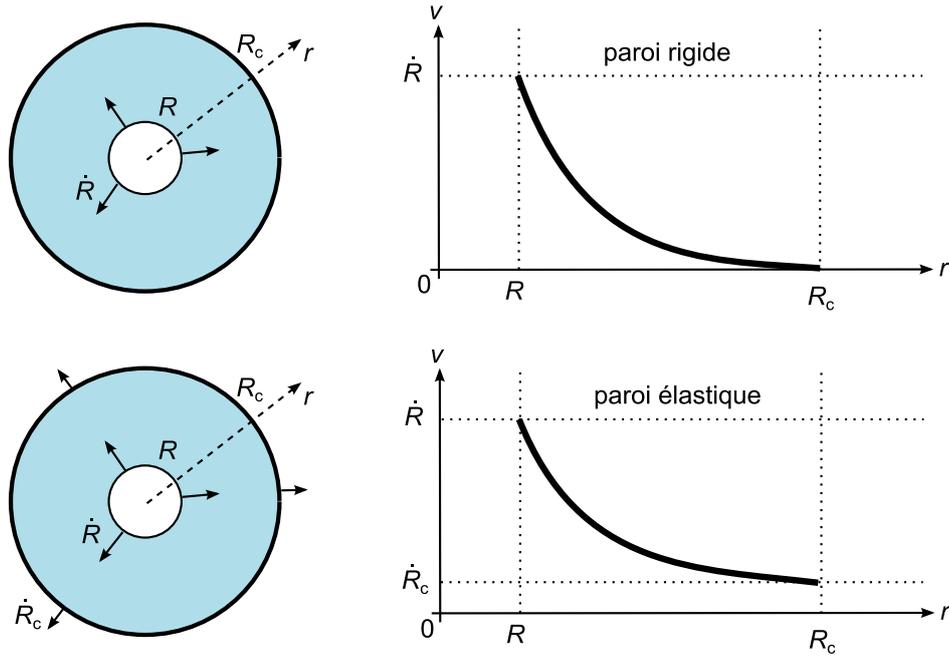
où  $a$  est une constante qui dépend des conditions limites et

$$b = -\frac{1}{3} \frac{d \ln \rho_\ell}{dt}. \quad (\text{V.66})$$

236. On parle parfois en hydrodynamique de "masse ajoutée", surtout pour les bulles en translation. Ici la bulle effectue des oscillations radiales, et on rencontre parfois le terme de "radiation mass" (masse de rayonnement) en anglais dans ce cas (voir par exemple Leighton, 1994).

237. On suppose donc que l'écoulement est laminaire, or le nombre de Reynolds de l'écoulement est de l'ordre de quelques milliers (voir annexe E) on est donc dans un cas limite entre un régime laminaire et turbulent (Comolet, 1976). Nous n'avons pas connaissance d'études quantifiant le nombre de Reynolds de transition vers la turbulence dans de telles géométries.

238. Pour une transformation quasi-statique, la pression dans le liquide est nécessairement uniforme.



**FIGURE V.13** – Cinématique du fluide en mouvement autour d'une bulle sphérique dont la surface se déplace à une vitesse  $\dot{R}$ . Dans le cas rigide (en haut), la vitesse  $v$  s'annule au niveau de la paroi ( $r = R_c$ ) ce qui n'est pas le cas si la paroi de l'inclusion est élastique (en bas) et se déplace à une vitesse  $\dot{R}_c$ .

La constante  $b$  peut donc être calculée en connaissant les variations de densité du liquide. On peut remarquer qu'on retrouve le résultat habituel de décroissance du champ de vitesse en  $1/r^2$  lorsque le liquide est incompressible ( $\rho_\ell$  constant implique  $b = 0$ ).

### 2.3.1 Inclusion rigide

Commençons par déterminer le champ de vitesse dans le cas plus simple d'une inclusion rigide. Dans ce cas  $V_c$  est une constante et les variations de masse volumique du liquident suivent<sup>239</sup>

$$\rho_\ell = \frac{\rho_{\ell(0)}}{1 - (R/R_c)^3} \quad (\text{V.67})$$

On a pris comme état de référence le liquide à pression négative  $p_{(0)}$  sans bulle ( $R = 0$ ) correspondant à une masse volumique  $\rho_{\ell(0)}$ . On peut ainsi calculer  $b$  à l'aide de (V.66) ce qui donne

$$b = \frac{-(R/R_c)^2 \dot{R}}{1 - (R/R_c)^3 R_c} \quad (\text{V.68})$$

où on a utilisé la notation  $\dot{R} = dR/dt$ . D'autre part, la vitesse du fluide doit s'annuler en  $r = R_c$  puisque la paroi de l'inclusion est fixe (figure V.13) et le champ de vitesse est radial. Ceci permet de déterminer la constante d'intégration  $a = -R_c^3 b$  et d'obtenir l'expression du champ de vitesse dans le liquide

$$v(r) = \dot{R} \frac{(R/R_c)^2}{1 - (R/R_c)^3} \left( \left( \frac{R_c}{r} \right)^2 - \frac{r}{R_c} \right). \quad (\text{V.69})$$

239. On peut démontrer cela rapidement en utilisant le fait que  $\rho_\ell V_\ell$  est une constante par conservation de la masse de liquide, avec  $V_\ell = V_c - V$ ,  $V_c = 4\pi R_c^3/3$  et  $V = 4\pi R^3/3$ .

dont l'allure est dessinée sur le haut de la figure V.13.

On néglige la contribution du gaz dans la bulle à l'énergie cinétique et celle-ci vaut donc  $E_c = \int dm v^2/2$ , intégré sur toute l'étendue du liquide entre  $r = R$  et  $r = R_c$  soit

$$E_c = \frac{1}{2} \rho_\ell \int_R^{R_c} (4\pi r^2) v^2(r) dr. \quad (\text{V.70})$$

Nous épargnerons au lecteur le calcul d'intégrale à l'aide de l'expression (V.69) et donnons directement le résultat, qui utilise aussi la relation (V.67)

$$E_c = \frac{1}{2} 4\pi \rho_\ell R^3 \dot{R}^2 A \left( \frac{R}{R_c} \right) \quad (\text{V.71})$$

où on a défini la fonction

$$A(x) = \frac{1 - \frac{9}{5}x + x^3 - \frac{1}{5}x^6}{(1 - x^3)^2}. \quad (\text{V.72})$$

On déduit donc la masse effective  $m(R)$  du système en écrivant l'énergie cinétique sous la forme

$$\begin{cases} E_c = \frac{1}{2} m(R) \dot{R}^2 \\ m(R) = 4\pi \rho_\ell R^3 \phi(R) \end{cases} \quad (\text{V.73})$$

où  $\phi(R) = A(R/R_c)$ . L'évolution de la masse effective en fonction du rayon de la bulle est tracée en rouge (trait plein) sur la figure V.14A en prenant en compte la dépendance (V.67) de  $\rho_\ell$  en fonction de  $R$ . On constate une diminution importante de  $m$  par rapport au cas d'une bulle dans un liquide infini (ligne rouge discontinue) où on aurait simplement  $m_\infty(R) = 4\pi \rho_\ell R^3$  d'après (V.55). Le facteur  $\phi$  est la correction induite par le confinement sur la masse effective de la bulle

$$\phi = \frac{m}{m_\infty}, \quad (\text{V.74})$$

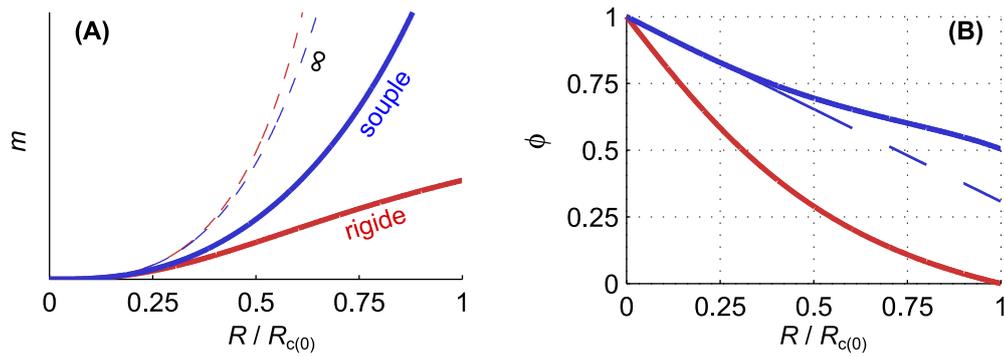
il est tracé en rouge sur la figure V.14B. Remarquons que lorsque la bulle atteint un peu plus d'un quart de la dimension de l'inclusion comme dans nos expériences, la masse effective est déjà réduite de moitié! On retrouve aussi le cas d'un liquide infini ( $\phi \simeq 1$ ) lorsque  $R \ll R_c$  comme attendu.

L'origine de cette réduction est simple à comprendre : le confinement rigide impose que le liquide soit immobile au niveau de la paroi et sa vitesse doit donc décroître plus rapidement que dans le cas infini (figure V.13). Une bulle en milieu confiné a donc moins d'inertie qu'une bulle de même taille dans un liquide étendu car son mouvement déplace moins de liquide.

Une conséquence de cela, c'est que ses oscillations doivent être plus rapides d'un facteur  $\phi^{-1/2}$  puisque la fréquence est donnée par  $f = \sqrt{k/m}/2\pi$ . Le modèle d'inclusion rigide développé au chapitre IV prédisait déjà une fréquence trop élevée (voir équation IV.14), la correction calculée ici ne va donc pas dans le bon sens pour expliquer nos résultats expérimentaux. Comme nous l'avions alors déjà évoqué, il nous faut prendre en compte l'élasticité du confinement pour obtenir des valeurs plus réalistes.

S'il suffisait pour le calcul du potentiel (première partie de ce chapitre) de remplacer  $K_\ell$  par  $K_{\text{eff}}$  lorsqu'on passait d'une inclusion rigide à une inclusion élastique, le cas du calcul de la masse effective n'est pas aussi simple.<sup>240</sup>

240. On peut d'ailleurs remarquer que  $K_\ell$  n'intervient pas dans la masse effective, ceci venant du fait qu'il détermine la dynamique du fluide mais pas sa cinématique dans le cas présent. Nous verrons qu'il interviendra *via*  $K_{\text{eff}}$  dans le cas d'une inclusion élastique car la comparaison de l'élasticité du liquide par rapport à celle du solide détermine comment se déplace la paroi de l'inclusion.



**FIGURE V.14** – (A) Masse effective d’une bulle de rayon  $R$  dans une inclusion de rayon  $R_c$  dans le cas où cette dernière est infiniment rigide (trait plein rouge) ou élastique avec  $K_c \approx 1$  GPa et une masse volumique du solide  $\rho_s = 1250$  kg/m<sup>3</sup> (trait plein bleu). Le cas non confiné d’un liquide infini est tracé pour comparaison (ligne discontinue). Les unités sont arbitraires sur l’axe des masses. (B) Coefficient  $\phi = m/m_\infty$  correspondant (trait fin : développement pour les petits rayons, non valable dans la zone en pointillés).

### 2.3.2 Inclusion élastique

Nous étendons ici les résultats pour la masse effective d’une bulle confinée lorsque le confinement est élastique, avec une démarche similaire au paragraphe précédent.

Dans le cas d’une inclusion élastique, la paroi de celle-ci peut bouger, et la vitesse du liquide n’est plus contrainte à être nulle en  $r = R_c$  (figure V.13). De cette manière, l’impact du confinement sur la masse effective est moins fort.

La prise en compte de l’élasticité de l’inclusion amène deux nouveaux éléments :

1. L’énergie cinétique ne vient plus seulement du liquide mais aussi du mouvement du solide, qui a une densité a priori différente, et la masse à prendre en compte dans les équations du mouvement vient donc d’un mélange entre les contributions du solide et du liquide.
2. Le système n’a plus un seul degré de liberté ( $R$ ) mais deux ( $R$  et  $R_c$ ) puisque la bulle et la paroi sont toutes les deux susceptibles de vibrer. On est donc dans le cas plus général de deux oscillateurs couplés (figure V.11).

Ce dernier point amène une complication supplémentaire à la description du système, qui a alors deux fréquences propres distinctes qui interviennent toutes les deux dans le mouvement dans le cas général. Ces deux fréquences propres correspondent à deux modes d’oscillation bien particuliers du système : un mode à basse fréquence où la bulle et l’inclusion oscillent en phase, et un mode à haute fréquence où ils oscillent en opposition de phase, sollicitant une compression plus importante du liquide pour une même vibration de la bulle.

Les deux modes ont chacun une masse effective *et* une raideur qui leur est propre, et leur contribution respective au mouvement dépend des conditions initiales. Etant donné que dans nos expériences le rayon de la bulle  $R$  et celui de l’inclusion  $R_c$  ont tous deux une valeur minimale avant la nucléation d’une bulle, c’est-à-dire que les deux “ressorts” constitués par le liquide et l’inclusion (le solide) sont étirés de manière quasi-statique (voir figure V.11), il est raisonnable de supposer que seul le mode “en phase” est excité par la cavitation, ce qui revient à dire que le système suit la courbe de potentiel “quasi-statique” calculée en première partie de chapitre et tracée sur la figure V.12.  $R$  et  $R_c$  sont donc liés par les relations d’équilibre établies précédemment, notamment les équations

(V.43) et (V.46) dont on peut déduire que

$$V_c = V_{c(0)} + \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} V \quad (\text{V.75})$$

où  $V_c$  est le volume de l'inclusion ( $V_{c(0)}$  lorsqu'il n'y a pas de bulle),  $V (= \Delta V)$  le volume de la bulle,  $K_c$  le module élastique effectif de l'inclusion et  $K_{\text{eff}} = K_\ell K_c / (K_\ell + K_c)$  le module effectif de l'ensemble liquide-inclusion. On en déduit

$$R_c = R_{c(0)} \left( 1 + \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} \left( \frac{R}{R_{c(0)}} \right)^3 \right)^{1/3} \quad (\text{V.76})$$

Nous venons donc de nous ramener à un cas à un seul degré de liberté ( $R$ ), la valeur de  $R_c$  étant à tout instant déterminée *via* la relation précédente.

Le calcul de l'énergie cinétique se fait de la même manière que dans le cas rigide en séparant dans l'intégrale les contributions liées au liquide et au solide soit

$$E_c = \frac{1}{2} \rho_\ell \int_R^{R_c} (4\pi r^2) v^2(r) dr + \frac{1}{2} \rho_s \int_{R_c}^{\infty} (4\pi r^2) v^2(r) dr \quad (\text{V.77})$$

où on a supposé que le solide (de masse volumique  $\rho_s$ ) est infiniment étendu, de sorte que sa déformation (et donc sa vitesse) décroît simplement en  $1/r^2$  (voir annexe L.1). La contribution du solide est donc simple, puisqu'elle est identique à celle d'une bulle de rayon  $R_c$  qui oscillerait dans un milieu infini de masse volumique  $\rho_s$ .<sup>241</sup> Celle du liquide est plus complexe car la vitesse varie selon la loi générale (V.65) où les constantes  $a$  et  $b$  sont à redéterminer, avec les conditions aux limites  $v(R) = \dot{R}$  et  $v(R_c) = \dot{R}_c$ . Le calcul donne

$$E_c = \frac{1}{2} 4\pi \rho_\ell R_c^3 \left[ x^3 A(x) \dot{R}^2 + \frac{3}{5} x^3 B(x) \dot{R} \dot{R}_c + \frac{1}{5} C(x) \dot{R}_c^2 \right] + \frac{1}{2} 4\pi \rho_s R_c^3 \dot{R}_c^2 \quad (\text{V.78})$$

où on a noté  $x = R/R_c$ , utilisé la fonction  $A$  définie précédemment (équation V.72) et introduit les nouvelles fonctions

$$\begin{cases} B(x) &= (1 - 5x^2 + 5x^3 - x^5) / (1 - x^3)^2 \\ C(x) &= (1 - 5x^3 + 9x^5 - 5x^6) / (1 - x^3)^2. \end{cases} \quad (\text{V.79})$$

Pour obtenir une expression de la forme (V.54) il faut réexprimer la vitesse de la paroi de l'inclusion  $\dot{R}_c$  en fonction de celle de la bulle  $\dot{R}$  à l'aide de (V.75), on obtient alors

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} \left( \frac{R}{R_c} \right)^2 \frac{dR}{dt} \quad (\text{V.80})$$

où on peut constater que la correction de la vitesse en  $R_c$  par rapport à un liquide infini est en  $K_{\text{eff}}/K_c$ .<sup>242</sup> Ceci, réinjecté dans (V.78), donne

$$E_c = \frac{1}{2} 4\pi \rho_\ell R^3 \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \left[ A(x) + \frac{3}{5} x \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} B(x) + \left( \frac{C(x)}{5} + \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right) \left( \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} \right)^2 x \right] \quad (\text{V.81})$$

avec  $x = R/R_c$ , soit

$$\begin{cases} E_c &= \frac{1}{2} m(R) \dot{R}^2 \\ m(R) &= m_\infty(R) \phi(R) \\ \phi(R) &= A(x) + \frac{3}{5} x \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} B(x) + \left( \frac{C(x)}{5} + \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right) \left( \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} \right)^2 x. \end{cases} \quad (\text{V.82})$$

241. Cette masse volumique, contrairement à celle du liquide, est constante, car le solide n'est pas comprimé mais juste cisailé au cours du mouvement s'il est très étendu (voir annexe L.1).

242. On ne retrouve donc le cas d'un milieu infini que lorsque  $K_{\text{eff}}/K_c = 1$  ce qui implique  $K_c/K_\ell \rightarrow 0$ , c'est-à-dire un milieu solide infiniment mou.

**Remarques**

- La variable sans dimension  $x$  repère la taille de la bulle par rapport celle de l'inclusion

$$x = R/R_c \quad (\text{V.83})$$

dans la configuration *courante* où  $R_c \neq R_{c(0)}$ . Comme l'inclusion s'agrandit à cause de l'élasticité, on n'atteint jamais  $x = 1$ . Comme  $R_c$  varie, il peut être plus utile de repérer les positions par rapport à la constante  $R_{c(0)}$  en définissant une coordonnée

$$y = R/R_{c(0)} \quad (\text{V.84})$$

c'est à dire qu'on repère la taille de la bulle par rapport à la *configuration de référence* où il n'y a pas de bulle (approche Lagrangienne). D'après (V.76) on a

$$y = \frac{x}{\left(1 + \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} x^3\right)^{1/3}}. \quad (\text{V.85})$$

En pratique  $x$  et  $y$  sont proches, ils ne diffèrent par exemple pas de plus de 2% si la bulle atteint 40% de la taille de l'inclusion comme dans nos expériences. Nous devons de toute façon nous limiter à des petits rayons de bulles puisque les lois que nous avons utilisées pour définir les modules d'élasticité supposent que les variations relatives de volume sont faibles. On doit donc vérifier  $(R/R_c)^3 \ll 1$  ce qui est encore le cas pour  $R/R_c = 0,4$  qui, élevé au cube, donne environ 0,06. Remarquons que dans le cas rigide, nous n'avons pas utilisé de loi élastique, et la formule de masse effective, qui ne provient que de considérations géométriques, est alors exacte.

- Dans la formule (V.81) il nous faut aussi rappeler que la masse volumique du liquide n'est pas constante. En utilisant la conservation de la masse  $\rho_\ell V_\ell = \text{cste}$ , on peut montrer que ses variations suivent cette fois-ci la loi

$$\rho_\ell = \rho_{\ell(0)} \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{K_{\text{eff}}}{K_c}\right) y^3} = \rho_{\ell(0)} \frac{1}{1 - \frac{K_{\text{eff}}}{K_\ell} y}. \quad (\text{V.86})$$

Nous avons donc tous les éléments pour calculer l'énergie cinétique et la masse ajoutée, et les variations de  $m(R)$  et  $\phi(R)$  sont tracées en bleu (trait plein épais) sur les figures V.14A-B pour  $\rho_s = 1250 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{\ell(0)} = 985 \text{ kg/m}^3$  et  $K_c \simeq 1 \text{ GPa}$  (soit  $K_{\text{eff}} \simeq 0,7 \text{ GPa}$ ) dans la *configuration de référence*.<sup>243</sup>

**Remarque** Sur la figure V.14B, on voit que  $\phi(R)$  décroît linéairement pour les petits rayons. Un développement à l'ordre le plus bas en  $R/R_c$  donne

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi(R) \simeq 1 - e R/R_c \\ \text{avec } e = \frac{3}{5} \left(1 - \frac{K_{\text{eff}}}{K_c}\right) + \frac{1}{5} \left(1 - \left(\frac{K_{\text{eff}}}{K_c}\right)^2\right) + \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \left(\frac{K_{\text{eff}}}{K_c}\right)^2\right) \end{array} \right. \quad (\text{V.87})$$

qui est tracé sur la figure V.14B en trait bleu fin. Ce développement nous sera utile par la suite pour simplifier nos équations.

Globalement, on constate que la correction par rapport au cas infini est moins forte que dans le cas rigide, pour des raisons déjà évoquées : l'inclusion étant déformable, la vitesse n'a pas à décroître rapidement pour s'annuler à la paroi, et le champ de vitesse "pénètre" dans le solide. Le calcul que nous venons de faire est une généralisation du cas rigide, qu'on retrouve en faisant tendre  $K_c$  vers l'infini.

243. Ainsi,  $R = R_{c(0)}$  ne signifie pas que le liquide est totalement comprimé mais que la bulle a atteint la taille *initiale* de l'inclusion, cette dernière ayant grandi.

## 2.4 Dynamique de la bulle

Nous avons maintenant les deux éléments essentiels pour prédire le mouvement radial de la bulle : une énergie potentielle en fonction de  $R$  et une masse effective. Nous reviendrons d'abord sur la fréquence des petites oscillations et nous étudierons l'influence des non linéarités à plus grande amplitude. Enfin, nous établirons l'équation générale du mouvement.

### 2.4.1 Petites oscillations

Lorsque la bulle effectue de faibles oscillations radiales autour de sa position d'équilibre  $R_b = \beta R_c$ , elle se comporte comme un oscillateur harmonique dont nous avons déjà calculé la raideur  $k = 12\pi K_{\text{eff}} R_b^4 / R_c^3$  (équation V.61), et dont nous pouvons calculer la masse à partir de (V.73) ou (V.82). Cette dernière s'écrit en effet  $m_\infty(R) \phi(R)$  avec  $\phi$  la fonction tracée sur la figure V.14B, et on pourra considérer que pour de faibles variations de  $R$  autour de  $R_b$ , la masse est constante, égale à  $m_\infty(R_b) \phi_b$  où on prendra pour  $\rho_\ell$  la masse volumique du liquide lorsque la bulle est à l'équilibre, et où  $\phi_b = \phi(R_b)$ . On en déduit la fréquence des petites oscillations  $f = \sqrt{k/m}/2\pi$  soit

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3K_{\text{eff}} R_b}{\phi_b \rho_\ell R_c^3}} = f_{0,\infty} \phi_b^{-1/2} \quad (\text{V.88})$$

Dans nos expériences on a  $\beta$  proche de 0,3 et donc  $\phi_b \simeq 0,75$  (voir figure V.14B). Le facteur correctif pour la fréquence est donc  $\phi_b^{-1/2} \simeq 1,15$  soit une augmentation de 15 % de la fréquence par rapport à l'estimation  $f_{0,\infty}$ .

**Remarque** Si on prend en compte la tension de surface et la présence de gaz dans la bulle,<sup>244</sup> la raideur est légèrement modifiée et par le même raisonnement que précédemment, en utilisant la formule générale (V.56) du potentiel  $\Delta F$ , on peut déduire la fréquence

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \phi_b^{1/2}} \sqrt{\frac{3K_{\text{eff}} R_b}{\rho_\ell R_c^3} + \frac{4\sigma}{\rho_\ell R_b^3} + \frac{3p_{\text{g,eq}}}{\rho_\ell R_b^2}} \quad (\text{V.89})$$

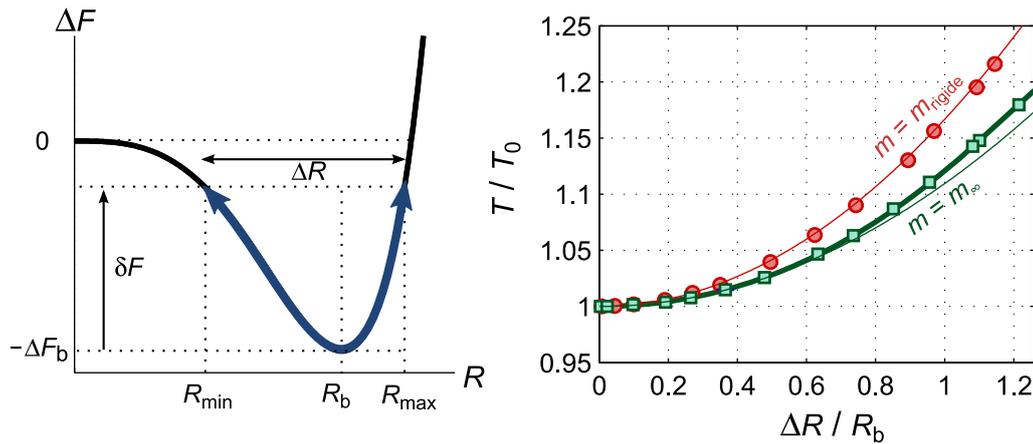
où  $p_{\text{g,eq}}$  est la pression du gaz dans la bulle à l'équilibre (en négligeant la tension de surface, c'est aussi celle du liquide). Les trois termes sous la racine sont respectivement liés au confinement (donc à la compressibilité du solide et du liquide *via*  $K_{\text{eff}}$ ), à la tension de surface, et au gaz.

Comme  $(R_b/R_c)^3 \simeq -p_{(0)}/K_{\text{eff}}$ , on peut remarquer que le dernier terme sous la racine, lié au gaz, est d'ordre  $p_{\text{g,eq}}/p_{(0)}$  par rapport à celui lié au confinement. Dans nos situations  $p_{\text{g,eq}} \ll -p_{(0)}$  et ce terme est négligeable. De même, le rapport entre l'effet de la tension de surface et du confinement vaut  $4\sigma/3(-p_{(0)})R_b$ . En utilisant les relations précédentes et  $f \times R_b = \beta \mathcal{C}$  on peut montrer que ce rapport vaut aussi  $2/(\pi\beta^2 \text{We})$  où  $\text{We}$  est le nombre de Weber (défini dans l'annexe E), qui est de l'ordre de plusieurs milliers, montrant à nouveau que la tension de surface n'intervient pas dans nos expériences.

Lorsque la bulle est suffisamment petite devant  $R_c$  (c'est-à-dire lorsqu'on tend vers un liquide infini pour lequel  $\phi_b = 1$  et le premier terme sous la racine vaut 0), on retrouve la fréquence de Minnaert  $f_M$  (voir chapitre IV section 2.2.2).<sup>245</sup> On voit d'ailleurs que l'effet du confinement commence à intervenir lorsque  $R_b/R_c \sim (p_{\text{g,eq}}/K_{\text{eff}})^{1/3}$  soit  $R_b/R_c \sim (K_{\text{gaz}}/K_{\text{eff}})^{1/3}$ . Lorsque  $R_b/R_c$  est

244. Nous avons supposé le gaz en évolution isotherme dans le calcul statique donc le résultat présenté est valable lorsque la dynamique est isotherme. Dans le cas général ce n'est pas forcément le cas et il faut multiplier le terme lié au gaz par le coefficient polytropique  $\gamma_{\text{poly}}$ .

245. On retrouve en fait, si on néglige simplement le premier terme sous la racine dans  $f_0$ , une extension au cas isotherme, et en prenant en compte la tension de surface, de la fréquence calculée par Minnaert en 1933. Pour passer du cas isotherme au cas adiabatique historiquement considéré par Minnaert, voir la



**FIGURE V.15** – Effets non linéaires (à gauche : allure du potentiel) sur la période de l’oscillation.  $T_0$  est la période pour les petites oscillations et  $T$  est la période réelle qui dépend de l’amplitude de l’oscillation à cause des non linéarités du potentiel et de la masse effective. En vert, la masse prise en compte est la masse dans le cas d’un liquide infini  $m_{\infty} = 4\pi\rho_{\ell}R^3$ . En rouge, la masse prise en compte est  $m = \phi m_{\infty}$  où  $\phi$  est le facteur correctif dû au confinement, ici pris dans le cas d’une inclusion rigide. Trait épais : période théorique. Traits fins : formules de Borda, calculée pour le cas simplifié  $m_{\infty}$  (équation V.95, en vert), et ajustée pour le cas rigide :  $T/T_0 \approx 1 + (\Delta R/R_b)^2/6$  (en rouge).

petit devant cette valeur, on peut considérer le liquide comme infini, c’est alors la compressibilité du gaz qui détermine la raideur de la bulle et la formule de Minnaert s’applique. Inversement, lorsque  $R_b/R_c \gg (K_{\text{gaz}}/K_{\text{eff}})^{1/3}$ , le confinement est prédominant et c’est la compressibilité du liquide et du solide qui comptent, amenant à la formule (V.88). Pour une bulle d’air dans l’eau à pression atmosphérique contenue dans un récipient rigide ( $K_{\text{eff}} \approx K_{\ell}$ ), les deux termes sont du même ordre de grandeur lorsque  $R_c/R_b \approx 30$ .

#### 2.4.2 Non linéarités

En réalité, la bulle explore la quasi-intégralité du potentiel, qui peut s’éloigner assez considérablement de l’approximation harmonique, comme on le voit sur la figure V.12 : Pour  $R < R_b$  le système est en réalité plus “mou” alors qu’il est plus “raide” pour  $R > R_b$ . On s’attend donc à ce que les oscillations ne soient pas symétriques (par rapport à  $R_b$ ),<sup>246</sup> mais leur fréquence peut aussi être modifiée. La forme non parabolique du potentiel n’est pas la seule source de non linéarités : la masse effective joue aussi un rôle puisqu’elle n’est pas constante et subit même des variations très importantes au cours de l’oscillation comme on peut le voir sur la figure V.14. Les deux effets s’opposent : alors que la raideur augmente au dessus de  $R_b$  tendant à accélérer l’oscillation, la masse effective augmente aussi ce qui la ralentit. En dessous de  $R_b$ , c’est l’inverse (la masse plus faible accélère le mouvement alors que la raideur diminuée le ralentit). Il est donc difficile de prédire a priori dans quel sens va s’effectuer la correction non linéaire sur la période d’oscillation.

note précédente (numéro 244). La formule générale dans un liquide infini est (voir par exemple Puzin, 2009)  $f_0 \times 2\pi R_b = [(2\sigma/R_b + 3K_{\text{gaz}})/\rho_{\ell}]^{1/2}$  où  $K_{\text{gaz}} = \gamma_{\text{poly}} p_{\text{g,eq}}$  est le module de compression du gaz (on a  $p_{\text{g,eq}} = p_{\ell,eq} + 2\sigma/R_b$  où  $p_{\ell,eq}$  est la pression dans le liquide à l’équilibre).

246. La raison est simple : une variation de rayon au dessus de  $R_b$  engendre un changement de volume plus important que si cette variation a lieu en dessous de  $R_b$ , à cause de la forme sphérique ( $4\pi R^2 \Delta R$  est plus grand pour  $R$  élevé, à  $\Delta R$  constant). Le liquide est donc comprimé plus rapidement lorsque la bulle dépasse son rayon d’équilibre que lorsque  $R < R_b$ .

On peut calculer cette dernière en supposant d'abord que  $\phi = 1$  c'est-à-dire que la masse n'est pas modifiée par rapport au cas d'un liquide infini, et varie donc comme  $R^3$  suivant la formule (V.55). Sans amortissement, le système oscille entre un rayon  $R_{\min}$  et un rayon  $R_{\max}$  qui vérifient  $\Delta F(R_{\min}) = \Delta F(R_{\max}) = -\Delta F_b + \delta F$  où  $\delta F$  représente l'énergie mécanique du système (voir panneau gauche de la figure V.15). En exprimant que l'énergie mécanique est constante ( $E_c + \Delta F(R) = \delta F$ ) on a

$$\frac{1}{2}4\pi\rho_\ell R^3 \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}\Delta F_b \left(\frac{R}{R_b}\right)^3 \left[\left(\frac{R}{R_b}\right)^3 - 2\right] = \delta F \quad (\text{V.90})$$

d'après l'expression (V.59) du potentiel. On peut extraire  $dt$  de cette équation et obtenir la valeur d'une demi période en intégrant l'expression entre  $R_{\min}$  et  $R_{\max}$ . Le résultat final pour la période  $T$  des oscillations se met sous la forme simple

$$T = T_0 \int_{-1}^1 \frac{du}{\pi\sqrt{1-u^2}} (1+\theta u)^{-1/6} \quad (\text{V.91})$$

où  $T_0 = 1/f_0$  est la période des petites oscillations (tirée de la formule (V.88) avec  $\phi_b = 1$ ) et où  $\theta$  est un paramètre quantifiant l'amplitude des oscillations

$$\theta = \sqrt{\frac{\delta F}{\Delta F_b}} \quad (\text{V.92})$$

qui vaut 1 pour les plus grandes oscillations possibles sur notre système. En écrivant la condition  $\Delta F(R_{\min,\max}) = -\Delta F_b + \delta F$  on montre que  $R_{\min,\max} = R_b(1 \mp \theta)^{1/3}$  de sorte que l'amplitude d'oscillation vaut

$$\Delta R = R_b [(1+\theta)^{1/3} - (1-\theta)^{1/3}]. \quad (\text{V.93})$$

On peut développer les expressions précédentes de la période et de l'amplitude pour des petites valeurs de  $\theta$ , et on obtient

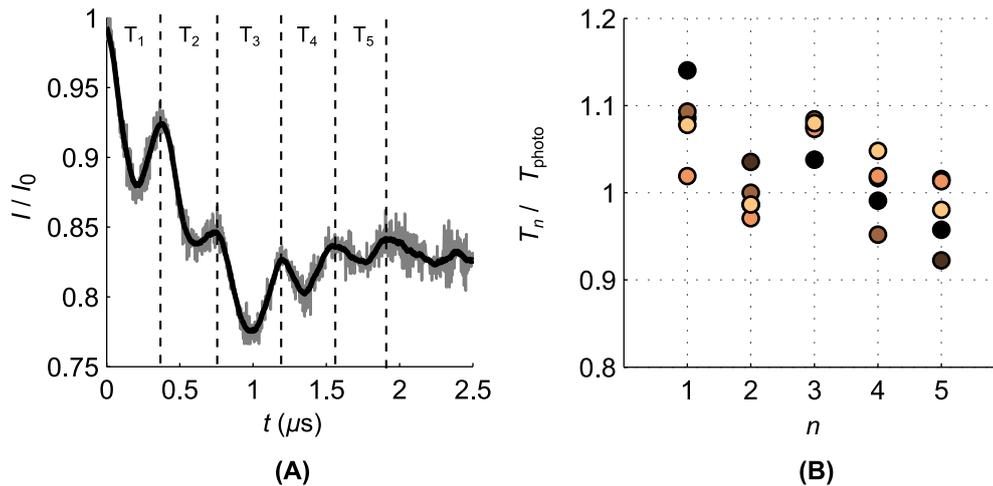
$$\begin{cases} T & \simeq T_0 \left(1 + \frac{7}{144}\theta^2\right) \\ \Delta R & \simeq 2\theta R_b/3 \end{cases} \quad (\text{V.94})$$

d'où on déduit une formule de Borda généralisée (par analogie avec un pendule simple) de la période en fonction de l'amplitude des oscillations

$$T \simeq T_0 \left(1 + \frac{7}{64} \left(\frac{\Delta R}{R_b}\right)^2\right) \quad (\text{V.95})$$

qui est valable lorsque  $\Delta R$  reste petit devant  $R_b$  et qui représente la correction non linéaire sur la période à l'ordre le plus bas. Cette prédiction est tracé en trait vert fin sur la figure V.15. On peut aussi tracer la courbe exacte de la période de l'oscillation par intégration numérique de (V.91), ce qui donne la courbe en trait vert épais (les symboles carrés sont le résultat d'une simulation numérique de la dynamique de bulles à l'aide de l'équation du mouvement que nous établirons plus loin, voir équation V.102).

Nous avons supposé que la masse effective valait  $m = m_\infty = 4\pi\rho_\ell R^3$  mais en réalité elle est modifiée d'un facteur  $\phi$  lié au confinement, qui introduit des non linéarités supplémentaires. Une résolution numérique de la dynamique de bulles dans le cas d'une inclusion rigide (où la correction liée à  $\phi$  est maximale) permet d'obtenir les cercles rouges sur la figure V.15.



**FIGURE V.16** – (A) Enregistrement photodiode de la dynamique d’une bulle de cavitation (voir chapitre IV) avec 5 périodes repérées. (B) Période mesurée en fonction du numéro de l’oscillation, normalisée par la période  $T_{\text{photo}}$  mesurée par transformée de Fourier sur le signal photodiode. Chaque couleur représente une moyenne sur une série d’expériences, chaque série contenant de 4 à 12 expériences.

Dans le cas d’une inclusion élastique, la masse effective se situe entre le cas infini et le cas rigide (figure V.14) et on s’attend donc à ce que l’évolution de la période en fonction de l’amplitude des oscillations se situe entre les deux séries de courbes (rouge et bleue) de la figure V.15.

On voit dans tous les cas que la période peut varier significativement en fonction de l’amplitude, et on a par exemple une augmentation de 15% par rapport à  $T_0$  lorsque  $\Delta R/R_b \simeq 1$  ce qui probablement le cas lors des premières oscillations après cavitation.

**Remarque** Une telle variation doit pouvoir être détectable sur les données expérimentales. Si on reprend les enregistrements photodiode du chapitre IV, on voit (figure V.16) que la période diminue effectivement dans le temps avec un changement de 10 à 20% entre la première grande oscillation et les oscillations plus tardives à plus faible amplitude, ce qui est cohérent avec notre étude précédente.<sup>247</sup>

La mesure de la fréquence d’oscillation par transformée de Fourier effectuée au chapitre précédent ( $f_{\text{photo}} = 1/T_{\text{photo}}$ ) ne permettait pas de mettre en évidence ces variations, et la valeur obtenue était donc une valeur intermédiaire comprise entre la fréquence initiale plus faible et les oscillations suivantes plus rapides (figure V.16B). On s’attend alors à ce que la mesure expérimentale donne une fréquence plus basse que la prédiction théorique pour les petites oscillations, avec un facteur de l’ordre de 0,9.

### 2.4.3 Equation du mouvement

L’équation complète de la dynamique de la bulle de cavitation peut être trouvée en appliquant le principe de conservation de l’énergie, comme nous l’avons fait ci-dessus

<sup>247</sup>. On peut constater aussi que la deuxième oscillation est particulièrement rapide (c’est même exacerbé sur la figure V.16A). Cela peut être dû à un artéfact dans la mesure de période du fait que, comme on le voit sur la figure V.16A, les oscillations rapides sont modulées par une oscillation lente liée aux modifications de forme de la bulle (voir chapitre IV), et le repérage des “pics” n’est peut-être pas suffisant pour accéder à la vraie période. Cela pourrait aussi être la signature d’un phénomène physique, par exemple le passage d’une forme hémisphérique à une forme torique pour la bulle.

pour l'étude des non-linéarités, ou en appliquant les lois de la dynamique des fluides après avoir calculé les contraintes (voir par exemple Brennen, 1995 pour le calcul dans le cas d'une bulle de gaz dans un liquide infini). On peut aussi appliquer les méthodes de mécanique analytique pour obtenir l'équation du mouvement par minimisation de l'action du Lagrangien  $L = E_c - E_p$ , qui se traduit par l'équation d'Euler-Lagrange (voir Landau et Lifchitz, 1969)

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{R}} \right) - \frac{\partial L}{\partial R} = 0 \quad (\text{V.96})$$

où nous avons utilisé le fait que le système que nous considérons n'a qu'un seul degré de liberté ( $R$ ) et les coordonnées généralisées sont donc  $R$  et sa dérivée  $\dot{R} = dR/dt$ . La formule (V.96) ne prend pas en compte les éventuels effets dissipatifs, que nous intégrerons plus tard.

**Equation générale** Dans notre cas on a

$$\begin{cases} E_c(R, \dot{R}) &= \frac{1}{2} \phi(R) m_\infty(R) \dot{R}^2 \\ E_p(R) &= \Delta F(R) \end{cases} \quad (\text{V.97})$$

ce qui, injecté dans l'équation (V.96) donne

$$\rho_\ell \phi \left[ R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \frac{d(\rho_\ell \phi)}{dR} R \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = - \frac{1}{4\pi R^2} \frac{d\Delta F}{dR} \quad (\text{V.98})$$

où on a exprimé  $m_\infty(R) = 4\pi\rho_\ell R^3$  et pris en compte le fait que la masse volumique pouvait varier avec  $R$  (voir équations V.67 et V.86). On peut reconnaître le terme de droite comme étant la pression résultante dirigée vers l'extérieur de la bulle, c'est-à-dire  $p_g - p - 2\sigma/R$  où  $p$  est la pression du liquide<sup>248</sup> qui varie avec le rayon de la bulle selon  $p = p_{(0)} + K_{\text{eff}}(R/R_{c(0)})^3$  (voir première partie de ce chapitre). On trouve donc l'équation du mouvement

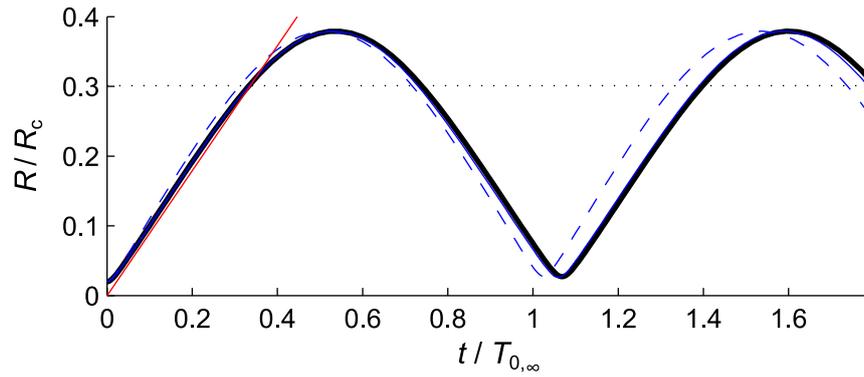
$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \left[ \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{d \ln(\rho_\ell \phi)}{d \ln R} \right] \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho_\ell \phi} \left( -p_{(0)} - K_{\text{eff}} \left( \frac{R}{R_{c(0)}} \right)^3 + p_g - \frac{2\sigma}{R} \right) \quad (\text{V.99})$$

où  $p_{(0)}$  est la pression avant cavitation,  $p_g$  est la pression du gaz dans la bulle, et où on a généralisé  $d \ln X = dX/X$  au cas de variables dimensionnées.<sup>249</sup> On peut comparer cette expression à l'équation de Rayleigh-Plesset qui décrit le mouvement radial d'une bulle dans un liquide infiniment étendu, de masse volumique  $\rho_\ell$  et de pression  $p$  constante (voir Brennen, 1995)

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho_\ell} \left( p_g - p - \frac{2\sigma}{R} \right) \quad (\text{V.100})$$

et on voit qu'on obtient une équation similaire, avec deux corrections importantes :

- un terme supplémentaire en  $(dR/dt)^2$  qui tient compte de l'effet du confinement sur la masse effective de la bulle,
- un terme en  $R^3$  qui traduit les variations de pression du liquide du fait de sa compressibilité et du confinement.



**FIGURE V.17** – Solutions de l'équation de Rayleigh-Plesset modifiée pour une bulle dans une inclusion élastique avec les valeurs de paramètres physiques indiquées dans le texte. Le rayon est normalisé par le rayon de l'inclusion et le temps est normalisé par la période  $T_{0,\infty} = 1/f_{0,\infty}$  prévue par la formule (V.62). En noir : solution exacte de l'équation du mouvement. En bleu : solutions obtenues à divers degré d'approximation (voir texte). En rouge : prédiction (V.103) d'une vitesse initiale constante. Le pointillé noir représente la solution d'équilibre ( $R = R_b$  soit  $R/R_c = \beta$ ).

**Résolution** On prendra dans la suite les valeurs  $R_{c(0)} = 50 \mu\text{m}$ ,  $K_c = 1 \text{ GPa}$  et  $\rho_s = 1250 \text{ kg/m}^3$  pour l'inclusion. On utilisera aussi les propriétés de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  (Kell, 1975) c'est-à-dire  $K_\ell = 2,21 \text{ GPa}$  et  $\rho_\ell = 997 \text{ kg/m}^3$  (à pression atmosphérique ou saturante). On supposera que la pression à laquelle la cavitation se produit est  $p_{(0)} = -20 \text{ MPa}$  de sorte que si on suppose  $K_\ell$  constant<sup>250</sup> l'eau a alors une densité réduite de  $\Delta\rho_\ell \approx \rho_\ell \Delta p / K_\ell \approx 9 \text{ kg/m}^3$ , on prendra donc  $\rho_{\ell(0)} = 988 \text{ kg/m}^3$ .

Dans l'équation (V.99) il faut prendre en compte que  $\rho_\ell$  et  $\phi$  (mais aussi  $R_c$  qui intervient dans leurs expressions) varient avec  $R$  selon les équations (V.86), (V.82) et (V.76), mais aussi calculer leurs dérivées. L'expression explicite de l'équation du mouvement en fonction de  $R$  est donc complexe. Une résolution numérique en négligeant l'effet du gaz et de la tension de surface mais sans autre approximation est tracée sur la figure V.17 (trait noir épais).<sup>251</sup>

Nous pouvons simplifier l'équation (V.99) puisque les variations de la masse volumique du liquide  $\rho_\ell$  sont faibles, de l'ordre de 1 %, et on peut donc supposer  $\rho_\ell$  constant. Il est aussi raisonnable d'écrire  $R_c \approx R_{c(0)}$  c'est-à-dire d'assimiler  $x$  et  $y$  dans le calcul de  $\phi$  : d'après (V.85) l'erreur relative commise est d'environ  $K_{\text{eff}}/K_c x^3/3$  soit au maximum

248. On rappelle ici que  $p = p_\ell - p_{\text{sat}}$  si on considère que l'intérieur de la bulle se remplit de gaz à la pression de vapeur saturante, et  $p = p_\ell$  si la bulle est vide, et qu'en pratique la distinction importe peu car  $p_{\text{sat}} \ll -p_\ell$ .

249. Le lecteur nous excusera d'utiliser le logarithme de quantités dimensionnées, ce qui est justifié ici par le fait qu'on ne considère qu'une différentielle du logarithme et les constantes multiplicatives associées à la dimension ne changent pas sa valeur.

250. En réalité  $K_\ell$  varie en fonction de la pression, d'environ 5 % pour un écart de pression de 20 MPa (Kell, 1975). Cet effet pourrait être incorporé au modèle assez simplement, mais comme nous le verrons la fréquence des oscillations varie en  $K_\ell^{1/3}$  (dans le cas rigide) donc même un passage de  $-20 \text{ MPa}$  à  $+20 \text{ MPa}$  lors de la première oscillation, engendrant un changement dans  $K_\ell$  de l'ordre de 10 %, ne provoque qu'une variation de 3 % de la fréquence environ.

251. Comme il n'y a pas de dissipation, un rayon initialement nul provoque un effondrement complet de la bulle après une oscillation et un arrêt du calcul : la taille initiale de la bulle est donc fixée à  $1 \mu\text{m}$ .

1,3 % avec nos valeurs expérimentales.<sup>252</sup> L'équation du mouvement devient alors

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \left[ \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{d \ln(\phi)}{d \ln R} \right] \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = - \frac{p_{(0)} + K_{\text{eff}} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3}{\rho \ell \phi}. \quad (\text{V.101})$$

L'utilisation de cette dernière équation à la place de (V.99), même en utilisant le développement (V.87) de  $\phi(R) \simeq 1 - e R/R_c$ ,<sup>253</sup> engendre une erreur négligeable sur la dynamique (voir trait bleu plein sur la figure V.17 quasiment superposé au trait noir, l'erreur sur la période est de l'ordre de 1 %). C'est cette équation que nous avons utilisée au chapitre précédent pour générer les courbes des figures IV.15B-C.

Divers autres degrés d'approximation peuvent être utilisés, l'un d'entre eux consistant à prendre  $\phi$  constant, égal à sa valeur d'équilibre  $\phi_b \simeq 1 - e\beta$ . Dans ce cas l'équation prend une forme simple

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = - \frac{p_{(0)} + K_{\text{eff}} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3}{\rho \ell \phi_b}. \quad (\text{V.102})$$

qui conduit à une légère sous-estimation de la période d'oscillation de l'ordre de 4 % comme on le voit sur la figure V.17 (trait bleu discontinu). Cependant la forme de la courbe est quasiment inchangée. Dans cette approximation, la masse effective de la bulle varie en  $R^3$  car  $\phi$  est constant.<sup>254</sup>

**Vitesse initiale** Un aspect intéressant bien visible sur la figure V.17 c'est qu'au tout début de l'oscillation (et autour de chaque "rebond" de la bulle) la *vitesse* d'expansion de la bulle  $v_i = \dot{R}(t \ll T)$  est constante. Initialement, la bulle est petite devant la taille de l'inclusion ( $x \simeq 0$ ), on a donc  $\phi \simeq 1$  et  $d \ln \phi / d \ln R \simeq 0$  (voir note 253). Si la vitesse est constante on a de plus  $\ddot{R} = 0$  et on en déduit donc d'après (V.101) que la vitesse  $v$  est donnée par

$$v_i = \sqrt{\frac{2 - p_{(0)}}{3 \rho \ell}} \quad (\text{V.103})$$

qui de manière intéressante ne dépend pas de l'élasticité de l'hydrogel ou du liquide mais seulement de la pression qui règne initialement dans le liquide. Cette prédiction est tracée en rouge sur la figure V.17, et reproduit très bien la dynamique initiale de la bulle.<sup>255</sup>

On peut remarquer que la vitesse initiale de la bulle ne dépend pas non plus de  $R_c$ , comme nous l'avons constaté expérimentalement avec le montage de strobophotographie laser (chapitre IV section 4). Les données obtenues avec cette dernière technique (figure IV.15C) permettent de mesurer  $v_i = 125 \pm 20$  m/s. On peut donc déduire à l'aide de (V.103) la pression avant cavitation qui vaut

$$p_{(0)} = -23 \pm 7 \text{ MPa} \quad (\text{V.104})$$

ce qui est une preuve supplémentaire qu'il existe bien des tensions de l'ordre de 20 MPa générées par évaporation dans nos inclusions d'hydrogel.

252. Pour faire cette estimation on a utilisé  $x = R/R_c = 0,4$  au maximum de l'oscillation ( $2^{1/3} \beta \simeq 0,38$  avec  $\beta = 0,3$ ),  $K_c = 1,1$  GPa et donc  $K_{\text{eff}} \simeq 0,67$  GPa.

253. On a alors  $d \ln \phi / d \ln R \simeq -e x / (1 - e x)$  où  $x = R/R_c$ .

254. Elle correspond donc au calcul effectué en section 2.4.2 pour évaluer l'effet des non linéarités sur la période, et c'est elle que nous avons résolue pour obtenir les points verts de la figure V.15.

255. Le léger décalage vers le bas est dû au fait qu'on a supposé que l'oscillation partait de  $R = 0$  alors que les simulations démarrent à  $R = 1 \mu\text{m}$ .

#### 2.4.4 Discussion

La première chose qu'on peut constater en observant les courbes de la figure V.17 c'est que l'oscillation est loin d'être harmonique, à cause des non linéarités qui proviennent à la fois de la forme du potentiel et de la variation de la masse effective en fonction du rayon. Nous avons vu que ces non linéarités se manifestent lorsque l'amplitude d'oscillation est grande, provoquant une *diminution* de la fréquence de l'ordre de 10 – 20 %. De manière intéressante, nous avons aussi constaté que l'effet du confinement était de diminuer la masse effective par rapport au cas d'un liquide infini, entraînant une *augmentation* de la fréquence d'environ 15 % par rapport à  $f_{0,\infty}$ . On voit donc que ces deux effets se compensent globalement, et que  $f_{0,\infty}$  donné par la formule (V.62) est alors une bonne estimation de la fréquence réelle  $f$  des oscillations à grande amplitude, ce qui est visible sur la figure V.17 où le temps est normalisé par  $T_{0,\infty} = 1/f_{0,\infty}$  et où la période vaut  $T/T_{0,\infty} \simeq 1,07$ . En réalité nous avons vu que l'amplitude des oscillations décroît au cours du temps, engendrant une diminution de la période, et il est alors probable que la période moyenne soit proche de  $T_{0,\infty}$ . On pourra donc supposer que la fréquence des oscillations doit être mesurée proche de  $f_{0,\infty}$ , soit

$$f \times R_c = \mathcal{C} \simeq \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3K_{\text{eff}}}{\rho \ell}} \left( \frac{-p_{(0)}}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/6} \quad (\text{V.105})$$

avec la constante  $\mathcal{C}$  évaluée expérimentalement à 115 m/s. En utilisant la valeur  $K_c = 1$  GPa soit  $K_{\text{eff}} \simeq 0,7$  GPa on obtient une valeur proche,  $\mathcal{C} \simeq 126$  m/s (voir aussi chapitre IV section 2.2.2).

#### 2.4.5 Remarques

**Vitesse initiale** Comme nous l'avons déjà constaté expérimentalement (voir le paragraphe "vitesse initiale" ci-dessus rappelant les enregistrements de strobophotographie laser au chapitre IV section 4),  $\mathcal{C}$  est aussi une bonne estimation de la vitesse initiale de la bulle. Nous pouvons maintenant comprendre pourquoi : en comparant (V.103) et (V.105) on obtient

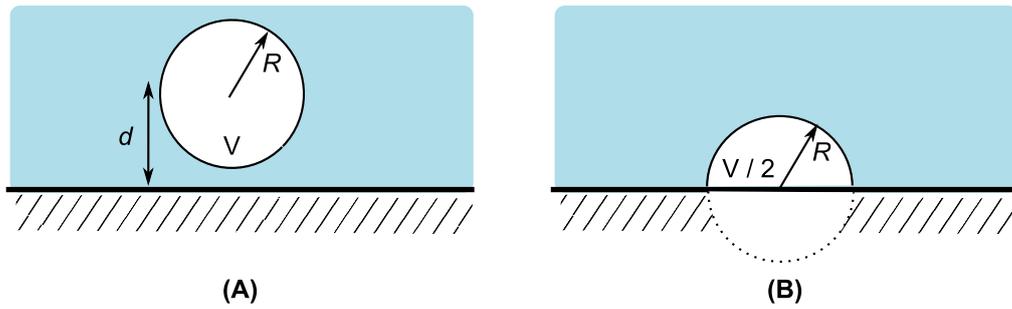
$$\frac{v_i}{\mathcal{C}} \simeq 2\pi \sqrt{\frac{2}{9}} \left( \frac{-p_{(0)}}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/3} \quad (\text{V.106})$$

qui vaut environ 0,9 avec les valeurs précédentes. Le fait que les deux vitesses soient si proches est en quelque sorte un hasard, car leur rapport n'est pas une constante mais dépend de la valeur de la pression négative du liquide, et des élasticités du liquide et du gel. Pour  $p_{(0)} = 1$  MPa et avec la même valeur de  $K_{\text{eff}}$ , par exemple, on aurait  $v_i/\mathcal{C} \simeq 0,3$ .

**Corrections à la fréquence** D'autres effets peuvent modifier la fréquence par rapport à la prédiction (V.105), qui provient d'un calcul où la bulle est supposée sphérique et au centre de l'inclusion. Si ces conditions ne sont pas vérifiées, le champ de vitesse est différent et l'énergie cinétique est modifiée, il en va donc de même pour la masse effective de la bulle et sa fréquence propre. On trouve dans la littérature deux cas concernant une bulle dans un liquide étendu, au voisinage d'une paroi plane, auxquels on peut se référer.

- *Bulle proche de la paroi* (figure V.18A) : la proximité d'une bulle sphérique avec une paroi augmente l'énergie cinétique du liquide déplacé<sup>256</sup> et peut diminuer signi-

256. Ceci s'explique par le fait que l'espace disponible pour l'écoulement est diminué, et la vitesse ne peut donc pas décroître aussi vite que dans le cas où la bulle est au sein du liquide.



**FIGURE V.18** – Deux configurations de bulles au voisinage d'une paroi. (A) Bulle sphérique à une distance  $d$  de la paroi, la fréquence est modifiée d'un facteur  $(1 + R/2d - (R/2d)^4)^{-1/2}$  (Strasberg, 1953). (B) Bulle hémisphérique sur la paroi : la bulle reconstitue avec son image à travers la paroi une bulle sphérique qui suit les lois d'une bulle en milieu infiniment étendu.

ficativement la fréquence propre de la bulle, d'un facteur qui peut atteindre 80% environ, que la paroi soit rigide ou élastique (Strasberg, 1953; Overvelde *et al.*, 2012).

- *Bulle sur la paroi* (figure V.18B) : comme nous l'avons signalé au chapitre I, la bulle a alors tendance à prendre une forme hémisphérique mais à se comporter comme une bulle sphérique fictive de même rayon  $R$  par effet miroir (en interagissant hydrodynamiquement avec son image à travers le mur), et l'équation de Rayleigh-Plesset pour l'évolution de  $R$  n'est alors pas modifiée (voir par exemple Bremond *et al.*, 2005).

Le volume réel de la bulle est cependant  $V/2$ , donc les changements de volume introduits dans le liquide par l'expansion de la bulle sont moindres, d'un facteur 2. Par conséquent les variations de pression ne sont plus en  $K_{\text{eff}}R^3$  mais en  $K_{\text{eff}}R^3/2$ , ce qui revient à considérer un module  $K'_{\text{eff}} = K_{\text{eff}}/2$ . Comme d'après (V.105) la fréquence varie comme  $(K_{\text{eff}})^{1/3}$ , celle-ci est modifiée d'un facteur  $2^{-1/3} \simeq 0,79$ .

La correction sur la fréquence d'oscillation est donc similaire dans les deux cas, avec un facteur proche de 0,8. Dans nos expériences, nous avons vu qu'il est possible qu'on passe d'une bulle hémisphérique sur la paroi initialement à une bulle torique proche de la paroi après une ou plusieurs oscillations et on pourrait donc attendre une correction de cet ordre de grandeur. Il faudrait cependant étendre les résultats précédents pour un liquide compressible dans une inclusion sphérique. De plus, cette correction n'affecte que l'énergie cinétique du liquide, puisque le solide garde un mouvement radial lors de l'oscillation.<sup>257</sup>

L'effet de l'interaction hydrodynamique avec la paroi est probablement un effet à prendre en compte, même si sa quantification précise est complexe. Etant donné l'incertitude que nous avons sur l'ensemble des paramètres entrant en compte dans la dynamique, nous ne nous y risquons pas. On peut juste signaler que l'effet va dans le bon sens pour réconcilier la prédiction théorique (V.105) avec les données expérimentales.

<sup>257</sup>. Ceci est valable si on suppose que la pression a le temps de s'équilibrer dans le liquide : dans ce cas la pression est uniforme sur la paroi de l'inclusion (sauf peut être sur une zone très localisée proche de la bulle à cause de jets ou d'un contact direct gaz-solide) et ses mouvements gardent donc une symétrie sphérique.

### 2.4.6 Conclusion

Nous venons de voir que la dynamique d'une bulle dans un liquide confiné dans une inclusion élastique ou rigide est déterminée par l'effet combiné de l'élasticité de l'ensemble {liquide-solide} et de l'inertie du système. Cela conduit à estimer une fréquence d'oscillation dont la valeur résulte de la compétition entre différents phénomènes :

- le confinement, qui diminue la masse effective et accélère donc les oscillations,
- les non-linéarités, qui ralentissent les oscillations (à grande amplitude),
- l'interaction hydrodynamique avec la paroi, qui augmente la masse effective et ralentit donc aussi les oscillations.

A cause de la complexité de la dynamique complète de la bulle, une prédiction exacte de la fréquence d'oscillation paraît difficile, mais nous avons montré que la formule (V.105) parvenait à retrouver des valeurs très proches de celles obtenues expérimentalement.

Nous avons pu élaborer une équation de Rayleigh-Plesset généralisée qui montre comment modifier la dynamique de bulles dans des milieux confinés, avec une idée intéressante et contre-intuitive qui est que la masse effective d'une bulle *diminue* par rapport à un milieu libre car le confinement impose une décroissance plus rapide de la vitesse.

Un élément important qui manque pour l'instant dans notre description est la manière dont l'énergie est dissipée au cours du temps, déterminant le nombre d'oscillations que la bulle effectue avant amortissement. Nous nous intéressons à cet aspect ci-dessous.

## 2.5 Sources de dissipation

Nous avons vu au chapitre précédent que la dissipation de l'énergie élastique initialement stockée dans le liquide à pression négative était très rapide (moins d'une dizaine d'oscillations), et que ceci avait des conséquences importantes, notamment l'absence d'effondrement complet de la bulle de cavitation une fois nucléée, limitant la formation d'ondes de choc et de jets de liquide violents.

Pour une bulle d'air dans l'eau, de forme sphérique et loin de parois, les sources principales d'amortissement sont la dissipation visqueuse dans l'eau, la dissipation thermique liée à la diffusion de la chaleur dans l'air, et le rayonnement acoustique (Leighton, 1994), leur importance relative dépendant de la taille de la bulle et donc de sa fréquence d'oscillation. Ainsi, pour des bulles d'un rayon de 5 à 20  $\mu\text{m}$  comme dans notre cas, l'effet dominant est l'amortissement thermique, suivi de près par la viscosité (Leighton, 1994; Leroy, 2004). Le facteur de qualité de l'oscillateur constitué par la bulle est alors de  $Q \approx 7 - 8$ , correspondant approximativement au nombre d'oscillations avant amortissement (voir section 2.5.1 ci-dessous) : l'accord semble excellent avec nos observations ! Pourtant, dans nos expériences, deux éléments importants sont à prendre en compte.

1. la bulle oscille beaucoup plus rapidement que dans le cas libre à cause du confinement. Ceci renforce considérablement les contributions visqueuses et acoustiques.
2. l'intérieur de la bulle n'est pas constitué d'air mais de vide se remplissant progressivement de vapeur d'eau tendant vers la pression de vapeur saturante, qui est négligeable devant la pression atmosphérique de l'air. Ceci diminue a priori fortement la contribution thermique à l'amortissement.

Pour ces raisons, nous ne garderons comme candidats à l'amortissement observé que le rayonnement acoustique et la viscosité.

### 2.5.1 Oscillateur harmonique amorti

Commençons par quelques brefs rappels sur l'oscillateur harmonique amorti. Un tel oscillateur est caractérisé par une masse  $m$ , une raideur  $k$  et un coefficient de dissipation  $\gamma$ , et l'équation du mouvement en régime libre s'écrit

$$m \frac{d^2 \xi}{dt^2} + \gamma \frac{d\xi}{dt} + k\xi = 0 \quad (\text{V.107})$$

où  $\xi$  est la coordonnée du système, qui vaut 0 à l'équilibre (pour une bulle, on peut le définir comme l'écart au rayon d'équilibre  $\xi = R - R_b$ ). Le coefficient  $\gamma$  est tel que

$$\mathcal{P} = \gamma (d\xi/dt)^2 \quad (\text{V.108})$$

est la puissance dissipée par la source d'amortissement considérée. Si l'équation s'écrit sous cette forme, alors le système possède une pulsation propre  $\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{k/m}$ , résultat que nous avons déjà utilisé précédemment. Écarté de sa position d'équilibre d'une quantité  $\xi_i$  et libéré sans vitesse initiale, le système évolue dans le temps suivant<sup>258</sup>

$$\xi(t) = \xi_i \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{\omega_0 t}{2Q}\right) \quad (\text{V.109})$$

avec une pulsation  $\omega = \omega_0 \sqrt{1 - 1/4Q^2}$  et  $Q$  le *facteur de qualité* de l'oscillateur défini par

$$Q = \frac{1}{\gamma} \sqrt{mk} = \frac{m\omega_0}{\gamma} = \frac{k}{\gamma\omega_0} \quad (\text{V.110})$$

qui peut être vu comme un indicateur du nombre d'oscillations du système avant amortissement : en effet, lorsque l'oscillateur a effectué  $Q$  oscillations, son amplitude est réduite à environ  $\exp(-\pi) \simeq 4\%$  de sa valeur initiale. Puisque 5 à 9 oscillations sont visibles sur nos enregistrements de dynamique de bulle, le facteur de qualité est probablement de l'ordre de 10 voire un peu plus (le bruit de mesure empêchant rapidement de discerner les oscillations de faible amplitude). On a donc  $\omega = \omega_0$  avec une très bonne approximation.

Nous allons maintenant chercher à trouver la valeur de  $\gamma$  correspondant à l'amortissement visqueux et à l'amortissement par rayonnement acoustique, de manière à estimer le facteur de qualité correspondant. Nous devons expliquer les deux résultats expérimentaux suivants (voir chapitre précédent) :

1. le facteur de qualité est de l'ordre de 10 – 20,
2. il ne semble pas dépendre de la taille des inclusions.

### 2.5.2 Viscosité de l'eau

Imaginons une bulle qui oscille radialement dans un milieu infini. De façon à s'agrandir ou à se rétracter, la bulle doit déplacer les pellicules de liquide qui l'entourent de manière non uniforme (les pellicules les plus proches ont un mouvement plus important que celles qui sont éloignées), engendrant un cisaillement qui dissipe de l'énergie (figure V.19A).

258. Cette équation n'est valable que si le facteur de qualité est supérieur à 1/2.

**Dissipation par cisaillement** Les contraintes visqueuses  $\sigma_\eta$  générées par ce cisaillement sont proportionnelles à la viscosité dynamique<sup>259</sup>  $\eta$  du liquide et au taux de déformation des pellicules de fluide, lié aux gradients de vitesses. Ces derniers sont typiquement d'ordre  $\partial v/\partial r \sim \dot{R}/R$  (puisque c'est la vitesse de la bulle qui fixe les échelles de vitesse dans le système, et son rayon qui fixe les échelles de longueur typiques sur lesquelles celle-ci varie). On a donc

$$\sigma_\eta \sim \frac{\eta}{R} \frac{dR}{dt} \quad (\text{V.111})$$

Un opérateur souhaitant agrandir la bulle à une vitesse  $v = \dot{R}$  en la “poussant” de l'intérieur sur sa surface  $S \sim R^2$  doit lutter contre cette contrainte visqueuse et doit donc injecter une puissance supplémentaire par rapport au cas où la transformation serait quasi-statique. Cette puissance est transformée de manière irréversible en chaleur et correspond à la puissance dissipée lors du mouvement. Elle vaut  $\mathcal{P}_\eta \sim \sigma_\eta S v$  soit

$$\mathcal{P}_\eta \sim \eta R \left( \frac{dR}{dt} \right)^2. \quad (\text{V.112})$$

Si on revient à une approche d'oscillateur harmonique avec des petites oscillations autour de  $R_b$  et un rayon instantané  $R(t) = R_b + \xi(t)$ , on voit que la puissance est d'ordre  $\mathcal{P}_\eta \sim \eta R_b \dot{\xi}^2$  soit un coefficient d'amortissement effectif

$$\gamma_\eta \sim \eta R_b \quad (\text{V.113})$$

qui reste du même ordre si on considère une bulle dans une inclusion plutôt que dans un liquide infini. On peut donc calculer le facteur de qualité à l'aide de la formule (V.110), de la masse effective d'une bulle par rapport aux oscillations radiales  $m \sim \rho_\ell R_b^3$ , et de la fréquence des oscillations telle que  $\omega_0 \sim \mathcal{C}/R_c$  ce qui donne

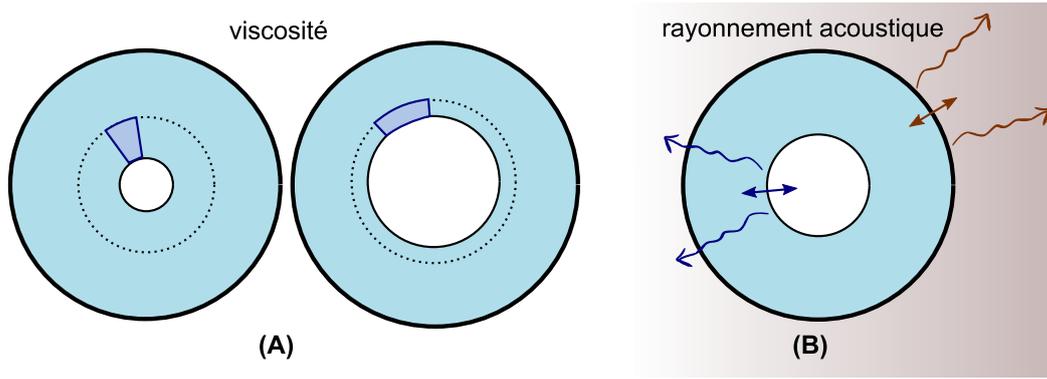
$$Q_\eta \sim \frac{\rho_\ell \mathcal{C} \beta^2}{\eta} R_c \quad (\text{V.114})$$

où on a exprimé  $R_b = \beta R_c$ , ce qui prédit que le nombre d'oscillations  $n_{\text{osc}} \sim Q$  de la bulle devrait dépendre linéairement de la taille de l'inclusion, contrairement à ce qui est observé expérimentalement où  $n_{\text{osc}}$  est constant sur une plage où le rayon  $R_c$  est multiplié par 10. D'autre part, l'ordre de grandeur pour une inclusion typique de  $50 \mu\text{m}$  de rayon donne  $Q_\eta \sim 500$ , soit une valeur plusieurs dizaines de fois supérieure à celle obtenue dans nos expériences (nous validerons plus bas cette estimation par une approche quantitative).

**Dissipation par compression** L'amortissement par cisaillement ne semble donc pas pouvoir expliquer l'atténuation des oscillations observée expérimentalement. Cependant, si la bulle oscille dans un milieu confiné, comme nous l'avons vu, son expansion ne fait pas que cisailier le milieu environnant mais le comprime également. Une viscosité est associée au changement de volume de l'eau, c'est la viscosité de compression<sup>260</sup> (ou “volumique”)  $\eta'$  qui vaut environ trois fois la viscosité de cisaillement dans le cas de l'eau (Litovitz et Davis, 1964; Dukhin et Goetz, 2009). Il ne suffit cependant pas de remplacer  $\eta$  par

259. On devrait l'appeler plus précisément viscosité dynamique *de cisaillement*.

260. On ne parle pas souvent de cette viscosité car la plupart des phénomènes hydrodynamiques sont supposés incompressibles. Pour cette raison, il existe assez peu d'études à son sujet. Pourtant, elle intervient dans l'atténuation des ondes sonores qui sont des ondes de compression.



**FIGURE V.19** – Sources de dissipation lors de l’oscillation d’une bulle. **(A)** Le mouvement de la bulle “écrase” les pellicules de fluide qui l’entourent, entraînant une dissipation visqueuse par cisaillement (le volume de fluide matérialisé en bleu plus foncé change de forme) et par compression (il change aussi de volume), se traduisant respectivement dans les viscosités  $\eta$  et  $\eta'$ . **(B)** L’oscillation génère des ondes acoustiques dans le liquide et dans le matériau qui transportent de l’énergie loin de la bulle. On peut considérer que c’est la bulle qui rayonne (flèches bleues, mais il faut prendre en compte la transmission et la réflexion à l’interface liquide / solide) ou l’inclusion qui en vibrant rayonne dans le milieu solide environnant, considéré comme infini (flèches marron). L’oscillation représentée sur les flèches peut être trompeuse : la longueur d’onde est en réalité grande devant la taille de la bulle mais aussi devant celle de l’inclusion.

$\eta'$  dans la formule précédente puisque la contrainte  $\sigma_{\eta'}$  provient cette fois-ci des changements de volume dans le temps (et non plus des changements de vitesse dans l’espace). On a  $\sigma_{\eta'} \sim \eta' (dV_\ell/dt)/V_\ell$  où on reconnaît le changements relatif de volume de liquide  $dV_\ell/V_\ell$  (la contrainte est la même dans l’ensemble du liquide si on suit notre hypothèse selon laquelle la pression, et donc la densité, sont spatialement uniformes au cours de l’oscillation de la bulle). Dans une inclusion rigide on a  $dV_\ell = -dV$  où  $dV = 4\pi R^2 \dot{R}$  est la variation de volume de la bulle pendant le temps  $dt$ . De plus le volume total de liquide est environ celui de l’inclusion  $V_\ell \simeq 4\pi R_c^3/3$ . On a donc finalement

$$\sigma_{\eta'} = \frac{\eta'}{R} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3 \frac{dR}{dt} \quad (\text{V.115})$$

et on constate par comparaison avec (V.111) que le rapport  $\sigma_{\eta'}/\sigma_\eta$  est d’ordre  $(\eta'/\eta)(R_b/R_c)^3$  autour de la position d’équilibre de la bulle, soit environ  $3\beta^3$  si on considère que  $\eta' \simeq 3\eta$ . Comme  $\beta \simeq 0,3$ , le rapport vaut environ 0,08 et on s’attend donc à ce que la viscosité de compression ne joue qu’un rôle mineur dans la dynamique. De plus le facteur de qualité associé

$$Q_{\eta'} \sim \frac{\rho_\ell \mathcal{C}}{\eta' \beta} R_c \quad (\text{V.116})$$

dépend toujours linéairement du rayon de l’inclusion.

Le fait que la contribution de  $\eta'$  soit si faible par rapport à celle de  $\eta$  provient du fait que les changements relatifs de densité sont faibles (d’ordre  $\beta^3$ ) et se répartissent uniformément dans tout le liquide, alors qu’il est toujours nécessaire de modifier assez fortement la répartition du fluide au voisinage de la bulle lors de l’oscillation, provoquant un cisaillement important.

**Equation du mouvement** Ce paragraphe pourra être mis de côté pour une première lecture, la discussion qualitative ci-dessus ayant déjà abordé les idées principales et tiré les conclusions utiles concernant le rôle de la viscosité.

L'approche qualitative précédente peut être validée par l'extension de l'équation du mouvement vibratoire de la bulle au cas où il existe de la dissipation visqueuse.

Pour cela il faut calculer la fonction de dissipation  $F_d(R, \dot{R})$  qui correspond à la moitié de la puissance dissipée dans le système, et l'équation d'Euler-Lagrange (V.96) devient (Landau et Lifchitz, 1969, p. 126)

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{R}} \right) - \frac{\partial L}{\partial R} = - \frac{\partial F}{\partial \dot{R}}. \quad (\text{V.117})$$

Dans le cas d'un liquide visqueux, la fonction de dissipation s'écrit  $F_d = \int f_d dV_\ell$  où (Landau et Lifchitz, 1967, p. 192)

$$f_d = \eta \left( d_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{div}(\vec{v}) \right)^2 + \frac{\eta'}{2} \text{div}(\vec{v}) \quad (\text{V.118})$$

où  $d_{ij}$  sont les composantes du tenseur des taux de déformation, <sup>261</sup>  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker, et  $i$  représente l'une des trois dimensions de l'espace (de même pour  $j$  et la somme sur toutes les valeurs possibles de ces deux indices est implicite). La divergence de la vitesse  $\text{div}(\vec{v})$  s'identifie dans notre cas aux variations relatives de densité  $(dV_\ell/dt)/V_\ell$  (soit l'opposé de celles de densité) d'après (V.64) et on reconnaît les deux contributions de la viscosité de cisaillement (terme de gauche) et de la viscosité de compression (terme de droite).

Si on suppose l'écoulement radial ( $\vec{v} = v(r) \vec{u}_r$ ), le tenseur des taux de déformation est simple, et seules les composantes diagonales sont non nulles, elles valent

$$\begin{cases} d_{rr} &= \partial v / \partial r \\ d_{\theta\theta} &= v / r \\ d_{\phi\phi} &= v / r \end{cases} \quad (\text{V.119})$$

en coordonnées sphériques. En prenant l'expression du champ de vitesse calculée dans les sections 2.3.1 et 2.3.2 respectivement dans le cas d'une inclusion rigide et d'une inclusion élastique, on peut donc calculer la fonction de dissipation puis l'équation du mouvement. Nous épargnons ce calcul au lecteur et donnons simplement le résultat final pour la fonction de dissipation dans le cas rigide

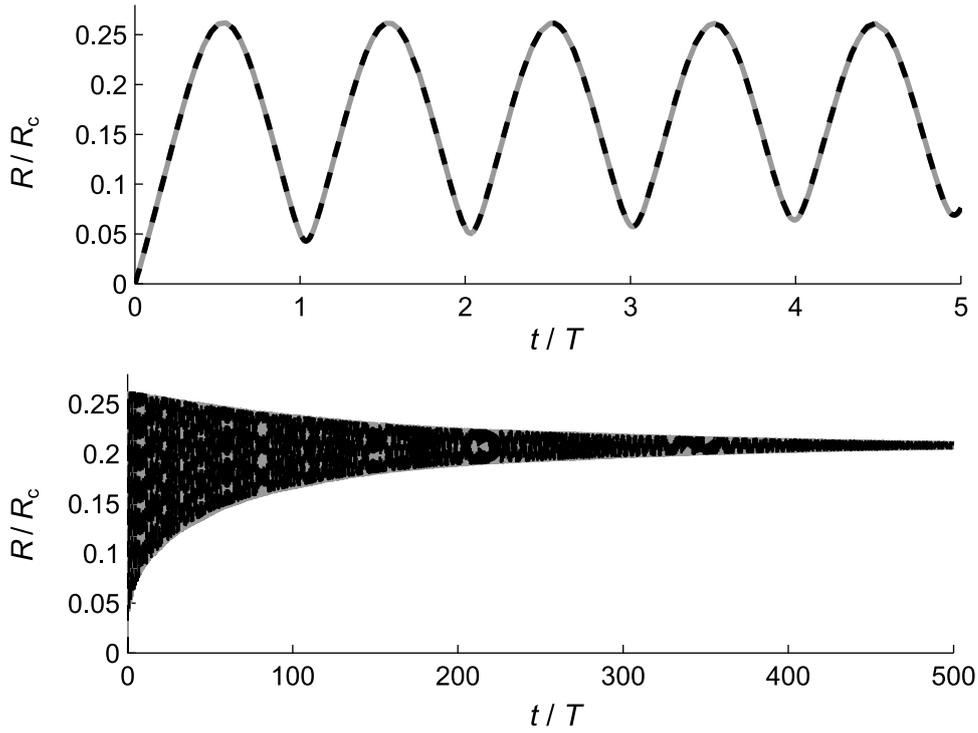
$$F_d = 8\pi R \dot{R}^2 \left[ \eta a(x) + \left( \eta' - \frac{4}{3} \eta \right) b(x) \right] \quad (\text{V.120})$$

avec  $x = R/R_c$  et les fonctions

$$\begin{cases} a(x) &= (1 - x^3 + 3x^3 \ln(x) + x^3(1 - x^3)/2) / (1 - x^3)^2 \\ b(x) &= \frac{9}{4} x^3 / (1 - x^3) \end{cases} \quad (\text{V.121})$$

et on voit que pour  $x^3 \ll 1$  (ce qui est le cas dans nos expériences), le rapport entre le terme de droite en  $b(x)$  lié à la compression du liquide et le terme de gauche en  $a(x)$  lié

261. La composante  $d_{ij}$  du tenseur des taux de déformation est reliée aux dérivées de la vitesse par rapport aux directions de l'espace par  $d_{ij} = (\partial v_i / \partial x_j + \partial v_j / \partial x_i)$ .



**FIGURE V.20** – Simulations de dynamique de bulle amortie par viscosité avec (noir pointillé) ou sans (gris) terme lié au changement de volume du liquide, dans le cas d’une inclusion rigide (paramètres physiques indiqués dans le texte). La période  $T$  ( $0,25 \mu\text{s}$  environ) est ajustée manuellement pour correspondre aux premières oscillations. Seule l’échelle de temps change entre le premier et le deuxième graphe. Les motifs visibles sur la figure du bas sont des artéfacts liés à la superposition numérique des deux courbes, qui se décalent très lentement l’une par rapport à l’autre avec le temps.

au cisaillement varie bien comme  $x^3$  c’est-à-dire en  $\beta^3$  pour des oscillations autour de la valeur d’équilibre, comme nous l’avons déterminé précédemment.

A l’aide de (V.117) on montre que l’équation du mouvement dans sa formulation la plus générale (V.99) comprend un terme de “pression visqueuse” supplémentaire :

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \left[ \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{d \ln(\rho_\ell \phi)}{d \ln R} \right] \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho_\ell \phi} \left( -p_{(0)} - K_\ell \left( \frac{R}{R_{c(0)}} \right)^3 + p_g - \frac{2\sigma}{R} - p_{\text{vis}} \right) \quad (\text{V.122})$$

où on a pris  $K_{\text{eff}} = K_\ell$  puisqu’on s’est placé dans le cas rigide, et où on a défini

$$p_{\text{vis}} = 4 \frac{\dot{R}}{R} \left( \eta a(x) + \left( \eta' - \frac{4}{3} \eta \right) b(x) \right). \quad (\text{V.123})$$

On retrouve le cas d’un liquide infini en faisant tendre  $x$  vers 0 qui amène  $a \rightarrow 1$  et  $b \rightarrow 0$  soit  $p_{\text{vis}} \rightarrow 4\eta \dot{R}/R$ , qui est effectivement la pression additionnelle qui est ajoutée dans l’équation de Rayleigh-Plesset (équation V.100) lorsqu’on prend en compte la viscosité (voir par exemple Brennen, 1995).

Une résolution numérique de l’équation (V.122) est présentée sur la figure V.20 pour une inclusion rigide de rayon  $R_c = 50 \mu\text{m}$ , avec  $K_\ell = 2,21 \text{ GPa}$ ,  $\rho_{\ell(0)} = 988 \text{ kg/m}^3$ ,  $p_{(0)} = -20 \text{ MPa}$ , soit en considérant les deux contributions visqueuses (pointillé noir) soit en négligeant celle liée à la compression du liquide ( $b = 0$ , en gris). L’axe des abscisses corres-

pond approximativement au nombre d'oscillations.<sup>262</sup> Les deux solutions se superposent presque parfaitement.

L'amplitude d'oscillation est ramenée à 4 % de sa valeur initiale pour environ 420 oscillations pour la courbe noire, et 430 pour la courbe rouge, ce qui suggère un facteur de qualité de l'ordre de 500 comme prédit précédemment.<sup>263</sup>

La simulation de l'équation non-linéaire (V.122) du mouvement de la bulle valide donc notre approche qualitative sur deux points : l'ordre de grandeur du facteur de qualité<sup>264</sup> et le caractère négligeable de la contribution de la compression à l'amortissement : c'est la dissipation par cisaillement qui domine, mais elle est malgré tout trop faible pour expliquer l'atténuation rapide observée expérimentalement.

**Remarque** On retrouve la forme en cloche de l'oscillation typique de la dynamique non-linéaire des bulles et on peut constater que la première arche est moins symétrique que les autres : le rayon à  $t/T \simeq 1$  subit une augmentation importante par rapport à l'état initial ( $R = 0$ ) et atteint déjà environ 20 % du rayon d'équilibre  $R_b$ , mais ce rayon minimal n'évolue que peu sur les oscillations suivantes. Cet effet est essentiellement géométrique et provient de la description de la bulle en terme de rayon : une variation de  $R$  autour de  $R = 0$  crée un changement de volume faible dans le liquide, et ne témoigne donc pas forcément d'un changement important de l'énergie mécanique. Notons aussi que puisque nous avons considéré le cas rigide ( $K_{\text{eff}} = K_\ell$ ), la valeur du rayon à l'équilibre de la bulle est réduit à  $0,21 R_c$ , alors que dans nos expériences il est d'environ  $0,3 R_c$ .

**Discussion** Encore une fois, le calcul ci-dessus se base sur une hypothèse géométrique forte qui est que la bulle est au centre de l'inclusion générant un écoulement purement radial. En décentrant la bulle (comme c'est le cas dans nos expériences), des tourbillons peuvent apparaître et dissiper plus rapidement l'énergie. On s'attend cependant toujours à ce que l'échelle de longueur du cisaillement soit donnée par la taille de la bulle (et donc aussi de l'inclusion) et la conclusion que le nombre d'oscillations augmente comme  $R_c$ , contraire aux observations expérimentales, tienne toujours.

Notons aussi que le nombre de Reynolds de l'écoulement lorsque la bulle oscille en volume peut être estimé à (voir annexe E)

$$\text{Re} = \frac{2\rho\ell^2\mathcal{C}\beta}{\eta}R_c \quad (\text{V.124})$$

qui est de l'ordre de 3000 pour  $R_c = 50 \mu\text{m}$ . Il pourrait donc aussi y avoir apparition de turbulence qui invaliderait l'hypothèse de l'écoulement radial même lorsque la bulle est au centre de l'inclusion, et serait une source plus importante de dissipation.<sup>265</sup>

262. La période  $T$  est ajustée pour correspondre à celle à grande amplitude (pour les temps courts). A cause des non linéarités (voir section 2.4.2) la période diminue avec le temps, et  $t/T$  sous-estime donc le nombre d'oscillations, avec un facteur d'environ 0,8 à 0,9.

263. La définition du facteur de qualité comme étant le nombre d'oscillation avant d'atteindre 4% de l'amplitude initiale est tirée de l'étude de l'oscillateur harmonique amorti (voir section 2.5.1) et ne s'applique donc en toute rigueur pas ici où l'oscillateur est non harmonique et où le frottement dépend de  $R$  en plus de  $\dot{R}$ . Il faut donc le prendre comme une ordre de grandeur proche du nombre d'oscillations observable.

264. Le fait qu'on ait trouvé une valeur qui est très proche de celle obtenue par les simulations est un hasard heureux : nous avons en effet éliminé tous les préfacteurs dans notre approche qualitative, et un facteur 10 dans un sens ou dans l'autre n'aurait pas été une surprise.

265. Pour une sphère ou un cylindre solide dans un écoulement parallèle quasi infini, la transition se passe lorsque  $\text{Re} \simeq 2000$  (Comolet, 1976).

### 2.5.3 Rayonnement acoustique

La bulle, en vibrant radialement, provoque des variations de pression dans le liquide environnant, et peut donc engendrer des ondes de compression (figure V.19B). Le rayonnement acoustique ainsi produit fait perdre de l'énergie au système et se comporte comme une source d'atténuation. Nous détectons expérimentalement des ondes acoustiques lors de la cavitation (voir annexe I) et cette contribution à l'amortissement de la bulle est donc nécessairement présente. Nous essayons de la quantifier ci-dessous.

La longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement est fixée par la fréquence d'oscillation de la bulle  $f = \mathcal{C}/R_c$  qui vaut 2,3 MHz pour une inclusion de rayon  $R_c = 50 \mu\text{m}$ . On a  $\lambda = C_\ell / f$  où  $C_\ell \simeq 1500 \text{m/s}$  est la vitesse du son dans le liquide. Pour cette taille d'inclusion on aurait donc  $\lambda \simeq 650 \mu\text{m}$  qui est bien supérieure à la taille de la bulle<sup>266</sup> qui vaut  $R_b = \beta R_c \simeq 15 \mu\text{m}$  mais aussi à la taille de l'inclusion.

Le calcul exact de l'énergie rayonnée est a priori complexe à cause des différents milieux que l'onde émise traverse (liquide, gel, air, supports de l'échantillon ...). Pour essayer d'avoir une image simple de ce qui se passe, nous allons simplement essayer de déterminer en combien de temps une bulle qui vibre à la fréquence  $f = \mathcal{C}/R_c$  dans un liquide infini est amortie par rayonnement acoustique.

Pour une telle bulle, ayant un mouvement radial  $\xi(t) = \Delta\xi \cos \omega t$  autour de sa position d'équilibre  $R_b$ , la puissance moyenne rayonnée vaut (Leighton, 1994)

$$\langle \mathcal{P}(t) \rangle = 2\pi R_b^4 \frac{\rho_\ell}{C_\ell} \Delta\xi^2 \omega^4. \quad (\text{V.125})$$

L'obtention de cette formule suppose que la longueur d'onde des ondes acoustiques rayonnées est grande devant le rayon de la bulle, hypothèse qui est vérifiée dans nos expériences (voir ci-dessus).

Calculons comment est dissipée l'énergie du système en supposant que seul le rayonnement acoustique est responsable de l'amortissement, suivant la formule (V.125). Si on utilise l'approximation harmonique du potentiel  $\Delta F$  (voir section 2.2), l'énergie mécanique vaut

$$E = 1/2 k \Delta\xi^2 \quad (\text{V.126})$$

où  $k$  est la raideur effective de la bulle, calculée précédemment (équation V.61). Cette énergie est progressivement dissipée par rayonnement acoustique suivant<sup>267</sup>  $dE/dt = -\langle \mathcal{P}(t) \rangle$  ce qui, en utilisant (V.125), (V.126) et la définition (V.61) de  $k$  donne une équation différentielle simple sur l'amplitude des oscillations

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} + \frac{\Delta\xi}{\tau} = 0 \quad (\text{V.127})$$

où on retrouve une atténuation exponentielle  $\Delta\xi(t) = \Delta\xi_i \exp(-t/\tau)$  typique l'oscillateur harmonique amorti, avec un temps caractéristique

$$\tau = 6 \frac{C_\ell K_{\text{eff}}}{\rho_\ell R_c^3 \omega^4}. \quad (\text{V.128})$$

or le facteur de qualité est donné par  $Q = \omega\tau/2$  (voir expression V.109). En utilisant  $f \times R_c = \mathcal{C}$  et le lien  $K_\ell = \rho C_\ell^2$  entre le module élastique de l'eau et la vitesse du son, on trouve

266. Ceci est valable quelle que soit la taille de l'inclusion puisqu'on a  $\lambda/R_b = C_\ell/\beta\mathcal{C} \simeq 44$  qui est une constante grande devant 1.

267. Il est ici sous-entendu qu'on considère l'évolution de l'énergie moyennée sur une période.

l'expression du facteur de qualité

$$Q = 3 \frac{K_{\text{eff}}}{K_\ell} \left( \frac{C_\ell}{2\pi\mathcal{C}} \right)^3 \quad (\text{V.129})$$

On a donc bien un facteur de qualité (et donc un nombre d'oscillations) qui ne dépend pas de la taille de l'inclusion, comme observé expérimentalement. De plus, une application numérique donne  $Q \simeq 9$  pour  $C_\ell = 1500 \text{ m/s}$ ,  $\mathcal{C} = 115 \text{ m/s}$ ,  $K_\ell = 2,2 \text{ GPa}$  et  $K_c = 1 \text{ GPa}$  (donc  $K_{\text{eff}} = K_\ell K_c / (K_\ell + K_c) \simeq 0,7 \text{ GPa}$ ), ce qui est en excellent accord avec les observations expérimentales, voire un peu sous-estimé.

Une aussi bonne prédiction est probablement fortuite, étant donné la simplicité des hypothèses (liquide infini), mais on peut en déduire que le rayonnement acoustique est probablement une source d'atténuation majeure dans le système. Remarquons cependant que dans un confinement infiniment rigide, l'émission acoustique est nulle : l'impédance acoustique  $Z_s = \rho_s C_s$  est infinie et toute onde acoustique arrivant du liquide est intégralement réfléchi.<sup>268</sup> Dans nos expériences, nous sommes dans un cas intermédiaire où le liquide et le solide ont des masses volumiques et des vitesses du son comparables, de telle sorte que le rayonnement acoustique doit peu différer du cas infini.

**Remarque** On peut contourner le problème précédent en considérant que c'est l'inclusion qui, en vibrant, émet des ondes acoustiques dans le milieu solide, ce dernier pouvant être vu comme infini avec une meilleure approximation (voir figure V.19B). Par rapport à la bulle, la paroi de l'inclusion oscille avec une amplitude réduite de  $(K_{\text{eff}}/K_c)(R_b/R_c)^2$  (équation V.80) mais émet sur une surface plus grande d'un facteur  $(R_c/R_b)^2$ . Le carré de la vitesse  $\omega^2 \Delta \xi^2$  dans (V.125) doit donc être réduit d'un facteur  $(K_{\text{eff}}/K_c)^2$ . Par ailleurs, la masse volumique  $\rho_\ell$  et la vitesse du son  $C_\ell$  doivent être modifiées en  $\rho_s$ ,  $C_s$ . Finalement, l'émission acoustique est réduite d'un facteur

$$\frac{\rho_s C_\ell}{\rho_\ell C_s} \left( \frac{K_{\text{eff}}}{K_c} \right)^2 \simeq 0,4 \quad (\text{V.130})$$

avec les valeurs typiques de nos expériences (en plus des valeurs précédentes, on a pris  $\rho_s = 1250 \text{ kg/m}^3$  et  $C_s = 2100 \text{ m/s}$ ). Le facteur de qualité est alors augmenté d'un facteur  $1/0,4$  et passe de  $Q \simeq 9$  à  $Q \simeq 22$ , ce qui reste en très bon accord avec les observations expérimentales.

## 2.5.4 Discussion

Nous venons d'étudier deux sources probables d'atténuation pour des bulles de cavitation apparaissant dans un liquide à pression négative confiné dans une micro-inclusion. La viscosité et le rayonnement acoustique prennent une importance particulière du fait que les oscillations sont beaucoup plus rapides que pour une bulle libre, puisque ces deux effets augmentent fortement avec la fréquence : la puissance dissipée (ou émise) varie en  $f^2$  pour la viscosité et en  $f^4$  pour le rayonnement acoustique, et il est ainsi probable que ce dernier domine dans notre système, comme nous l'avons justifié par un calcul simple,<sup>269</sup> même si le rôle de la viscosité pourrait être plus important par apparition de tourbillons ou de turbulence.

268. Le coefficient de réflexion en énergie vaut  $(Z_\ell - Z_s)^2 / (Z_\ell + Z_s)^2$  et tend vers 1 quand  $Z_s \gg Z_\ell$ . Le même effet se produit si  $Z_s \rightarrow 0$ , et un solide infiniment mou ne permet donc pas non plus de rayonner de l'énergie acoustique. La transmission maximale se fait quand les impédances  $Z_\ell$  et  $Z_s$  sont égales.

269. Des éléments sont à prendre en compte pour rendre le calcul plus quantitatif. D'une part, la longueur d'onde rayonnée est de l'ordre de l'épaisseur des échantillons et la propagation acoustique dans cette direction est donc probablement modifiée. D'autre part, on peut se poser la question de l'application de l'acoustique linéaire au vu de l'amplitude élevée des pressions mises en jeu aux premiers instants.

**Remarques** D'autres phénomènes que nous n'avons pas évoqués peuvent jouer un rôle : l'évaporation / condensation de l'eau à la surface de la bulle (Nosik et Rus'yanov, 1989; Yasui, 1996), ou la présence de nano ou micro-bulles oscillant dans l'eau en même temps que la bulle principale. De plus, nous avons totalement écarté l'hydrogel de notre discussion. Or celui-ci oscille en même temps que la bulle, et pourrait dissiper une partie importante de l'énergie par friction interne. Une autre possibilité est que les variations de pression du liquide au sein de l'inclusion qui se produisent lors de l'oscillation de la bulle produisent des mouvements de liquide dans l'hydrogel, qui est poreux à l'eau. Ainsi, lorsque la bulle a un volume maximal, l'eau est sous une pression positive forte qui pourrait "pousser" un peu de liquide dans l'hydrogel. Le mouvement d'un petit volume de fluide pourrait être suffisant pour atténuer rapidement les oscillations, à cause de la petite taille des pores dans l'hydrogel, créant un frottement très fort au moindre mouvement de liquide.

## 2.6 Retour sur l'hypothèse quasi-statique

Nous avons montré qu'une bulle dans un liquide confiné se comportait comme un oscillateur mécanique, tout comme une bulle dans liquide infini, mais avec une fréquence de résonance (de type "oscillateur harmonique") modifiée. Pour effectuer ce calcul nous avons fait l'hypothèse que la bulle suivait le potentiel déterminé dans le cas statique, ce qui revient à supposer que la pression est uniforme dans le liquide. Or ce n'est évidemment pas le cas, pour deux raisons : premièrement, la pression dans le liquide au niveau de la bulle est nécessairement nulle à tout instant, si on néglige la pression du gaz et l'effet de la tension de surface. Deuxièmement, il existe des gradients de vitesse importants dans le liquide (la vitesse au niveau de la bulle atteint environ  $1/10^6$  de la vitesse du son alors qu'elle est nulle au niveau de la paroi solide, si cette dernière est infiniment rigide).<sup>270</sup> Comme la viscosité est négligeable, ces gradients de vitesse sont nécessairement liés à des gradients de pression.

Nous allons chercher comment sont modifiés les résultats ci-dessus (que nous dirons issus du "modèle quasi-statique") avec une approche totalement différente sans hypothèse sur la pression et la vitesse, qui consiste à considérer des perturbations sinusoïdales autour de la position d'équilibre de la bulle et à déterminer les conditions de résonance acoustique. Il ne s'agit alors plus d'une résonance de type oscillateur harmonique mais de type "cavité" (ou "Fabry-Perot"), qui correspond à l'interférence constructive entre les différentes ondes en présence dans l'inclusion.

### 2.6.1 Résonance acoustique

Nous nous placerons par la suite dans le cas d'une inclusion infiniment rigide. Ceci permet de simplifier les calculs mais aussi de se placer dans le cas le plus éloigné d'une bulle en milieu libre. Avant tout, rappelons l'expression de la fréquence des petites oscillations trouvée par l'approche quasi-statique dans le cas rigide : en reprenant la formule (V.88) avec  $K_{\text{eff}} = K_\ell = \rho_\ell C_\ell^2$ , on obtient la formule simple

$$\omega = 2\pi f = \frac{C_\ell}{R_c} \sqrt{\frac{3R_b}{\phi R_c}}. \quad (\text{V.131})$$

où  $\phi$  est le facteur correctif de la masse effective par rapport au cas d'un liquide infini.

Nous allons maintenant chercher à voir comment est modifié ce résultat lorsqu'on prend en compte les variations spatiales et temporelles de pression dans l'approximation

<sup>270</sup>. Dans le cas élastique, la vitesse n'est pas nulle mais fortement réduite, voir équation (V.80).

acoustique (perturbations de densité petites dans le liquide, perturbations de vitesses faibles devant la vitesse du son).

Nous considérons donc les oscillations d'une bulle autour de son rayon d'équilibre  $R_b$ , à la fréquence  $f = \omega/2\pi$ . La pression dans le liquide doit vérifier une équation de propagation de type d'Alembert

$$\Delta p = \frac{1}{C_\ell^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (\text{V.132})$$

où  $\Delta$  représente ici l'opérateur Laplacien. Dans le problème radial à symétrie sphérique qui nous occupe, on peut montrer que (si on néglige l'amortissement visqueux) les solutions s'écrivent sous la forme (Landau et Lifchitz, 1971; Chaigne, 2001)

$$p(r, t) = \left( \frac{A}{r} e^{ikr} + \frac{B}{r} e^{-ikr} \right) e^{-i\omega t} \quad (\text{V.133})$$

où il est sous-entendu que la pression est la partie réelle de l'expression précédente,  $k = 2\pi/\lambda = \omega/C_\ell$  étant le vecteur d'onde et  $A$  et  $B$  des constantes complexes (homogènes à une tension de surface) qui dépendent des conditions aux limites. Les deux termes représentent respectivement une onde sphérique divergente et une onde sphérique convergente (figure V.21A). Comme l'inclusion est rigide, aucune onde acoustique ne peut s'échapper et on doit avoir  $|A| = |B|$ . On est donc dans le cas d'une onde purement stationnaire.

La vitesse  $\vec{v} = v(r) \vec{u}_r$  peut être déduite de l'équation d'Euler  $\rho_\ell \partial \vec{v} / \partial t = -\overrightarrow{\text{grad}} p$  qui donne  $-i\omega \rho_\ell v = -\partial p / \partial r$  avec les notations ci-dessus. On en déduit

$$v(r, t) = \frac{i}{\rho_\ell \omega} \left( A \left[ \frac{1}{r^2} - \frac{ik}{r} \right] e^{ikr} + B \left[ \frac{1}{r^2} + \frac{ik}{r} \right] e^{-ikr} \right) e^{-i\omega t}. \quad (\text{V.134})$$

Les conditions aux limites sont  $p(R) = 0$  au niveau de la bulle et  $v(R_c) = 0$  sur la paroi, ce qui permet de déterminer  $A = -B e^{-2ikR}$  d'après (V.133). En utilisant (V.134) on trouve alors la condition d'existence d'ondes stationnaires dans le liquide

$$\tan(k[R_c - R]) = kR_c \quad (\text{V.135})$$

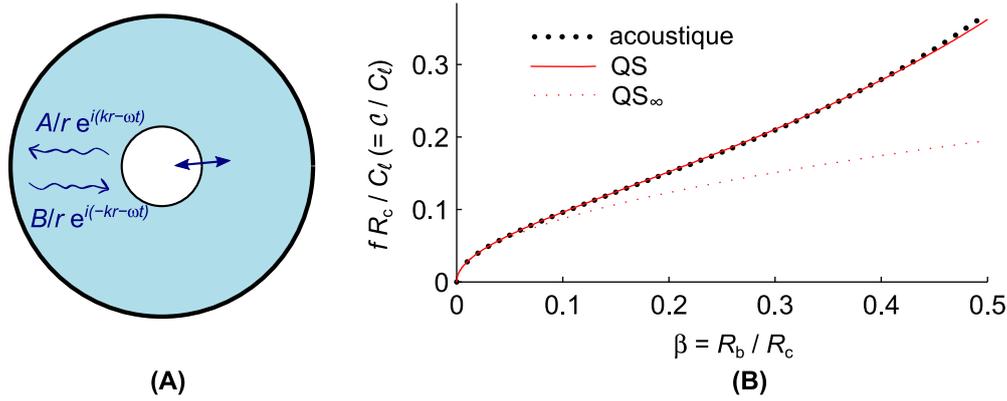
où on remplacera dans la suite  $R$  par sa valeur à l'équilibre  $R_b$  en supposant les oscillations de faible amplitude.

### 2.6.2 Fréquence d'oscillation

La fréquence  $f = C_\ell k / 2\pi$  doit vérifier l'équation précédente, qui a une solution triviale  $k = 0$  soit un liquide immobile. Nous nous intéresserons par la suite à la première fréquence de résonance non nulle. Remarquons déjà que si  $\beta = R_b / R_c$  est une constante, ce que nous avons démontré dans l'étude de la statique de la bulle,<sup>271</sup> on retrouve que la fréquence d'oscillation est inversement proportionnelle au rayon de l'inclusion (comme constaté expérimentalement et comme prédit par la théorie quasi-statique), c'est-à-dire que seul le produit  $f \times R_c = \mathcal{C}$  intervient dans les équations. En effet, on peut écrire (V.135) sous la forme

$$\tan \left( 2\pi \frac{\mathcal{C}}{C_\ell} (1 - \beta) \right) = 2\pi \frac{\mathcal{C}}{C_\ell}. \quad (\text{V.136})$$

271. Dans le cas rigide,  $\beta$  est simplement donné par la relaxation élastique du liquide et d'après l'équation (V.50) on a  $\beta = (-p_{(0)} / K_\ell)^{1/6}$  soit environ 0,2 avec  $K_\ell = 2,2 \text{ GPa}$  et  $p_{(0)} = -20 \text{ MPa}$ .



**FIGURE V.21** – Résonance d’une bulle dans une inclusion sphérique rigide. **(A)** Ondes sphériques divergentes et convergentes. **(B)** Evolution de la fréquence de résonance  $f$  (multipliée par  $R_c / C_\ell$ , c’est-à-dire qu’on trace  $\mathcal{C} / C_\ell$  où  $\mathcal{C} = f \times R_c$ ) calculée dans le cas acoustique, quasi-statique (QS) ou quasi-statique en prenant une masse effective identique à un milieu infini ( $QS_\infty$ ), en fonction du rayon d’équilibre relatif de la bulle par rapport à celui de l’inclusion.

Une résolution numérique de cette équation est présentée figure V.21B (points noirs) montrant que l’accord est excellent avec la théorie quasi-statique (QS, qui prédit  $2\pi\mathcal{C} / C_\ell = \sqrt{3\beta} / \phi$  d’après l’équation V.131).<sup>272</sup> Notamment pour  $\beta \simeq 0,2$  (voir note 271), l’écart entre les deux prédictions est inférieur à 0,7%. Lorsque la taille de la bulle augmente par rapport à  $R_c$ , les modèles diffèrent de plus en plus (écart d’environ 2,4% pour  $\beta = 0,5$ ).

### 2.6.3 Champs de pression et de vitesse

On peut s’intéresser aux variations spatiales de pression et de la vitesse du fluide, de manière à comparer au modèle quasi-statique qui utilise l’hypothèse “champ moyen” d’une pression uniforme et un champ de vitesse donné par l’équation (V.69). Le calcul des constantes  $A$  et  $B$  à partir des conditions limites permet d’obtenir

$$p(r, t) = \langle p(t) \rangle \frac{1 - \beta^3}{3\beta} \frac{kR_c^2}{r} \sin(k(r - R)) \quad (V.137)$$

$$v(r, t) = \dot{R}(t) \frac{\beta}{kR_c} \left( \left( \frac{R_c}{r} \right)^2 \sin(k(r - R)) - kR_c \left( \frac{R_c}{r} \right) \cos(k(r - R)) \right)$$

où  $\langle p(t) \rangle$  représente la moyenne spatiale<sup>273</sup> de la pression dans le liquide à l’instant  $t$ , et  $\dot{R}$  la vitesse instantanée de la bulle. Les variables  $\langle p \rangle$  et  $\dot{R}$  sont toutes les deux déterminées par l’amplitude d’oscillation  $\xi(t)$  de la bulle autour de  $R_b$ . Si on a  $\xi(t) = \xi_0 \cos \omega t$  alors

$$\langle p(t) \rangle = 3\rho_\ell C_\ell^2 \frac{\beta^2}{1 - \beta^3} \frac{\xi_0}{R_c} \cos \omega t \quad (V.138)$$

$$\dot{R}(t) = -\xi_0 \omega \sin \omega t$$

272. On peut d’ailleurs constater que le fait de prendre en compte les variations de  $\phi$  avec  $R_b / R_c$  (figure V.14B) est important : si on suppose  $\phi$  constant (cas  $QS_\infty$  sur la figure V.21), les prévisions du modèle acoustique et du modèle d’oscillateur s’écartent rapidement quand  $R_b$  augmente.

273. L’expression (V.137) de la pression vérifie  $\int_{R_b}^{R_c} p(r, t) r^2 dr = 4\pi(R_c^3 - R_b^3) / 3 \times \langle p(t) \rangle$ .

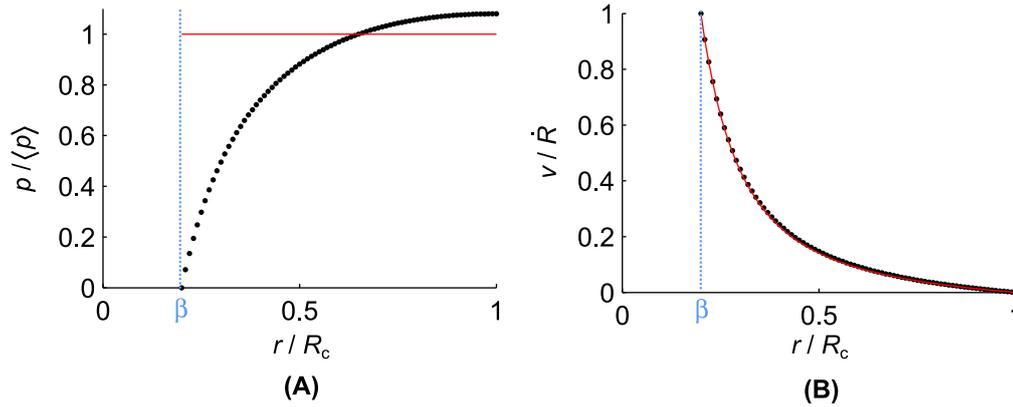


FIGURE V.22 – Variations spatiales de la pression (A) et de la vitesse (B) calculées dans le cas acoustique (noir) et quasi-statique (rouge).

où on peut remarquer que la pression moyenne dans le liquide est en phase avec l'oscillation. Ceci est cohérent avec notre vision d'oscillateur : lorsque la taille de la bulle augmente, le liquide est comprimé et la pression maximale est obtenue quand la taille de la bulle est maximale. On peut aussi montrer que la taille de la bulle est bien fixée par la relaxation élastique du liquide,<sup>274</sup> c'est-à-dire que  $\Delta V_\ell / V_\ell = -\langle p \rangle / K_\ell$ .

La comparaison des prédictions ci-dessus avec le modèle quasi-statique est présentée figures V.22A-B, montrant un accord excellent en ce qui concerne le champ de vitesse (écart inférieur à  $0,007 \dot{R}$ ). Comme le modèle quasi-statique suppose la pression uniforme, l'écart est bien entendu important avec le modèle acoustique où la pression est nulle en  $R_b$  et maximale (en valeur absolue) en  $R_c$ . On peut tout de même noter que l'essentiel du liquide est à une pression qui diffère peu de la pression moyenne (écart de 8 % environ en  $r = R_c$ ). Ceci provient du fait que les parties du liquide proches de la bulle ( $r / R_c \gtrsim \beta$ ) contribuent peu, le poids dans la moyenne étant proportionnel à  $r^2$ . L'essentiel du gradient de pression est donc situé dans un volume limité proche de la bulle, ce qui permet de comprendre pourquoi supposer que la pression est uniforme (comme dans le modèle quasi-statique) n'engendre que des erreurs faibles.

#### 2.6.4 Discussion

Nous venons de voir que le modèle acoustique reproduit avec une précision excellente les résultats obtenus par le modèle quasi-statique concernant la dynamique des bulles dans une inclusion sphérique, plus précisément sur leur fréquence propre (ou de résonance) pour les oscillations de faible amplitude autour de l'équilibre.

Le très bon accord peut paraître surprenant, puisqu'il s'agit de deux types de résonances totalement différents, une de type "oscillateur harmonique" et l'autre de type "cavité" où la résonance est issue de l'interférence constructive des ondes dans l'inclusion.<sup>275</sup> Une différence fondamentale dans ce dernier cas est qu'il existe une infinité de résonances. Nous n'avons étudié que la première non nulle, les suivantes étant liées à l'existence de zones dans le liquide ayant des vitesses de signe opposé (elles sont donc

274. On utilise pour cela le fait que les changements de volume du liquide  $\Delta V_\ell$  sont liés aux variations de taille de la bulle  $R(t) = R_b + \xi(t)$  avec  $\xi \ll R_b$  par  $\Delta V_\ell = -4\pi R_b^2 \xi$  et que le volume moyen de liquide est  $V_\ell = 4\pi(R_c^3 - R_b^3)/3 = 4\pi R_c^3(1 - \beta^3)/3$ .

275. Remarquons qu'à cause de la géométrie sphérique, la condition d'interférence est plus complexe qu'en géométrie plane où il s'agit d'avoir un nombre demi-entier de demi-longueurs d'ondes (à cause de la différence de nature des conditions limites) entre les deux plans.

a priori plus difficiles à exciter). Dans le modèle d'oscillateur harmonique, une seule résonance existe, ce qui provient de l'hypothèse quasi-statique qui n'autorise pas de telles variations spatiales de vitesse. Le champ de vitesse pour la première résonance dans le modèle acoustique se confond d'ailleurs presque exactement avec celui de l'approche quasi-statique, ce qui suggère que les effets de propagation sont négligeables, alors même que  $k \times R_c \sim 1$  ( $k$  étant le vecteur d'onde acoustique).

Un apport naturel à l'approche acoustique présentée ci-dessus est l'extension au cas où la paroi de l'inclusion est élastique. Dans ce cas, il faut considérer une onde supplémentaire qui se propage dans le solide (si on considère ce dernier infini, il n'y a pas d'onde revenant vers l'inclusion). Une première conséquence, c'est que les ondes ne sont plus purement stationnaires dans l'inclusion mais comportent une partie propagative. La seconde conséquence est qu'il existe alors une perte d'énergie par rayonnement acoustique que nous pouvons calculer, complétant la première approche développée en section 2.5.3.

Les résultats ci-dessus valident l'approche quasi-statique pour calculer la dynamique de bulle, mais uniquement dans le cas des petites oscillations. Or l'équation de Rayleigh-Plesset modifiée que nous avons élaborée décrit des oscillations non linéaires de grande amplitude comme celles qui existent dans nos expériences, ce que ne peut pas espérer prédire un modèle basé sur l'acoustique. Une piste prometteuse pour vérifier que le modèle quasi-statique décrit aussi correctement les grandes oscillations est de calculer les variations spatiales de pression non plus dans l'approximation acoustique mais en utilisant l'équation de Bernoulli (dans le cas instationnaire et compressible) et le champ de vitesse (V.69). L'utilisation de ce dernier est justifiée par le fait que les effets de propagation peuvent être négligés, comme nous l'avons vu ci-dessus. Nous poursuivons actuellement cette voie.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé des modèles théoriques concernant la dynamique et la statique de bulles apparaissant dans un liquide à pression négative<sup>276</sup> en milieu confiné rigide ou élastique. Concernant les états d'équilibre d'une bulle (statique), le lecteur trouvera un résumé des résultats principaux et leur discussion dans la conclusion partielle en section 1.7.

Rappelons cependant ici les idées essentielles concernant cette première partie : le confinement peut faiblement décaler la pression de cavitation voire empêcher cette dernière s'il est suffisamment fort. Un diagramme de phase original de type transition du premier ordre avec point critique apparaît si on prend aussi en compte l'effet de la présence de germes gazeux. Les effets prédits par notre modèle ne sont pas visibles dans nos expériences car ils ne se manifestent que pour des tailles d'inclusions nanométriques (ou des tensions faibles). Le résultat de statique important dans notre cas est la valeur du rayon d'équilibre de la bulle  $R_b$  qui est déterminé par la relaxation élastique du liquide et du solide. Nous avons aussi discuté du mécanisme de cavitation dans les inclusions d'hydrogel, qui est hétérogène et très probablement lié à la perte d'adhésion entre l'eau et la paroi.

<sup>276</sup>. Remarquons encore une fois que les résultats sont valables à pression positive, mais cette gamme ne présente pour nous qu'un intérêt limité. On peut néanmoins imaginer appliquer ces modèles pour des expériences de cavitation laser où la pression reste positive. Nous avons d'ailleurs réalisé quelques expériences à ce sujet, qui ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la dynamique de la bulle, que nous avons décrite comme un oscillateur non linéaire, et nous résumons ci-dessous quelques résultats importants, que nous discuterons dans un second temps.

### Résumé

Dans nos conditions expérimentales, la tension de surface et le gaz dans la bulle ne jouent qu'un rôle négligeable. Nous avons alors montré que le rayon  $R_b$  de la bulle à l'équilibre (statique) et la fréquence  $f$  des oscillations du régime transitoire (dynamique) sont liés, et sont donnés par

$$\frac{R_b}{R_c} = \beta = \left( \frac{-p_{(0)}}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/3} \quad (\text{V.139})$$

$$f \times R_c = \mathcal{C} \simeq \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3K_{\text{eff}}}{\rho_\ell}} \left( \frac{-p_{(0)}}{K_{\text{eff}}} \right)^{1/6} \quad (\text{V.140})$$

où  $R_c$  est le rayon de l'inclusion sphérique qui contient le liquide,  $p_{(0)}$  est la pression (négative) dans le liquide avant apparition de la bulle,  $\rho_\ell$  la masse volumique du liquide, et  $K_{\text{eff}}$  un module élastique effectif, qui est la moyenne harmonique du module de compression  $K_\ell$  du liquide et du module effectif de l'inclusion  $K_c = 4G/3$ .

Si le volume de la bulle reste faible devant celui de l'inclusion, le résultat sur le rayon d'équilibre est exact, et ne dépend pas de la géométrie de l'inclusion à condition de définir  $R_c$  comme le rayon de la sphère de même volume. Sa valeur est déterminée par la relaxation élastique du liquide et du solide.<sup>277</sup>

Au contraire, le résultat concernant la fréquence est approché et n'est valable que dans une géométrie sphérique. Le résultat inclut l'effet du confinement et des non linéarités qui dans notre cas se compensent approximativement. L'effet de la position de la bulle dans l'inclusion ou d'une forme non sphérique doivent être ajoutés séparément, mais n'occasionnent pas des déviations conséquentes de la fréquence exprimée ci-dessus. On peut retenir que la fréquence est déterminée par la compétition entre l'inertie (qui provient du liquide et du solide à déplacer lors du mouvement),<sup>278</sup> et une raideur qui provient des changements de volume du liquide (et de forme du solide).

Nous avons proposé une modification de l'équation de Rayleigh-Plesset de la dynamique de bulles sphériques, prenant en compte le confinement et donc la compressibilité du liquide et du solide environnant. On peut retrouver à partir de cette équation unique les deux caractéristiques précédentes concernant la fréquence d'oscillation et le rayon d'équilibre. De plus, sa résolution permet de mettre en évidence le caractère fortement non linéaire de l'oscillation de bulles (détectable expérimentalement), qui n'est pas spécifique au cas confiné puisqu'il provient notamment de la dépendance de la masse effective de la bulle en  $R^3$ . Cependant, le confinement ajoute une correction non linéaire

277. Il est intéressant de constater qu'une partie de l'espace occupé par la bulle provient du changement de volume du liquide sous l'effet de l'augmentation de la pression, phénomène peu courant à cause des ordres de grandeur élevés des variations de pression nécessaires pour engendrer des changements appréciables de volume d'un liquide.

278. Seule la masse volumique du liquide intervient dans le résultat concernant la fréquence, mais en toute rigueur, celle du solide devrait aussi y figurer. En fait, l'essentiel de l'énergie cinétique provient du mouvement du liquide (qui est plus proche de la bulle). D'autre part, sa contribution est "cachée" dans la fonction  $\phi(R)$  qui, dans le cas d'un confinement élastique, contient un terme qui dépend de  $\rho_s$ . La fonction  $\phi$  est elle-même "cachée" dans le signe  $\simeq$  dans la formule (V.140), à l'instar de l'effet des non linéarités.

supplémentaire (fonction  $\phi$  sur la masse effective). La deuxième source de non linéarités est la non-harmonicité du potentiel  $\Delta F$ .<sup>279</sup>

Les termes de dissipation par viscosité peuvent être introduits dans l'équation précédente, et la contribution principale vient de la viscosité de cisaillement, la viscosité de compression ne jouant qu'un rôle mineur. Cependant, une description plus complète de la dynamique devrait englober les autres sources de dissipation et notamment le rayonnement acoustique, qui semble dominant dans notre cas.

L'ensemble des résultats précédents sur la dynamique est obtenu grâce à un modèle d'oscillateur basé sur une extension au cas dynamique du potentiel "vu" par la bulle dans le cas statique (modèle "quasi-statique"). Nous avons montré qu'une approche fondamentalement différente à base de résonance acoustique reproduisait avec une très bonne précision les résultats du modèle quasi-statique, justifiant son emploi.<sup>280</sup> Il est intéressant de remarquer qu'on peut décrire la fréquence propre radiale d'une bulle à l'aide de deux types de résonance, une de type "oscillateur harmonique" et une de type "cavité", et que les deux approches conduisent au même résultat.

## Discussion

Par rapport au cas "libre" (dans un liquide étendu), on peut constater que le confinement<sup>281</sup> modifie les paramètres physiques pertinents pour décrire la dynamique des bulles. Notamment, alors que dans le cas de bulles en milieu infini la dynamique est déterminée en même temps par le contenu de la bulle (le gaz donne la "raideur") et son environnement (le liquide donne la "masse"), les oscillations des bulles confinées sont intégralement liées au liquide et au solide qui les entourent, l'intérieur de la bulle jouant un simple rôle de vide qui s'ajuste en fonction des mouvements extérieurs. La raideur du système est donc fortement augmentée à cause de la faible compressibilité des liquides et solides par rapport aux gaz, diminuant les échelles de temps de la dynamique.

Ceci a plusieurs conséquences en rendant négligeables des effets qui ne le sont pas forcément pour des bulles libres de même taille, par exemple celui de la tension de surface sur la raideur, ou celui de l'amortissement thermique sur l'atténuation des oscillations : la rapidité de ces dernières renforce considérablement la dissipation visqueuse mais surtout le rayonnement acoustique qui est habituellement un effet faible. Ainsi, il semble que l'essentiel de l'énergie initialement stockée dans le liquide à pression négative soit perdu rapidement par l'émission d'ondes sonores à la fréquence d'oscillation de la bulle (quelques MHz dans notre cas), effectuant une dizaine d'oscillations. Ceci laisse présager d'une signature acoustique caractéristique de la cavitation.

On peut voir dans la formule (V.140) que la fréquence dépend relativement peu de la pression négative ou de la compressibilité effective du milieu (dépendances respectivement en puissances  $1/6$  et  $1/3$ ), et est déterminée principalement par la taille du confinement (dépendance en  $R_c^{-1}$ ). Une analyse de la fréquence des signaux acoustiques reçus devrait donc permettre de déterminer les dimensions du lieu où la cavitation est apparue, c'est une piste en cours d'exploration (voir annexe I).

279. La non linéarité introduite par le potentiel est différente du cas "libre", en effet la compressibilité du liquide peut être considérée comme constante alors que celle d'un gaz dépend fortement du volume.

280. Cependant, l'accord n'a été vérifié que pour des petites oscillations autour de l'équilibre et la généralisation aux oscillations de grande amplitude (et non linéaires) est en cours.

281. D'après la discussion de la section 2.4.1, le caractère confiné ou non dépend de la taille relative de la bulle par rapport à celle de l'inclusion (du récipient dans le cas général).

Enfin, remarquons que les résultats de ce chapitre sont assez généraux au sens où ils peuvent décrire l'oscillation de bulles dans des milieux divers (solide infini, coquilles sphériques, liquide etc.), l'essentiel étant de calculer la valeur de  $K_{\text{eff}}$  pertinente pour le cas considéré. Cependant le véritable apport de notre étude concerne la prise en compte simultanée de la compressibilité du liquide et du confinement.

Concernant la *compressibilité*, des équations existent depuis longtemps pour l'intégrer dans les modèles d'oscillations de bulles libres (voir par exemple Gilmore, 1952; Keller et Miksis, 1980; Prosperetti, 1987). Elles ne prédisent néanmoins pas de modification importante de la fréquence propre : en effet, la compressibilité est alors principalement responsable de l'atténuation des oscillations par rayonnement acoustique.

Concernant le *confinement*, nous avons cité un grand nombre d'études dans le chapitre I pour un confinement à une dimension (bulle proche d'une paroi). Plus récemment,<sup>282</sup> motivé par les applications microfluidiques ou l'étude du comportement d'agents de contraste dans les vaisseaux sanguins, le cas d'un confinement à deux dimensions (bulle dans un tube) a été considéré (Oğuz et Prosperetti, 1998; Qin et Ferrara, 2007; Martynov *et al.*, 2009). Des modifications importantes de la fréquence propre sont alors observées : si le tube est rigide, l'interaction hydrodynamique avec les parois diminue toujours la fréquence (Oğuz et Prosperetti, 1998; Qin et Ferrara, 2007), mais l'effet inverse peut être constaté avec des parois très souples (Qin et Ferrara, 2007; Martynov *et al.*, 2009). Dans notre cas, où nous considérons un confinement en trois dimensions, l'augmentation de fréquence est au contraire maximale lorsque les parois du confinement sont rigides, car on sollicite alors fortement le liquide en compression et en extension.

Dans notre système, la forte augmentation de la fréquence propre des bulles par rapport au cas libre provient donc bien de l'effet indissociable d'un confinement "total" (dans les trois dimensions) et de la compressibilité de l'eau.

---

282. Le "récentement" est à nuancer, puisque le premier à s'être penché sur le problème semble être Devin (1961). On peut cependant remarquer que pendant presque quarante ans, le sujet a été laissé de côté jusqu'à être repris par Oğuz et Prosperetti (1998).

## Aparté : module de cisaillement du gel

Nous avons vu que l'élasticité du confinement, et donc de l'hydrogel dans nos expériences, jouait un rôle important dans la statique et la dynamique de bulle. Nous récapitulons ci-dessous les différentes estimations que l'on peut obtenir du module de cisaillement  $G$  de l'hydrogel à partir de nos données expérimentales et / ou des modèles développés dans ce chapitre.

**1) Vibration de lame d'hydrogel** En analysant les oscillations naturelles d'une lame d'hydrogel (chapitre II), nous avons obtenu

$$G \in [0,66 - 0,82] \text{ GPa}$$

valeur déduite du module de Young  $E$  et d'une estimation du module de compression  $K$  de l'hydrogel à une pression osmotique de 20 MPa.

**2) Relaxation de l'inclusion** Lors de la cavitation, la relaxation élastique de l'inclusion renseigne sur la valeur de  $G$ . Cependant le changement de rayon est très petit et difficile à détecter. L'analyse de nos données au chapitre III, en supposant une pression de cavitation d'environ  $-20$  MPa, conduisait à

$$G \in [0,7 - 1,5] \text{ GPa}$$

**3) Taille de la bulle de cavitation** Nous avons vu au chapitre III que la taille réelle de la bulle de cavitation, quantifiée par  $\beta = R_b/R_c$ , était difficile à estimer, mais qu'une fourchette large donnait  $\beta = 0,32 \pm 0,05$ . A l'aide de (V.139), en utilisant  $p_{(0)} \simeq -20$  MPa, on obtient

$$G \in [0,4 - 1,4] \text{ GPa}$$

**4) Fréquence d'oscillation rapide** Les expériences utilisant la photodiode au chapitre IV ont montré que le produit de la fréquence rapide d'oscillation radiale  $f$  vérifiait  $f \times R_c = \mathcal{C}$  avec  $\mathcal{C} = 115 \pm 10$  m/s. En utilisant (V.140) et  $p_{(0)} \simeq -20$  MPa, on obtient

$$G \in [0,35 - 0,7] \text{ GPa}$$

mais il faut rappeler que (V.140) est une estimation qui ne prend pas en compte l'interaction hydrodynamique avec la paroi, ce qui a pour effet de sous-estimer  $G$ .

Dans les cas 3) et 4), on a utilisé le fait que  $K_{\text{eff}} = (1/K_c + 1/K_\ell)^{-1}$  avec  $K_c = 4G/3$ . Le bon accord entre ces estimations indépendantes confirme la cohérence entre nos modèles, mais on voit qu'il est difficile d'avoir une estimation précise du module de cisaillement de l'hydrogel.

## Chapitre VI

# Cavitation dans les arbres

Dans les chapitres précédents, nous avons établi une série de résultats sur la statique et la dynamique de bulles de cavitation dans un système modèle constitué de micro-inclusions d'eau sous tension dans un hydrogel.

Notre but va être maintenant de discuter ces résultats par rapport au cas du transport de l'eau dans les arbres. Nous avons vu que l'ascension de la sève montante dans le xylème se fait sous tension, dans des éléments conducteurs ressemblant à des micro-canaux naturels (voir chapitre I). Ces éléments conducteurs (trachéides ou vaisseaux) sont connectés les uns aux autres par des ponctuations contenant des ouvertures nanométriques. A cause de cette petite taille, les flux peuvent être considérés comme négligeables sur des échelles de temps courtes, et nos résultats sur les systèmes confinés s'appliquent.

Un autre objectif du chapitre est de proposer une méthode d'observation directe de la dynamique de cavitation dans le xylème. Ceci vise d'une part à confirmer ou infirmer des conclusions tirées des modèles précédents, mais aussi à s'affranchir de ces derniers en permettant des expériences directement sur le système biologique.

Nous souhaitons aborder avec ces investigations les mécanismes d'apparition et de propagation de la cavitation dans le xylème, et l'interprétation des émissions acoustiques qui y sont associées.

**Note sur le contenu du chapitre** Le chapitre est divisé en deux sections. Dans la première, nous faisons des prédictions sur la cavitation dans les arbres (stabilité de l'eau, taille d'équilibre et dynamique rapide des bulles de cavitation) à partir des chapitres précédents, et nous étendons certains des résultats qui s'y trouvent. Nous ferons aussi un petit détour par la cavitation dans les fougères, dont la configuration se rapproche de celles des inclusions d'hydrogel. Dans la deuxième section, nous présentons des résultats préliminaires obtenus à l'aide d'une méthode permettant la visualisation directe de la cavitation dans des échantillons de xylème de pin sylvestre, et nous proposons des pistes pour poursuivre ces expériences et leur analyse.

## 1 Retour sur les chapitres précédents

Nous nous proposons ici de discuter l'application de quelques résultats des trois précédents chapitres au cas du transport de la sève dans le xylème. Nous prendrons comme exemple le cas des trachéides, qui sont des éléments conducteurs assez allongés qu'on trouve généralement dans les conifères. Ils ont une longueur  $L_{\text{trach}}$  de l'ordre de un à plusieurs millimètres, et un diamètre  $2R_{\text{trach}}$  de une dizaine à plusieurs dizaines de micromètres. Nous les modéliserons par un cylindre comme sur la figure VI.1A, bien que leur forme puisse être plus complexe (notamment leur section est habituellement anguleuse). Tyree et Dixon (1983) mesurent  $L_{\text{trach}} \simeq 2,5 \text{ mm}$  et  $R_{\text{trach}} \simeq 10 \mu\text{m}$  dans le cas du thuya occidental, et les valeurs sont similaires pour le pin sylvestre, espèce avec laquelle nous travaillerons.

L'élasticité du milieu environnant est un paramètre important pour la statique et la dynamique des bulles. Nous l'avons caractérisée par un module  $K_c = V \partial p / \partial V$  qui vaut  $4/3 G$  dans une inclusion sphérique. Le module de cisaillement  $G$  du bois est variable selon l'endroit dans le xylème, mais aussi suivant la direction de cisaillement. Il est de l'ordre de  $0,1 - 1 \text{ GPa}$  dans le cas du pin (Jodin, 1994; Mencuccini *et al.*, 1997) ce qui donnerait  $K_c$  du même ordre de grandeur. Pour leurs calculs, Hölttä *et al.* (2007) prennent une valeur typique (pour les conifères)  $K_c = 0,75 \text{ GPa}$ , ce qui est cohérent avec l'estimation précédente.<sup>283</sup>

Nous avons jusque là considéré des inclusions cylindriques de rayon  $R_c$ . Pour étendre nos résultats au cas des arbres, nous considérerons un rayon  $R_c$  qui serait celui de la sphère de même volume que la trachéide, c'est-à-dire

$$R_c = \left( \frac{3}{4} R_{\text{trach}}^2 L_{\text{trach}} \right)^{1/3}. \quad (\text{VI.1})$$

Avec les valeurs évoquées ci-dessus,  $R_c$  vaut typiquement  $40 - 60 \mu\text{m}$ .

Cette substitution est possible pour l'étude statique (taille de la bulle de cavitation, stabilisation du liquide) car les résultats établis ne dépendent pas de la géométrie de l'inclusion. En revanche, elle n'est a priori pas valable pour ce qui concerne la dynamique des bulles.

### 1.1 Stabilisation du liquide

Au chapitre V, nous avons vu qu'un liquide à pression négative pouvait devenir stable à l'aide d'un confinement suffisant. La sève peut-elle être transportée dans un état stable malgré la tension ? En appliquant la formule (V.23) le liquide dans les trachéides est stable tant que sa pression est supérieure à environ  $-0,2 \text{ MPa}$ , avec les paramètres typiques donnés ci-dessus.<sup>284</sup> Cet effet du confinement peut donc jouer lorsque la tension est faible mais comme les pressions sont souvent de l'ordre  $-1 \text{ MPa}$ , le liquide est effectivement métastable la plupart du temps.

Le transport de l'eau à pression négative dans un état stable serait possible à des tensions plus modérées ou avec des dimensions de trachéides réduites.<sup>285</sup> Il est probable que cette possibilité n'ait pas été explorée au cours de l'évolution à cause de la trop grande perte de conductivité hydraulique engendrée par la réduction des dimensions.

283. Les autres grandeurs que nous utiliserons sont la tension de surface de l'eau  $\sigma \simeq 0,07 \text{ N/m}$ , sa masse volumique  $\rho_\ell \simeq 10^3 \text{ kg/m}^3$  et son module de compression  $K_\ell \simeq 2,2 \text{ GPa}$ .

284. Cette estimation doit être revue à la hausse si on considère l'élasticité des parois et la présence de gaz dans le germe de nucléation et on obtient alors plutôt  $-0,1 \text{ MPa}$ .

285. Pour une stabilisation à  $-1 \text{ MPa}$ ,  $L_{\text{trach}} \sim 20 \mu\text{m}$  et  $R_{\text{trach}} \sim 2 \mu\text{m}$  conviendraient.

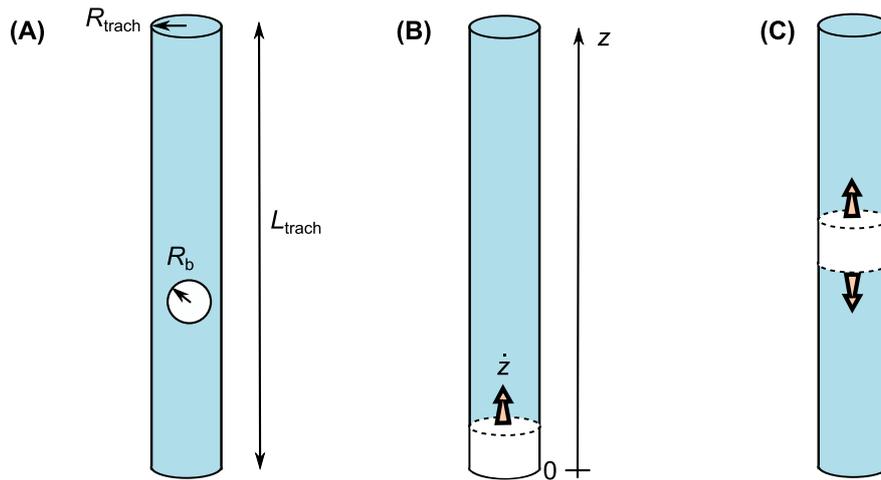


FIGURE VI.1 – Bulle de cavitation dans un élément conducteur : (A) bulle sphérique, (B) bulle cylindrique à une extrémité, (C) bulle cylindrique au centre.

## 1.2 Taille de la bulle de cavitation

Aux chapitres III et V, nous avons vu que le rayon d'équilibre (temporaire)  $R_b$  de la bulle de cavitation était fixé par la relaxation élastique conjointe du liquide et du milieu environnant. Le module effectif correspondant, si on prend  $K_c \approx 0,75$  GPa, vaut  $K_{\text{eff}} \approx 0,5$  GPa. La taille relative de la bulle par rapport à celle du confinement, que nous avons notée  $\beta = R_b/R_c$  est donnée par l'expression (V.139).

Dans le cas des trachéides, il peut être plus intéressant de comparer  $R_b$  non pas à  $R_c$  mais à  $R_{\text{trach}}$ . A l'aide de (VI.1) on montre que

$$\frac{R_b}{R_{\text{trach}}} = \left( \frac{3L_{\text{trach}}}{4R_{\text{trach}}} \right)^{1/3} \beta. \quad (\text{VI.2})$$

Si on prend des tensions comprises entre 2 et 4 MPa qui correspondent à la cavitation dans le pin (voir chapitre I figure I.10C), la formule (V.139) donne  $\beta = 0,16 - 0,20$ . Avec les valeurs des dimensions de trachéides précédentes, on obtient alors  $R_b/R_{\text{trach}} = 0,9 - 1,1$ . La bulle de cavitation, quand elle apparaît, devrait donc occuper environ la largeur de la trachéide.

Dans leurs simulations, avec d'autres paramètres (pression de cavitation  $p_{(0)} = -1$  MPa, dimensions  $R_{\text{trach}} = 20 \mu\text{m}$  et  $L_{\text{trach}} = 3$  mm, élasticité des parois  $K_c = 0,75$  GPa) Hölttä *et al.* (2007) trouvent  $R_b/R_{\text{trach}} \approx 0,6$  pour un conifère typique. Ils ne prennent pas en compte l'élasticité du liquide mais seulement celle des parois (tout en considérant les flux éventuels à travers les ponctuations). En utilisant ces autres valeurs de taille et de pression, les formules (V.139) et (VI.2) donnent  $R_b/R_{\text{trach}} = 0,59$ . Ceci valide donc notre approche, tout en fournissant une méthode plus rapide d'estimation de la taille de la bulle de cavitation. <sup>286</sup>

En outre, les hypothèses de Hölttä *et al.* éliminent d'emblée l'inertie du système, ce qui empêche l'apparition d'oscillations, pourtant probables d'après les conclusions des chapitres précédents. Nous reviendrons sur ce point en section suivante.

286. Dans notre approche, nous supposons que les flux à travers les ponctuations n'ont pas le temps d'affecter sensiblement la taille de la bulle lors de la phase de nucléation, ce qui est mieux vérifié si les torus sont aspirés. Dans les simulations de Hölttä *et al.*, les flux précédant l'aspiration du torus sont pris en compte et la bulle est donc plus grosse que si elle était issue d'une simple relaxation élastique. Cependant, Hölttä *et al.* ne prennent pas en compte la compressibilité du liquide.

### 1.3 Dynamique de la bulle de cavitation

**Jets et ondes de choc** Les résultats expérimentaux du chapitre IV suggèrent que l'association du confinement et d'une pression négative statique évitent la formation d'une onde de choc habituellement associée à l'effondrement de la bulle de cavitation. De cette manière les trachéides voisines sont certainement protégées d'un déclenchement à distance. Concernant les jets ultra-rapides qui apparaissent lors de l'effondrement d'une bulle près d'une paroi, nous avons vu qu'ils pouvaient expliquer la formation des bulles toriques observées dans les inclusions sphériques, mais qu'ils avaient probablement un effet moins marqué que dans un cas non-confiné. Le caractère destructeur étant atténué, ceci peut permettre de conserver l'intégrité de la trachéide (et de sa ponctuation) en cas de re-remplissage après cavitation.

**Oscillations** Dans les cas des inclusions dans l'hydrogel, la bulle oscille, et nous avons vu que ceci devait être lié à l'émission d'une onde acoustique : il existe donc bien une onde de pression qui se propage et qui serait susceptible de déclencher le liquide d'un élément conducteur proche. L'amplitude est cependant moins importante que dans le cas d'une onde de choc qui concentre en un temps court l'essentiel de l'énergie initialement stockée dans le liquide à pression négative.

Cette onde acoustique a surtout un autre intérêt : elle est émise à une fréquence bien déterminée qui dépend essentiellement des dimensions du confinement (voir conclusion du chapitre V). Si on applique la formule (V.140) en supposant tout d'abord qu'elle reste valable, on attend des fréquences autour de 1,2 MHz dans le cas de Tyree et Dixon (1983) où la cavitation se produit pour  $p_{(0)} \simeq -1$  MPa, et plutôt 1,7 – 1,9 MHz dans le cas du pin. Les précédents auteurs détectent des émissions acoustiques à des fréquences d'environ 0,35 MHz (voir figure I.10B), mais leur acquisition coupe les fréquences au-dessus de 1 MHz.<sup>287</sup>

On peut cependant douter du modèle d'inclusion sphérique pour décrire les oscillations dans une trachéide, notamment si la bulle occupe la largeur de la cette dernière, comme prédit ci-dessus : on devrait alors plutôt considérer la bulle comme étant cylindrique (figures VI.1B-C).

**Dynamique de bulles cylindriques** Si la bulle est à une extrémité de la trachéide (figure VI.1B), le champ de vitesse s'écrit  $v(z) \simeq \dot{z}(1 - z/L_{\text{trach}})$ , avec les hypothèses suivantes : (1) comme  $R_b \simeq R_{\text{trach}} \ll L_{\text{trach}}$ , l'extrémité de la bulle se situe à  $z \simeq 0$ , (2) comme l'écoulement est inertiel, on néglige l'effet des parois de la trachéide et la vitesse ne varie donc que suivant  $z$  et (3) on considère qu'il n'y a pas de flux sortant de (ou rentrant dans) la trachéide pendant l'oscillation de la bulle. On peut alors calculer l'énergie cinétique qui vaut  $E_c = m\dot{z}^2/2$  avec  $m = \rho_\ell V_{\text{trach}}/3$  où  $V_{\text{trach}}$  est le volume de la trachéide. L'énergie potentielle est liée à la compression du liquide et vaut  $k\Delta z^2/2$  où  $k = K_\ell S^2/V_{\text{trach}}$ ,  $\Delta z$  est l'écart de position de l'extrémité de la bulle par rapport à sa position d'équilibre, et  $S$  est la section transverse de la trachéide. On obtient ainsi la fréquence propre  $f_0 = \sqrt{k/m}/(2\pi)$  soit

$$f_0 = \frac{1}{2\pi L_{\text{trach}}} \sqrt{\frac{3K_\ell}{\rho_\ell}}. \quad (\text{VI.3})$$

Si la bulle est au milieu de la trachéide (figure VI.1C), on peut considérer les deux zones liquides comme des oscillateurs indépendants de longueur  $L_{\text{trach}}/2$ . La fréquence

<sup>287</sup>. C'est d'ailleurs le cas de la plupart des dispositifs de détection d'émissions ultrasonores utilisés pour enregistrer la cavitation dans les arbres.

d'oscillation est donc

$$f'_0 = \frac{1}{\pi L_{\text{trach}}} \sqrt{\frac{3K_\ell}{\rho \ell}}. \quad (\text{VI.4})$$

On peut remarquer que l'application de cette dernière formule au cas de Tyree et Dixon (1983) donne  $f'_0 \simeq 330$  kHz ce qui est très proche des fréquences mesurées par ces auteurs, cependant il est difficile de savoir si c'est une coïncidence. Il faudrait de plus prendre en compte l'élasticité des parois : en utilisant  $K_{\text{eff}} = 0,5$  GPa à la place de  $K_\ell$ , on obtient  $f'_0 \simeq 160$  kHz.

**Discussion** Dans des publications ultérieures, Tyree et Sperry (1989a,b) considèrent que la fréquence détectée dans les émissions acoustiques ne porte pas d'information pertinente, notamment à cause des défauts du capteur, mais aussi de la complexité de la propagation du son dans le bois. Cependant, avec un dispositif adapté, on devrait pouvoir être capable d'isoler la contribution des oscillations de la bulle.

Pour cela il ne faut pas que les vibrations de la bulle soient suramorties. Une estimation à l'aide de (V.129), qui prédit l'atténuation liée aux émissions acoustiques, donne un facteur de qualité de quelques dizaines. On restera cependant prudent sur ce résultat étant donné qu'il est issu du modèle d'inclusion sphérique : outre le fait que la géométrie des trachéides est assez différente, d'autres sources de dissipation peuvent entrer en compte, par exemple le frottement du fluide avec les parois ou avec la marge des ponctuations.

## 1.4 Conclusion

On voit donc qu'on peut faire quelques estimations générales à l'aide des modèles développés précédents, mais que la complexité dans la structure des trachéides rend difficile des prédictions précises, notamment sur la dynamique rapide. Pour apporter des réponses pertinentes concernant la cavitation dans le xylème, il est donc utile de passer par des expériences sur le système biologique directement : nous abordons ceci en section 2. Avant cela, nous faisons un petit détour par le cas des fougères leptosporangées où on observe aussi de la cavitation en milieu confiné, responsable d'un mécanisme d'éjection de spores (voir chapitre I section 2.4). Cet aparté pourra être mis de côté lors d'une première lecture.

### Remarques

- Dans le cas des vaisseaux, les idées ci-dessus ne sont pas fondamentalement modifiées, mais les rayons équivalents de confinement sont plutôt de l'ordre du millimètre à cause de l'allongement extrême de ces éléments conducteurs. Ainsi, on est encore moins susceptible de stabiliser le liquide à pression négative, et les bulles une fois nucléées doivent être cylindriques et assez étendues.
- Dans les formules (VI.3-VI.4), on constate que la taille de la bulle n'intervient plus dans la fréquence d'oscillation. Ceci provient du fait que les variations de vitesse du liquide ne sont plus fixées par  $R_b$  (comme dans le cas d'un liquide infini ou d'un confinement sphérique) mais par  $L_{\text{trach}}$ . De même la pression  $p_{(0)}$  à laquelle la cavitation se produit n'intervient pas, parce que son effet est principalement de déterminer la taille de la bulle.

## 1.5 Aparté : le cas des fougères

Le modèle d'inclusion sphérique pour la dynamique de bulles s'applique a priori mieux aux sporanges de fougères ou aux spores de champignon (voir chapitre I, figure I.6B-D) où le confinement a des dimensions similaires dans toutes les dimensions.

Pour les sporanges de fougères, les cellules de l'anneau dans lesquelles se produit la cavitation ont une dimension typique de  $50 \mu\text{m}$  de côté (voir figure I.6B), soit un rayon équivalent de l'ordre de  $30 \mu\text{m}$  (qui dépend en réalité de l'état de dessiccation). On peut de plus estimer l'élasticité de l'anneau en constatant que des variations de pression de l'ordre de  $\Delta p \sim 10 \text{ MPa}$  entraînent des changements relatifs de volume des cellules de l'ordre de  $\Delta V/V \sim 1$  (Xavier Noblin, communication personnelle). On a donc  $K_c \sim \Delta p \times V/\Delta V \sim 10 \text{ MPa}$ . Par rapport au bois, le confinement est donc très souple, ce qui est dû au fait qu'il n'y a qu'une rangée de cellules.

La cavitation se produit pour  $p_{(0)} \simeq -10 \text{ MPa}$  (Noblin *et al.*, 2012) et comme  $K_c \ll K_\ell$  on a  $K_{\text{eff}} \simeq K_c \sim 10 \text{ MPa}$ . D'après (V.139) on doit donc avoir  $\beta \sim 1$  c'est-à-dire que la bulle occupe un volume qui est de l'ordre de celui des cellules avant cavitation. Ceci semble cohérent avec les images de la figure I.6B. Il faut cependant signaler que la formule (V.139) n'est bien vérifiée que lorsque  $\Delta p \ll K_{\text{eff}}$ . Elle permet néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur satisfaisant lorsque ce n'est pas le cas.

A cause de la grande élasticité du confinement, la dynamique de la bulle est fortement ralentie par rapport au cas de parois infiniment rigides. En effet, dans ce dernier cas, on s'attendrait, si on prend  $R_c = 30 \mu\text{m}$ , à avoir une fréquence de vibration de l'ordre de  $5,5 \text{ MHz}$ . En utilisant  $K_{\text{eff}} = 0,01 \text{ GPa}$  dans (V.140) on trouve que cette valeur est réduite à  $0,9 \text{ MHz}$ . Là encore, il s'agit d'un ordre de grandeur, à cause de la complexité géométrique de l'anneau et de la simplicité de nos hypothèses,<sup>288</sup> mais on s'attend à ce que l'estimation soit meilleure que dans le cas des trachéides. Ceci permet notamment de prédire que les oscillations de l'anneau observées après cavitation (avec une fréquence de quelques dizaines de kHz, voir Noblin *et al.*, 2012) ne sont probablement pas dues à la dynamique des bulles.

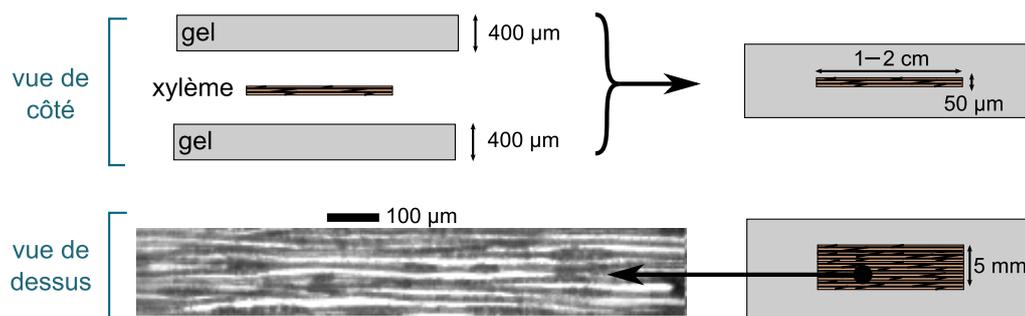
## 2 Expériences sur le pin

Nous avons développé une technique qui permet de visualiser directement la cavitation dans des trachéides, et nous nous sommes intéressés au cas du pin sylvestre (*Pinus sylvestris*).

Nous utilisons le fait qu'on peut voir optiquement à travers des tissus suffisamment fins. Ceci a déjà été mis à profit pour visualiser l'embolie en tirant profit de la finesse naturelle des feuilles (Lewis, 1988) ou en prélevant des sections fines (de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur) de xylème dans le pétiole ou la tige (Sperry, 1986; Lewis *et al.*, 1994). Des échantillons de même type ont été prélevés dans des branches de genévrier par Kikuta *et al.* (2003), afin d'étudier les émissions acoustiques émises pendant la déshydratation, mais sans surveiller optiquement le processus. Ces derniers auteurs ont remarqué que la vulnérabilité de l'échantillon à l'embolie était fortement augmentée par rapport à une branche entière, probablement à cause des nombreuses surfaces exposées à l'air.

Afin d'éviter ce problème, nous avons repris l'idée des tranches fines de bois, tout en les protégeant de l'entrée d'air grâce à un hydrogel (le même que celui utilisé dans les

288. Il est possible que le cas où le modèle d'inclusion sphérique fonctionne le mieux est celui des spores de champignon (figure I.6D). Il ne semble pas y avoir d'études de la dynamique de la cavitation dans ces structures, et il est possible que l'intérêt soit plus limité que dans le cas des arbres et des fougères.



**FIGURE VI.2** – Schéma de fabrication des échantillons : une lamelle de xylème de pin est incluse dans un hydrogel.

chapitres précédents) qui les entoure complètement ou partiellement. Le gel permet aussi de “mimer” le xylème qui entoure habituellement l’échantillon en permettant des flux d’eau et en présentant une élasticité proche du bois réel ( $G \sim 0,1 - 1$  GPa, voir Hearmon et Barkas, 1941; Cannell et Morgan, 1987; Jodin, 1994; Mencuccini *et al.*, 1997 pour les arbres, et le chapitre II pour les hydrogels), même si sa perméabilité à l’eau est probablement bien moindre que celle d’un ensemble de trachéïdes ou de vaisseaux.<sup>289</sup> Le gel sert aussi de feuille artificielle permettant l’évaporation (transpiration) vers l’atmosphère tout en empêchant l’entrée d’air dans le xylème à pression négative.

**Remarque** Cette technique de visualisation n’est réalisable en pratique que sur des réseaux de trachéïdes. Les dimensions longitudinales des vaisseaux pouvant atteindre plusieurs mètres, il est en effet délicat d’isoler un vaisseau intact et surtout de le visualiser dans son intégralité.

## 2.1 Méthodes expérimentales

**Sections de xylème** (Cette partie est effectuée à l’INRA de Clermont-Ferrand par Eric Badel). Les échantillons de xylème sont obtenus par une coupe au microtome<sup>290</sup> de 50 à 70 micromètres d’épaisseur dans une tige de *Pinus sylvestris* non embolisée (direction de coupe : longitudinale-tangentielle) et conservés à 6 °C dans de l’eau distillée. On incorpore ainsi entre 1 et 3 rangées de trachéïdes dans l’épaisseur de la tranche.

**Préparation des échantillons** L’inclusion d’une des tranches de xylème précédentes dans l’hydrogel suit une méthode similaire à celle de microfabrication vue au chapitre II au sens où on associe deux tranches pré-polymérisées d’hydrogel en ayant inséré au préalable la tranche de xylème (figure VI.2). Les bulles éventuellement emprisonnées sont chassées par une pression manuelle, puis la polymérisation du gel est complétée par une exposition UV de quelques minutes. L’échantillon est alors plongé rapidement dans de l’eau distillée afin d’éviter la formation précoce d’embolie, puis stocké dans de l’eau dégazée jusqu’à utilisation.

289. Si ceci est vrai en régime “normal” pour les conifères, lorsque l’essentiel du liquide circule de trachéïde à trachéïde à travers la marge des ponctuations, on peut se poser la question de ce qu’il advient si les torus sont aspirés selon le mécanisme vu au chapitre I (figure I.11), présentant une résistance importante à l’écoulement du liquide.

290. Le microtome est un appareil permettant d’obtenir des sections ultra-fines, généralement d’objets biologiques.

**Déshydratation et embolie** Avant une expérience, l'échantillon est simplement séché en surface puis dans certains cas sectionné sur un bord pour exposer l'extrémité des trachéides à l'air. Il est ensuite introduit dans le dispositif de contrôle de température et d'humidité vu au chapitre II sections 4.2–4.3. La régulation d'humidité  $H$  permet de fixer la pression d'équilibre  $p_{eq}$  dans l'eau contenue dans le xylème (voir chapitre II, notamment figure II.11).<sup>291</sup> La transpiration à travers l'hydrogel et, le cas échéant, *via* les trachéides exposées à l'air, génère de la tension dans le liquide.

## 2.2 Résultats

Nous avons fait plusieurs types d'expériences avec les échantillons précédents. Le premier consistait à observer en champ large le développement spontané de l'embolie lorsque l'échantillon était placé dans une atmosphère suffisamment sous-saturée ( $p_{eq} < -1$  MPa). Le deuxième visait à enregistrer la dynamique rapide de bulles de cavitation à l'échelle d'une trachéide en provoquant la nucléation à l'aide d'un laser pulsé (voir chapitre III section 2.2 et chapitre IV section 4) dans l'eau sous tension.<sup>292</sup>

L'observation, faite au microscope ou à la loupe binoculaire, permet de bien distinguer les éléments conducteurs (voir le bas de la figure VI.2, les parties sombres sont les parois des trachéides et les parties claires leur liquide interne).

La réalisation et les analyses de ces expériences sont toujours en cours (une partie étant poursuivie par Alexandre Ponomarenko), mais nous présentons ci-après quelques résultats préliminaires et les idées générales qui en ressortent.

### 2.2.1 Cavitation spontanée (propagation de la cavitation)

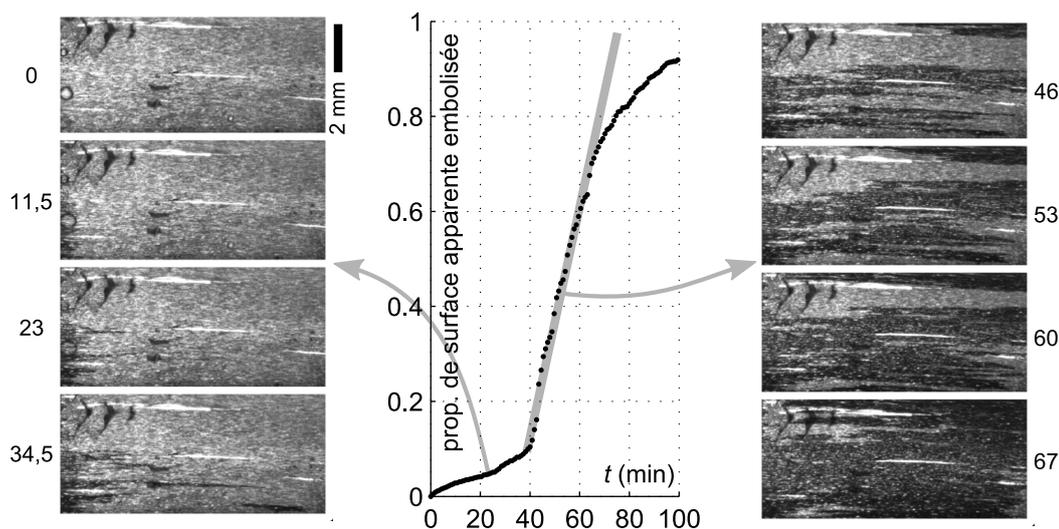
Lorsqu'on ouvre un bord de l'échantillon à l'air libre, les trachéides sectionnées (directement en contact avec l'atmosphère) se vident progressivement (figure VI.3, partie gauche). Ce n'est que dans un deuxième temps que l'embolie démarre dans les trachéides internes (figure VI.3, partie droite). La propagation ne se fait pas forcément de proche en proche : la cavitation peut en effet démarrer spontanément dans des trachéides sans contact direct avec d'autres trachéides embolisées.

Ce même phénomène est d'ailleurs visible dans des échantillons complètement inclus dans l'hydrogel où on observe l'apparition de bulles même lorsqu'on impose  $p_{eq}$  entre  $-2$  et  $-5$  MPa. Comme l'invasion d'air est exclue, un autre mécanisme doit être responsable de la cavitation. Au vu des faibles tensions nécessaires pour nucléer des bulles, il est possible que des germes gazeux (par exemple piégés dans les parois) soient impliqués.

Il semble malgré tout que le mécanisme principal de développement de l'embolie soit lié au passage de l'air d'une trachéide à l'autre par les ponctuations ("air seeding"), la cavitation spontanée n'apportant que de nouveaux "foyers" à partir desquels la propagation se fait. L'élément limitant la dynamique serait donc le passage des ponctuations par rupture capillaire des ménisques. Ce mécanisme particulier doit être à l'origine de la progression linéaire de l'embolie dans le temps (figure VI.3, courbe centrale).

291. En réalité, on fixe le potentiel chimique, et les formules vues au chapitre II ne sont pas valables si l'eau n'est pas pure, puisqu'il y a alors une composante osmotique dans le potentiel chimique. En pratique, comme les échantillons sont conservés dans de l'eau distillée, on peut supposer que le liquide dans les trachéides est de l'eau assez pure, en sachant que les pressions osmotiques rencontrées dans la sève montante dans les arbres sont toujours faibles (typiquement inférieures à 1 bar, voir Heller *et al.*, 1998).

292. Dans ce dernier cas, l'énergie du laser est progressivement augmentée jusqu'à obtenir une bulle au point focal, de façon à minimiser la partie de la dynamique spécifique à la cavitation laser.



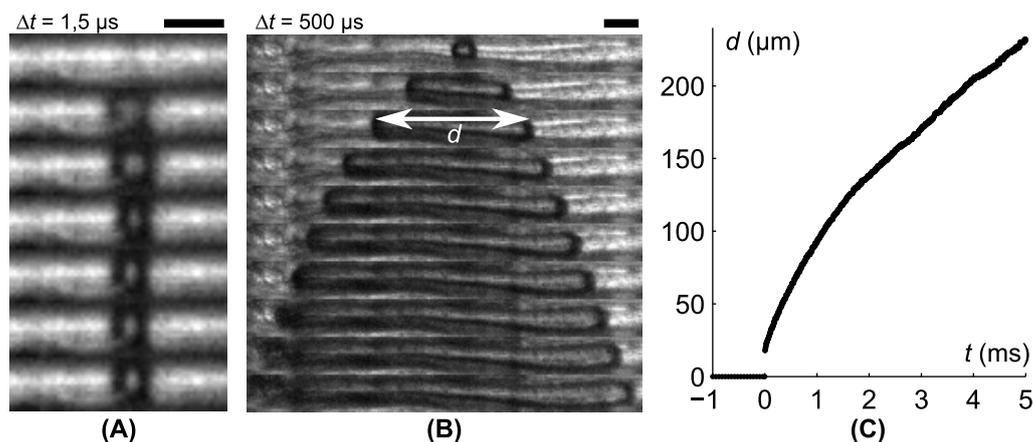
**FIGURE VI.3** – Séquence d’embolie dans un échantillon de xylème de pin sylvestre avec une pression d’équilibre imposée  $p_{eq} = -15$  MPa. L’échantillon est ouvert à l’air sur sa partie gauche. Les chiffres associés aux images correspondent au temps de déshydratation en minutes. La première série d’images à gauche correspond au vidage des trachéides directement exposées à l’air et à la mise en place de la tension. La série d’images à droite correspond à la propagation de l’embolie dans tout l’échantillon. La courbe centrale montre la proportion de surface embolisée sur les images, estimée à partir des changements de niveaux de gris.

On observe aussi que lorsqu’on réitère une expérience de déshydratation à partir d’un échantillon embolisé et re-rempli d’eau dégazée par la suite, la dynamique d’embolie est fortement modifiée : celle-ci est plus rapide et commence simultanément dans tout l’échantillon, sans préférence pour les zones proches des trachéides en contact avec l’air. Ceci suggère que l’échantillon a subi des modifications à cause de l’embolie initiale, par exemple des dommages sur les ponctuations à cause de la cavitation. Il n’est pas non plus exclu que le séchage provoque des contraintes qui détériorent les parois des trachéides. Il est cependant peu aisé d’expliquer l’uniformité apparente des événements de cavitation. Notons qu’une troisième déshydratation avec le même échantillon donne une dynamique identique.

### 2.2.2 Cavitation provoquée (dynamique rapide)

Bien que le séchage global soit linéaire en temps, le vidage de chaque élément conducteur ne l’est pas (figure VI.4B-C). Il est difficile d’établir une loi précise pour la croissance de la bulle, mais un ajustement par une loi de puissance  $d \sim t^\alpha$  donne un exposant  $\alpha$  typiquement supérieur à 0,5 mais inférieur à 1. De notre étude de l’embolie des inclusions d’hydrogel au chapitre III on déduirait plutôt que la croissance se ferait comme  $t^{1/2}$  si l’environnement de la trachéide (autres trachéides + hydrogel) se comportait comme un milieu poreux effectif.<sup>293</sup>

293. Une loi de puissance avec  $\alpha < 1$  prédit que les flux de liquide divergent aux temps courts. Or après cavitation un gradient de pression s’établit au sein des ponctuations et devrait plutôt provoquer des flux fins. Si les trachéides voisines se comportaient comme des sources de pression fixée, les flux seraient constants et la croissance de la bulle serait linéaire. Comme les flux d’eau provoquent en réalité une réaugmentation de la pression dans ces trachéides, les flux diminuent avec le temps, d’où un exposant apparent plus petit que 1 sur la croissance ultérieure.



**FIGURE VI.4** – Séquences de cavitation provoquées au laser dans une trachéide de pin (barre d'échelle :  $20 \mu m$  dans les deux cas). (A) Temps très courts : on devine des oscillations de la bulle autour d'une taille d'équilibre qui est environ la largeur de la trachéide. (B-C) Temps intermédiaires, la croissance de la bulle n'est pas linéaire en temps.

On peut malgré tout comparer les temps typiques d'embolie. Du fait de la grande perméabilité du xylème (par rapport à l'hydrogel), les échelles de temps sont fortement réduites : alors que le temps typique d'embolie  $t_f$  était de quelques dizaines de secondes pour les inclusions dans un gel (chapitre III), on a ici  $t_f$  de l'ordre de quelques centaines de millisecondes.<sup>294</sup>

Ainsi, les deux étapes de nucléation de la bulle et d'expansion sous l'effet des flux sortants de la trachéide ne sont pas aussi séparées que dans le cas des arbres artificiels, mais restent distinctes. On voit notamment que la taille initiale de la bulle de cavitation immédiatement après nucléation est de l'ordre de la largeur de la trachéide (figure VI.4A), comme prédit en section 1.2.

A des cadences d'acquisition vidéo élevées (675 000 images par seconde), on observe aussi parfois des vibrations de la bulle,<sup>295</sup> à des fréquence proche de 200 kHz, ce qui serait compatible avec les estimations de la section 1.3. Il est cependant difficile de dire si ce sont des oscillations de forme ou des oscillations en volume. Elles sont de plus très rapidement amorties, et on ne distingue qu'une à trois oscillations. Cette dissipation rapide pourrait être une protection contre le caractère destructeur des bulles de cavitation.

### Remarques

- Il n'est pas rare, lorsqu'on déclenche la cavitation au laser, d'observer la cavitation simultanée d'un ensemble de trachéides voisines. Une analyse des vidéos en caméra rapide montre que ceci n'est pas dû à une propagation immédiate de la cavitation (par exemple par onde de choc) mais à un mécanisme de type "air seeding" : la bulle initialement formée avec le laser envahit les éléments conducteurs voisins en passant par les ponctuations. Le nombre de trachéides concernées par ces "avalanches" est typiquement compris entre 2 et 10. Ceci se produit probablement quand la tension dans le liquide dépasse localement la résistance typique des ponctuations au "air seeding", ce qui est possible si le front d'embolie

294. Ces temps sont courts devant ceux estimés numériquement par Hölttä *et al.* (2007) pour des trachéides typiques, qui sont plutôt de l'ordre de 10 s à une journée. Ceci peut provenir du fait que les auteurs précédents sous-estiment la perméabilité des ponctuations une fois le torus aspiré. Il se pourrait aussi que les torus ne soient pas aspirés dans nos expériences.

295. On peut d'ailleurs deviner une expansion latérale, puis contraction, de la bulle sur les premières images de la figure VI.4A.

n'a pas encore atteint la zone concernée. Le ménisque se propage ainsi jusqu'à ce que la tension se soit suffisamment relâchée. Ce phénomène explique aussi probablement pourquoi on observe parfois des "à-coups" dans la dynamique d'embolie spontanée (figure VI.3).

- En suivant l'idée précédente, la cavitation peut servir de "soupape de sécurité" (comme proposé par Tyree et Zimmermann, 1983) pour limiter les tensions atteintes dans le xylème : en sacrifiant quelques éléments conducteurs, on évite un événement catastrophique où tous caviteraient d'un seul coup. Ceci montre l'importance des interactions négatives évoquées au chapitre III section 4. En effet ces interactions permettent de relâcher localement la tension, la trachéide en cours d'embolie servant de source locale de liquide.
- Certaines séquences mettent en évidence un mouvement des ponctuations qui se produit dès que la bulle apparaît et non lorsqu'un ménisque les atteint. Il semble cependant que la plupart des ponctuations qui montrent ce phénomène connectent des trachéïdes à des rayons<sup>296</sup> et non à d'autres trachéïdes. Nous avons aussi plusieurs enregistrements de passages spontanés de ponctuations par un ménisque, mais le grossissement utilisé pour l'observation ( $10 \times -20 \times$ ) et la présence d'autre tissus empêche une vision claire du processus. Une analyse plus détaillée de ces séquences est en cours.

### 2.3 Discussion

Nous retrouvons dans l'étude des échantillons de pin des caractéristiques de la cavitation en milieu confiné et poreux vues dans les chapitres précédents : l'apparition ultra-rapide d'une bulle avec éventuellement des oscillations inertielles, puis une expansion déterminée par les flux dans le milieu environnant. Si la première étape est intéressante pour comprendre les émissions acoustiques enregistrées lors de la cavitation, la seconde est importante pour la dynamique d'embolie ; comme nous l'avons remarqué, les interactions négatives associées aux flux de liquide ont probablement un rôle crucial.

L'ensemble de ces éléments ne dépend pas a priori du mécanisme initial de création de la bulle, permettant indifféremment d'utiliser un laser pour nucléer une bulle, ou de laisser la cavitation se produire spontanément. Nous avons pu constater que le mécanisme d'invasion d'air ("air seeding") semble dominant dans la propagation spontanée de l'embolie, mais que la cavitation pouvait aussi se produire dans des trachéïdes sans contact apparent avec l'air. La source de la nucléation dans ce cas reste à déterminer.

Nous n'avons pas distingué de signature caractéristique du fonctionnement des ponctuations de conifères sur la dynamique de la bulle de cavitation. La résolution spatiale de notre observation ne nous permet pas de dire si les torus sont plaqués (fonctionnement de valve décrit au chapitre I, figure I.11), et s'ils le sont, à quel moment ceci se produit. Une analyse des vitesses d'expansion de la bulle de cavitation devrait permettre de déterminer si celle-ci est plutôt compatible avec une ponctuation "ouverte" ou "fermée", la perméabilité chutant fortement dans le deuxième cas. Le couplage de ces expériences avec de la microscopie électronique pour vérifier l'état des trachéïdes et ponctuations avant et après une séquence d'embolie serait utile pour répondre à ces questions, mais aussi pour comprendre la source de la non-réversibilité de l'embolie observée avec le même échantillon sur plusieurs cycles d'embolie-réhydratation.

Concernant la dynamique aux temps courts, nous observons parfois des oscillations des bulles mais nous sommes limités par la résolution temporelle des caméras. Il se pourrait que les vibrations éventuelles soit rapidement amorties à cause du fort confinement

296. Les rayons sont des structures qui traversent le bois dans le sens radial (et non longitudinal comme les trachéïdes).

latéral et/ou de la forte dissipation visqueuse à travers la marge des ponctuations.<sup>297</sup> Des montages d'étude de la dynamique ultra-rapide similaires à ceux développés au chapitre IV (notamment avec la photodiode) devraient permettre d'apporter des réponses sur ces points. Une autre piste actuellement suivie au laboratoire (par Alexandre Ponomarenko) est d'enregistrer les émissions acoustiques lors de la déshydratation des échantillons précédents, avec un suivi optique simultané.

## Conclusion

Nous avons montré que les modèles développés dans les chapitres précédents étaient utiles, par exemple pour prédire la taille des bulles après cavitation, ou pour comprendre les deux étapes (nucléation inertielle / expansion sous l'effet des flux) observées dans la dynamique d'embolie. Cependant, des modifications doivent très certainement être apportées pour rendre compte correctement de la dynamique rapide. Nous avons proposé une extension simple des oscillations confinées au cas de bulles cylindriques dans des canaux allongés et fermés, que nous ne pouvons pas pour l'instant comparer aux expériences par manque de données. L'ordre de grandeur obtenu suggère de rechercher une signature acoustique de la cavitation liée à la dynamique de bulles à des fréquences de quelques centaines de kHz.

Ces données devraient pourtant être rapidement disponibles grâce au développement de la technique présentée en deuxième partie de ce chapitre. Nous avons passé en revue une série de résultats prometteurs montrant l'intérêt de la méthode, qui consiste à inclure des tranches fines de xylème dans un hydrogel transparent afin d'observer directement la cavitation dans les trachéides. Ceci ouvre des perspectives nouvelles par rapport aux problématiques initiales de la thèse, notamment concernant le fonctionnement de l'ensemble {marge-torus} dans les ponctuations aréolées de conifères dont on pourrait observer le mécanisme en direct.

Bien sûr, la technique est destructive au sens où on prélève un échantillon du système vivant,<sup>298</sup> et il reste à quantifier à quel point on s'éloigne du fonctionnement réel d'un arbre en utilisant de tels stratagèmes. Notamment, une question intéressante serait de comprendre si le changement important observé lors d'une deuxième séquence d'embolie, c'est-à-dire probablement la non-réversibilité du fonctionnement des ponctuations, est un phénomène général ou un artefact de notre dispositif.

---

297. L'aspiration du torus pourrait aussi engendrer des facteurs dissipatifs supplémentaires.

298. Nous utilisons cependant le fait que les trachéides sont des cellules mortes, et on peut donc supposer que leur fonctionnement est peu perturbé quand on les extrait de l'arbre. Par contre, il est probable que des cellules vivantes soient impliquées dans la réparation de l'embolie (voir par exemple Holbrook et Zwieniecki, 1999), que nous effectuons par simple trempage dans l'eau dégazée dans notre cas.

## Conclusion Générale

Dans cette thèse, nous avons exploré plusieurs pistes de réflexion liées à la cavitation de l'eau à pression négative en milieu confiné. Les confinements que nous avons considérés (inclusions micrométriques dans un hydrogel, éléments conducteurs de sève dans les arbres) sont à la fois rigides<sup>299</sup> et poreux, et contiennent de l'eau sous pression négative statique. Autrement dit, l'eau possède un caractère métastable permanent, qui est obtenu par évaporation. La porosité autorise les flux de liquide et le confinement n'est donc effectif que sur des échelles de temps courtes, pour lesquelles ces flux n'ont pas le temps de s'établir.

Nous avons caractérisé de la manière la plus générale possible le processus de cavitation dans les inclusions d'hydrogel, qui peut se décomposer en différentes étapes bien séparées dans le temps : après la nucléation d'une bulle, une dynamique rapide à l'échelle de la microseconde se met en place, alors que l'embolie (remplissage de gaz) de l'inclusion se fait en des temps supérieurs à la seconde.

**Nucléation** Pour nucléer une bulle en milieu confiné, il faut comprimer le liquide, et ceci n'est favorable que lorsque celui-ci est déjà étiré, ce qui est le cas d'un liquide à pression négative. La compressibilité du liquide joue donc un rôle essentiel. D'autre part, la tension de surface s'oppose à la nucléation : nous avons prédit que ceci peut rendre le liquide absolument stable, malgré la tension. Dans les hydrogels ou les arbres, la tension est trop importante ou le confinement insuffisant pour que cet effet puisse jouer un rôle. La nucléation est donc possible, et elle se produit probablement dans les hydrogels selon un mécanisme hétérogène, par rupture d'adhésion entre le liquide et la paroi. Les pressions impliquées, de l'ordre de  $-20$  MPa sont extrêmes, mais communes pour des événements de cavitation.

**Dynamique rapide** Pendant la dynamique rapide qui suit la nucléation, il n'y a pas de flux de liquide à travers le milieu poreux, et le liquide étiré reprend son volume "naturel". L'espace libéré, proportionnel à la taille du confinement, est occupé par la bulle. Des oscillations inertielles se produisent autour de cet état d'équilibre, à une fréquence un ordre de grandeur plus élevé que celle prédite par les équations de dynamique de bulle libre (Minnaert, Rayleigh-Plesset). Nous avons proposé une théorie complète pour décrire ces observations. L'idée fondamentale, c'est qu'en milieu confiné, la compressibilité du liquide fixe la dynamique, alors que c'est celle du gaz qui compte en milieu libre.

Un autre aspect important concerne la diminution des effets destructifs habituellement associés à la cavitation près de parois : les oscillations régulières de la bulle autour d'un rayon d'équilibre non nul évitent la formation d'une onde de choc, et l'absence d'effondrement atténue probablement le processus de focalisation de jet.

D'autres phénomènes physiques accompagnent cette dynamique rapide, concernant la forme de la bulle ("splash" gazeux, instabilités, oscillations ...), ou son mouvement : on constate notamment une éjection à l'opposé de la paroi, phénomène rare que nous expliquons par une propulsion capillaire.

---

299. Le confinement n'est jamais absolument rigide, et nous avons montré que son élasticité jouait un rôle important dans la dynamique de cavitation. Elle peut être prise en compte de manière simple en considérant un module effectif qui englobe la compressibilité du liquide et l'élasticité du solide environnant. Dans ce qui suit, quand on parle de compression ou de relaxation du liquide, on sous-entend que l'inclusion fait de même si elle est élastique.

**Embolie** Si le confinement n'était pas poreux, la bulle resterait dans l'état d'équilibre précédent. Puisqu'il l'est, cet équilibre n'est que temporaire : la cavitation provoque une augmentation locale de la pression (ou de manière générale du potentiel chimique) qui engendre des flux sortants de liquide, faisant grandir la bulle jusqu'à ce qu'elle occupe intégralement l'inclusion. Une conséquence importante est l'existence d'interactions hydrauliques avec des inclusions proches, à cause de ces flux. Nous avons estimé que ces "interactions négatives" jouaient un rôle crucial dans la dynamique globale de propagation de la cavitation.

Les étapes ci-dessus se retrouvent dans les arbres, ce que nous avons pu vérifier grâce à une méthode d'observation directe de la cavitation dans des trachéides de pin sylvestre. Si certains des résultats obtenus avec les inclusions d'hydrogel s'appliquent bien dans ce contexte (notamment ceux concernant les états d'équilibre), nous avons montré que la dynamique de bulles doit être revisitée pour tenir compte de la géométrie particulière des trachéides. Ainsi, alors que les vibrations associées à l'apparition de la bulle sont de l'ordre du mégahertz dans les inclusions, elles sont probablement de quelques centaines de kilohertz dans les arbres. L'idée générale que les oscillations ralentissent lorsque la taille du confinement augmente devrait cependant persister.

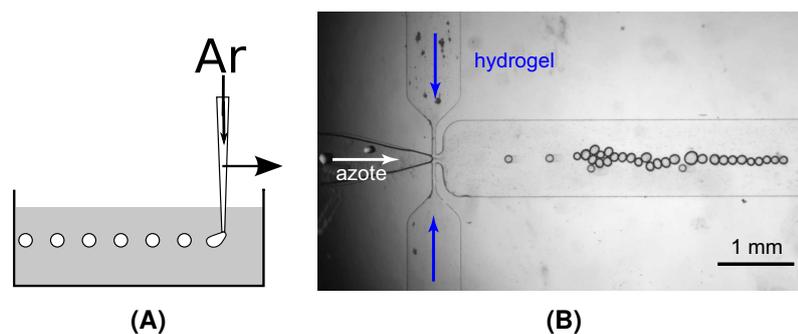
Plusieurs directions de recherche viennent dans la continuité des travaux de cette thèse. La première concerne la détection de signaux acoustiques liés aux vibrations de bulles, dans les arbres artificiels (inclusions d'eau dans l'hydrogel) ou réels (échantillons de xylème). Sur le terrain, l'interprétation des émissions acoustiques est complexe à cause de la propagation du son dans le bois, des fréquences de résonance éventuelles non liées au lieu de cavitation (autres parties du bois, capteur utilisé etc.). Dans les expériences de laboratoire, cependant, on devrait pouvoir mieux contrôler ces différents effets et détecter plus précisément ce qui provient de la bulle de cavitation. Une caractérisation de cette signature (fréquence et nombre d'oscillations avant amortissement notamment) devrait aider à mieux interpréter et filtrer les signaux obtenus en conditions réelles.

Une autre piste concerne la dynamique de propagation de l'embolie, que nous avons commencé à explorer dans le cas des réseaux d'inclusions ou du xylème de pin. Nous avons mis en place les méthodes expérimentales et les outils d'analyse permettant de mener à bien une étude complète sur ce sujet. Notamment, il serait intéressant de caractériser plus en profondeur le rôle des interactions négatives liées au flux de liquide. Les méthodes mises au point pour visualiser la cavitation directement dans le xylème ouvrent aussi la possibilité d'observer directement le fonctionnement des ponctuations aréolées qui connectent les trachéides.

De nombreuses autres perspectives sont évoquées dans le corps du manuscrit (notamment dans les conclusions des chapitres), et nous ne pouvons qu'inviter le lecteur intéressé à les consulter.

Enfin, nous espérons avoir convaincu de l'intérêt pédagogique des modèles développés (transitions de phase du premier ordre avec des bulles, mécanique lagrangienne ou simple approche d'oscillateur harmonique pour prédire les vibrations de bulles et leur amortissement ...) mais aussi des expériences sur les inclusions d'hydrogel, qui abordent un large spectre dans l'ensemble des phénomènes hydrodynamiques, avec entre autres l'intervention généralement rare de la compressibilité de l'eau.

## **Annexes**



**FIGURE A.1** – (A) Méthode de fabrication de réseaux de bulles par déplacement d’un capillaire à vitesse constante (inspiré de Leroy *et al.* (2009b)). (B) Dispositif de “flow focusing” : la solution d’hydrogel liquide (non polymérisé) vient casser un jet de gaz (ici de l’azote) en bulles individuelles. La taille et l’espacement des bulles peuvent être choisis en ajustant la pression du gaz et le débit de liquide.

## A Autres techniques de génération d’inclusions

### A.1 Déplacement d’un capillaire

Cette méthode s’inspire de Leroy *et al.* (2009b) : en déplaçant à vitesse constante un capillaire fin connecté à une source de gaz à pression constante dans un liquide, on crée des bulles monodisperses régulièrement espacées (figure A.1A). En faisant varier la vitesse de déplacement et la pression du gaz, on peut régler la taille des bulles et leur espacement. Dans la référence indiquée, les bulles sont créées dans un gel à seuil : lorsqu’on crée une inclusion, la contrainte est suffisamment forte pour déformer plastiquement le matériau, mais la poussée d’Archimède est trop faible pour pouvoir ensuite faire remonter les bulles à la surface : elles sont ainsi directement “figées”.

Dans des hydrogels pHEMA pré-polymérisés à différents degrés, nous avons généré des bulles avec un capillaire étiré d’un diamètre d’environ 20  $\mu\text{m}$ . Les viscosités et les tailles de bulles obtenues ne nous ont pas permis d’obtenir une suspension de bulles stables. Le temps d’opération de cette méthode est assez long si on veut faire beaucoup de bulles : ces dernières ont alors le temps de remonter. En effet, dans notre cas, le gel pré-polymérisé est visqueux, et devient rapidement élastique, de manière très abrupte avec le temps d’exposition aux UV.<sup>1</sup> Il est donc difficile d’obtenir une viscosité forte sans pénétrer dans la zone de comportement élastique du gel.

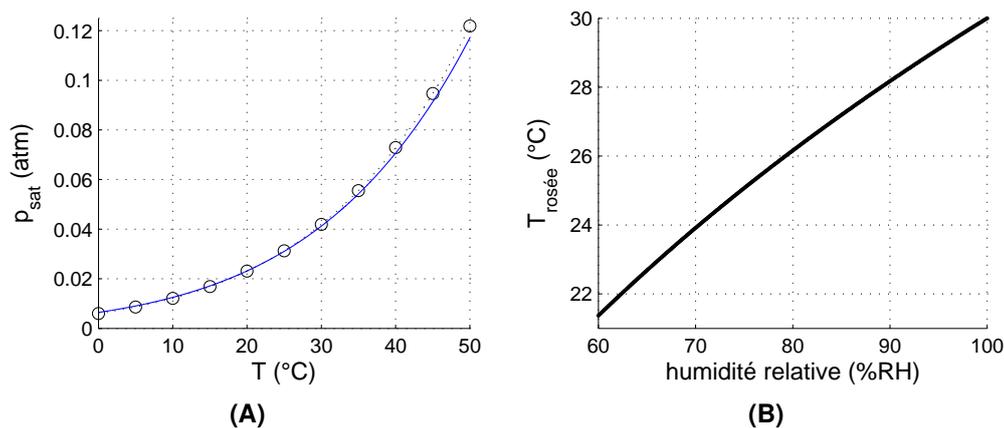
### A.2 “Flow-focusing”

Il s’agit ici d’une technique de microfluidique répandue pour créer des bulles monodisperses dans un liquide. Un filet de gaz est pincé au niveau d’une jonction en T par deux arrivées de liquide, cassant ainsi le jet de gaz en bulles.

Si la technique fonctionne très bien avec un hydrogel (voir figure A.1B), il est toutefois difficile de créer des bulles proches, qui ont tendance à coalescer. On peut stabiliser les interfaces avec un surfactant (c’est le cas sur la figure A.1B) mais celui-ci est susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques du gel.<sup>2</sup> Enfin, la récupération des bulles créées et leur organisation spatiale est délicate et nécessite un système peu pratique à mettre en oeuvre.

1. On voit d’ailleurs que la viscosité du gel varie d’abord peu avec le degré de polymérisation, puis change de manière très rapide avant la transition sol-gel. Voir Li et Lee (2005) pour une étude détaillée.

2. Nous avons aussi constaté qu’une polymérisation en présence de savon rendait le gel opaque.



**FIGURE B.1** – (A) Pression de vapeur saturante de l'eau  $p_{\text{sat}}$  (indiquée en atmosphères pour une meilleure lisibilité) en fonction de la température  $T$ . Les cercles sont des données tirées de [www.vaxasoftware.com/doc\\_eduen/qui/pvh2o.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_eduen/qui/pvh2o.pdf) et le pointillé noir représente l'équation de Wagner et Pruß (1993), qui reproduit les données expérimentales. La ligne bleue provient de l'application de la formule de Rankine (équation B.1). (B) Température du point de rosée  $T_{\text{rosée}}$  en fonction de l'humidité relative  $H$  d'une vapeur à 30°C.

## B Caractérisation de la vapeur d'eau

L'air contient divers gaz en proportions variables, principalement du diazote et du dioxygène. Il contient aussi en général de l'eau sous forme vapeur. La quantité d'eau contenue dans l'air est d'une grande importance dans la vie quotidienne puisqu'elle intervient dans les phénomènes météorologiques (formation des nuages, pluies, rosée etc.) mais aussi dans la vitesse de déshydratation des sols, l'évaporation des océans, le développement ou non de moisissures ... Si l'humain supporte mal des taux d'humidité trop faibles ou trop élevés, les plantes sont aussi fortement sensibles à la quantité d'eau dans l'air. Outre le fait que celle-ci intervient directement dans les quantités d'eau perdues notamment au niveau des feuilles, les variations d'humidité jouent un rôle important dans la dissémination des semences de différentes plantes. Elle produit notamment l'ouverture des écailles de pommes de pin (Reyssat et Mahadevan, 2009), l'éjection de spores de champignons (Vesse-de-Loup par exemple) ou la locomotion au sol de spores de Prêle (Bournérias et Bock, 2006).

Nous allons voir dans la suite différentes manières de caractériser le contenu d'eau dans l'air : la pression de vapeur, l'humidité relative ou la température de rosée. Nous en profiterons pour lever une ambiguïté qui n'est pas toujours explicitée sur la définition de la pression de vapeur saturante.

### B.1 Pression de vapeur

Une des manières les plus intuitives de caractériser une quantité de vapeur d'eau dans l'air est sans doute d'indiquer sa pression partielle  $p_v$  que nous appellerons *pression de vapeur*. Les pressions partielles doivent vérifier  $p_v + \sum_i p_i = p_0$ , où  $i$  désigne tous les gaz autres que l'eau, et  $p_0$  la pression atmosphérique ambiante.

Expérimentalement, on constate qu'à une température donnée, on ne peut pas dépasser une certaine pression de vapeur : si on continue à ajouter de la vapeur d'eau dans l'air, celle-ci condense de manière à conserver la pression  $p_v$  constante. Cette valeur critique de  $p_v$  qui dépend de la température est appelée *pression de vapeur saturante* et notée  $p_{\text{sat}}(T)$ .

La formule de Rankine (Rankine, 1849; Thomson, 1946) permet de calculer  $p_{\text{sat}}(T)$  avec une

vapeur	$p_{\text{sat}}^*$
liquide	$p_{\text{sat}}^*$

vapeur	$p_{\text{sat}}$	} $p_0$
air	$p_{\text{air}}$	
liquide	$p_0$	

**FIGURE B.2** – Deux définitions possibles de la pression vapeur saturante : à gauche, la pression de vapeur saturante en phase pure  $p_{\text{sat}}^*$  où seuls le liquide et sa vapeur sont présents ; à droite, en présence d'air (pression totale  $p_0$ ), on obtient une pression d'équilibre  $p_{\text{sat}}$  pour la vapeur. Ce dernier cas correspond aux situations usuelles.

erreur inférieure à 4,3% sur la plage 10-150°C.<sup>3</sup> Elle provient de l'intégration de la formule de Clausius-Clapeyron à l'aide de plusieurs hypothèses simplificatrices<sup>4</sup> :

$$p_{\text{sat}}(T) = p_0 \exp\left(13,7 - \frac{c}{T}\right) \quad (\text{B.1})$$

où  $c = 5120\text{K}$  est une constante,  $T$  la température absolue en Kelvins et  $p_0 = 1\text{atm} = 1,01325 \cdot 10^5\text{Pa}$ . La courbe obtenue est présentée sur la figure B.1. On remarque que  $p_{\text{sat}}$ , donc la quantité d'eau que peut contenir l'air, augmente rapidement avec la température, passant de 611 Pa à 0°C à 2,34 kPa à 20°C. Bien sûr, la valeur à 100°C est  $p_{\text{sat}} = 1\text{atm} = 101,325\text{kPa}$ . A la température de 30°C utilisée dans un grand nombre de nos expériences, la pression de vapeur saturante de l'eau est d'environ 4,25 kPa.

## B.2 Précisions sur la définition de la pression de vapeur saturante

Nous avons donné ci-dessus une définition de  $p_{\text{sat}}(T)$  qui est la pression partielle maximale de vapeur d'eau qu'on peut avoir dans de l'air à pression atmosphérique et à la température  $T$ . Une autre définition habituellement rencontrée de la pression de vapeur saturante (que nous appellerons  $p_{\text{sat}}^*(T)$ ) d'un liquide est la pression à laquelle la transition liquide-vapeur a lieu lorsqu'on réalise une isotherme avec le liquide pur, autrement dit, c'est la pression d'un liquide lorsqu'il est en équilibre avec sa vapeur uniquement, sans air (voir figure B.2). On peut se poser la question suivante : est-ce que  $p_{\text{sat}} = p_{\text{sat}}^*$  ?

Commençons par un argument simple qui permettrait de répondre oui : imaginons que dans une enceinte thermalisée et de volume constant on ait uniquement de la vapeur d'eau. Ajoutons des molécules d'eau. La pression augmente et lorsqu'on atteint  $p_{\text{sat}}^*$ , toutes les molécules qu'on ajoute condensent sous forme liquide. Imaginons la même expérience mais avec en plus de la vapeur d'eau, de l'air à une pression d'environ 1 bar. Comme nous n'avons que des gaz en présence, et qu'on peut les considérer avec une bonne approximation comme des gaz parfaits, la vapeur d'eau n'interagit pas avec l'air et son comportement ne devrait pas dépendre de la présence d'air. Ainsi, l'eau devrait commencer à condenser à  $p_{\text{sat}} = p_{\text{sat}}^*$ .

Cependant, ce raisonnement oublie un détail important : le liquide, une fois condensé, est lui affecté par la présence d'air puisqu'il subit sa pression  $p_{\text{air}}$  en plus de la pression de la vapeur d'eau  $p_{\text{sat}}$  : il se trouve donc nécessairement à une pression supérieure à  $p_{\text{sat}}$ . En terme de potentiel chimique, d'après l'équation (II.3), cette pression supplémentaire augmente le potentiel chimique de l'eau liquide, et rend donc plus défavorable le passage de l'état gazeux à l'état liquide. Comme l'état gazeux est plus favorable, il doit pouvoir supporter des pressions plus grandes sans condenser. On s'attend donc à avoir  $p_{\text{sat}} > p_{\text{sat}}^*$ .

Nous pouvons quantifier la différence entre les deux pressions. En effet, partons d'un liquide en équilibre avec uniquement sa vapeur (toujours dans une enceinte thermalisée). Par définition,

3. A 30°C, l'erreur relative est d'environ 1,7%.

4. Ces hypothèses sont les suivantes : a) la vapeur se comporte comme un gaz parfait, b) la chaleur latente de vaporisation ne dépend pas de la température et c) le liquide possède un volume molaire négligeable par rapport au gaz.

le liquide et la vapeur sont à  $p_\ell = p_v = p_{\text{sat}}^*$  et l'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques. Ajoutons maintenant de l'air dans la phase gazeuse, à une pression partielle  $p_{\text{air}}$ . La vapeur, à l'équilibre atteint la pression  $p_{\text{sat}}$ , par définition, et l'équilibre mécanique impose

$$p_\ell = p_{\text{sat}} + p_{\text{air}}. \quad (\text{B.2})$$

Par intégration de l'équation (II.3) on sait que le changement de pression de la vapeur de  $p_{\text{sat}}^*$  à  $p_{\text{sat}}$  a entraîné une augmentation de potentiel chimique  $\Delta\mu_v = \mathcal{R}T \ln(p_{\text{sat}}/p_{\text{sat}}^*)$  alors que le changement de pression du liquide de  $p_{\text{sat}}^*$  à  $p_{\text{sat}} + p_{\text{air}} = p_0$  a entraîné une augmentation de potentiel chimique  $\Delta\mu_\ell = \nu_m (p_0 - p_{\text{sat}}^*)$ . Si l'équilibre est atteint, les deux augmentations de potentiel chimique doivent être égales,<sup>5</sup> ce qui donne le résultat

$$p_0 - p_{\text{sat}}^* = \frac{\mathcal{R}T}{\nu_m} \ln\left(\frac{p_{\text{sat}}}{p_{\text{sat}}^*}\right). \quad (\text{B.3})$$

Dans le cas de l'eau,  $p_{\text{sat}}^* \ll p_0$  on a donc

$$\frac{p_{\text{sat}}}{p_{\text{sat}}^*} \simeq \exp\left(\frac{\nu_m p_0}{\mathcal{R}T}\right) \quad (\text{B.4})$$

ce qui après application numérique<sup>6</sup> donne 1,0007 soit une différence entre  $p_{\text{sat}}$  et  $p_{\text{sat}}^*$  de seulement 0,07%. La différence est très faible et à la limite de ce qu'on peut détecter avec les capteurs d'humidité usuels.

Dans le manuscrit, nous avons utilisé  $p_{\text{sat}}$  comme référence et non  $p_{\text{sat}}^*$ , c'est la raison pour laquelle dans l'équation (II.14) par exemple le liquide en équilibre avec une vapeur saturée a une pression  $p_0$  et non une pression  $p_{\text{sat}}$ .

### B.3 Humidité relative

Comme nous l'avons vu, la pression de vapeur d'eau maximale qu'on peut trouver dans l'air dépend fortement de la température. A quantité égale de vapeur d'eau dans l'air, on peut se trouver plus ou moins loin de la saturation si on fait changer la température. Pour quantifier ceci, on utilise l'humidité relative (que nous notons  $H$ ), qui compare la pression de vapeur à la pression de vapeur saturante à une température donnée

$$H = \frac{p_v}{p_{\text{sat}}(T)}. \quad (\text{B.5})$$

Remarquons que la définition utilise comme référence  $p_{\text{sat}}$  et non  $p_{\text{sat}}^*$ . Ainsi,  $H$  varie entre 0 (air sec) et 1 (air saturé). On l'exprime souvent sous forme de pourcentage noté %RH (pour "relative humidity") de sorte que l'humidité relative varie entre 0 et 100 %RH. Par la suite, nous utiliserons parfois les pourcentages pour plus de clarté, en gardant en tête que  $H$  est une variable comprise entre 0 et 1.

### B.4 Point de rosée

Le point de rosée  $T_{\text{rosée}}$  est la température à laquelle il faut refroidir de l'air humide pour observer de la condensation d'eau (l'humidité relative atteignant alors 100 %RH). Pratiquement, le point de rosée est une limite basse à ne pas atteindre lorsqu'on manipule de l'air humide sous peine de diminuer le contenu de vapeur par condensation. Plus l'humidité est élevée, moins il est nécessaire de refroidir la vapeur pour la faire condenser et plus cette condition est critique. La formule dite de Magnus-Tetens (Magnus, 1844; Tetens, 1930) donne une bonne approximation du point de rosée  $T_{\text{rosée}}$  entre 0 et 60°C et peut s'écrire comme suit (Barenbrug, 1974) :

$$\begin{cases} T_{\text{rosée}} = b \left( \frac{a}{\alpha(H, T)} - 1 \right)^{-1} \\ \alpha(H, T) = \frac{aT}{b+T} + \ln(H) \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

5. On néglige l'effet de la dissolution éventuelle de l'air dans le liquide.

6. On a pris  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $p_0 = 1 \text{ bar}$ ,  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  et  $\nu_m = 1,809 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

où  $T$  est la température en °C de la vapeur,  $H$  est son humidité relative et  $a = 17,27$  et  $b = 237,7^\circ\text{C}$  sont des constantes ajustées. La température  $T_{\text{rosée}}$  est alors donnée en °C. Dans nos expériences, nous travaillons à température constante ( $T = 30^\circ\text{C}$ ). Il est donc intéressant de tracer l'évolution du point de rosée en fonction de l'humidité relative  $H$  (voir figure B.1). On peut notamment constater que pour de l'air à 90 %RH d'humidité ( $H = 0,9$ ), la condensation apparaît pour une température de  $28^\circ\text{C}$  environ. A cette humidité, l'air doit donc être transporté à une température supérieure à  $28^\circ\text{C}$  pour éviter les problèmes liés à la condensation.

## C Caractérisation de l'eau en général

Nous résumons ici différentes grandeurs qui sont utilisées pour caractériser l'eau quel que soit son état, et rappelons comment elles sont liées. En fait, la plupart de ces grandeurs peuvent aussi être définies pour des substances autres que l'eau.

Premièrement, rappelons que toutes les grandeurs sont définies par un état de référence que nous prendrons comme étant l'état standard de l'eau, c'est-à-dire de l'eau dans son état liquide à une pression de  $p_0 = 1 \text{ bar}$  ( $10^5 \text{ Pa}$ ). Cet état sera dénoté par le signe "0". Bien sûr, n'importe quel autre état de référence pourrait faire l'affaire.

### C.1 Potentiel chimique

C'est la grandeur la plus générale, notée  $\mu$  et définie comme l'énergie libre molaire ou l'enthalpie libre molaire, c'est-à-dire

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T,m \neq n} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T,m \neq n} \quad (\text{C.1})$$

où  $n$  désigne la quantité d'eau et  $m$  la quantité d'autres espèces susceptibles d'être présentes.  $\mu$  s'exprime donc en J/mol. Cette définition étant posée, cela ne nous dit pas grand chose sur la signification ou l'interprétation du potentiel chimique. En fait, les molécules d'eau tendent à aller naturellement là où le potentiel chimique est le plus bas, et plus les différences de potentiel chimiques sont importantes, plus les flux sont rapides en général. A l'équilibre, le potentiel chimique est uniforme dans le système. Ce sont donc souvent, comme tout potentiel, ses variations qui sont importantes et non sa valeur absolue.

Le potentiel chimique peut notamment varier en fonction de la pression, comme l'indique la loi (II.3) ou si on ajoute des solutés dans l'eau. Dans le cas général on notera cette variation

$$\mu = \mu^0 + \Delta\mu. \quad (\text{C.2})$$

où  $\mu^0$  correspond à un état de référence et  $\Delta\mu$  représente les variations de potentiel chimique lorsqu'on s'écarte de cet état de référence.

### C.2 Activité

L'activité est une grandeur sans dimension qui est directement liée au potentiel chimique par la relation

$$a = \exp\left(\frac{\Delta\mu}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{C.3})$$

et est souvent utilisée dans la littérature, notamment en chimie. Elle a une interprétation simple : c'est la valeur de l'humidité relative d'une vapeur qui serait à l'équilibre avec l'eau d'activité  $a$ . Par exemple, l'activité de l'eau dans une solution saturée en chlorure de sodium vaut environ 0,75. A l'équilibre, la vapeur d'eau autour de cette solution sera à une humidité relative de 75 %RH. C'est le principe de contrôle de l'humidité par des solutions salines qui est utilisé dans cette thèse.

### C.3 Potentiel hydrique

Cette grandeur notée  $\Psi$  est très utilisée en biologie, par exemple pour caractériser les mouvements d'eau dans les plantes (voir par exemple Cruiziat *et al.*, 2001). Là encore, il existe un lien direct avec le potentiel chimique :

$$\Psi = \frac{\Delta\mu}{\nu_m}. \quad (\text{C.4})$$

où  $\nu_m$  est le volume molaire de l'eau. On a donc par rapport à l'activité de l'eau :

$$\begin{cases} \Psi = \frac{\Re T}{\nu_m} \ln(a) \\ a = \exp\left(\frac{\nu_m \Psi}{\Re T}\right) \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Le potentiel hydrique s'exprime en Pa et représente une sorte de pression généralisée : dans le cas d'un liquide pur  $\Psi$  est l'écart  $\Delta p$  entre la pression du liquide et la pression de référence (pression atmosphérique dans notre cas). Dans le cas de deux liquides à la même pression dont l'un contient du sel,  $\Psi$  est l'opposé de la pression osmotique  $\Pi_{\text{sol}}$  dans la solution salée et vaut 0 dans l'eau pure. Les flux de liquide par osmose vont aller vers l'eau salée où le potentiel hydrique est plus faible, de la même manière qu'un liquide se déplace des zones de pression élevée vers les zones de plus basse pression. Lorsque les deux interviennent de manière conjuguée on a

$$\Psi = \Delta p - \Pi_{\text{sol}} \quad (\text{C.6})$$

mais d'autres termes peuvent être à rajouter au cas par cas, par exemple si la gravité joue un rôle (terme supplémentaire  $\rho g \Delta z$ ).

### C.4 Pression osmotique généralisée

La pression osmotique n'est généralement définie que dans le cas de l'ajout de solutés ou de polymères dans l'eau provoquant une variation négative de potentiel chimique  $\Delta\mu_{\text{sol}}$  et on a alors une pression osmotique de la solution

$$\Pi_{\text{sol}} = -\frac{\Delta\mu_{\text{sol}}}{\nu_m}. \quad (\text{C.7})$$

On peut imaginer étendre la définition de pression osmotique à une pression osmotique généralisée  $\Pi'$  quelle que soit la cause de variation du potentiel chimique :

$$\Pi' = -\frac{\Delta\mu}{\nu_m}. \quad (\text{C.8})$$

Pour des raisons de continuité dans notre description des équilibres impliquant des phénomènes osmotiques, c'est cette grandeur que nous avons utilisée dans le manuscrit, introduite dans le chapitre 2 section 4.1. Ce n'est qu'une formulation pratique, et cette grandeur est très similaire au potentiel hydrique puisqu'on a

$$\Pi' = -\Psi \quad (\text{C.9})$$

et donc

$$\begin{cases} \Pi' = -\frac{\Re T}{\nu_m} \ln(a) \\ a = \exp\left(-\frac{\nu_m \Pi'}{\Re T}\right) \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

Comme dans le cas de l'osmose classique, les mouvements d'eau se font vers les zones de pression osmotique généralisée élevée, et  $\Pi'$  est égal dans tous les systèmes en contact à l'équilibre. Dans le cas d'une solution osmotique de pression osmotique  $\Pi$ , on a bien évidemment  $\Pi = \Pi'$ .

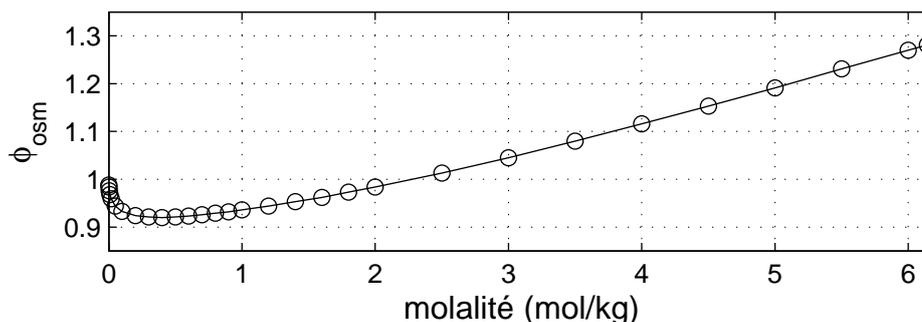


FIGURE C.1 – Coefficient osmotique de solutions de chlorure de sodium à 25°C, pour des conditions comprises entre la solution infiniment diluée (à gauche) et la solution saturée (à droite). Données tirées de Hamer et Wu (1972).

## C.5 Coefficient osmotique

Encore une fois, ce coefficient est utilisé dans le cas des solutions osmotiques “classiques” et nous ne généraliserons pas son utilisation. Par contre, les données d’équilibre pour les solutions osmotiques de la littérature sont souvent écrites en fonction de ce coefficient, et il est donc important d’en donner la définition pour pouvoir retrouver par exemple la figure II.13 à partir des données de Hamer et Wu (1972).

Dans l’approximation des solutions idéales, la pression osmotique d’une solution en sel suit la loi de van’t Hoff (Cabane et Hénon, 2007) :

$$\Pi_{\text{idéal}} = \nu RT \rho_{\text{eau}} m' \quad (\text{C.11})$$

écrite ici en fonction de la molalité du sel dissous,<sup>7</sup> avec  $\rho_{\text{eau}}$  la masse volumique de l’eau et  $\nu$  le nombre de molécules libérées par dissolution du sel (2 dans le cas de NaCl).

En pratique, la pression osmotique  $\Pi$  qu’on mesure s’éloigne de la loi idéale de van’t Hoff, et on quantifie cet écart à l’aide du coefficient osmotique  $\phi_{osm}$  :

$$\Pi = \phi_{osm} \Pi_{\text{idéal}}. \quad (\text{C.12})$$

A priori, le coefficient osmotique est donc proche de 1, notamment pour les solutions assez diluées. Un exemple dans le cas de NaCl est illustré figure C.1.

La pression osmotique est donc donnée par

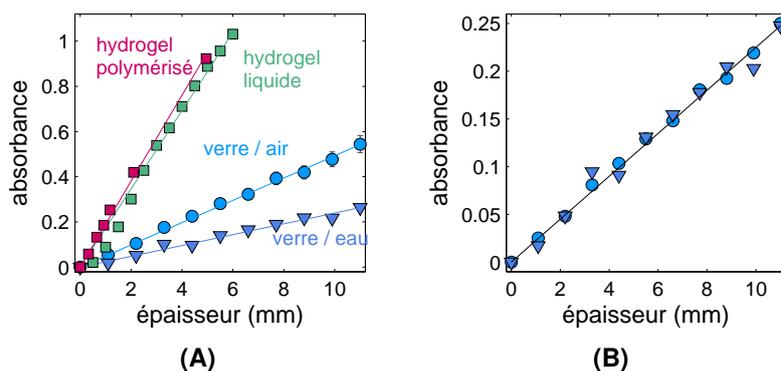
$$\Pi = \nu RT \rho_{\text{eau}} m' \phi_{osm} \quad (\text{C.13})$$

et on peut appliquer les relations explicitées dans l’annexe C pour convertir cette pression osmotique en potentiel chimique ou en activité (c’est-à-dire en humidité relative d’équilibre). Notamment, l’humidité relative d’équilibre  $H$  se calcule en fonction du coefficient osmotique de la manière suivante :

$$H = \exp(-\nu M_{\text{eau}} \phi_{osm} m') \quad (\text{C.14})$$

où  $M_{\text{eau}}$  est la masse molaire de l’eau (on a la relation  $\nu_m = M_{\text{eau}} / \rho_{\text{eau}}$ ).

7. La molalité, notée  $m'$  ici pour éviter une confusion avec la masse, est le nombre de moles de soluté par unité de masse de solvant.



**FIGURE D.1** – Absorbance à 365 nm des différents matériaux utilisés pour la polymérisation UV, en fonction de l’épaisseur de matériau. **(A)** Courbes obtenues pour l’hydrogel polymérisé, le monomère non polymérisé (“hydrogel liquide”), des lames de verre plongées dans l’eau ou des lames de verre plongées dans l’air. **(B)** Absorbance corrigée des effets de réflexions à la surface des lames pour le verre, en supposant un indice du verre utilisé égal à 1,45.

## D Absorption des UV

Dans la chambre à UV, l’éclairement est de  $5 \text{ mW/cm}^2$ . Qu’en est-il au niveau de l’échantillon mis à polymériser ? Pour connaître la puissance effectivement reçue par la solution de monomère pendant la polymérisation, il faut connaître la quantité de lumière UV réfléchi et/ou absorbé par les constituants du moule, c’est à dire le PDMS et le verre. Le gel lui-même est susceptible d’absorber de la lumière, diminuant la polymérisation des couches profondes.

Pour quantifier ces phénomènes, nous avons illuminé avec une lampe UV émettant à 365 nm des tranches de PDMS, verre, et hydrogel sous forme liquide (solution de monomère) ou polymérisée, et mesuré l’éclairement reçu par un capteur *Lutron UVA-365* (bande passante : 320 à 390 nm, maximum de sensibilité à 365 nm). On mesure l’éclairement  $\mathcal{I}$  en présence de la tranche ou  $\mathcal{I}_0$  en son absence.<sup>8</sup>

La loi de Beer-Lambert stipule que l’éclairement décroît exponentiellement avec l’épaisseur  $x$  de matériau traversée :

$$\mathcal{I}(x) = \mathcal{I}_0 \exp\left(-\frac{x}{\ell_a}\right) \quad (\text{D.1})$$

où  $\ell_a$  est appelée “longueur d’absorption”. Cette dernière dépend du matériau et de la longueur d’onde utilisée.

On définit l’absorbance

$$A = \log_{10}\left(\frac{\mathcal{I}_0}{\mathcal{I}}\right) \quad (\text{D.2})$$

de sorte que celle-ci est proportionnelle à l’épaisseur de matériau  $x$ , puisque d’après (D.1) on a alors

$$A(x) = \frac{x}{\ell_a \ln(10)}. \quad (\text{D.3})$$

Nous avons donc mesuré  $A(x)$  dans différents matériaux pour en déduire leur longueur d’absorption (voir figure D.1A). Les résultats obtenus pour la longueur d’absorption  $\ell_a$  sont récapitulés dans la table D.1.

8. Pour éliminer l’effet d’éventuels supports, solvants etc. sur la mesure,  $\mathcal{I}_0$  est mesuré en présence de tous ces éléments. L’eau utilisée pour certaines mesures avec les lames de verre et pour hydrater l’hydrogel polymérisé ne pose pas de problème car celle-ci n’absorbe pas à 365 nm (pas de changement détecté dans l’éclairement après traversée de 4 cm d’eau).

matériau	monomère pHEMA	hydrogel pHEMA	verre	PDMS
$\ell_a$ (mm)	$2,51 \pm 0,05$	$2,28 \pm 0,04$	$19^{(*)}$	$> 600$

**TABLE D.1** – Récapitulatif des mesures de longueur d'absorption  $\ell_a$  dans différents matériaux à une longueur d'onde de 365 nm. (\*) Valeur corrigée des pertes par réflexion à la surface des lames de verre dans les empilements réalisés.

**Verre** Nous avons fait varier l'épaisseur de verre traversé en empilant différentes lames de microscope d'épaisseur individuelle  $e = 1,10 \pm 0,01$  mm. Nous trouvons deux longueurs d'absorption différentes selon que les lames sont plongés dans l'air ou dans l'eau :  $\ell_{a,\text{air}} = 8,81 \pm 0,08$  mm et  $\ell_{a,\text{eau}} = 18,1 \pm 0,4$  mm. La grande différence est liée au fait qu'à chaque interface verre-air ou verre-eau une proportion  $\alpha = [(n_{\text{verre}} - n)/(n_{\text{verre}} + n)]^2$  de l'éclairement incident est réfléchi, où  $n$  est l'indice de l'eau ou de l'air. C'est une source de pertes qu'il faut rajouter à la longueur d'absorption intrinsèque du verre  $\ell_a$ . Si on note  $\ell'_a$  les grandeurs mesurées ci-dessus, on peut montrer que

$$\ell_a \approx \ell'_a \frac{1}{1 - 2\alpha \ell'_a / e}. \quad (\text{D.4})$$

Les deux mesures de  $\ell'_a$  dans l'air et dans l'eau donnent une même valeur de  $\ell_a$  pour  $n_{\text{verre}} = 1,45$  (voir figure D.1B) pour lequel on obtient  $\ell_a \approx 19$  mm. Cette valeur est proche de  $\ell_{a,\text{eau}}$ , ce qui n'est pas surprenant car les pertes par réflexion sur une interface air-eau sont très faibles. On en déduit qu'avec les épaisseurs de verre utilisées (de l'ordre du millimètre), les pertes par absorption d'UV dans le verre sont négligeables et que la plus grande partie de l'énergie perdue provient des réflexions.

**PDMS** Nous avons détecté une chute de  $9,4 \pm 1,9\%$  de l'éclairement à l'introduction d'une tranche de PDMS, mais cette chute ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon, sur une gamme allant de 0,5 à 12,5 mm. Nous en déduisons que le PDMS n'absorbe pas de manière significative à 365 nm et que la perte d'énergie provient des réflexions sur les 2 faces de la tranche. Le PDMS ayant un indice optique d'environ 1,5 (voir par exemple Chang-Yen *et al.*, 2005), on attend effectivement un coefficient de réflexion de l'ordre de 4% par face. La perte due à l'absorption étant inférieure à la précision de nos mesures (2%), on en déduit que la longueur d'absorption est supérieure à 60 cm.

**Hydrogel** Nous avons utilisé soit de la solution de monomère ("hydrogel liquide") soit des tranches d'hydrogel de différentes épaisseurs polymérisées pendant 5 min aux UV ("hydrogel polymérisé") et plongées dans l'eau. Dans les deux cas on observe une longueur d'absorption comparable :  $\ell_a = 2,51 \pm 0,05$  mm pour la forme liquide et  $\ell_a = 2,28 \pm 0,04$  mm pour la forme polymérisée.

Le fait que la courbe d'absorbance ne présente pas d'ordonnée à l'origine montre que la réflexion sur la surface du gel est négligeable. En effet on a vu (chapitre II section 5.4.2) que l'indice du gel est proche de 1,51, on s'attend donc à un coefficient de réflexion  $\alpha \approx 0,4\%$ .

On notera que l'absorption des UV par l'hydrogel est un ordre de grandeur plus forte que celle du verre. C'est donc l'hydrogel lui-même qui est limitant dans la transmission des UV.

**Conclusion** Lors de la polymérisation UV d'un hydrogel, les pertes les plus importantes ont deux origines :

1. les réflexions directes sur les lames de verre ou de PDMS utilisées pour fermer le moule,
2. l'absorption par le polymère.

Les premières sont constantes avec amplitude de l'ordre de 4%. Les secondes sont à éviter pour conserver une polymérisation homogène. Pour cela, il faut utiliser des épaisseurs d'hydrogel pe-

tites devant la longueur d'absorption  $\ell_a \simeq 2,3$  mm. Avec une épaisseur de 1 mm, le fond de l'échantillon reçoit 65 % de l'éclairement de surface, proportion qui passe à 80 % pour une épaisseur de 0,5 mm. Avec notre chambre UV, ceci correspond à des éclaircements de l'ordre de 3 à 5 mW/cm<sup>2</sup>, zone où la cinétique de polymérisation varie peu d'après les travaux de Li et Lee (2005). Nous pouvons donc considérer que la polymérisation se fait de manière homogène dans l'échantillon, tant que l'épaisseur de celui-ci reste inférieure au millimètre.

## E Nombres de Reynolds et Weber

Nous calculons ici les nombres de Reynolds et de Weber dans deux phases du processus de cavitation : 1) les oscillations initiales rapides de la bulle et 2) le déclin de la dynamique rapide où la bulle est en mouvement de translation dans l'inclusion.

Le nombre de Reynolds quantifie l'importance des effets inertiels par rapport aux effets visqueux. Sous sa forme générale il s'écrit  $Re = Lv/\nu$  où  $L$  est une longueur caractéristique, qu'on prend généralement égale au diamètre  $2R_b$  de la bulle,  $v$  une vitesse caractéristique de l'écoulement et  $\nu = \eta/\rho_\ell$  la viscosité cinématique du fluide. Le nombre de Weber, quant à lui, compare l'inertie aux effets capillaires et s'écrit  $We = \rho_\ell v^2 L/\sigma$ . On écrira donc

$$\begin{cases} Re &= \frac{2R_b v \rho_\ell}{\eta} \\ We &= \frac{2R_b v^2}{\sigma} \end{cases} \quad (E.1)$$

On rappellera avant de passer à la suite le résultat  $R_b = \beta R_c$  avec  $\beta \simeq 0,28$ .

**Oscillations initiales en volume** Pendant ces oscillations, nous avons montré expérimentalement que le produit de la fréquence des oscillations par le rayon des inclusions était une constante  $\mathcal{C} = f \times R_c \simeq 115$  m/s. Or la vitesse typique atteinte par le fluide au voisinage de la bulle lors des oscillations est  $v \sim \mathcal{C}$  d'après les résultats obtenus par strobophotographie laser (section 4). On trouve ainsi le résultat

$$\begin{cases} Re &\simeq \frac{2\rho_\ell \mathcal{C} \beta}{\eta} R_c \\ We &\simeq \frac{2\rho_\ell \mathcal{C}^2 \beta}{\sigma} R_c \end{cases} \quad (E.2)$$

L'application numérique pour une inclusion d'un rayon de 50  $\mu$ m donne des nombres très élevés, de l'ordre de 3000 pour le nombre de Reynolds et 5000 pour le nombre de Weber, ce qui traduit la large prédominance de l'inertie par rapport aux effets visqueux ou capillaires dans cette première phase. On peut remarquer que le nombre de Reynolds est de l'ordre de ceux pour lesquels se produit la transition vers un régime turbulent, qui sont de l'ordre de 2000 (Comolet, 1976).

**Ejection de la bulle** Pendant l'éjection de la bulle de la paroi, nous avons montré que la vitesse diminuait lorsque  $R_c$  augmentait. Si on suppose que cette vitesse peut être prédite par la loi "capillaire" (IV.26) soit

$$v \simeq \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_\ell R_c}} \quad (E.3)$$

D'après les définitions précédentes on trouve cette fois-ci

$$\begin{cases} Re &\simeq \frac{2\beta}{\eta} \sqrt{\rho_\ell \sigma R_c} \\ We &\simeq 2\beta \end{cases} \quad (E.4)$$

Pour des inclusions variant entre 20 et 100  $\mu$ m, le nombre de Reynolds est compris entre 20 et 50 lors de cette phase de translation, alors que le nombre de Weber ne change pas, étant égal à 0,6 environ. Notons que ces deux nombres sont définis lors du début du mouvement de la bulle, et tendent progressivement vers zéro dans le temps, à mesure que la vitesse de translation de la bulle s'amortit du fait de la viscosité.

## F Arrêt d'une bulle dans un fluide

Pour connaître le temps et la distance d'arrêt d'une bulle sphérique lancée en translation dans un fluide, il faut connaître sa masse effective (ou "masse ajoutée") liée à l'énergie cinétique du fluide déplacé, et sa force de traînée, qui correspond au frottement exercé par le fluide lors du mouvement. On définira le nombre de Reynolds de la bulle (voir annexe E)

$$\text{Re} = \frac{2R_b v}{\nu} \quad (\text{E.1})$$

avec  $R_b$  le rayon de la bulle,  $v$  sa vitesse en translation, et  $\nu = \eta/\rho_\ell$  la viscosité cinématique du fluide.

**Masse ajoutée** La masse ajoutée  $m_{b,t}$  d'une bulle en translation dans un fluide infini et Newtonien est exprimée par exemple dans l'ouvrage de Brennen (1995) (voir aussi van der Geld, 2002). On a

$$m_{b,t} = \frac{1}{2} \rho_\ell V_b \quad (\text{E.2})$$

c'est à dire la moitié de la masse de fluide qui remplirait la bulle ( $\rho_\ell$  est la masse volumique du liquide et  $V_b = 4\pi R_b^3/3$  le volume de la bulle).

**Traînée** On trouve une revue des investigations expérimentales et théoriques de la traînée d'une bulle pour différentes gammes de nombre de Reynolds par Magnaudet et Eames (2000). En général on caractérise la traînée par le coefficient de traînée  $C_D$  tel que la force de traînée ait pour valeur

$$F_D = -\frac{1}{2} C_D \pi \rho_\ell R_b^2 v^2 \quad (\text{E.3})$$

le signe moins rappelant que la force s'oppose au mouvement. Magnaudet et Eames (2000) rappellent l'expression empirique obtenue par Mei *et al.* (1994) qui reproduit les données expérimentales :

$$C_D = \frac{16}{\text{Re}} \left[ 1 + \frac{1}{\frac{8}{\text{Re}} + \frac{1}{2} (1 + 3,315 \text{Re}^{-1/2})} \right]. \quad (\text{E.4})$$

Plutôt que de travailler avec  $C_D$  on peut décider d'exprimer la force de traînée sous la forme

$$F_D = -Y \pi \eta R_b v \quad (\text{E.5})$$

par analogie avec la traînée sur une sphère solide où on aurait  $Y = 6$ . On a ainsi

$$Y = \frac{1}{4} C_D \text{Re} \quad (\text{E.6})$$

et (E.4) peut se réécrire

$$Y = 4 \left[ 1 + \frac{1}{\frac{8}{\text{Re}} + \frac{1}{2} (1 + 3,315 \text{Re}^{-1/2})} \right]. \quad (\text{E.7})$$

On voit que  $Y \approx 4$  pour  $\text{Re} \ll 1$  (résultat obtenu par Taylor et Acrivos (1964); Golovin et Ivanov (1971)) et  $Y \approx 12$  pour  $\text{Re} \gg 1$  (prédit par Levich (1949)). On trouve un résultat surprenant qui est que dans les deux limites  $\text{Re} \ll 1$  et  $\text{Re} \gg 1$  la traînée est linéaire avec la vitesse, contrairement au cas d'un objet solide où les nombres de Reynolds élevés conduisent à une dépendance quadratique avec la vitesse. La dépendance de  $Y$  avec le nombre de Reynolds est tracée sur la figure F.1 à partir de la formule (E.7).

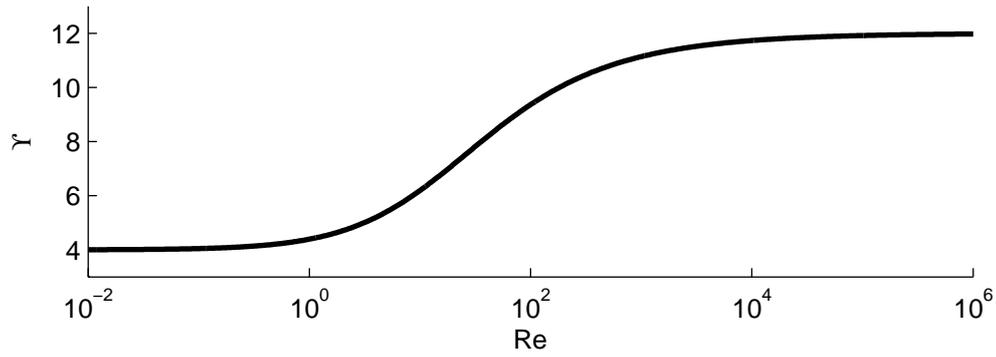


FIGURE F.1 – Dépendance de  $Y = C_D Re/4$  en fonction du nombre de Reynolds, à partir de la formule F.7.

**Equation du mouvement** L'équation du mouvement de la bulle est donnée par

$$m_{b,t} \frac{dv}{dt} = F_D \quad (\text{E.8})$$

ce qui devient en utilisant (E.2) et (E.5)

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = 0 \quad (\text{E.9})$$

avec

$$\tau = \frac{2}{3Y} \frac{R_b^2}{\nu}. \quad (\text{E.10})$$

Si on se place dans une des deux limites  $Re \ll 1$  et  $Re \gg 1$ ,  $Y$  ne dépend pas du nombre de Reynolds donc est constant avec  $\nu$  et l'équation (E.9) s'intègre en

$$v = v_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{E.11})$$

avec  $v_0$  la vitesse initiale de la bulle. Une intégration supplémentaire donne la distance parcourue

$$x = v_0 \tau [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (\text{E.12})$$

la distance totale parcourue par la bulle à son arrêt étant donc

$$d = v_0 \tau. \quad (\text{E.13})$$

Remarquons que le calcul précédent fait une hypothèse "quasi-statique" dans le sens qu'il suppose que la force de traînée à une vitesse  $v$  changeant dans le temps revient à la force de traînée mesurée dans le cas stationnaire à une vitesse  $v$ . La même remarque peut s'appliquer à la masse ajoutée.

## G Méthodes

### G.1 Signaux photodiode

**Alignement de la photodiode** La photodiode est placée à 10 cm de la sortie latérale du microscope, distance à laquelle l'image est nette en même temps que sur la caméra placée sur l'oculaire du microscope. Elle est protégée de l'éclairage de la pièce par un tube opaque qui la relie au microscope.

Un objet de référence constitué d'un écran opaque percé d'un trou de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  (dont l'image est donc un point lumineux) est posé sur la platine de translation du microscope. A l'aide de cette platine de translation, le point lumineux est placé au centre de l'image obtenue sur la caméra du montage de la figure (IV.1). Ensuite, la photodiode est déplacée latéralement à l'aide de la platine de translation motorisée sur laquelle elle est fixée jusqu'à obtenir un signal maximal, par itérations successives dans les deux directions perpendiculaires à l'axe optique.<sup>9</sup>

L'alignement n'est efficace que si le point lumineux image du trou source est de taille comparable à la surface sensible de la photodiode. Si ce n'est pas le cas (image trop petite ou trop grande), le maximum n'est pas un pic mais un plateau. Ceci n'est pas un problème majeur puisqu'on peut estimer le centre du plateau par la moyenne de ses bords et en procédant "en croix" comme précédemment.

**Fréquence d'oscillation rapide** Le repérage de la fréquence  $f$  se fait à l'aide d'une transformée de Fourier rapide du signal d'intensité comme présenté sur la figure IV.2. Nous n'avons utilisé que le module de la transformée de Fourier, la phase donnant des résultats souvent plus bruités et moins reproductibles d'une expérience à l'autre. Nous avons vérifié que le pic dans la transformée de Fourier correspondait bien, aux incertitudes près, à la fréquence qu'on peut mesurer sur le signal temporel en mesurant le temps correspondant à cinq périodes (figure G.1). Par rapport à cette dernière méthode, la transformée de Fourier a l'avantage d'extraire plus facilement la fréquence d'un signal bruité.<sup>10</sup>

En pratique, un programme Matlab permet d'ouvrir un à un les signaux enregistrés par la photodiode. Le programme commence par un affichage du signal temporel, en demandant à l'utilisateur de cliquer sur les maxima (ou minima) du signal en indiquant le nombre de périodes correspondantes, et en déduit une fréquence estimée  $f_{\text{est}}$ . Ensuite, le programme effectue la transformée de Fourier et demande à l'utilisateur de cliquer sur le pic observé en centrant la fenêtre sur  $f_{\text{est}}$ . L'incertitude sur le résultat est estimée en demandant à l'utilisateur d'indiquer la largeur à mi hauteur du pic par deux clics.<sup>11</sup>

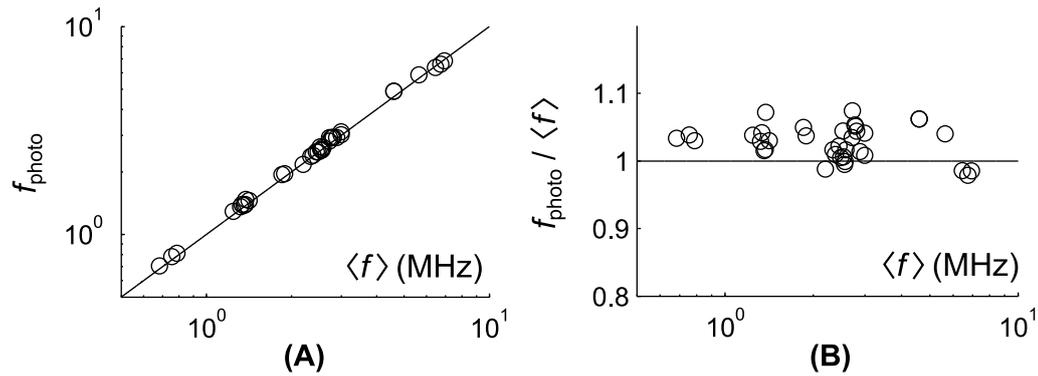
Le nombre de points de la transformée de Fourier rapide est aussi réglable manuellement pendant le processus afin de vérifier que la position du pic ne dépend pas de la manière de faire le calcul, et que la largeur du pic n'est pas déterminée par la résolution de la transformée de Fourier.<sup>12</sup>

9. Ce processus est similaire à la recherche de victimes d'avalanches par la méthode dite "en croix" à l'aide d'un DVA (détecteur de victimes d'avalanches).

10. Dans notre cas, vu la qualité des signaux obtenus avec la photodiode PDA8A, un repérage temporel de la fréquence aurait donné probablement d'aussi bons résultats que l'étude par transformée de Fourier, mais ce n'était pas évident au début des expériences avec la photodiode PDA36A qui donnait des signaux d'amplitude faible à cause du filtrage résultant de sa bande passante limitée. Nous avons par la suite gardé la procédure de transformée de Fourier pour l'ensemble des signaux.

11. Le caractère manuel de ces différentes opérations est dû au fait que l'allure de la transformée de Fourier variait d'une expérience à l'autre, rendant difficile une automatisation du processus d'analyse.

12. La résolution en fréquence d'une transformée de Fourier rapide est donnée par  $f_{\text{ech}}/N_{\text{FFT}}$  où  $f_{\text{ech}}$  est la fréquence d'échantillonnage du signal (autour de 100 MHz dans notre cas) et  $N_{\text{FFT}}$  le nombre de points utilisé (autour de  $2^{14}$  dans notre cas), donnant une résolution en fréquence de 10 kHz environ.



**FIGURE G.1** – (A) Fréquence  $f_{\text{photo}}$  mesurée par transformée de Fourier sur le signal photodiode en fonction de la fréquence moyenne  $\langle f \rangle$  mesurée en repérant “à la main” les cinq premières périodes sur le même signal (voir figure V.16A). (B) Rapport correspondant entre  $f_{\text{photo}}$  et  $\langle f \rangle$ .

**Position  $t_{\text{bosse}}$  du minimum dans le signal** Le repérage est similaire au précédent mais se fait dans le domaine temporel. L'utilisateur estime un minimum du signal en s'aidant d'un moyennage prononcé afin de filtrer les oscillations rapides (voir figure IV.4A). L'incertitude est aussi estimée manuellement.

**Mesure du rayon des inclusions** Là encore, nous avons utilisé une méthode manuelle qui consistait à tracer différents diamètres sur une image de l'inclusion prise par la caméra lors de l'expérience à l'aide du logiciel ImageJ. On aboutissait à un diamètre minimum  $d_{\text{min}}$  et un diamètre maximum  $d_{\text{max}}$ , et on déduisait le rayon de l'inclusion  $R_c = (d_{\text{max}} + d_{\text{min}})/4$  et l'incertitude  $\Delta R_c = (d_{\text{max}} - d_{\text{min}})/4$ . Nous avons vérifié que ce procédé donnait des résultats identiques à la méthode d'analyse de contours présentée au chapitre III section 3.1.2, avec l'avantage d'indiquer clairement l'incertitude liée à la forme parfois non parfaitement sphérique des cavités. Ainsi, dans le cas d'inclusions elliptiques,  $R_c$  est un rayon effectif intermédiaire entre le grand rayon et le petit rayon de l'ellipse, mais il s'agit d'un rayon 2D uniquement, la troisième dimension n'étant pas accessible dans les images prises par notre dispositif. Ceci peut mener à des erreurs apparentes sur les points expérimentaux comme discuté dans la section précédente.

## G.2 Caméra rapide

**Microscope renversé** Nous avons utilisé un microscope renversé de façon à avoir la gravité dirigée vers le bas sur les images et non perpendiculairement à l'image, et ceci pour deux raisons :

1. vérifier que lorsque la bulle apparaît et pendant le début de la croissance lente qui suit, la bulle est sphérique et détachée de la paroi de l'inclusion (chapitre III),
2. compter facilement le nombre de bulles nucléées lors de la dynamique rapide (chapitre IV).

Pour ce faire, le microscope est simplement renversé de  $90^\circ$  de façon à avoir la platine de translation verticale et l'objectif horizontal. Des pieds supplémentaires en aluminium permettent de maintenir le microscope dans cette position, et de soutenir la platine de translation (de manière à éviter qu'elle ne tombe sous son propre poids).

Lorsque plusieurs bulles sont nucléées, leur comptage est ainsi facilité, car du fait de leur disparité en taille, elles remontent à une vitesse différente vers le sommet de l'inclusion comme on peut le voir sur la figure IV.7C (la poussée d'Archimède variant comme  $R^3$  et le frottement variant comme  $R$  (voir annexe F), la vitesse d'ascension est inversement proportionnelle à  $R^2$ ).

**Mesure des fréquences d'oscillation de forme** La mesure peut être faite en utilisant une courbe d'évolution de l'aire apparente en fonction du temps obtenue par détection de contour

comme sur la figure IV.10A ou par une observation visuelle sur les enregistrements vidéo. La deuxième méthode est toujours nécessaire puisque la fréquence d'oscillation observable sur la courbe d'aire apparente est susceptible d'être modifiée par différents facteurs (effets d'angle d'observation, couplage avec une rotation, autres bulles ...). Au final, une détection "à l'oeil" est généralement plus fiable et c'est la méthode que nous avons utilisée pour mesurer la fréquence.

Pour ce faire, nous repérons le numéro de l'image  $N_b$  correspondant à un allongement maximum de la bulle, puis repérons la dernière image où on détecte nettement à l'oeil un extremum de forme de la bulle ( $N_b$ ), correspondant à un nombre  $n$  de périodes ( $n$  peut être parfois demi-entier car les extrema de forme arrivent toutes les demi-périodes). La fréquence d'oscillation de la bulle est donnée par

$$f = f_{\text{cam}} \frac{n}{N_{\text{ab}}} \quad (\text{G.1})$$

où  $N_{\text{ab}} = N_b - N_a$  et  $f_{\text{cam}}$  est la fréquence d'acquisition de la caméra rapide. L'incertitude  $\Delta N_{\text{ab}}$  sur le repérage de  $N_{\text{ab}}$  est généralement de 2 ( $\pm 1$  image pour  $N_a$ , de même pour  $N_b$ ) et on peut typiquement mesurer deux périodes ( $n = 2$ ), l'incertitude relative sur la fréquence est donc donnée par

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta N_{\text{ab}}}{n} \left( \frac{f}{f_{\text{cam}}} \right) \simeq \frac{f}{f_{\text{cam}}} \quad (\text{G.2})$$

ce qui montre sans surprise que l'incertitude devient très grande lorsque la fréquence d'oscillation devient comparable à la fréquence d'acquisition de la caméra, c'est ce qui se passe sur la gauche de la figure IV.10B.

**Vitesse et temps caractéristique d'éjection de la bulle** La trajectoire de la bulle est enregistrée par détection de contour sur les images issues du film de caméra rapide, permettant d'extraire le mouvement du centre de masse apparent (et 2D). Pour une même bulle, 11 niveaux de gris de contour sont utilisés, régulièrement espacés sur toute la gamme où la détection fonctionne. La trajectoire finale est une moyenne sur ces différentes données, qui en général diffèrent peu l'une de l'autre, sauf sur les premières images où la dynamique rapide (bulle torique / déstabilisation) rend la détection de contour difficile et aléatoire.

La vitesse de la bulle est obtenue par dérivation numérique de la trajectoire moyenne, et modélisée par une loi exponentielle décroissante

$$v = v_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{G.3})$$

L'ajustement n'est effectué que sur une portion de la courbe, qui est choisie expérience par expérience, le principe étant de démarrer aussi tôt que possible après le "splash" initial, et de s'arrêter lorsque la vitesse devient proche de zéro (la raison étant que le calcul des paramètres d'ajustement se fait en passant par le log des données afin d'effectuer un ajustement linéaire). L'incertitude sur  $v_0$  et  $\tau$  indiquée sur la figure IV.12 correspond à la propagation de l'incertitude sur les paramètres de l'ajustement par moindres carrés, et ne prend pas en compte le fait que la vitesse initiale est mal définie à cause du "splash". On peut donc supposer que les incertitudes obtenues sont sous-estimées.

Remarquons que seule une partie des enregistrements de caméra rapide (dix-sept expériences sur environ cinquante) était éligible pour cette étude, puisque nous n'avons sélectionné que les films où la bulle apparaît sur un bord de l'image, de façon à ce que son mouvement s'effectue principalement dans le plan de l'image.

### G.3 Strobophotographie laser

Pour chaque image obtenue par strobophotographie laser, trois informations sont mesurées : le rayon de la bulle  $R$ , le rayon de l'inclusion  $R_c$  et l'intervalle de temps  $t$  entre le déclenchement de la cavitation et la prise de l'image.

Le repérage de  $R$  et  $R_c$  se fait manuellement, de la même manière que sur les images associées aux acquisitions photodiode (voir annexe G.1), permettant d'estimer les incertitudes  $\Delta R$  et  $\Delta R_c$ .

La mesure du temps  $t$  se fait en prenant en compte le trajet de l'impulsion laser dans la fibre optique selon la formule (IV.28). On néglige l'incertitude sur le temps, bien qu'il puisse y avoir un facteur multiplicatif systématique à cause de la méconnaissance de la valeur précise de l'indice optique de la fibre.

Les données ne sont utiles qu'exprimées sous la forme d'un rayon sans dimension  $\tilde{R} = R/R_c$  et d'un temps sans dimension  $\tilde{t} = t\mathcal{C}/R_c$  (voir chapitre IV section 4) ce qui permet de reconstruire la dynamique de la bulle comme sur la figure IV.15C en utilisant plusieurs tailles d'inclusions. Les points avec une incertitude élevée proviennent soit d'inclusions non sphériques ( $\Delta R_c$  élevé) soit de bulles floues ( $\Delta R$  élevé).

## H Instabilité de Rayleigh-Plateau

Nous avons vu au chapitre IV section 3.2 que le nombre de bulles issue de la déstabilisation de Rayleigh-Plateau de la bulle torique est donné approximativement par

$$N = \zeta \frac{R_t}{r_t}. \quad (\text{H.1})$$

Comme les oscillations en volume de la bulle sont rapidement amorties (voir section 2.1), nous supposons que la bulle torique a le même volume que la bulle finale sphérique  $4/3\pi R_b^3$ . Le volume du tore vaut donc

$$2\pi^2 r_t^2 R_t = V_t = \frac{4}{3}\pi R_b^3. \quad (\text{H.2})$$

ce qui conduit à

$$r_t = \sqrt{\frac{2R_b^3}{3\pi R_t}} \quad (\text{H.3})$$

Ainsi le rayon mineur du tore  $r_t$  est fixé si on connaît son rayon majeur. En utilisant les relations (H.1) et (H.3), on obtient

$$N = \zeta \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \left( \frac{R_t}{R_b} \right)^{3/2}. \quad (\text{H.4})$$

soit si on utilise le résultat du chapitre III  $R_b = \beta R_c$  (avec  $\beta \approx 0,3$ )

$$N = \zeta \beta^{-3/2} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \left( \frac{R_t}{R_c} \right)^{3/2}. \quad (\text{H.5})$$

On voit donc que pour que  $N$  augmente avec  $R_c$  comme observé expérimentalement, il faut que le rayon majeur du tore  $R_t$  augmente plus rapidement que  $R_c$ .

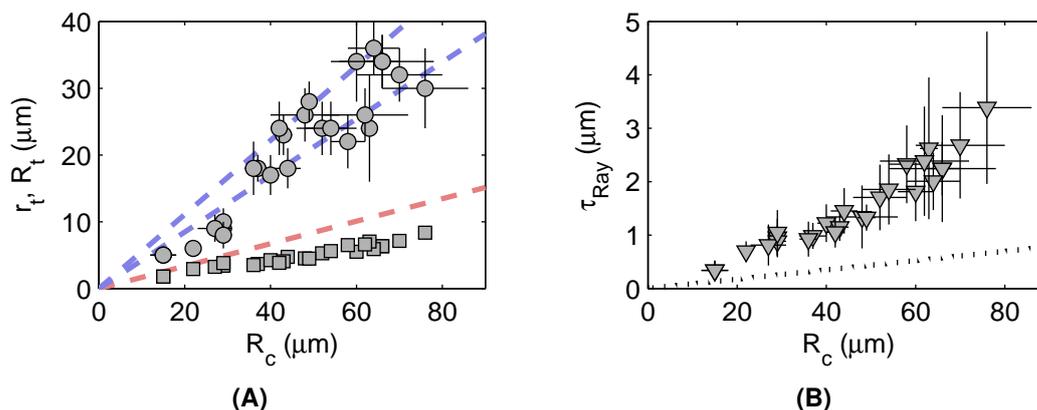
On peut se poser la question de l'aspect du tore : en effet, si le tore ne possède pas de trou central ( $R_t \leq r_t$ ), d'une part la formule utilisée pour calculer le volume du tore n'est plus exacte, mais aussi la bulle ne peut plus être vue comme un cylindre de gaz. En utilisant la formule (H.3) on peut montrer que ceci impose

$$\frac{R_t}{R_c} > \beta \left( \frac{2}{3\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{H.6})$$

D'autre part, l'instabilité de Rayleigh-Plateau se développe en un temps caractéristique (Chandrasekhar, 1981)

$$\tau_{\text{Ray}} \approx 1,2 \sqrt{\frac{\rho_\ell r_t^3}{\sigma}} \quad (\text{H.7})$$

où  $\sigma$  est la tension de surface de l'eau et  $\rho_\ell$  sa masse volumique.



**FIGURE H.1** – Géométrie de la bulle torique estimée sur les films de caméra rapide. **(A)** Cercles : estimation du rayon majeur  $R_t$  basée sur l’extension maximale de la bulle sur les premières images du film. Carrés : estimation du petit rayon  $r_t$  à partir des données précédentes et de la formule (H.3). Les traits pointillés concernent le rayon  $R_t$  : en bleu on représente les transitions 1 bulle - 2 bulles (en bas) et 2 bulle - 3 bulles (en haut). Le trait pointillé rouge représente la limite de  $R_t$  en dessous de laquelle le tore n’a pas de trou central et où le modèle ne s’applique donc plus. **(B)** Estimation du temps de développement de l’instabilité de Rayleigh-Plateau selon les données de la figure (A) et la formule (H.7). Les pointillés noirs représentent la période théorique d’oscillation  $T_{th} = R_c / \mathcal{C}$  selon l’équation (IV.1).

**Comparaison avec les données** La formule (H.4) peut sembler inutile sans prédiction pour le rayon du tore. Malgré tout, on peut vérifier que le phénomène observé est compatible avec une instabilité de type Rayleigh-Plateau. En effet la seule inconnue dans l’équation (H.4) est  $R_t$ , qu’on peut estimer sur les films de caméra rapide en mesurant l’extension du “nuage” qu’on voit sur les premières images (figures IV.8A-B et IV.9A). Les résultats sont présentés sur la figure H.1A. On constate qu’avec les rayons de tores estimés, le modèle prédit (sans aucun paramètre ajustable) un nombre de bulles nucléées qui est compris entre 1 et 3 pour des inclusions de rayon  $R_c$  compris entre 15 et 80  $\mu\text{m}$ , ce qui est en excellent accord avec les résultats présentés sur la figure IV.7. Bien sûr, en mesurant l’extension totale de la bulle on ne mesure a priori pas  $R_t$  mais  $R_t + r_t$ , et les valeurs présentées sur la figure H.1A sont donc légèrement surestimées.

On peut aussi s’intéresser au temps de développement caractéristique de l’instabilité, qu’on peut estimer à l’aide de la formule (H.7). On trouve un temps compris de l’ordre de 1 à 5 microsecondes (figure H.1B), qui est en très bon accord avec les observations expérimentales.<sup>13</sup>

**Limites du modèle** Si le modèle donne des résultats satisfaisants, il est probablement trop simple pour espérer prédire précisément la dynamique des bulles de cavitation : la forme initiale de la bulle avant l’instabilité n’est certainement pas un tore parfait avec un rayon constant, et probablement pas de section circulaire. Aussi, le modèle ne prédit pas la valeur de  $R_t$  en fonction du rayon de l’inclusion  $R_c$ . De plus, la dynamique d’expansion et d’oscillation initiales de la bulle crée des mouvements rapides de liquide qui peuvent fortement interférer avec le développement de l’instabilité comme c’est le cas sur la dernière image de la figure IV.9A. Il est d’ailleurs possible que la géométrie précise de l’inclusion soit cruciale pour l’établissement de ces écoulements et nos inclusions de grandes tailles sont souvent ellipsoïdales. La dynamique est d’autant plus complexe que ces écoulements peuvent aussi briser ou faire coalescer des bulles, rendant difficile une prédiction du nombre final de bulles.

13. De plus, on peut constater que  $\tau_{Ray}$  est assez grand devant la période d’oscillation en volume et l’instabilité se développe donc peu pendant l’oscillation initiale (figure H.1B).

Il est probablement trop ambitieux de vouloir trouver analytiquement une solution à ce problème, et une résolution numérique de la dynamique de bulles de cavitation dans un liquide sous tension près d'une paroi aiderait à mieux comprendre les phénomènes observés. Cependant le problème n'est pas simple, puisqu'il s'agit de résoudre les équations du mouvement du fluide dans leur forme la plus générale en incluant l'effet de la tension de surface et de la compressibilité du liquide (responsable comme nous l'avons vu au chapitre III de la taille d'équilibre de la bulle mais aussi de ses oscillations en volume, vues au chapitre IV), sans beaucoup de simplifications possibles.

Finissons cette discussion en remarquant qu'il est géométriquement impossible que  $R_t > R_c$  auquel cas le tore sortirait de l'inclusion liquide. On doit donc vérifier  $R_t/R_c \leq 1$  ce qui d'après l'équation (H.4) borne le nombre de bulles :

$$N \leq \zeta \beta^{-3/2} \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \simeq 7 \quad (\text{H.8})$$

avec  $\zeta \simeq 0,5$  et  $\beta \simeq 0,3$ . Or on constate sur la figure IV.7 que cinq expériences montrent un nombre de bulles supérieur à 7. On peut éventuellement douter de la valeur exacte de cette borne (par exemple s'il fallait considérer un rayon de tore effectif plus petit à cause des oscillations en volume initiales) et il serait intéressant de poursuivre l'étude expérimentale de la figure IV.7 pour voir si le nombre de bulles continue à augmenter avec  $R_c$  ou s'il atteint une limite. Il est possible qu'aux grandes valeurs de  $R_c$  il y ait apparition d'effets turbulents, car le nombre de Reynolds dépasse la transition turbulente (voir annexe E).

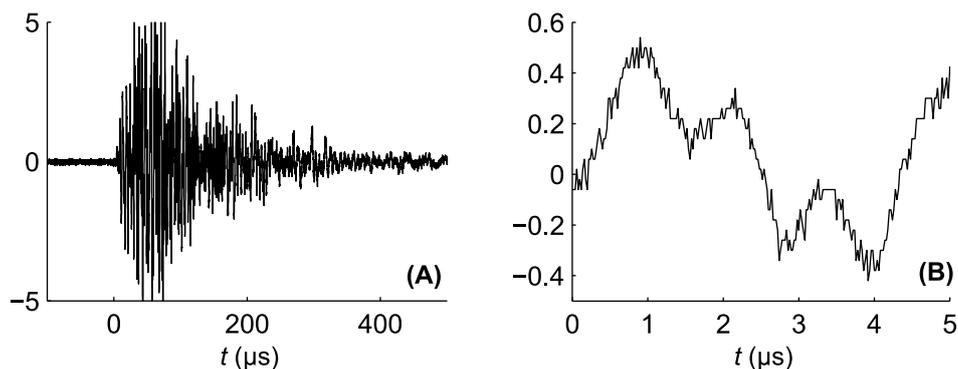
## I Le son de la cavitation

Dans le montage utilisé dans le chapitre IV, le transducteur ultrasonore nous a servi à détecter les événements de cavitation afin de démarrer et synchroniser les acquisitions. Pourtant, on peut espérer obtenir des informations intéressantes à partir du son lui-même. Par exemple, lorsque la bulle oscille en volume, elle rayonne un signal acoustique à sa fréquence d'oscillation. On devrait ainsi observer une corrélation entre le signal optique capté par la photodiode et les signaux acoustiques.

L'ensemble du capteur utilisé et de son amplificateur ayant une fréquence de coupure à 1 MHz correspondant d'après la figure IV.3 à la fréquence d'oscillation naturelle d'une bulle de cavitation dans une inclusion de rayon supérieur à 100  $\mu\text{m}$ , la plupart de nos expériences émettent ainsi des sons non détectables car à trop haute fréquence. En fait, les signaux que nous enregistrons sont surtout constitués de la réponse du milieu (hydrogel, supports métalliques etc.) à une impulsion brusque, et ont une durée de plusieurs centaines de microsecondes (figure I.1A), bien supérieure à la durée de l'événement de cavitation, notamment à cause d'effets d'écho.

Nous avons malgré tout pu détecter aux tous premiers instants du signal acoustique de cavitation des oscillations à la fréquence attendue pour des inclusions de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  en rayon (figure I.1B) et ceci sur plusieurs inclusions différentes. Il pourrait cependant s'agir d'une coïncidence, et une caractérisation complète de la fréquence de ces oscillations en fonction du rayon  $R_c$  de l'inclusion utilisée est nécessaire. Une dépendance en  $R_c^{-1}$  serait un indice fort qu'on détecte bien les oscillations en volume de la bulle (voir chapitre IV section 2).

Les améliorations en cours consistent à utiliser des capteurs à plus large bande passante, et placés au plus près de l'inclusion où la cavitation se produit. Nous espérons que la dizaine d'oscillations en volume est suffisante pour forcer une réponse à sa fréquence dans le milieu environnant.



**FIGURE 1.1** – Emission acoustique obtenue pour un événement de cavitation dans une inclusion de rayon  $R_c \approx 150 \mu\text{m}$ . (A) Emission totale. (B) Premières microsecondes, avec une oscillation de période  $1,2 \mu\text{s}$  environ. Des oscillations de période  $1,3 \mu\text{s}$  environ sont visibles sur le signal optique associé (photodiode, non montré ici) conformément à ce qui est attendu avec la formule  $f \times R_c = 115 \text{ m/s}$  (voir chapitre IV). Unités arbitraires sur l'axe des ordonnées (cohérentes entre les deux sous-figures).

## J Energies libres

Nous calculons ci-dessous les variations d'énergie libre  $\Delta F$  pour différents systèmes en évolution isotherme. Cette dernière condition fait que  $\Delta F$  s'identifie au travail des forces de pression sur un chemin réversible c'est-à-dire

$$\Delta F = - \int p_s dV_{\text{tot}} \quad (\text{J.1})$$

où  $p_s$  est la pression sur la surface extérieure du système et  $V_{\text{tot}}$  le volume total du système considéré.

### J.1 Liquide et bulle confinés

Considérons un liquide compressible confiné dans une inclusion sphérique de rayon  $R_c$  constant et dont le volume est susceptible de changer par l'expansion ou la contraction d'une bulle de rayon  $R$ .

Nous considérerons l'état de référence où il n'y a pas de bulle ( $R = 0$ ) et où le volume  $V_\ell$  de liquide est donc égal au volume de l'inclusion  $V_c = 4\pi R_c^3/3$ . Si une bulle de volume  $V = 4\pi R^3/3$  apparaît,  $V_\ell$  diminue d'une quantité  $\Delta V_\ell = -V$ . La variation d'énergie libre associée, si on note la pression dans le liquide  $p_\ell$  est donc

$$\Delta F_\ell = - \int_0^{-V} p_\ell dV_\ell \quad (\text{J.2})$$

Or à cause de la compressibilité du liquide, caractérisée par le module de compression  $K_\ell$ , les variations de volume correspondent à des variations de pression suivant  $dV_\ell = -V_\ell dp_\ell / K_\ell$ . Dans l'approximation des petites variations de pression ( $p_\ell \ll K_\ell$ ) on peut supposer  $V_\ell / K_\ell$  constant avec  $V_\ell$  égal à son volume initial, c'est-à-dire  $V_c$ , et on a donc

$$dV_\ell = -V_c \frac{dp_\ell}{K_\ell} \quad (\text{J.3})$$

et l'équation (J.2) s'intègre donc en

$$\Delta F_\ell = \frac{V_c}{K_\ell} \int_{p_{\ell,0}}^{p_{\ell,f}} p_\ell dV_\ell = \frac{1}{2} \frac{V_c}{K_\ell} (p_{\ell,f}^2 - p_{\ell,0}^2) \quad (\text{J.4})$$

où  $p_{\ell,0}$  correspond à la pression dans le liquide en l'absence de bulle et  $p_{\ell,f}$  à la pression finale lorsqu'une bulle de volume  $V$  est formée. D'après l'équation (J.3) intégrée avec les mêmes hypothèses, on a

$$p_{\ell,f} = p_{\ell,0} + K_{\ell} \frac{V}{V_c} \quad (J.5)$$

on peut donc transformer (J.4) en utilisant l'identité  $a^2 - b^2 = (a - b)(a + b)$  :

$$\Delta F_{\ell} = \frac{1}{2} \frac{V_c}{K_{\ell}} \left( K_{\ell} \frac{V}{V_c} \right) \left( 2p_{\ell,0} + K_{\ell} \frac{V}{V_c} \right) \quad (J.6)$$

ce qu'on peut réécrire en fonction des rayons

$$\Delta F_{\ell} = \frac{4}{3} \pi R^3 p_{\ell,0} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{K_{\ell}}{p_{\ell,0}} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3 \right). \quad (J.7)$$

Si la pression initiale du liquide  $p_{\ell,0}$  est positive,  $\Delta F$  ne fait qu'augmenter lorsque  $R$  augmente. Par contre, lorsque la pression est négative, on a la compétition entre une contribution négative en  $R^3$  et une contribution positive en  $R^6$  menant à un minimum pour un rayon de bulle non nul.

Remarquons que si on considère l'ensemble {bulle+liquide} et qu'on prend en compte l'existence de la vapeur du liquide à l'intérieur de la bulle, à la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$ , il faut rajouter à l'énergie libre précédente le terme lié à la bulle qui vaut

$$\Delta F_b = - \int_0^V p_{\text{sat}} dV = - \frac{4}{3} \pi R^3 p_{\text{sat}}. \quad (J.8)$$

L'énergie libre totale vaut donc

$$\Delta F = \frac{4}{3} \pi R^3 p_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{K_{\ell}}{p_{\ell,0}} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3 \right). \quad (J.9)$$

où  $p_0 = p_{\ell,0} - p_{\text{sat}}$ . Comme en général  $p_{\text{sat}} \ll |p_{\ell,0}|$  on peut écrire avec une très bonne approximation  $p_0 = p_{\ell,0}$  ce qui donne l'énergie libre utilisée dans le chapitre V.

## J.2 Effet de l'évaporation

Lorsqu'une bulle apparaît dans un liquide à la température  $T$ , celle-ci se remplit de la vapeur du liquide, à la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}(T)$ . Le nombre de molécules d'eau dans le liquide diminue donc avec le rayon  $R$  de la bulle. En effet, si on note  $N$  le nombre total de molécules d'eau dans l'inclusion, il en existe  $N - \Delta N$  à l'état liquide et  $\Delta N$  à l'état vapeur dans la bulle, à la pression  $p_{\text{sat}}$ . L'application de la loi des gaz parfaits dans la bulle permet de calculer  $\Delta N$  en fonction de la taille de la bulle

$$\Delta N = \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{k_B T} p_{\text{sat}} \quad (J.10)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, reliée à la constante des gaz parfaits  $\mathfrak{R}$  par  $k_B = \mathfrak{R} / \mathcal{N}_A$  où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro. Or le nombre initial de molécules d'eau lorsqu'il n'y a pas de bulle vaut

$$N = \frac{4}{3} \pi R_c^3 \frac{\mathcal{N}_A}{v_m} \quad (J.11)$$

où  $R_c$  est le rayon de l'inclusion qui contient le liquide et  $v_m$  le volume molaire de l'eau dans les conditions initiales. On voit donc que la proportion de molécules qui quittent le liquide lorsqu'une bulle se forme vaut

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{v_m p_{\text{sat}}}{\mathfrak{R} T} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3. \quad (J.12)$$

A une température de 30 °C, par exemple, on a  $p_{\text{sat}} \simeq 4,25$  kPa et  $v_m \simeq 1,8 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol. Avec  $\mathfrak{R} = 8,314$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et sachant que  $R < R_c$  on trouve  $\Delta N/N < 3 \cdot 10^{-5}$ , la correction à prendre en compte est donc négligeable.

Pour s'en convaincre on peut prendre en compte la variation d'énergie libre associée à l'évaporation, qui vaut

$$\Delta F_{\text{évap}} = \int_0^{\Delta N / \mathcal{N}_A} \mu_v dn + \int_{N / \mathcal{N}_A}^{(N - \Delta N) / \mathcal{N}_A} \mu_\ell dn \quad (\text{J.13})$$

où  $\mu_v$  est le potentiel chimique de la vapeur,  $\mu_\ell$  celui du liquide et  $n$  la quantité de matière. Comme la vapeur est à une pression constante  $p_{\text{sat}}$ ,<sup>14</sup> son potentiel chimique est fixé et vaut

$$\mu_v = \mu_{\text{sat}} \quad (\text{J.14})$$

où  $\mu_{\text{sat}}$  est un potentiel chimique de référence qui correspond à l'équilibre entre le liquide et sa vapeur à la pression  $p_{\text{sat}}$ . Le potentiel chimique du liquide peut se calculer par intégration de l'équation (II.3) depuis l'état de référence précédent, et on trouve

$$\mu_\ell = \mu_{\text{sat}} + v_m p. \quad (\text{J.15})$$

où on a utilisé la notation  $p = p_\ell - p_{\text{sat}}$ . Les composantes liées à  $\mu_{\text{sat}}$  du liquide et de la vapeur se compensent et on peut remarquer que les variations de quantité de matière pour le liquide suivent d'après (J.10)  $dn = -p_{\text{sat}} dV / \mathcal{R}T$  où  $dV = -dV_\ell$  représente la variation de volume de la bulle, soit l'opposé de celle du liquide. On trouve donc en effectuant ce changement de variable

$$\Delta F_{\text{évap}} = \frac{v_m p_{\text{sat}}}{\mathcal{R}T} \int_0^{-V} p dV_\ell. \quad (\text{J.16})$$

On peut constater, si on fait l'approximation  $p \simeq p_\ell$  et qu'on compare l'expression précédente avec (J.2) que

$$\Delta F_{\text{évap}} \simeq -\frac{v_m p_{\text{sat}}}{\mathcal{R}T} \Delta F_{\text{el}} \quad (\text{J.17})$$

où  $\Delta F_{\text{el}}$  est l'énergie libre élastique liée à la compressibilité du liquide, calculée à la section précédente. Comme vu plus haut, la valeur du préfacteur est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-5}$ , on peut donc bien négliger l'évaporation lorsqu'on écrit l'énergie libre totale du système.

### J.3 Gaz parfait

En intégrant le travail infinitésimal des forces de pression comme ci-dessus, et en utilisant la loi des gaz parfaits  $p_g V = N_g k_B T$  (avec  $p_g$  la pression partielle du gaz dans la bulle de volume  $V$ ,  $N_g$  le nombre de molécules de gaz,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température), on obtient

$$\Delta F = -N_g k_B T \ln \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{J.18})$$

où  $V_{\text{ref}}$  est le volume de référence à partir duquel on compte les variations d'énergie libre de la bulle. Le choix de  $V_{\text{ref}}$  n'est pas important puisqu'il ne fait que décaler  $\Delta F$  d'une constante.

Remarquons que si on veut étendre le calcul au cas adiabatique, l'énergie libre n'est plus adaptée puisque la température varie et n'est plus uniforme dans le système {bulle+liquide}. En effet le liquide, avec sa capacité calorifique élevée, subit des variations moins importantes que le gaz qui peut s'échauffer à des températures extrêmes lorsqu'il est comprimé. C'est notamment ce qui arrive dans les phénomènes de sonoluminescence (voir Brennen, 1995; Brenner *et al.*, 2002; Lauterborn et Kurz, 2010). Par souci de simplicité, nous avons étudié uniquement le cas où le gaz est en évolution isotherme pour discuter des équilibres à l'aide d'énergies libres.

14. En réalité, cette pression dépend de la pression du liquide, et le facteur à prendre en compte est  $\exp(v_m \Delta p / \mathcal{R}T)$  (voir annexe B.2) où  $\Delta p$  est l'écart entre la pression du liquide et la pression de vapeur saturante. Ainsi, même pour des écarts extrêmes de 20 MPa tels qu'on peut en avoir dans nos expériences, la correction n'est que de 15 %. En toute rigueur, il faudrait prendre cette variation en compte, mais notre but est simplement d'illustrer l'effet de l'évaporation, qui est de toute manière négligeable dans notre système.

## K Reformulation du diagramme de phase

La description du système en terme de  $\gamma$  et  $\alpha$  pourrait paraître peu intuitive : ils sont en effet adaptés à la description d'un cas où on fait varier la géométrie (confinement) ou la quantité de gaz à pression constante et on voit en effet dans l'expression (V.40), que si on modifie la pression  $p_{(0)}$  on fait varier simultanément  $\alpha$  et  $\gamma$ , ce qui rend l'utilisation des résultats précédents peu commode. Nous présentons dans la suite une reformulation du problème qui conviendra mieux à des cas (peut être plus courants) où la géométrie est fixée et où c'est la pression et la quantité de gaz qui sont les grandeurs qui varient. Ceci peut être fait en considérant les paramètres

$$\begin{cases} -\tilde{p}_{(0)} = \gamma^{-1/4} \\ \tilde{N} = \alpha\gamma^{1/2} \end{cases} \quad (\text{K.1})$$

qui sont respectivement proportionnels à la tension  $-p_{(0)}$  et à la quantité de gaz, et ceci de manière indépendante. En effet on a alors

$$\begin{cases} -\tilde{p}_{(0)} = -p_{(0)} \left( \frac{R_c^3}{8\sigma^3 K_\ell} \right)^{1/4} \\ \tilde{N} = N_g k_B T \frac{3}{16\pi} \sqrt{\frac{2K_\ell}{R_c^3 \sigma^3}} \end{cases} \quad (\text{K.2})$$

On peut remarquer en utilisant l'équation (V.23) et la valeur numérique  $\gamma_t = 1/16$  que la tension sans dimension vaut  $-\tilde{p}_{(0)} = 2 p_{(0)} / p_{t(0)}$  où  $p_{t(0)}$  est la pression négative à laquelle le liquide commence à devenir métastable lorsqu'il est confiné sans présence de germe (voir chapitre V section 1.2). On peut donc définir dans le cas général une tension sans dimension à partir de la tension réelle dans le liquide  $-p$  :

$$-\tilde{p} = -p \left( \frac{2}{-p_{t(0)}} \right) \quad (\text{K.3})$$

Le diagramme de phase correspondant aux paramètres  $-\tilde{p}_{(0)}$  et  $\tilde{N}$  est présenté figure K.1A, et deux exemples de solutions obtenues en faisant varier la tension à quantité de gaz constante de part et d'autre du point critique sont reproduits sur les figures K.1B-C.

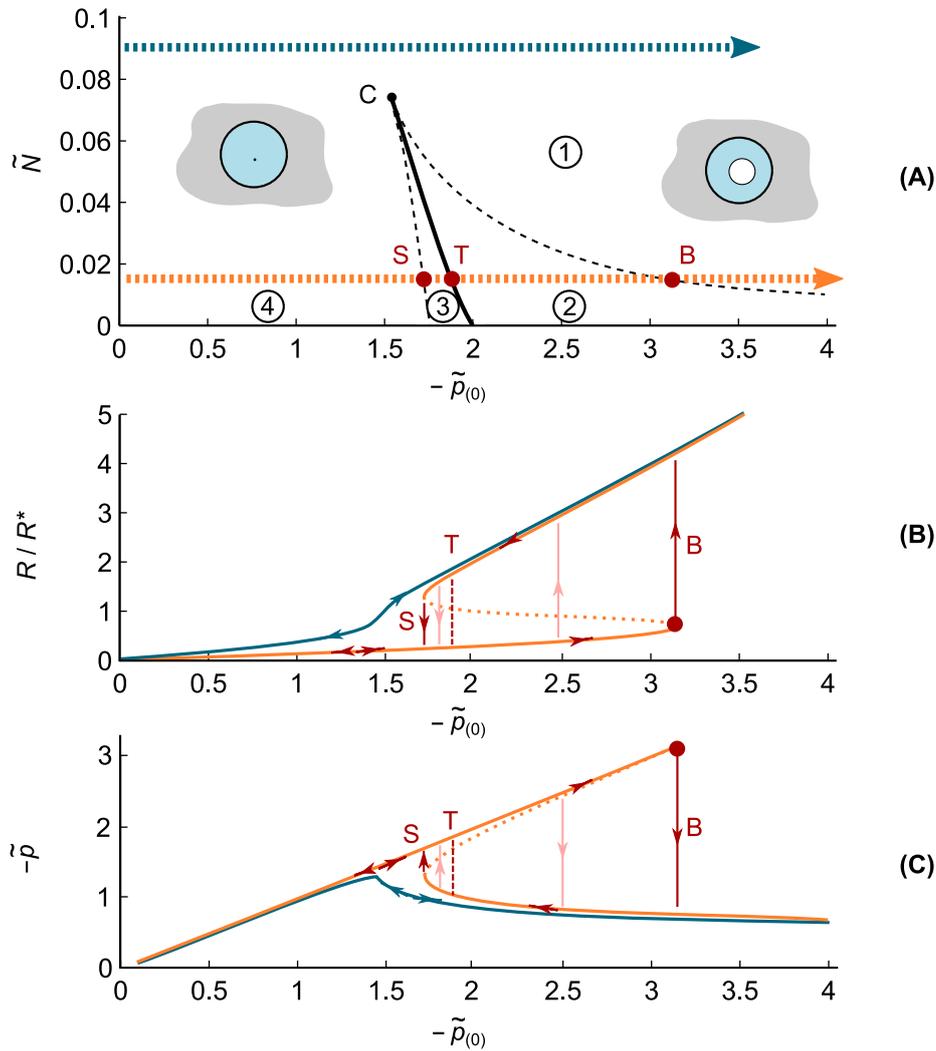
**Diagramme de phase (figure K.1A)** Lorsque la quantité de gaz est suffisamment faible pour qu'on se situe en dessous du point critique C (ligne orange), le liquide est stable jusqu'à une tension proche de  $-p_{t(0)}$  (soit  $-\tilde{p}_{(0)} \simeq 2$ ) qui dépend peu de la quantité en gaz (la ligne de transition est relativement verticale). En terme de pression, la zone de stabilité absolue du liquide à pression négative que nous avons déjà discutée est donc peu modifiée par la présence de gaz tant qu'on reste en dessous de C.

Passé le point T, le système devient métastable et est susceptible de nucléer une bulle de cavitation à cause des fluctuations thermiques, et ceci est de plus en plus probable à mesure qu'on se rapproche du point B. En ce point, on atteint la spinodale correspondant au seuil de Blake (que nous avons généralisé au cas d'un liquide confiné) et on a nécessairement cavitation. Comme attendu, plus la quantité de gaz est faible plus la zone de métastabilité comprise entre T et B est grande, et plus le système est donc résistant à la cavitation.

En revanche, si  $\tilde{N}$  est important on peut se situer au dessus de C, et une augmentation de  $-p_{(0)}$  provoque un passage continu du germe vers la bulle, en une transition "douce".

Un autre point intéressant, c'est l'observation que si on augmente la quantité de gaz dans un germe avec une tension  $-\tilde{p}_{(0)}$  constante, et si cette dernière est modérée de sorte qu'on se situe à gauche du point critique, on ne rencontre aucune instabilité mécanique. En ce sens, on a une disparition du seuil de Blake.

**Rayon d'équilibre (figure K.1B)** La discussion précédente se retrouve bien en observant les rayons d'équilibre du système : alors qu'une unique solution continue existe au-dessus du point



**FIGURE K.1** – (A) Diagramme de phase de la figure V.9 reformulé en fonction des paramètres sans dimension  $-\tilde{p}_{(0)}$  (“tension” sans dimension) et  $\tilde{N}$  (quantité de gaz). (B) Diagramme de bifurcation correspondant pour le rayon d’équilibre du germe et de la bulle (branches stables ou métastables en trait plein, branches instables en pointillé). (C) Pression réelle sans dimension correspondante. Lorsqu’on augmente la tension dans un liquide comprenant un germe de petite taille (orange,  $\tilde{N} = 0,015$ ), le système est stable jusqu’en T où il devient métastable. Lorsqu’il atteint B (seuil de Blake), il devient instable, nucléant violemment une bulle de cavitation. Lors du trajet retour, la disparition de la bulle ne se fait qu’en S. Du fait des fluctuations thermiques, le passage du germe à la bulle ou de la bulle au germe peuvent en fait se produire entre S et B (flèches claires). En revanche, si le germe contient une quantité suffisante de gaz (flèche bleue,  $\tilde{N} = 0,09$ ), l’augmentation de la tension produira une croissance continue et réversible du germe vers la bulle. On rappelle que  $-\tilde{p}_{(0)}$  est lié à la quantité de liquide et qu’on peut donc se déplacer sur l’axe des abscisses en retirant ou ajoutant des molécules de liquide dans l’inclusion.

critique (en bleu), l'augmentation de  $-p_{(0)}$  ne provoque qu'une croissance faible du germe en dessous du point critique (en orange), jusqu'à un rayon seuil où le système transite brutalement vers une bulle de cavitation. On peut remarquer que le rayon de la bulle de cavitation est quasiment identique à celui de la bulle obtenue par croissance super-critique d'un germe gazeux.

**Pression (figure K.1C)** Encore une fois, le paramètre  $-\tilde{p}_{(0)}$  est une tension sans dimension virtuelle (correspondant à un liquide sans bulle ou germe), et d'après l'équation (V.42) la tension sans dimension réelle dans le liquide est donnée par

$$-\tilde{p} = -\tilde{p}_{(0)} \left[ 1 - \frac{1}{\tilde{p}_{(0)}^4} \left( \frac{R_{\text{eq}}}{R^*} \right)^3 \right]. \quad (\text{K.4})$$

On peut donc, à l'aide de l'étude des rayons d'équilibre du paragraphe précédent, calculer la pression correspondante dans le liquide (figure K.1C). On retrouve que lorsqu'il n'existe qu'un germe en dessous du point critique, la tension dans le liquide suit la tension "de commande", c'est-à-dire  $-\tilde{p} \simeq -\tilde{p}_{(0)}$ , jusqu'au seuil de Blake généralisé qui correspond à la tension maximale que le liquide peut supporter mécaniquement. Dans le régime super-critique, il existe aussi une tension maximale, mais plus faible et qui diminue si on augmente  $\tilde{N}$ , c'est-à-dire si on s'éloigne du point critique.<sup>15</sup>

On voit donc qu'en dessous du point critique et tant qu'il n'y a pas cavitation, on peut assimiler  $-p_{(0)}$  (et son équivalent sans dimension) à la tension dans le liquide, mais que son interprétation devient plus complexe quand une bulle est nucléée. D'après la discussion du paragraphe "pression réelle" au chapitre V, section 1.4.2, on peut néanmoins qualitativement estimer dans quel sens varie  $p_{(0)}$  : plus la bulle est grosse relativement à  $R_c$ , plus il faut "étirer" le liquide si on veut la faire disparaître, et donc plus  $p_{(0)}$  est négatif. Faire varier  $p_{(0)}$  revient, comme nous l'avons signalé, à faire varier la quantité de liquide  $N_\ell$  présente dans l'inclusion ( $p_{(0)}$  et  $N_\ell$  varient dans le même sens)<sup>16</sup> et son interprétation est plus facile dans ce cadre que dans sa formulation en terme de pression. Tout ceci est aussi bien entendu valable pour  $\tilde{p}_{(0)}$ .

Ainsi, dans nos expériences, puisque la bulle continue de croître après cavitation à cause de flux de liquide vers l'hydrogel,  $-p_{(0)}$  augmente et on s'enfonce plus loin dans la zone de stabilité de la bulle (voir figure K.1A). Si on veut "réparer" la cavitation, il faut donc aller dans l'autre sens : ceci ne peut être fait qu'avec des flux inverses ou avec une diminution de la taille de l'inclusion, de manière à réduire la taille de la bulle. Ce qui est intéressant, c'est que la bulle se dissout spontanément (et le liquide revient "automatiquement" à une pression négative) lorsqu'on atteint la spinodale S, ou même entre S et T grâce aux fluctuations thermiques.

15. On peut constater que dans les deux cas du régime super-critique et du régime sous-critique avec une bulle de cavitation, la tension réelle peut diminuer lorsque  $-\tilde{p}_{(0)}$  augmente, autrement dit la pression réelle peut croître lorsque le rayon de la bulle augmente (En effet, d'après la figure K.1B, le rayon  $R_{\text{eq}}$  de la bulle augmente lorsque  $-\tilde{p}_{(0)}$  augmente). Physiquement, ceci provient du fait que la pression dans le liquide vaut  $p = p_g - 2\sigma/R_{\text{eq}}$ , où  $p_g$  est la pression du gaz dans la bulle. En négligeant les variations de  $p_g$ , on voit que la loi de Laplace impose bien que la pression varie dans le même sens que  $R_{\text{eq}}$ . Lorsque la bulle est petite (pour un germe par exemple), ceci n'est plus vérifié car ce sont alors les variations de pression du gaz (qui dépendent de  $R_{\text{eq}}^{-3}$ ) qui dominent et non celles liées à la tension de surface (qui varient comme  $R_{\text{eq}}^{-2}$ ).

16. Par définition,  $p_{(0)}$  est la pression du liquide occupant de manière homogène le volume  $V_c$ . Si on imagine d'abord ajouter  $dN_\ell$  molécules de liquide à pression constante, le volume de liquide augmente d'une quantité  $dV_\ell = v'_m dN_\ell$  où  $v'_m = v_m/\mathcal{N}_A$  est le volume moléculaire. Pour ramener ensuite le volume à sa valeur initiale  $V_c$ , il faut appliquer un excès de pression  $dp_{(0)} = -K_\ell (-dV_\ell)/V_c$  et on a donc  $dp_{(0)}/dN_\ell = K_\ell v'_m/V_c$ . Comme de plus  $V_c/v'_m$  est le nombre  $N_\ell$  de molécules, on a  $dp_{(0)}/dN_\ell = K_\ell/N_\ell > 0$ .

## L Elasticité du confinement

Nous détaillons ici comment l'élasticité du matériau qui constitue les parois de l'inclusion entre en compte dans la statique et la dynamique des bulles de cavitation. Nous caractérisons tout d'abord cette élasticité en définissant un module élastique  $K_s$  pour l'inclusion solide, que nous calculons en fonction des paramètres physiques du matériau. Après avoir vu comment ceci modifiait les équilibres, nous chercherons comment modifier les équations du mouvement pour y inclure une masse effective prenant en compte le mouvement du matériau solide.

### L.1 Module élastique de l'inclusion

On constate expérimentalement que l'inclusion contenant le liquide à pression négative augmente de volume lors de la cavitation, ce qui n'est pas surprenant puisque la pression négative qui tirait le solide vers l'intérieur de l'inclusion disparaît lorsqu'une bulle apparaît. Si les déformations sont suffisamment petites, le changement de volume de l'inclusion  $\Delta V_c$  est proportionnel au changement de pression  $\Delta p$  du liquide qu'elle contient. On va ainsi chercher à décrire la déformation de l'inclusion avec un module élastique  $K_c$  tel que

$$\frac{\Delta V_c}{V_c} = \frac{\Delta p}{K_c} \quad (\text{L.1})$$

qui est équivalent à un module de compressibilité mais avec un signe opposé

$$K_c = V_c \frac{\partial p}{\partial V_c} \quad (\text{L.2})$$

Les dérivées partielles indiquent qu'on peut se placer soit dans un cas isotherme, soit dans un cas adiabatique, et  $K_c$  est positif d'après cette définition.

### Formulation du problème

Nous décrivons le problème dans une géométrie sphérique avec une inclusion de rayon  $R_c$  dans un matériau solide de rayon  $R_{\text{ext}}$ . Nous ferons par la suite tendre  $R_{\text{ext}}$  vers l'infini. La bulle n'intervient pas dans le calcul pour le moment car nous supposons que le changement de pression  $\Delta p$  dans l'inclusion est imposé artificiellement. Nous relierons dans un deuxième temps la valeur de  $\Delta p$  au rayon de la bulle.

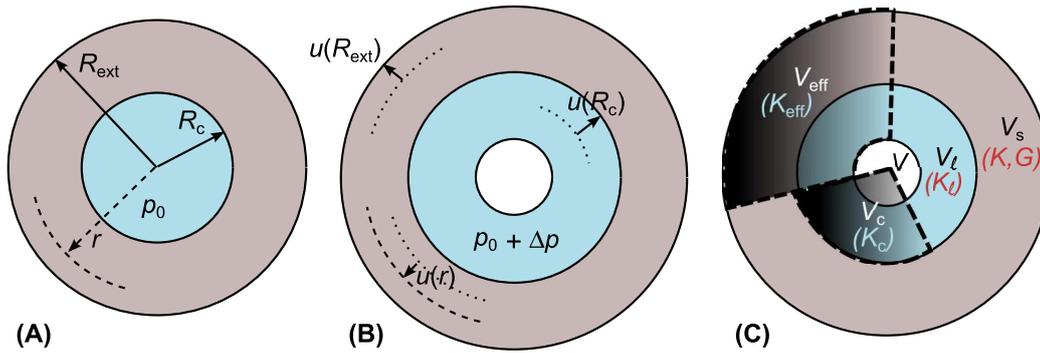
Du fait de la géométrie du problème, les déformations sont supposées purement radiales et on notera  $u(r)$  le déplacement du matériau et  $\sigma_{rr}(r)$  la contrainte radiale correspondante à une distance  $r$  du centre de l'inclusion.<sup>17</sup> L'état de référence considéré comporte le liquide à une pression arbitraire  $p_0$  (figure L.1A) et dans l'état déformé, la pression  $p$  du liquide a augmenté d'une valeur  $\Delta p$  (figure L.1B), par exemple à cause de l'apparition d'une bulle.<sup>18</sup>

Si on se limite à une réponse élastique linéaire dans un matériau homogène et isotrope, ce dernier peut être caractérisé par deux coefficients qui peuvent être par exemple le module de Young et le coefficient de Poisson. Dans notre cas, il est commode de travailler avec le module de compression  $K$  et le module de cisaillement  $G$  qui caractérisent respectivement la réponse à une compression isostatique pure (homothétie) et à une déformation de cisaillement pur, c'est-à-dire sans changement de volume.

Sous les hypothèses précédentes, le déplacement et la contrainte s'écrivent sous la forme générale (Landau et Lifchitz, 1967)

17. Le rayon  $r$  est repéré dans la configuration de référence, on adopte donc un point de vue Lagrangien.

18. En fait le calcul est plus général, la pression pourrait aussi augmenter par injection de liquide. On pourrait en outre imaginer pomper une partie du liquide et avoir  $\Delta p < 0$ .



**FIGURE L.1** – Géométrie et notations associées au problème élastique de déformation de l'inclusion sous l'effet d'un changement dans la pression du liquide. (A) Configuration de référence, (B) configuration déformée suite à un changement  $\Delta p$  de la pression du liquide, par exemple à cause de l'apparition d'une bulle. Gris : solide élastique ; bleu : liquide ; blanc : vide ou gaz. (C) Notations pour les volumes et les paramètres élastiques. Les volumes des différentes régions homogènes (bulle, liquide, solide) sont notés en noir, et les volumes englobant plusieurs régions de nature différentes sont en blanc. En rouge sont notés les paramètres élastiques des matériaux, et en bleu clair sont indiqués des paramètres équivalents déduits de ces premiers. Attention, bien que  $K_c$  soit un paramètre élastique décrivant les changements du volume  $V_c$  de l'inclusion, celui-ci dépend uniquement des paramètres du solide.

$$\begin{cases} u(r) &= \frac{a}{r^2} + br \\ \sigma_{rr}(r) &= -4G \frac{a}{r^3} + 3Kb \end{cases} \quad (\text{L.3})$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes qui dépendent des conditions aux limites.

### Conditions aux limites

Deux conditions aux limites sont nécessaires pour trouver les constantes  $a$  et  $b$ . La première consiste à traduire le fait que la contrainte supplémentaire exercée au niveau de la paroi de l'inclusion est  $\sigma_{rr}(R_c) = -\Delta p$ , le signe moins venant du fait que la pression (si elle est positive) exerce une force vers l'intérieur d'un élément de volume, et  $\sigma_{rr}$  est définie comme la contrainte vers l'extérieur.

L'autre condition est liée à la paroi du milieu solide, en  $r = R_{\text{ext}}$ . On peut imaginer deux cas

**Cas 1** La paroi externe est fixée et ne peut pas bouger : dans ce cas  $u(R_{\text{ext}}) = 0$  et les deux conditions sont donc

$$\begin{cases} u(R_{\text{ext}}) &= 0 \\ \sigma_{rr}(R_c) &= -\Delta p \end{cases} \quad (\text{L.4})$$

**Cas 2** La paroi externe est libre de se déplacer, et aucune contrainte n'est donc appliquée sur la surface extérieure du solide. On doit alors avoir

$$\begin{cases} \sigma_{rr}(R_{\text{ext}}) &= 0 \\ \sigma_{rr}(R_c) &= -\Delta p \end{cases} \quad (\text{L.5})$$

Dans nos expériences, nous sommes dans une configuration intermédiaire puisque certaines surfaces de l'échantillon sont libres et d'autres sont encastrées dans un cadre métallique (et notre

échantillon n'est pas sphérique mais parallélépipédique), mais est clair lorsque  $R_{\text{ext}} \gg R_c$  les résultats doivent être identiques puisque les déformations engendrées par la surpression dans l'inclusion (et les contraintes élastiques qui en résultent) n'affectent qu'une région limitée autour de l'inclusion.

### Calcul des contraintes et déformations

**Cas 1** Les conditions aux limites imposent les valeurs suivantes pour les constantes  $a$  et  $b$  :

$$\begin{cases} a = \frac{\Delta p R_c^3}{4G+3K(R_c/R_{\text{ext}})^3} \\ b = \frac{-\Delta p(R_c/R_{\text{ext}})^3}{4G+3K(R_c/R_{\text{ext}})^3} \end{cases} \quad (\text{L.6})$$

ce qui donne le résultat suivant pour la déformation du solide

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4G+3K(R_c/R_{\text{ext}})^3} R_c \left( \frac{R_c^2}{r^2} - \frac{R_c^2 r}{R_{\text{ext}}^3} \right). \quad (\text{L.7})$$

**Cas 2** Dans le cas 2, on a cette fois-ci

$$\begin{cases} a = \frac{\Delta p R_c^3}{4G} \frac{1}{1-(R_c/R_{\text{ext}})^3} \\ b = \frac{\Delta p}{3K} \left( \frac{R_c}{R_{\text{ext}}} \right)^3 \frac{1}{1-(R_c/R_{\text{ext}})^3} \end{cases} \quad (\text{L.8})$$

qui implique

$$u(r) = \frac{\Delta p}{1-(R_c/R_{\text{ext}})^3} R_c \left( \frac{1}{4G} \frac{R_c^2}{r^2} + \frac{1}{3K} \frac{R_c^2 r}{R_{\text{ext}}^3} \right). \quad (\text{L.9})$$

Dans les deux cas on voit que dans la limite où l'inclusion est petite devant l'extension du solide ( $R_c^3 \ll R_{\text{ext}}^3$ ) on obtient le même résultat pour la déformation du solide au niveau de la paroi de l'inclusion :

$$u(R_c) \simeq \frac{\Delta p R_c}{4G}. \quad (\text{L.10})$$

Le module de compression  $K$  n'intervient pas dans le résultat dans cette limite car on peut alors déformer le solide en le cisillant uniquement, c'est-à-dire en repoussant la matière sans la comprimer.

Le changement de volume de l'inclusion associé à cette déformation vaut  $4\pi R_c^2 u(R_c)$  (toujours dans la limite des petites déformations), c'est à dire que le changement relatif de volume vaut

$$\frac{\Delta V_c}{V_c} \simeq 3 \frac{u(R_c)}{R_c} = \frac{3}{4} \frac{\Delta p}{G} \quad (\text{L.11})$$

d'après l'équation (L.10). En comparant ce résultat à la définition (L.1), on trouve finalement le module élastique de l'inclusion

$$K_c = \frac{4}{3} G \quad (\text{L.12})$$

## L.2 Equilibre d'une bulle

Nous allons maintenant chercher à comprendre comment l'équilibre d'une bulle est modifié par l'élasticité de la paroi de l'inclusion décrite précédemment. Dans le cas où la rigidité de la paroi est infinie, la seule manière de faire grossir la bulle est de comprimer le liquide. Nous avons montré au chapitre V que la loi élastique qui régit alors l'évolution du volume  $V$  de la bulle en fonction de la pression  $p$  dans le liquide est de la forme

$$\frac{dV}{dp} = \frac{V_c}{K_\ell} \quad (\text{L.13})$$

où  $K_\ell$  est le module de compression volumique du liquide. Si la paroi est élastique, on peut aussi augmenter le volume de la bulle en repoussant le solide. La résistance rencontrée par la bulle est donc composée des deux contributions, celle du liquide et celle du solide. Nous cherchons donc un module effectif pour décrire ce processus, sous une forme identique à (L.13) c'est-à-dire

$$\frac{dV}{dp} = \frac{V_c}{K_{\text{eff}}}. \quad (\text{L.14})$$

### Module élastique effectif

Enfin, l'inclusion de volume  $V_c$  contient le liquide et la bulle, on a donc  $V_c = V_\ell + V$  ce qui impose

$$dV = dV_c - dV_\ell \quad (\text{L.15})$$

or le liquide et l'inclusion sont caractérisés par des modules élastiques positifs  $K_\ell$  et  $K_c$  tels que

$$\begin{cases} K_\ell &= -V_\ell \frac{dp}{dV_\ell} \\ K_c &= +V_c \frac{dp}{dV_c} \end{cases} \quad (\text{L.16})$$

où il est sous-entendu que les dérivées se font à température constante. On obtient donc

$$\frac{dV}{dp} = \frac{V_\ell}{K_\ell} + \frac{V_c}{K_c}. \quad (\text{L.17})$$

Dans le cas où on fait grossir une bulle depuis  $R = 0$  (ou dans l'hypothèse où le volume de la bulle est négligeable devant celui de l'inclusion), le volume initial de liquide est égal au volume de l'inclusion et on peut donc écrire (toujours dans l'hypothèse des petites déformations)

$$\frac{dV}{dp} = \frac{V_c}{K_{\text{eff}}} \quad (\text{L.18})$$

avec le module élastique effectif que nous recherchions

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_\ell K_c}{K_\ell + K_c} \quad (\text{L.19})$$

expression en forme de moyenne harmonique qui est similaire à une loi d'association de deux ressorts en série, dont un ressort serait le liquide avec une raideur  $K_\ell$  et l'autre ressort serait la paroi de l'inclusion avec une rigidité  $K_c$ .

### Conséquences pour l'équilibre d'une bulle

La comparaison de (L.13) et (L.18) montre qu'il suffit de remplacer  $K_\ell$  par  $K_{\text{eff}}$  dans les équations obtenues dans le cas d'une inclusion rigide pour prendre en compte l'élasticité des parois. Par exemple, l'intégration de (L.18) permet de calculer la valeur de la pression dans le liquide en fonction de la taille de la bulle

$$p = p_0 + K_{\text{eff}} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3. \quad (\text{L.20})$$

Comme cet équilibre provient d'une minimisation d'un potentiel, on peut supposer qu'il suffit aussi de changer  $K_\ell$  en  $K_{\text{eff}}$  dans l'expression de l'énergie libre (V.18) ou (J.9). Nous montrons dans le paragraphe suivant que c'est le cas, mais qu'il faut étendre le système thermodynamique considéré.

## Energie libre

Si on considère comme dans le cas rigide le système {liquide+bulle}, celui-ci n'évolue plus à volume constant puisque le volume  $V_c$  de l'inclusion peut changer. L'énergie libre n'est donc plus le potentiel adapté pour étudier l'équilibre. Par contre si on inclut le solide (de volume  $V_s$ ) dans le système, on peut supposer que si celui-ci est suffisamment étendu, le volume total  $V_{\text{tot}} = V_c + V_s$  reste constant, car comme discuté plus haut les changements de pression dans l'inclusion ne déforment sensiblement qu'une zone proche de la paroi.

Nous allons donc considérer le système {solide+liquide+bulle} dont les variations d'énergie libre totale s'écrivent

$$\Delta F = \Delta F_{\text{eff}} + \Delta F_{\sigma} + \Delta F_{\text{bulle}} \quad (\text{L.21})$$

où  $\Delta F_{\sigma}$  est la contribution de l'interface bulle - liquide liée à la tension de surface du liquide,  $\Delta F_{\text{bulle}}$  se rapporte au contenu de la bulle et  $\Delta F_{\text{eff}}$  inclut les effets de la compression élastique du milieu effectif constitué par le liquide et le solide. L'équilibre du système est déterminé par le minimum de l'énergie libre totale  $\Delta F$ . Les contributions  $\Delta F_{\sigma}$  et  $\Delta F_{\text{bulle}}$  ne changent pas par rapport au cas d'une inclusion infiniment rigide, et il reste donc à calculer  $\Delta F_{\text{eff}}$  qui concerne le sous-système {liquide+solide}, de volume  $V_{\text{eff}} = V_{\ell} + V_s$ . On a

$$\Delta F_{\text{eff}} = - \int_0^{\Delta V_{\text{eff}}} p \, dV_{\text{eff}} \quad (\text{L.22})$$

où encore une fois l'état de référence est pris dans le liquide à pression  $p_0$  en l'absence de bulle. Or, puisque le volume total est constant, les variations de  $V_{\text{eff}}$  ne proviennent que des variations de volume de la bulle, soit  $\Delta V_{\text{eff}} = -V$ . On a donc

$$\Delta F_{\text{eff}} = - \int_0^{-V} p \, dV_{\text{eff}}. \quad (\text{L.23})$$

Pour la même raison qui implique que  $dV_{\text{eff}} = -dV$ , on peut constater que (L.18) peut se ré-écrire

$$dV_{\text{eff}} = -V_c \frac{dp}{K_{\text{eff}}}. \quad (\text{L.24})$$

En comparant (L.23) à (J.2) et (L.24) à (J.3) on constate qu'on a exactement les mêmes expressions que dans la section J.1 en remplaçant  $V_{\ell}$  par  $V_{\text{eff}}$  et  $K_{\ell}$  par  $K_{\text{eff}}$ . Un calcul identique mène donc au résultat attendu :

$$\Delta F_{\text{eff}} = \frac{4}{3} \pi R^3 p_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{K_{\text{eff}}}{p_0} \left( \frac{R}{R_c} \right)^3 \right). \quad (\text{L.25})$$

où on a de la même manière négligé  $p_{\text{sat}}$  devant  $|p_0|$ .

Tous les résultats concernant la statique sont donc identiques au cas des parois infiniment rigides en remplaçant le module d'élasticité de l'eau  $K_{\ell}$  par un module effectif  $K_{\text{eff}} = 1/(K_{\ell}^{-1} + K_c^{-1})$  qui est la moyenne harmonique de  $K_{\ell}$  et du module élastique de l'inclusion  $K_c$ .

## Bibliographie

- ALEKSEEV, V. N. et RYBAK, S. A. (1999). Gas bubble oscillations in elastic media. *Acoustical Physics*, 45:535–540.
- ALVARENGA, A. D., GRIMSDITCH, M. et BODNAR, R. J. (1993). Elastic properties of water under negative pressures. *J. Chem. Phys.*, 98(11):8392–8396.
- ANGELL, C. A. et QING, Z. (1989). Glass in a stretched state formed by negative-pressure vitrification : Trapping in and relaxing out. *Phys. Rev. B*, 39(12):8784–8787.
- ANSETH, K. S., BOWMAN, C. N. et BRANNON-PEPPAS, L. (1996). Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*, 17:1647–1657.
- APFEL, R. E. (1970). The role of impurities in cavitation-threshold determination. *J. Acoust. Soc. Am.*, 48(5B):1179–1186.
- ARVENGAS, A. (2011). *Cavitation acoustique dans l'eau et quelques liquides organiques : densité et limite de rupture*. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot - Paris 7.
- ARVENGAS, A., HERBERT, E., CERSOY, S., DAVITT, K. et CAUPIN, F. (2011). Cavitation in heavy water and other liquids. *J. Phys. Chem. B*, 115(48):14240–14245.
- ASHGRIZ, N. et MOVASSAT, M. (2011). *Handbook of Atomization and Sprays*, chapitre Oscillations of droplets and bubbles, pages 125–144. Springer US.
- ASSAEL, M., BOTSIOS, S., GIALOU, K. et METAXA, I. (2005). Thermal conductivity of polymethyl methacrylate (PMMA) and borosilicate crown glass BK7. *International Journal of Thermophysics*, 26(5):1595–1605.
- ATCHLEY, A. A. (1988). The Blake threshold of a bubble having a radius-dependent surface tension. *J. Acoust. Soc. Am.*, 83(S1):S108–S108.
- BARENBRUG, A. W. (1974). *Psychrometry and psychrometric charts*. Chamber of Mines of South Africa.
- BEEBE, D. J., MOORE, J. S., BAUER, J. M., YU, Q., LIU, R. H., DEVADOSS, C. et JO, B.-H. (2000). Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels. *Nature*, 404:588–590.
- BENJAMIN, T. B. et ELLIS, A. T. (1966). The collapse of cavitation bubbles and the pressures thereby produced against solid boundaries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 260(1110):221–240.
- BERTHELOT, M. (1850). Sur quelques phénomènes de dilatation forcée des liquides. *Annales de Chimie et de Physique*, 30:232–237.
- BLAKE, Jr., F. G. (1949). *Onset of Cavitation in Liquids*. Thèse de doctorat, Harvard University.
- BLANDER, M. et KATZ, J. L. (1975). Bubble nucleation in liquids. *AIChE J.*, 21(5):833–848.
- BOURNÉRIAS, M. et BOCK, C. (2006). *Le génie des végétaux. Des conquérants fragiles*. Belin.
- BREMOND, N., ARORA, M., DAMMER, S. M. et LOHSE, D. (2006). Interaction of cavitation bubbles on a wall. *Phys. Fluids*, 18:121505.
- BREMOND, N., ARORA, M., OHL, C.-D. et LOHSE, D. (2005). Cavitation on surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(45):S3603–S3608.
- BRENDEL, O. et COCHARD, H. (2011). *What Science can Tell Us : Water for Forests and People in the Mediterranean Region - A Challenging Balance*, chapitre 3.3 How Plant Species Cope with Water Stresses, pages 76–80. European Forest Institute.
- BRENNEN, C. E. (1995). *Cavitation and Bubble Dynamics*. Oxford University Press.
- BRENNER, M. P., HILGENFELDT, S. et LOHSE, D. (2002). Single-bubble sonoluminescence. *Rev. Mod. Phys.*, 74(2):425–484.
- BRIGGS, L. J. (1950). Limiting negative pressure of water. *Journal of Applied Physics*, 21:721–722.
- BRINKER, C. J. et SCHERER, G. W. (1990). *Sol-Gel Science*. Academic Press.
- BRUJAN, E., OHL, C., LAUTERBORN, W. et PHILIPP, A. (1996). Dynamics of laser-induced cavitation bubbles in polymer solutions. *Acta Acustica united with Acustica*, 82(3):423–430.
- BRUJAN, E.-A., NAHEN, K., SCHMIDT, P. et VOGEL, A. (2001a). Dynamics of laser-induced cavitation bubbles near an elastic boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 433:251–281.
- BRUJAN, E.-A., NAHEN, K., SCHMIDT, P. et VOGEL, A. (2001b). Dynamics of laser-induced cavitation bubbles near elastic boundaries : influence of the elastic modulus. *Journal of Fluid Mechanics*, 433:283–314.
- CABANE, B. et HÉNON, S. (2007). *Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, nouvelle édition.
- CANAL, T. et PEPPAS, N. A. (1989). Correlation between mesh size and equilibrium degree of swelling of polymeric networks. *J. Biomed. Mater. Res.*, 23(10):1183–1193.
- CANNELL, M. G. R. et MORGAN, J. (1987). Young's modulus of sections of living branches and tree trunks. *Tree Physiology*, 3(4):355–364.

- CAUPIN, F. (2005). Liquid-vapor interface, cavitation, and the phase diagram of water. *Phys. Rev. E*, 71(5): 051605.
- CAUPIN, F. et HERBERT, E. (2006). Cavitation in water : a review. *Comptes Rendus Physique*, 7(9-10):1000–1017.
- CHAIGNE, A. (2001). *Ondes acoustiques*. Éditions de l'École Polytechnique.
- CHAIKIN, P. M. et LUBENSKY, T. C. (1995). *Principles of condensed matter Physics*. Cambridge University Press.
- CHANDRASEKHAR, S. (1981). *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Courier Dover Publications.
- CHANG-YEN, D. A., EICH, R. K. et GALE, B. K. (2005). A monolithic PDMS waveguide system fabricated using soft-lithography techniques. *Journal of Lightwave Technology*, 23:2088–2093.
- CHIN, C. T., LANCÉE, C., BORSBOOM, J., MASTIK, F., FRIJLINK, M. E., de JONG, N., VERSLUIS, M. et LOHSE, D. (2003). Brandaris 128 : A digital 25 million frames per second camera with 128 highly sensitive frames. *Review of Scientific Instruments*, 74(12):5026–5034.
- CHIRIFE, J. et RESNIK, S. L. (1984). Unsaturated solutions of sodium chloride as reference sources of water activity at various temperatures. *Journal of Food Science*, 49(6):1486–1488.
- CHOAT, B., LAHR, E. C., MELCHER, P. J., ZWIENIECKI, M. A. et HOLBROOK, N. M. (2005). The spatial pattern of air seeding thresholds in mature sugar maple trees. *Plant, Cell & Environment*, 28(9):1082–1089.
- CHOI, P., JALANI, N. H. et DATTA, R. (2005). Thermodynamics and proton transport in Nafion. I. Membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium. *Journal of The Electrochemical Society*, 152:E84–E89.
- COCHARD, H. (2002). A technique for measuring xylem hydraulic conductance under high negative pressures. *Plant, Cell & Environment*, 25(6):815–819.
- COCHARD, H. (2006). Cavitation in trees. *Comptes Rendus Physique*, 7(9-10):1018–1026.
- COCHARD, H., CRUIZIAT, P. et TYREE, M. T. (1992). Use of positive pressures to establish vulnerability curves : Further support for the air-seeding hypothesis and implications for pressure-volume analysis. *Plant Physiol.*, 100:205–209.
- COCHARD, H., FROUX, E., MAYR, S. et COUTAND, C. (2004). Xylem wall collapse in water-stressed pine needles. *Plant Physiology*, 134(1):401–408.
- COCHARD, H., HÖLTÄ, T., HERBETTE, S., DELZON, S. et MENCUCCINI, M. (2009). New insights into the mechanisms of water-stress-induced cavitation in conifers. *Plant Physiology*, 151:949–954.
- COMOLET, R. (1976). *Mécanique Expérimentale des Fluides*. Masson, 2e édition.
- COULOMB, C.-A. (1797). *Magasin encyclopédique, ou Journal des sciences, des lettres et des arts*, chapitre Physique végétale : Expériences relatives à la circulation de la sève dans les arbres, extraites d'un Mémoire lu à l'Institut national par le citoyen Coulomb, pages 9–11.
- COURTY, J.-M. et KIERLIK, E. (2002). Quand gèlent les lacs. *Pour la Science*, 291:106–107.
- CRUIZIAT, P., AMÉGLIO, T. et COCHARD, H. (2001). La cavitation : un mécanisme perturbant la circulation de l'eau chez les végétaux. *Mec. Ind.*, 2:289–298.
- CRUIZIAT, P., COCHARD, H. et AMÉGLIO, T. (2003). L'embolie des arbres. *Pour la Science*, 305:50–56.
- CRUM, L. A. (1979). Tensile strength of water. *Nature*, 278(5700):148–149.
- CRUM, L. A., PUMPHREY, H. C., ROY, R. A. et PROSPERETTI, A. (1999). The underwater sounds produced by impacting snowflakes. *J. Acoust. Soc. Am.*, 106:1765–1770.
- DAVITT, K., ROLLEY, E., CAUPIN, F., ARVENGAS, A. et BALIBAR, S. (2010). Equation of state of water under negative pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 133(17):174507.
- de GENNES, P.-G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, NY.
- DEBENEDETTI, P. G. (1996). *Metastable Liquids : Concepts and Principles*. Princeton University Press.
- DEL GROSSO, V. A. et MADER, C. W. (1972). Speed of sound in pure water. *J. Acoust. Soc. Am.*, 52(5B):1442–1446.
- DELZON, S., DOUTHE, C., SALA, A. et COCHARD, H. (2010). Mechanism of water-stress induced cavitation in conifers : bordered pit structure and function support the hypothesis of seal capillary-seeding. *Plant, Cell & Environment*, 33(12):2101–2111.
- DEVIN, C. (1961). Resonant frequencies of pulsating air bubbles generated in short, open-ended pipes. Rapport technique 1522, David Taylor Model Basin, Hydromechanics Laboratory.
- DION, M. (2009). Matériaux des lentilles cornéennes souples. *La Revue : Publication officielle de l'association des opticiens du Canada*, Juillet-Août.
- DIXON, H. H. et JOLY, J. (1895). On the ascent of sap. *Phil. Trans. Roy. Soc. B*, 186:563–576.
- DOMEC, J.-C., LACHENBRUCH, B. et MEINZER, F. C. (2006). Bordered pit structure and function determine spatial patterns of air-seeding thresholds in xylem of douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*; *Pinaceae*) trees. *American Journal of Botany*, 93(11):1588–1600.

- DUKHIN, A. S. et GOETZ, P. J. (2009). Bulk viscosity and compressibility measurement using acoustic spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 130(12):124519–13.
- DUMAIS, J. et FORTERRE, Y. (2011). Vegetable dynamics : The role of water in plant movements. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 44(1):453–478.
- DUNCAN, P. B. et NEEDHAM, D. (2004). Test of the Epstein-Plesset model for gas microparticle dissolution in aqueous media : Effect of surface tension and gas undersaturation in solution. *Langmuir*, 20(7):2567–2578.
- EDDINGTON, D. T. et BEEBE, D. J. (2004). Flow control with hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56(2):199–210.
- EDGERTON, H. E. et KILLIAN, J. R. (1954). *Flash! : Seeing the unseen by ultra high-speed photography*. Charles T. Branford Co., 2 édition.
- EGGERS, J. et VILLERMAUX, E. (2008). Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, 71(3):036601.
- EMELIANOV, S. Y., HAMILTON, M. E., ILINSKII, Y. A. et ZABOLOTSKAYA, E. A. (2004). Nonlinear dynamics of a gas bubble in an incompressible elastic medium. *J. Acoust. Soc. Am.*, 115(2):581–588.
- EPSTEIN, P. S. et PLESSET, M. S. (1950). On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *J. Chem. Phys.*, 18(11):1505–1509.
- FATT, I. et GOLDSTICK, T. K. (1965). Dynamics of water transport in swelling membranes. *Journal of Colloid Science*, 20(9):962–989.
- FINE, R. A. et MILLERO, F. J. (1973). Compressibility of water as a function of temperature and pressure. *J. Chem. Phys.*, 59(10):5529–5536.
- FISHER, J. C. (1948). The fracture of liquids. *Journal of Applied Physics*, 19(11):1062–1067.
- FLORY, P. J. (1955). *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY.
- FLORY, P. J. et REHNER, Jr., J. (1943a). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks i. rubberlike elasticity. *J. Chem. Phys.*, 11(11):512–520.
- FLORY, P. J. et REHNER, Jr., J. (1943b). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks ii. swelling. *J. Chem. Phys.*, 11(11):521–526.
- FORNASIERO, E., KRULL, E., PRAUSNITZ, J. M. et RADKE, C. J. (2005). Steady-state diffusion of water through soft-contact-lens materials. *Biomaterials*, 26(28):5704–5716.
- FOX, F. E. et HERZFELD, K. F. (1954). Gas bubbles with organic skin as cavitation nuclei. *J. Acoust. Soc. Am.*, 26(6):984–989.
- FRANC, J., AVELLAN, E., BELAHADJI, B., BILLARD, J., BRIANÇON-MARJOLLET, L., FR'ÉCHOU, D., FRUMAN, D., KARIMI, A., KUENY, J. et MICHEL, J. (1995). *La Cavitation. Mécanismes Physiques et Aspects Industriels*. Presses Universitaires de Grenoble.
- FRAZER, J. C. W. et MYRICK, R. T. (1916). The osmotic pressure of sucrose solutions at 30°C. *Journal of the American Chemical Society*, 38(10):1907–1922.
- FRICKE, J., éditeur (1986). *Aerogels*. Springer-Verlag.
- GALLOWAY, W. J. (1954). An experimental study of acoustically induced cavitation in liquids. *J. Acoust. Soc. Am.*, 26(5):849–857.
- GANJI, E., VASHEGHANI-FARAHANI, S. et VASHEGHANI-FARAHANI, E. (2010). Theoretical description of hydrogel swelling : A review. *Iranian Polymer Journal*, 19:375–398.
- GATES, D. M. (1980). *Biophysical Ecology*. Springer-Verlag.
- GAUTHIER-MANUEL, B., GUYON, E., ROUX, S., GITS, S. et LEFAUCHEUX, F. (1987). Critical viscoelastic study of the gelation of silica particles. *J. Physique*, 48:869–875.
- GEISSLER, E. et HECHT, A.-M. (1982). Gel deswelling under reverse osmosis. II. *J. Chem. Phys.*, 77:1548–1553.
- GEISSLER, E., HECHT, A.-M., HORKAY, F. et ZRINYI, M. (1988). Compressional modulus of swollen polyacrylamide networks. *Macromolecules*, 21(8):2594–2599.
- GIBBARD, H. F., SCATCHARD, G., ROUSSEAU, R. A. et CREEK, J. L. (1974). Liquid-vapor equilibrium of aqueous sodium chloride, from 298 to 373K and from 1 to 6 mol kg<sup>-1</sup>, and related properties. *J. Chem. Eng. Data*, 19(3):281–288.
- GILMORE, F. R. (1952). The growth or collapse of a spherical bubble in a viscous compressible liquid. Rapport technique 26-4, Hydrodynamics Laboratory, California Institute of Technology.
- GLASSTONE, S. (1946). *Textbook of physical chemistry*. D. Van Nostrand company, inc.
- GOLOVIN, A. M. et IVANOV, M. F. (1971). Motion of a bubble in a viscous liquid. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 12(1):91–94.
- GOMPF, B. et PECHA, R. (2000). Mie scattering from a sonoluminescing bubble with high spatial and temporal resolution. *Phys. Rev. E*, 61(5):5253–5256.
- GREENSPAN, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of research of*

- the National Bureau of Standards. A, *Physics and chemistry*, 81a:89–96.
- GUYON, E., HULIN, J.-P. et PETIT, L. (2005). *Ce que disent les fluides*. Belin.
- HAAR, L., GALLAGHER, J. S. et KELL, G. S. (1985). *National bureau of standards-National research council steam tables*. McGraw-Hill.
- HAMER, W. J. et WU, Y.-C. (1972). Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1(4):1047–1100.
- HARVEY, E. N., BARNES, D. K., MCELROY, W. D., WHITELEY, A. H., PEASE, D. C. et COOPER, K. W. (1944). Bubble formation in animals. I. Physical factors. *J. Cell. Comp. Physiol.*, 24(1):1–22.
- HEARMON, R. F. S. et BARKAS, W. W. (1941). The effect of grain direction on the young's moduli and rigidity moduli of beech and Sitka spruce. *Proceedings of the Physical Society*, 53(6):674–680.
- HECHT, A.-M. et GEISLER, E. (1978). Dynamic light scattering from polyacrylamide-water gels. *J. Phys.*, 39:631–638.
- HECHT, A.-M., STANLEY, H. B., GEISLER, E., HORKAY, F. et ZRÍNYI, M. (1993). Osmotic and scattering properties of polymer gels containing free chains. *Polymer*, 34:2894–2897.
- HELLER, R., ESNAULT, R. et LANCE, C. (1998). *Physiologie Végétale*. Dunod.
- HERBERT, E., BALIBAR, S. et CAUPIN, F. (2006). Cavitation pressure in water. *Phys. Rev. E*, 74(4):041603–22.
- HOCH, G., CHAUHAN, A. et RADKE, C. J. (2003). Permeability and diffusivity for water transport through hydrogel membranes. *Journal of Membrane Science*, 214(2):199–209.
- HOFFMAN, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1):3–12.
- HOLBROOK, N. M., AHRENS, E. T., BURNS, M. J. et ZWIENIECKI, M. A. (2001). In vivo observation of cavitation and embolism repair using magnetic resonance imaging. *Plant Physiology*, 126(1):27–31.
- HOLBROOK, N. M., BURNS, M. J. et FIELD, C. B. (1995). Negative xylem pressures in plants : A test of the balancing pressure technique. *Science*, 270(5239):1193–1194.
- HOLBROOK, N. M. et ZWIENIECKI, M. A. (1999). Embolism repair and xylem tension : Do we need a miracle? *Plant Physiol.*, 120(1):7–10.
- HÖLTÄ, T., VESALA, T. et NIKINMAA, E. (2007). A model of bubble growth leading to xylem conduit embolism. *Journal of Theoretical Biology*, 249(1):111–123.
- HOPKINS, W. G. (2003). *Physiologie Végétale*. De Boeck.
- HORKAY, F., GEISLER, E., HECHT, A.-M. et ZRINYI, M. (1988). Osmotic swelling of poly(vinyl acetate) gels at the  $\theta$  temperature. *Macromolecules*, 21:2589–2594.
- HOYT, J. J. (2006). Effect of stress on melting and freezing in nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, 96(4):045702.
- HUANG, C.-W., SUN, Y.-M. et HUANG, W.-F. (1997). Curing kinetics of the synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a crosslinking agent. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 35(10):1873–1889.
- IAPWS, I. (1994). Release on the surface tension of ordinary water substance. *In Physical Chemistry of Aqueous Systems : Proceedings of the 12th International Conference on the Properties of Water and Steam*, pages a139–a142.
- IOSILEVSKII, G. et WEIHS, D. (2008). Speed limits on swimming of fishes and cetaceans. *Journal of The Royal Society Interface*, 5(20):329–338.
- JODIN, P., éditeur (1994). *Le bois matériau d'ingénierie*. A.R.BO.LOR, Association pour la Recherche sur le Bois en Lorraine.
- JOHNSON, B. D. et COOKE, R. C. (1981). Generation of stabilized microbubbles in seawater. *Science*, 213(4504):209–211.
- KELL, G. S. (1975). Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C : Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 20(1):97–105.
- KELLER, J. B. et MIKSI, M. (1980). Bubble oscillations of large amplitude. *J. Acoust. Soc. Am.*, 68:628–633.
- KIER, W. M. et SMITH, A. M. (2002). The structure and adhesive mechanism of octopus suckers. *Integrative and Comparative Biology*, 42(6):1146–1153.
- KIKUTA, S. B., HIETZ, P. et RICHTER, H. (2003). Vulnerability curves from conifer sapwood sections exposed over solutions with known water potentials. *Journal of Experimental Botany*, 54(390):2149–2155.
- KIM, C., LIU, Y., KÜHNLE, A., HESS, S., VIREECK, S., DANNER, T., MAHADEVAN, L. et WEITZ, D. A. (2007). Gravitational stability of suspensions of attractive colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 99(2):028303.
- KLASEBOER, E., TURANGAN, C. K. et KHOO, B. C. (2006). Dynamic behaviour of a bubble near an elastic infinite interface. *International Journal of Multiphase Flow*, 32(9):1110–1122.
- KLING, C. L. et HAMMITT, F. G. (1972). A photographic study of spark-induced cavitation bubble collapse. *Trans. ASME D : J. Basic Eng.*, 94:825–833.

- KRÖNINGER, D. A. (2008). *Particle-Tracking-Velocimetry : Messungen an kollabierenden Kavitationsblasen*. Thèse de doctorat, Universität Göttingen.
- KUNDU, S. et CROSBY, A. J. (2009). Cavitation and fracture behavior of polyacrylamide hydrogels. *Soft Matter*, 5(20):3963–3968.
- KUPER, C. G. et TREVENA, D. H. (1952). The effect of dissolved gases on the tensile strength of liquids. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(1):46.
- LAMARCK, J. B. (1797). *Mémoires de physique et d'histoire naturelle, établis sur les bases de raisonnement indépendantes de toute théorie; avec l'explication de nouvelles considérations sur la cause générale des dissolutions; sur la matière de feu; sur la couleur des corps; sur la formation des composés; sur l'origine des minéraux, et sur l'organisation des corps vivants, lus à la première classe de l'Institut national dans ses séances ordinaires, suivis de Discours prononcé à la Société Philomatique le 23 floréal an V*. Chez l'Auteur Paris.
- LAMB, H. (1932). *Hydrodynamics*. Cambridge University Press.
- LANDAU, L. D. et LIFCHITZ, E. M. (1967). *Physique Théorique. Tome VII : Théorie de l'élasticité*. MIR.
- LANDAU, L. D. et LIFCHITZ, E. M. (1969). *Physique Théorique. Tome I : Mécanique*. MIR.
- LANDAU, L. D. et LIFCHITZ, E. M. (1971). *Physique Théorique. Tome VI : Mécanique des fluides*. MIR.
- LAUTERBORN, W. et BOLLE, H. (1975). Experimental investigations of cavitation-bubble collapse in the neighbourhood of a solid boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 72(02):391–399.
- LAUTERBORN, W. et KURZ, T. (2010). Physics of bubble oscillations. *Reports on Progress in Physics*, 73(10): 106501.
- LAUTERBORN, W. et OHL, C.-D. (1997). Cavitation bubble dynamics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4:65–75(11).
- LAUTERBORN, W. et TIMM, R. (1980). *Cavitation and inhomogeneities in underwater acoustics*, chapitre Bubble collapse studies at a million frames per second, pages 42–46. Springer-Verlag.
- LEFEVRE, B., SAUGEY, A., BARRAT, J.-L., BOCQUET, L., CHARLAIX, E., GOBIN, P.-F. et VIGIER, G. (2004). Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores. *Journal of Chemical Physics*, 120(10):4927–4938.
- LEIFER, I., de LEEUW, G., KUNZ, G. et H. COHEN, L. (2003). Calibrating optical bubble size by the displaced-mass method. *Chemical Engineering Science*, 58(23-24):5211–5216.
- LEIGHTON, T. G. (1994). *The acoustic bubble*. Academic Press.
- LEIGHTON, T. G. et WALTON, A. J. (1987). An experimental study of the sound emitted from gas bubbles in a liquid. *European Journal of Physics*, 8(2):98–104.
- LEROY, V. (2004). *Bulles d'air dans l'eau : couplage d'oscillateurs harmoniques et excitation paramétrique*. Thèse de doctorat, Université Paris 7 - Denis Diderot.
- LEROY, V., BRETAGNE, A., FINK, M., WILLAIME, H., TABELING, P. et TOURIN, A. (2009a). Design and characterization of bubble phononic crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 95(17):171904–3.
- LEROY, V., STRYBULEVYCH, A., SCANLON, M. G. et PAGE, J. H. (2009b). Transmission of ultrasound through a single layer of bubbles. *Eur. Phys. J. E*, 29:123–130.
- LEVICH, V. G. (1949). Bubble motion at high Reynolds number. *Zh. Eksp. Teoret. Fiz.*, 19:18–24.
- LEWIS, A. M. (1988). A test of the air-seeding hypothesis using *Sphagnum* hyalocysts. *Plant Physiol.*, 87(3): 577–582.
- LEWIS, A. M., HARNDEN, V. D. et TYREE, M. T. (1994). Collapse of water-stress emboli in the tracheids of *Thuja occidentalis* L. *Plant Physiol.*, 106(4):1639–1646.
- LI, L. et LEE, L. J. (2005). Photopolymerization of HEMA/DEGDMA hydrogels in solution. *Polymer*, 46(25): 11540–11547.
- LINDAU, O. et LAUTERBORN, W. (2003). Cinematographic observation of the collapse and rebound of a laser-produced cavitation bubble near a wall. *Journal of Fluid Mechanics*, 479:327–348.
- LITOVITZ, T. A. et DAVIS, C. M. (1964). *Physical Acoustics*, chapitre 5. Academic Press.
- LOHSE, D., SCHMITZ, B. et VERSLUIS, M. (2001). Snapping shrimp make flashing bubbles. *Nature*, 413(6855): 477–478.
- LOWMAN, A. M. (2004). *Biomedical Devices and Their Applications*, chapitre Biomaterials in Drug Delivery, page 22. Springer.
- LU, S. et ANSETH, K. S. (1999). Photopolymerization of multilaminated poly(HEMA) hydrogels for controlled release. *Journal of Controlled Release*, 57(3):291–300.
- MACDOWELL, L. G., SHEN, V. K. et ERRINGTON, J. R. (2006). Nucleation and cavitation of spherical, cylindrical, and slablike droplets and bubbles in small systems. *J. Chem. Phys.*, 125(3):034705–15.
- MACDOWELL, L. G., VIRNAU, P., MULLER, M. et BINDER, K. (2004). The evaporation/condensation transition of liquid droplets. *J. Chem. Phys.*, 120(11):5293–5308.
- MACHERAS, P. et ILIADIS, A. (2006). *Modeling in Biopharmaceutics, Pharmacokinetics, and Pharmacodyna-*

- mics : Homogeneous and Heterogeneous Approaches*. Springer Birkhäuser.
- MAGNAUDET, J. et EAMES, I. (2000). The motion of high-Reynolds-number bubbles in inhomogeneous flows. *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, 32:659–708.
- MAGNUS, G. (1844). Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes. *Ann. Phys. Chem (Poggendorff)*, 61:225.
- MANZUROLA, E. et APELBLAT, A. (2003). Vapour pressure of water over saturated solutions of tartaric acid, sodium hydrogen tartrate, sodium tartrate, potassium tartrate, calcium tartrate, barium tartrate, citric acid, disodium hydrogen citrate, sodium citrate, and potassium citrate at temperatures from 277 K to 317 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35(2):251–260.
- MARSTON, P. L., LANGLEY, D. S. et KINGSBURY, D. L. (1982). Light scattering by bubbles in liquids : Mie theory, physical-optics approximations, and experiments. *Applied Scientific Research*, 38(1):373–383.
- MARTI, D., KRÜGER, Y., FLEITMANN, D., FRENZ, M. et RIČKA, J. (2012). The effect of surface tension on liquid-gas equilibria in isochoric systems and its application to fluid inclusions. *Fluid Phase Equilibria*, 314(0): 13–21.
- MARTYNOV, S., STRIDE, E. et SAFFARI, N. (2009). The natural frequencies of microbubble oscillation in elastic vessels. *J. Acoust. Soc. Am.*, 126(6):2963–2972.
- MATULA, T. J. (1999). Inertial cavitation and single bubble sonoluminescence. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357(1751):225–249.
- MAURER, H. R. (1971). *Disc electrophoresis and related techniques of polyacrylamide gel electrophoresis*. W. de Gruyter, Berlin & New York.
- MEAKIN, J. R., HUKINS, D. W. L., IMRIE, C. T. et ASPDEN, R. M. (2003). Thermal analysis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) hydrogels. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 14(1):9–15.
- MEI, R., KLAUSNER, J. F. et LAWRENCE, C. J. (1994). A note on the history force on a spherical bubble at finite Reynolds number. *Phys. Fluids*, 6(1):418–420.
- MENCUCCINI, M., GRACE, J. et FIORAVANTI, M. (1997). Biomechanical and hydraulic determinants of tree structure in Scots pine : anatomical characteristics. *Tree Physiology*, 17(2):105–113.
- MEREDITH, D. S. (1961). Spore discharge in *Deighthoniella torulosa* (Syd.) Ellis. *Annals of Botany*, 25(3):271–278.
- MEREDITH, D. S. (1963). Violent spore release in some fungi imperfecti. *Annals of Botany*, 27(1):39–47.
- MILBURN, J. A. (1970). Cavitation and osmotic potentials of *Sordaria* ascospores. *New Phytologist*, 69(1):133–141.
- MINNAERT, M. (1933). On musical air-bubbles and the sounds of running water. *Philosophical Magazine Series 7*, 16(104):235–248.
- MOLLIER, P. (2009). L'échelle nanométrique pour comprendre les fonctions du bois dans l'arbre. *INRA Magazine*, 7:8–9.
- MONEY, N. P. et FISCHER, M. W. F. (2009). *Plant Relationships*, chapitre 6. Biomechanics of Spore Release in Phytopathogens, pages 115–133. Holger B. Deising.
- MØRCH, K. A. (2007). Reflections on cavitation nuclei in water. *Phys. Fluids*, 19:072104.
- MURATA, H., MEYERS, D., KIRKBIR, F., RAY CHAUDHURI, S. et SARKAR, A. (1997). Drying and sintering of bulk silica gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8(1):397–402.
- NOBLIN, X., MAHADEVAN, L., COOMARASWAMY, I. A., WEITZ, D. A., HOLBROOK, N. M. et ZWIENIECKI, M. A. (2008). Optimal vein density in artificial and real leaves. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(27):9140–9144.
- NOBLIN, X., ROJAS, N. O., WESTBROOK, J., LLORENS, C., ARGENTINA, M. et DUMAIS, J. (2012). The fern sporangium : A unique catapult. *Science*, 335(6074):1322.
- NOSIK, V. I. et RUS'YANOV, D. A. (1989). Energy dissipation in a sound wave in the presence of evaporation and condensation at a surface. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 57(5):1290–1298.
- OĞUZ, H. N. et PROSPERETTI, A. (1998). The natural frequency of oscillation of gas bubbles in tubes. *J. Acoust. Soc. Am.*, 103:3301–3308.
- OHL, C.-D., KURZ, T., GEISLER, R., LINDAU, O. et LAUTERBORN, W. (1999). Bubble dynamics, shock waves and sonoluminescence. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357(1751):269–294.
- OVERVELDE, M., HAY, T. A., GARBIN, V., DOLLET, B., ILINSKII, Y. A., ZABOLOTSKAYA, E. A., HAMILTON, M. F., de JONG, N., LOHSE, D. et VERSLUIS, M. (2012). Ultrasound contrast agent microbubble dynamics near a thin compliant membrane. *Communication personnelle, en cours de révision pour J. Acoust. Soc. Am.*

- PADRINO, J., FUNADA, T. et JOSEPH, D. (2008). Purely irrotational theories for the viscous effects on the oscillations of drops and bubbles. *International Journal of Multiphase Flow*, 34(1):61–75.
- PATEK, S. N. et CALDWELL, R. L. (2005). Extreme impact and cavitation forces of a biological hammer : strike forces of the peacock mantis shrimp *Odontodactylus scyllarus*. *Journal of Experimental Biology*, 208(19):3655–3664.
- PATEK, S. N., KORFF, W. L. et CALDWELL, R. L. (2004). Biomechanics : Deadly strike mechanism of a mantis shrimp. *Nature*, 428(6985):819–820.
- PAUZIN, M.-C. (2009). *Modélisation du comportement dynamique d'un agent de contraste ultrasonore*. Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I.
- PEPPIN, S. S. L., ELLIOTT, J. A. W. et WORSTER, M. G. (2005). Pressure and relative motion in colloidal suspensions. *Phys. Fluids*, 17(5):053301–10.
- PEROVA, T., VIJ, J. et XU, H. (1997). Fourier transform infrared study of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA. *Colloid & Polymer Science*, 275(4):323–332.
- PIETRYK, G. (2007). *Panorama de la physique*. Belin.
- PLATEAU, J. A. F. (1873). *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Gauthier-Villars.
- PLATFORD, R. F. (1979). *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, chapitre Experimental Methods : Iso-pestic. CRC Press, Inc.
- PLAZANET, M., BARTOLINI, P., TORRE, R., PETRILLO, C. et SACCHETTI, F. (2009). Structure and acoustic properties of hydrated Nafion membranes. *J. Phys. Chem. B*, 113:10121–10127.
- PLESSET, M. S. (1949). The dynamics of cavitation bubbles. *Journal of Applied Mechanics*, 16:277–282.
- PLESSET, M. S. et CHAPMAN, R. B. (1971). Collapse of an initially spherical vapour cavity in the neighbourhood of a solid boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 47(02):283–290.
- PODUAL, K., DOYLE III, F. J. et PEPPAS, N. A. (2000). Dynamic behavior of glucose oxidase-containing micro-particles of poly(ethylene glycol)-grafted cationic hydrogels in an environment of changing pH. *Biomaterials*, 21(14):1439–1450.
- PROSPERETTI, A. (1987). The equation of bubble dynamics in a compressible liquid. *Phys. Fluids*, 30:3626–3628.
- PROSPERETTI, A., CRUM, L. A. et PUMPHREY, H. C. (1989). The underwater noise of rain. *J. Geophys. Res.*, 94(C3):3255–3259.
- PURCELL, E. M. (1977). Life at low Reynolds number. *American Journal of Physics*, 45:3–11.
- QIN, S., CASKEY, C. F. et FERRARA, K. W. (2009). Ultrasound contrast microbubbles in imaging and therapy : physical principles and engineering. *Physics in Medicine and Biology*, 54(14):4621.
- QIN, S. et FERRARA, K. W. (2007). The natural frequency of nonlinear oscillation of ultrasound contrast agents in microvessels. *Ultrasound Med Biol*, 33(7):1140–1148.
- RANKINE, W. J. M. (1849). On an equation between the temperature and the maximum elasticity of steam and other vapours. *Edinburgh New Philosophical Journal*, XLVII:28–42.
- RAVEN, P. H., EVERT, R. F. et EICHHORN, S. E. (2003). *Biologie Végétale*. De Boeck.
- RAYLEIGH, L. (1879). On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29(196-199):71–97.
- RAYLEIGH, L. (1917). On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. *Philosophical Magazine*, 34:94–98.
- REGUERA, D., BOWLES, R. K., DJIKAEV, Y. et REISS, H. (2003). Phase transitions in systems small enough to be clusters. *J. Chem. Phys.*, 118(1):340–353.
- RENNER, O. (1915). Theoretisches und Experimentelles zur Kohäsionstheorie der wasserbewegung. *Jahrbuch für Wissenschaftliche Botanik*, 56:617–667.
- REYSSAT, E. et MAHADEVAN, L. (2009). Hygromorphs : from pine cones to biomimetic bilayers. *Journal of The Royal Society Interface*, 6(39):951–957.
- RITMAN, K. T. et MILBURN, J. A. (1990). The acoustic detection of cavitation in fern sporangia. *Journal of Experimental Botany*, 41(9):1157–1160.
- ROBINSON, R. A. et STOKES, R. H. (1961). Activity coefficients in aqueous solutions of sucrose, mannitol and their mixtures at 25°C. *J. Phys. Chem.*, 65(11):1954–1958.
- ROBINSON, R. A. et STOKES, R. M. (1965). *Electrolyte Solutions*. Butterworths.
- ROCARD, Y. (1949). *Dynamique générale des vibrations*. Masson & Cie.
- ROCKLAND, L. B. (1960). Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5°C and 40°C. *Analytical Chemistry*, 32:1375–1376.
- ROSNER, S., KLEIN, A., WIMMER, R. et KARLSSON, B. (2006). Extraction of features from ultrasound acoustic

- emissions : a tool to assess the hydraulic vulnerability of norway spruce trunkwood? *New Phytologist*, 171(1):105–116.
- SANE, S. P. et SINGH, A. K. (2011). Water movement in vascular plants : A primer. *Journal of the Indian Institute of Science*, 91:233–242.
- SCHERER, G. W. (1997). Effect of drying on properties of silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215(215): 155–168.
- SCHERER, G. W. et SMITH, D. M. (1995). Cavitation during drying of a gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189(3):197–211.
- SCHOLANDER, P. F., BRADSTREET, E. D., HEMMINGSEN, E. A. et HAMMEL, H. T. (1965). Sap pressure in vascular plants : Negative hydrostatic pressure can be measured in plants. *Science*, 148(3668):339–346.
- SCRIMGER, J. A. (1985). Underwater noise caused by precipitation. *Nature*, 318(6047):647–649.
- SHIMA, A., TOMITA, Y., GIBSON, D. C. et BLAKE, J. R. (1989). The growth and collapse of cavitation bubbles near composite surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 203:199–214.
- SKOTHEIM, J. M. et MAHADEVAN, L. (2004). Dynamics of poroelastic filaments. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 460(2047):1995–2020.
- SMITH, A. M. (1991). Negative pressure generated by octopus suckers : A study of the tensile strength of water in nature. *Journal of Experimental Biology*, 157:257–271.
- SMYTH, G., QUINN, F. X. et MCBRIERTY, V. J. (1988). Water in hydrogels. 2. A study of water in poly(hydroxyethyl methacrylate). *Macromolecules*, 21(11):3198–3204.
- SOBAC, B., COLOMBANI, M. et FORTERRE, Y. (2011). Dynamique de mousses poroélastiques. *Mécanique & Industries*, 12:231–238.
- SPANNER, D. C. (1951). The peltier effect and its use in the measurement of suction pressure. *Journal of Experimental Botany*, 2(2):145–168.
- SPEEDY, R. J. (1982). Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.*, 86(6):982–991.
- SPERRY, J. S. (1986). Relationship of xylem embolism to xylem pressure potential, stomatal closure, and shoot morphology in the palm *Rhapis excelsa*. *Plant Physiology*, 80(1):110–116.
- STRASBERG, M. (1953). The pulsation frequency of nonspherical gas bubbles in liquids. *J. Acoust. Soc. Am.*, 25(3):536–537.
- STROOCK, A. D. et CABODI, M. (2006). Microfluidic biomaterials. *MRS Bulletin*, 31:114–119.
- TANAKA, T. et FILLMORE, D. J. (1979). Kinetics of swelling of gels. *J. Chem. Phys.*, 70(3):1214–1218.
- TANAKA, T., HOCKER, L. O. et BENEDEK, G. B. (1973). Spectrum of light scattered from a viscoelastic gel. *J. Chem. Phys.*, 59(9):5151–5159.
- TAS, N. R., MELA, P., KRAMER, T., BERENSCHOT, J. W. et van den BERG, A. (2003). Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels. *Nano Lett.*, 3(11):1537–1540.
- TAYLOR, T. D. et ACRIVOS, A. (1964). On the deformation and drag of a falling viscous drop at low Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, 18(03):466–476.
- TETENS, O. (1930). Über einige meteorologische Begriffe. *Z. Geophys.*, 6:297–309.
- THOMAS, E. L. (2009). Applied physics : Bubbly but quiet. *Nature*, 462(7276):990–991.
- THOMSON, G. W. (1946). The Antoine equation for vapor-pressure data. *Chem. Rev.*, 38(1):1–39.
- TOLMAN, R. C. (1949). The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys.*, 17(3):333–337.
- TOMITA, Y., ROBINSON, P. B., TONG, R. P. et BLAKE, J. R. (2002). Growth and collapse of cavitation bubbles near a curved rigid boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 466:259–283.
- TREVENA, D. H. (1987). *Cavitation & tension in liquids*. Adam Hilger.
- TYREE, M. T. et DIXON, M. A. (1983). Cavitation events in *Thuja occidentalis* L. ? : Ultrasonic acoustic emissions from the sapwood can be measured. *Plant Physiol.*, 72(4):1094–1099.
- TYREE, M. T. et SPERRY, J. S. (1989a). Characterization and propagation of acoustic emission signals in woody plants : towards an improved acoustic emission counter. *Plant, Cell & Environment*, 12(4):371–382.
- TYREE, M. T. et SPERRY, J. S. (1989b). Vulnerability of xylem to cavitation and embolism. *Annu. Rev. Plant Phys. Mol. Bio.*, 40:19–38.
- TYREE, M. T. et ZIMMERMANN, M. H. (1983). *Xylem Structure and the Ascent of Sap*. Springer-Verlag.
- UNSWORTH, A., DOWSON, D. et WRIGHT, V. (1971). 'cracking joints' : A bioengineering study of cavitation in the metacarpophalangeal joint. *Ann. Rheum. Dis.*, 30:348–358.
- URSPRUNG, A. (1915). Über die Kohäsion des Wassers im Famanulus. *Ber. Dtsch. Bot. Ges.*, 33:153–162.
- van der GELD, C. (2002). On the motion of a spherical bubble deforming near a plane wall. *Journal of Engineering Mathematics*, 42(2):91–118.

- van der SMAN, R. G. M. (2007). Soft condensed matter perspective on moisture transport in cooking meat. *AIChE J.*, 53(11):2986–2995.
- van der SMAN, R. G. M. et MEINDERS, M. B. J. (2011). Prediction of the state diagram of starch water mixtures using the Flory-Huggins free volume theory. *Soft Matter*, 7(2):429–442.
- VERSLUIS, M., SCHMITZ, B., von der HEYDT, A. et LOHSE, D. (2000). How snapping shrimp snap : Through cavitating bubbles. *Science*, 289(5487):2114–2117.
- VERVOORT, S. (2006). *Comportement d'hydrogels gonflés dans des solutions de polymères sous action mécanique*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- VINCENT, O. et MARMOTTANT, P. (2011). Carnivorous Utricularia : the buckling scenario. *Plant Signaling and Behavior*, 6:1752–1754.
- VINCENT, O., MARMOTTANT, P., QUINTO-SU, P. A. et OHL, C.-D. (2012). Birth and growth of cavitation bubbles within water under tension confined in a simple synthetic tree. *Phys. Rev. Lett.*, 108(18):184502.
- VINCENT, O., RODITCHEV, I. et MARMOTTANT, P. (2011a). Spontaneous firings of carnivorous aquatic *Utricularia* traps : Temporal patterns and mechanical oscillations. *PLoS ONE*, 6(5):e20205.
- VINCENT, O., WEISSKOPF, C., POPPINGA, S., MASSELTHER, T., SPECK, T., JOYEUX, M., QUILLIET, C. et MARMOTTANT, P. (2011b). Ultra-fast underwater suction traps. *Proceedings of the Royal Society B : Biological Sciences*, 278(1720):2909–2914.
- WAGNER, W. et PRUSS, A. (1993). International equations for the saturation properties of ordinary water substance. revised according to the international temperature scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22(3):783–787.
- WAGNER, W. et PRUSS, A. (2002). The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31(2):387–535.
- WHEELER, T. D. et STROOCK, A. D. (2008). The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree. *Nature*, 455:208–212.
- WHEELER, T. D. et STROOCK, A. D. (2009). Stability limit of liquid water in metastable equilibrium with subsaturated vapors. *Langmuir*, 25(13):7609–7622.
- WHEELER, T. D. et STROOCK, A. D. (2012). Psychrometric measurement of the conductance of water through hydrogel membranes. *Communication personnelle, article en cours de soumission*.
- WICHTERLE, O. et LIM, D. (1960). Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 185(4706):117–118.
- WIEDERHOLD, P. R. (1997). *Water Vapor Measurement - Methods and Instrumentation*. Marcel Dekker, Inc.
- WIJMAN, J. et BAKER, R. (1995). The solution-diffusion model : a review. *Journal of Membrane Science*, 107:1–21.
- WINSTON, P. W. et BATES, D. H. (1960). Saturated solutions for the control of humidity in biological research. *Ecology*, 41:232–237.
- WINTERTON, R. H. S. (1977). Nucleation of boiling and cavitation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 10(15):2041–2056.
- WORTHINGTON, A. M. (1908). *A study of splashes*. Longmans, Green and Co.
- YARIN, A. (2006). Drop impact dynamics : Splashing, spreading, receding, bouncing ... *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 38(1):159–192.
- YASUI, K. (1996). Variation of liquid temperature at bubble wall near the sonoluminescence threshold. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(9):2830–2840.
- YOUNT, D. E. (1979). Skins of varying permeability : A stabilization mechanism for gas cavitation nuclei. *J. Acoust. Soc. Am.*, 65(6):1429–1439.
- ZABOLOTSKAYA, E. A., ILINSKII, Y. A., MEEGAN, G. D. et HAMILTON, M. F. (2005). Modifications of the equation for gas bubble dynamics in a soft elastic medium. *J. Acoust. Soc. Am.*, 118:2173–2181.
- ZHANG, L. V., BRUNET, P., EGGERS, J. et DEEGAN, R. D. (2010). Wavelength selection in the crown splash. *Phys. Fluids*, 22(12):122105–9.
- ZHENG, Q., DURBEN, D. J., WOLF, G. H. et ANGELL, C. A. (1991). Liquids at large negative pressures : Water at the homogeneous nucleation limit. *Science*, 254(5033):829–832.
- ZWAAN, E., LE GAC, S., TSUJI, K. et OHL, C.-D. (2007). Controlled cavitation in microfluidic systems. *Physical Review Letters*, 98(25):254501.
- ZWIENIECKI, M. A., MELCHER, P. J. et MICHELE HOLBROOK, N. (2001). Hydrogel control of xylem hydraulic resistance in plants. *Science*, 291(5506):1059–1062.





## **Dynamique de bulles de cavitation dans de l'eau micro-confinée sous tension**

### **Application à l'étude de l'embolie dans les arbres**

Les liquides sont capables, comme les solides, de supporter des forces de traction. Ils sont alors à pression négative (c'est-à-dire en tension), dans un état qui est métastable. Le retour vers un état stable à pression positive peut se faire par la nucléation d'une bulle, un processus appelé cavitation.

Dans cette thèse nous nous intéressons aux propriétés de la cavitation en milieu confiné, avec un accent particulier sur la dynamique des bulles. Ce sujet est motivé par l'étude du transport de l'eau dans les arbres dont une partie (la sève montante) se fait sous tension, dans des canaux micrométriques. La cavitation entraîne alors l'embolie des éléments conducteurs de sève, c'est-à-dire leur remplissage par du gaz.

Une grande partie du manuscrit est consacrée à l'étude de la cavitation dans un milieu modèle, où de l'eau est confinée dans des inclusions sphériques micrométriques au sein d'un hydrogel. L'évaporation passive de l'eau à travers le gel permet de générer des pressions négatives, et la cavitation peut se produire spontanément ou être déclenchée à l'aide d'un laser. Nous résolvons la dynamique subséquente de la bulle à l'aide de diverses méthodes (caméra "time-lapse" ou caméra rapide, diffusion de la lumière, strobophotographie laser ...) et montrons qu'après une séquence inertielle ultra-rapide, la bulle atteint un état d'équilibre temporaire, puis grossit de manière quasi-statique sous l'effet des flux d'eau dans l'hydrogel, provoquant "l'embolie" de l'inclusion.

Une place importante est accordée à un chapitre de théorie qui explore d'une part les propriétés thermodynamiques d'un liquide confiné à pression négative, et d'autre part la dynamique aux temps courts de bulles de cavitation dans de tels systèmes. Nous proposons ainsi une équation de Rayleigh-Plesset modifiée qui rend compte de l'accélération importante des oscillations radiales des bulles que nous avons observée expérimentalement. La compressibilité du liquide et l'élasticité du confinement sont des éléments-clés de ce modèle.

Enfin, nous discutons l'application des résultats précédents dans le contexte des arbres, tout en proposant une nouvelle méthode expérimentale qui permet un suivi optique du processus d'embolie. Nous présentons quelques résultats obtenus sur des échantillons de pin sylvestre.

#### **Mots-clés**

Nucléation – Confinement – Pression Négative – Dynamique de Bulles – Arbre – Hydrogel

## **Dynamics of cavitation bubbles in micro-confined water under tension**

### **Application to the study of embolism in trees**

Liquids can sustain traction forces, as solids do. In this case, they are at negative pressure (that is, under tension), in a metastable state. Nucleation of a bubble can occur, leading the system back to a stable state : this process is called cavitation.

In this PhD work, we are interested in the properties of cavitation in a confined liquid, with a particular emphasis on bubble dynamics. This study is motivated by the context of water transport in plants : ascending sap is indeed under tension, in natural micro-channels. Cavitation then leads to embolism, *i.e.* the gas-filling of these channels.

A significant part of the manuscript is devoted to the study of cavitation in a model system : spherical inclusions of water are embedded in a hydrogel, and passive evaporation of water through the gel allows the generation of negative pressures. Cavitation can then happen spontaneously or be triggered with a laser. We resolve the subsequent dynamics of the bubble, using several methods (fast or time-lapse camera, light scattering, laser strobe photography ...), showing that after a first ultra-fast inertial step, the bubble reaches a temporary equilibrium. Then, it slowly grows due to fluxes in the hydrogel, leading to full embolism of the inclusion.

A theoretical chapter follows. First, the thermodynamical properties of a confined liquid under negative pressure are investigated. In a second part, we focus on the dynamics of cavitation bubbles in such systems, at short time scales. We derive a modified Rayleigh-Plesset equation which accounts for the experimentally observed ultra-fast radial oscillations of the bubbles. Liquid compressibility and confinement elasticity are key ingredients in this model.

Last, the applicability of the previous results in the context of trees is discussed. A new method to directly study embolism in trees by optical means is also presented, and applied to Scots pine samples.

#### **Keywords**

Nucleation – Confinement – Negative Pressure – Bubble Dynamics – Tree – Hydrogel