

# Congélation de liquides et singularités géométriques

## Matériel et méthodes

### I. Introduction

Ce document constitue la partie « Matériel et méthodes » du *Projet Scientifique en Equipe (PSE)* sur le thème *Congélation de liquides et singularités géométriques*. Ce thème a été étudié d'avril 2015 à mars 2016 par Alice Grangier, Agathe Mocellin et Elodie Pradayrol (133<sup>e</sup> promotion de l'ESPCI Paris).

Dans le domaine de l'aviation, les industriels cherchent à comprendre le phénomène de la congélation des liquides afin de protéger les instruments et appareils utilisés à très haute altitude. Au cours des études menées sur ce sujet, il a été remarqué que, lorsqu'une goutte d'eau liquide est mise en contact avec une surface plane à température négative, la goutte d'eau gèle en formant un pic en son sommet. L'objectif de notre PSE a donc été de reproduire ce phénomène en faisant varier certains paramètres judicieusement choisis pour le comprendre.

### II. Littérature et théorie du phénomène

La littérature est peu prolifique sur ce sujet. Les quelques études qui ont été publiées proviennent essentiellement d'une collaboration entre Philippe Brunet du laboratoire *Matière et Systèmes Complexes* (UMR CNRS 7057) et J. H. Snoeijer de l'université de Twente aux Pays-Bas.

#### 1) Prédiction de la présence de la singularité par la mise au point d'un modèle

L'objectif principal des articles publiés dans ce domaine de recherche est d'établir un modèle permettant de chercher le ou les paramètres fondamentaux responsables de la formation d'un pic lors de la congélation d'une goutte d'eau en contact avec une surface froide. Ainsi, grâce à ce modèle, il serait possible de prévoir la forme d'une goutte congelée de manière fiable.

Un tel modèle a été développé par Philippe Brunet et J. H. Snoeijer dans leur article *Pointy ice drops : how water freezes into a singular shape*. Une hypothèse importante a été faite en amont : les chercheurs ont considéré que le front de congélation restait parfaitement horizontal au cours du processus.

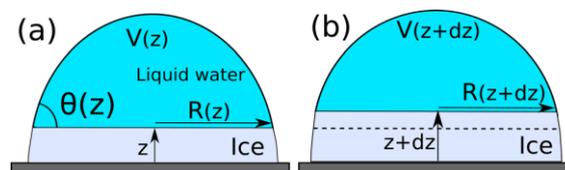


Schéma des notations et hypothèses utilisées dans l'article *Pointy ice-drops : how water freezes into a singular shape*

Grâce à cette hypothèse, les chercheurs ont pu identifier un paramètre fondamental dans la détermination de la présence d'une singularité : **le rapport (noté  $u$ ) entre la densité de la phase solide et la**

**densité de la phase liquide du fluide étudié.** Cet unique paramètre semble donc être responsable de la formation d'une singularité. On peut aisément le comprendre en raisonnant « avec les mains » : si la densité de la phase solide est plus faible que la densité de la phase liquide (à masse égale), alors, en gelant, la phase solide va prendre un volume plus important que la phase liquide. Ainsi, la phase liquide est « poussée » vers le haut ... jusqu'à ce que le volume de la phase liquide devienne très faible et forme un pic.

Quelques valeurs de  $u$  :

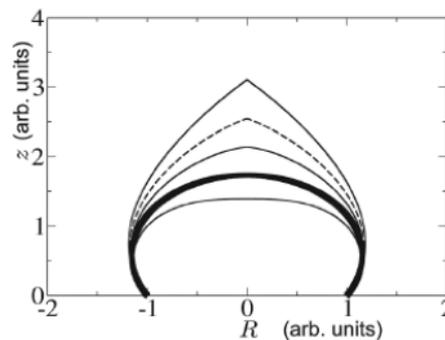
- Eau :  $u = 0,92$
- Gallium :  $u = 0,97$
- PEG 400 (polymère) :  $u = 1,09$

Il apparaît que l'eau forme un pic, le gallium présente uniquement quelques déformations en surface et le polymère garde une forme sphérique. Les chercheurs ont pu établir les prévisions suivantes :

Rapports  $v$  :

- $v = 0,65$
- $v = 0,75$
- $v = 0,85$
- $v = 1$
- $v = 1,2$

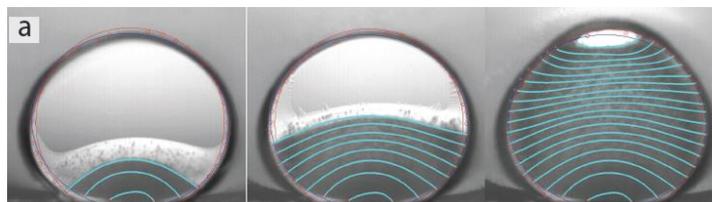
(De haut en bas)



Modèle théorique de la forme d'une goutte gelée en fonction du rapport de densité  $u$  (*Pointy ice-drops : how water freezes into a singular shape*)

Ce modèle présente donc quelques limites, car il ne permet pas d'expliquer la formation d'un pic lors de la congélation d'une goutte d'eau, ni les déformations observées en surface du gallium. Empiriquement, la valeur critique de  $u$  semble donc se trouver entre 0,92 et 0,97 et non à 1.

Le fait que ce premier modèle ne concorde pas parfaitement avec l'expérience peut s'expliquer par l'hypothèse de départ d'un front de congélation horizontal. En effet, après une meilleure observation du phénomène, il apparaît que le front de congélation présente une courbure non négligeable, de façon à être toujours perpendiculaire aux bords de la goutte.

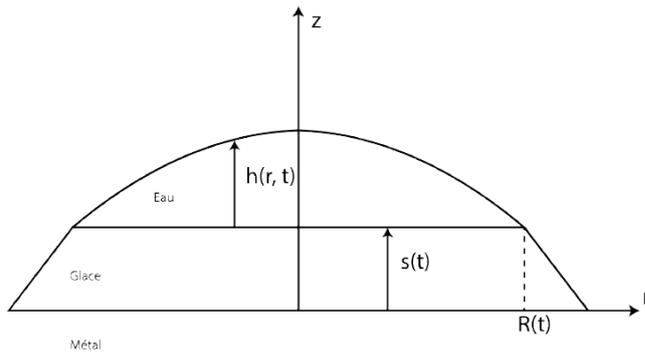


Le front de congélation est courbé et sa courbure s'inverse au cours de la congélation (*Pointy ice-drops : how water freezes into a singular shape*)

Un modèle plus précis, tenant compte de la courbure du front de congélation, a commencé à être mis au point par Michael Nauenberg de l'université de Californie dans son article *Conical tip in frozen water drops*.

## 2) Vitesse de congélation

La vitesse de congélation fait partie des paramètres importants de ce phénomène. Une modélisation a été mise au point par Virgile Thiévenaz (131<sup>ème</sup> promotion de l'ESPCI Paris). En supposant que le front de congélation reste parfaitement horizontal au cours du phénomène, il obtient :



$$h(t) = \sqrt{2D_S * \frac{C_{PS}(T_f - T_0)}{L_f}} \sqrt{t}$$

#### Modélisation de la propagation du front de congélation

avec :

- $D_S$  : coefficient de diffusion thermique dans la glace
- $C_{PS}$  : chaleur spécifique de la glace
- $T_f$  : température de fusion de l'eau
- $L_f$  : chaleur latente de fusion de l'eau
- $T_0$  : température de la surface du support
- $h(t)$  : hauteur du front de congélation

D'après ce modèle, il apparaît que la hauteur du front de congélation varie comme la racine carré du temps. Ainsi, par dérivation, on en déduit que la vitesse de congélation varie comme  $\frac{1}{\sqrt{t}}$ .

#### 3) L'angle au pic

Les articles de Philippe Brunet et J. H. Snoeijer semblent indiquer que l'angle au pic ne varie pas.

#### 4) Bibliographie complète

J. H. Snoeijer and P. Brunet. Pointy ice-drops : How water freezes into a singular shape. *American Journal of Physics*, 2012.

A. G. Marin, O. R. Enriquez, P. Brunet, P. Colinet and J. H. Snoeijer. Universality of tip singularity formation in freezing water drops. *Physical Review Letters*, 2014.

M. Nauenberg. Conical tip in frozen water drops. *American Journal of Physics*, 2014.

V. Thiévenaz. Propagation d'un front de solidification dans une goutte liquide. *Rapport de stage à l'Institut Jean Le Rond d'Alembert*, 2012.

### III. Liste du matériel

Le matériel suivant est nécessaire pour réaliser cette expérience :

#### **Alimentation**

- Modules Peltier

DC Power Supply (0-30 V ; 0-3 A)

Référence : HY3003

Prix : 95 \$

[http://www.elexp.biz/tst\\_3003.htm](http://www.elexp.biz/tst_3003.htm)

- Lampe Metrix 413D

### **Refroidissement**

- 2 modules Peltier 5.1 W ; 1,09 A ; 9,4 V ; 40 x 40 mm  
Fabricant : European Thermodynamics  
Référence fabricant : GM250-127-14-16  
Prix : 50 €  
<http://fr.rs-online.com/web/p/modules-peltier/6937080/>
- Réservoir thermique Cylindre métallique (H = 20 cm et R = 7 cm)
- Cavité Carton tapissé de feuilles blanches pour homogénéiser l'éclairage
- Thermocouple Fabricant : National Instrument  
Référence boîtier : NI USB TC 01 (compatible avec les thermocouples de type J, K, R, S, T, N, E et B)  
Prix : 137 €  
<http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/fr/nid/208177#productlisting>
- Pâte thermique Silicone free heat sink grease (12 seringues de 8 g)  
Fabricant : Chemtronics  
Référence fabricant : CW 7270  
Prix : 148,13 \$  
<https://www.chemtronics.com/p-714-circuitworks-silicone-free-heat-sink-grease.aspx>

### **Eclairage**

- Lampe LED Modèle DL-011-AW-01W (180 x 20 mm)  
Fabricant : LED de France  
Référence : 25-001  
Prix : 45 € HT  
<http://www.leddefrance.com/panneaux-et-dalles-led-index-dl-011-aw-01w-f.html>

### **Enregistrement de l'expérience**

- Caméra Basler acA1300-60gm GigE + boîtier PHIMONG + câble Ethernet  
Fabricant : Basler  
Prix : 760 €  
<http://www.baslerweb.com/en/products/cameras/area-scan-cameras/ace/aca1300-60gm>

### **Expérience**

- Micropipette (20-200 µL) Fabricant : Gilson  
Référence : PIPETMAN Classic™ P200 (F123601)  
Prix : 206 €  
<http://www.gilson.com/en/Pipette/Products/47.221/Default.aspx#.VyCg9PmLTIU>
- Cache noir Carton de 7 cm x 5 cm recouvert de laque noir

- Pâte à fixe/scotch
- Eau distillée dégazée                      Protocole de dégazage détaillé ci-dessous
- Moules    Film alimentaire en aluminium
- Cellule de Hele-Shaw                          En kit, constituée de :
  - Deux plaques hydrophobes
  - Deux pièces en aluminium taillées
- Plaques hydrophobes                          Lames de microscope de 1,0 mm d'épaisseur silanisées (protocole de silanisation détaillé ci-dessous)
- Pièces en aluminium taillées                Schéma avec dimensions par l'atelier de l'ESPCI Paris

**Matériel pour dégazer l'eau distillée (montage détaillé ci-dessous)**

- Agitateur magnétique
- Barreau aimanté
- Fiole à vide
- Verre de montre
- Pompe à vide

**Logiciels**

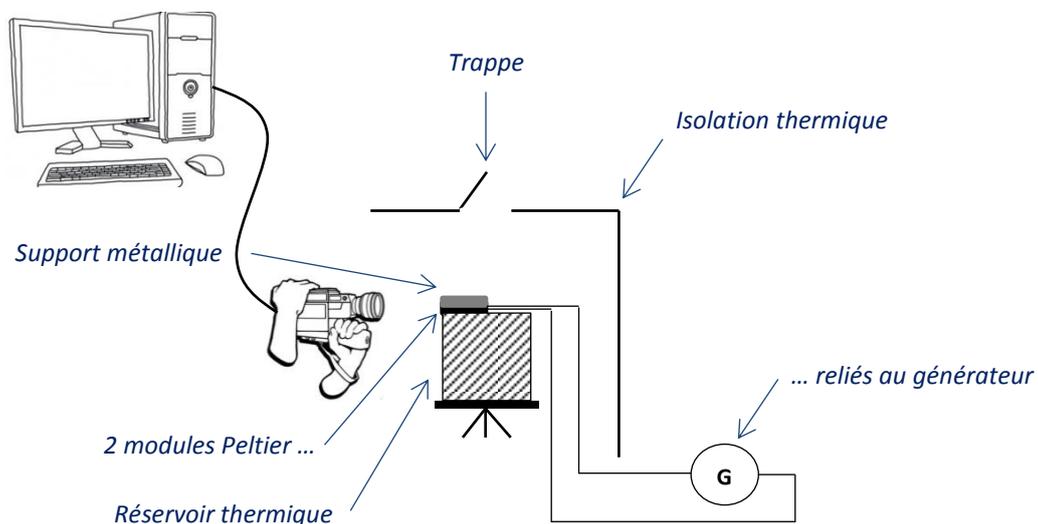
- Pylon viewer                                      Logiciel associé à la caméra  
*<http://www.baslerweb.com/en/products/software/pylon-windows>*
- ImageJ    Logiciel d'édition d'image  
*[http://www.01net.com/telecharger/windows/Multimedia/creation\\_graphique/fiches/42574.html](http://www.01net.com/telecharger/windows/Multimedia/creation_graphique/fiches/42574.html)*
- Matlab    Logiciel de programmation (R2015b ; licence étudiante – ESPCI Paris)

N.B. : dans le cadre des PSE, seuls les modules Peltiers ont dû être achetés, le reste du matériel se trouvait déjà sur place ou a été emprunté aux laboratoires de l'ESPCI Paris.

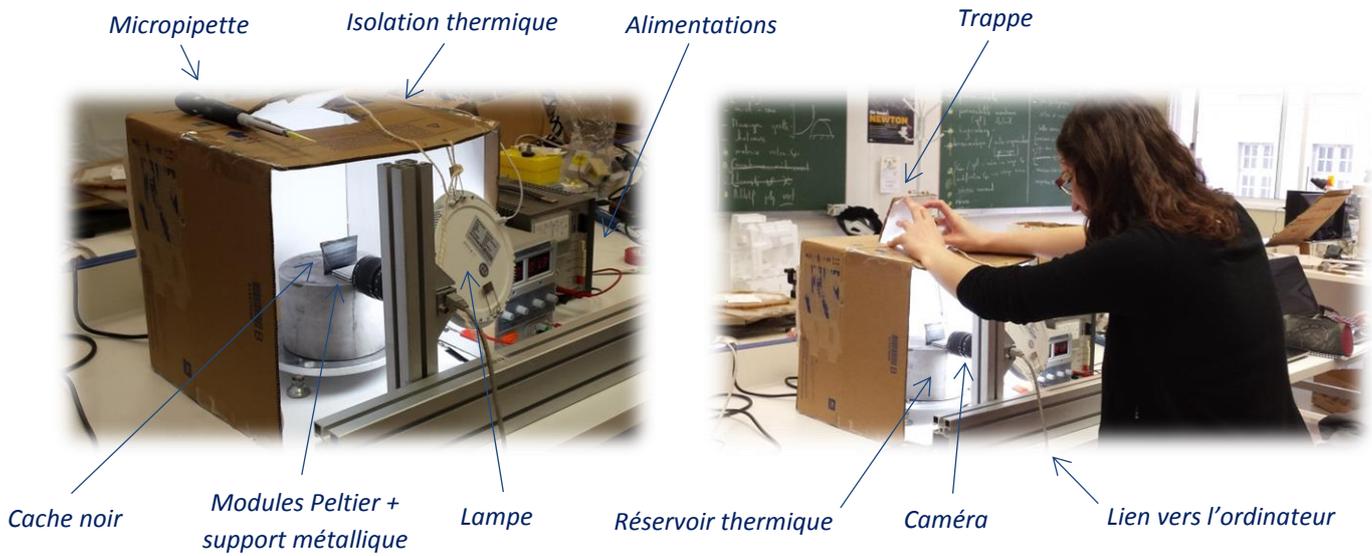
**IV. Montage expérimental**

1) Montage global de l'expérience

Le schéma du montage expérimental est le suivant :

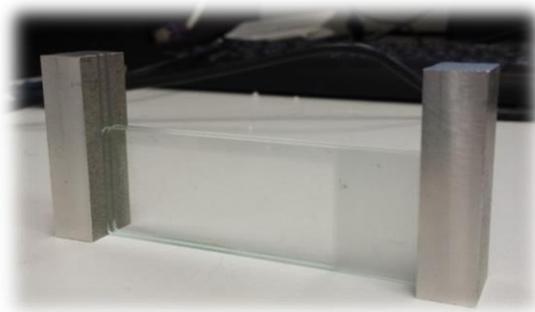


Quelques photos de notre montage expérimental :



2) Montage annexe : « Cellule de Hele-Shaw »

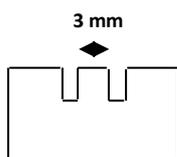
La cellule de Hele-Shaw utilisée dans notre expérience est composée de deux lames de microscope rendues hydrophobes par silanisation, et de deux pièces de métal :



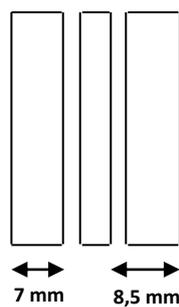
Cellule de Hele-Shaw utilisée au cours de notre PSE

Les dimensions des pièces métalliques sont les suivantes :

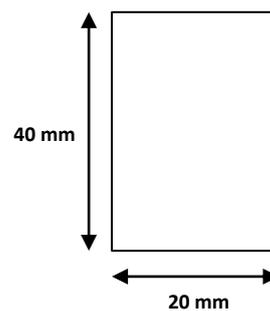
Vue de dessus et de dessous



Face avant



Face arrière

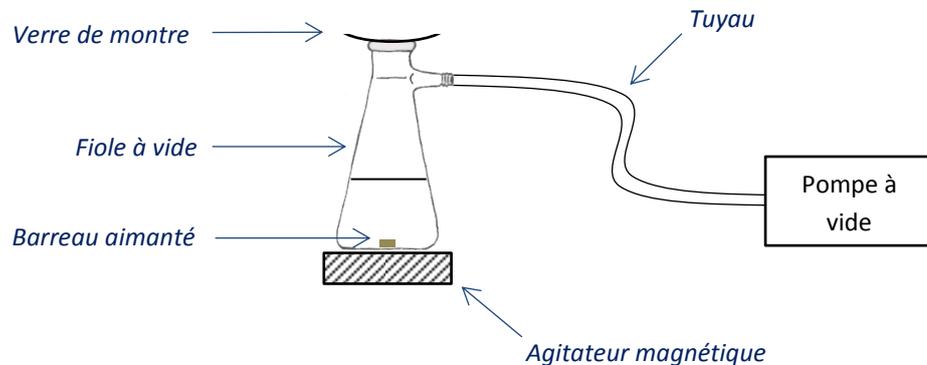


Vue de côté



### 3) Montage annexe : « Dégazage de l'eau distillée »

Le schéma du montage nécessaire pour dégazer l'eau distillée dont nous avons besoin pour nos expériences est le suivant :



## V. Protocole expérimental

### 1) Protocole général

Sortir le réservoir thermique du congélateur à  $-20^{\circ}\text{C}$  en utilisant des gants et le poser sur le support.

Appliquer de la pâte thermique sous le module Peltier qui va être au contact du réservoir, entre les deux modules Peltier et entre le support métallique en aluminium et le deuxième module Peltier.

Fixer le cache noir sur le réservoir thermique à l'aide de la pâte à fixe.

Fixer le thermocouple sur le support métallique à l'aide de la pâte thermique. Le maintenir grâce à des poids ou du scotch.

Brancher le port USB du thermocouple sur l'ordinateur : le logiciel associé se lance automatiquement.

Allumer la lampe en réglant la tension à  $U = 18\text{ V}$ .

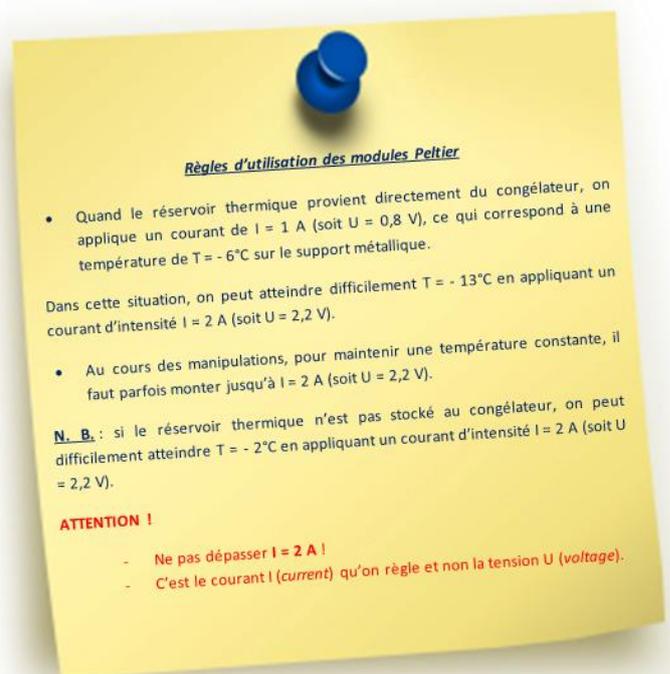
Appliquer un courant aux bornes des modules Peltier, branchés en parallèle sur le générateur. Les réglages en tension sont indiqués ci-contre.

En attendant que la température du support métallique se stabilise, créer un nouveau dossier dont le titre contient le nom et la date de l'expérience.

Ouvrir le logiciel Pylon Viewer et sélectionner la caméra adéquate.

Pour enregistrer une série d'image de l'expérience, cliquer sur le bouton en forme de cercle rouge. Les paramètres à sélectionner sont :

- Sequence of still images
- Output format : tiff



- Recording buffer size : 4 000 frames
- Sampling ; Time – based recording
- Record a frame every 40 ms
- Start recording
- Exposure time : 5 000,0 μs

Après avoir démarré l'enregistrement de la caméra et de la température, on dépose une goutte avec une micropipette par la trappe. Si besoin est, refaire la mise au point de la caméra.

Arrêter l'enregistrement quand la congélation de la goutte est finie.

2) Protocole spécifique : « Congélation dans des moules »

Dans le cas de la congélation de gouttes dans des moules, il faut placer les moules sur le support métallique avant d'allumer l'alimentation des modules Peltier.

3) Protocole spécifique : « Congélation dans une cellule de Hele-Shaw »

Dans le cas de la congélation de gouttes dans une cellule de Hele-Shaw, il faut placer la cellule sur le support métallique avant toute manipulation.

La goutte d'eau est injectée entre les deux plaques hydrophobes à l'aide d'une seringue et non d'une micropipette.

4) Protocole spécifique : « Etude de la surfusion »

Dans le cas de l'étude de la surfusion, la goutte doit être déposée sur le support métallique avant d'allumer l'alimentation des modules Peltier.

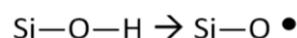
5) Protocole spécifique : « Etude du gallium »

Dans le cas de l'étude de la congélation du gallium, il ne faut **ABSOLUMENT** pas utiliser le support métallique : le gallium est déposé directement sur les modules Peltier, sous peine de détruire entièrement le support.

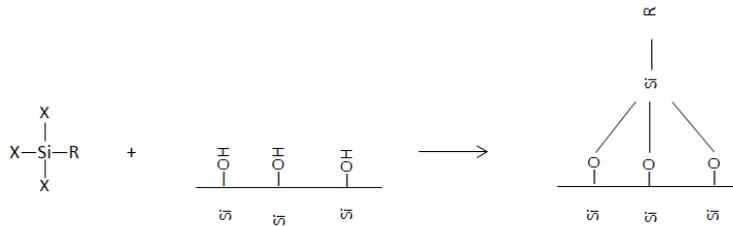
Le gallium est chauffé à l'aide d'un briquet pour faire tomber une goutte sur les modules Peltier (la goutte n'étant pas sphérique, il faut essayer au maximum de lui donner un aspect homogène à l'aide d'un cône de micropipette). Il est préférable de réaliser cette étape devant une source chaude (ex : radiateur) pour maintenir le gallium à l'état liquide. La température de fusion du gallium étant de 30°C, il n'est pas nécessaire de brancher les modules Peltier.

6) Protocole annexe : « Silanisation de lames de microscope »

Les lames de microscope classiques sont placées quelques minutes dans une enceinte plasma à oxygène pour enlever les hydrogènes des hydroxyles à la surface du verre. L'air contenu dans le réacteur vire au violet-rose. La réaction ayant lieu est la suivante :



Puis on dépose quelques gouttes de silane sur chaque lame préalablement placée dans une boîte de pétri avec des cristaux absorbant l'humidité. On referme la boîte de Pétri que l'on place à l'étuve à 60°C et l'on attend 20 à 30 min. La réaction ayant lieu est la suivante :



La formation de liaisons siloxane Si—O—Si très stables à la surface du verre donne les propriétés hydrophobes permanentes recherchées à la surface.

#### 7) Protocole annexe : « Dégazage de l'eau distillée »

De l'eau fraîchement distillée est introduite dans une fiole à vide, préalablement lavée avec de l'eau distillée. Un barreau aimanté lavé préalablement à l'eau distillée est ajouté dans l'eau. La pompe à vide est reliée à la fiole à vide par un tuyau hermétique.

Lorsque le montage est stabilisé\*, l'agitateur magnétique est allumé, de façon à animer le barreau aimanté et ainsi, agiter la solution. La pompe à vide est allumée pour faire le vide au sein de la fiole à vide.

Si tout se passe bien, le verre de montre peut être placé sur la fiole à vide pour fermer (de manière non étanche) la fiole à vide.

\* S'il est difficile de stabiliser le montage, on peut maintenir la fiole à vide grâce à une pince fixée à une potence.

## VI. Programmes nécessaires à l'analyse des données

Deux programmes sur Matlab ont été développés afin de pouvoir analyser rapidement les images enregistrées :

- Programme A

Ce programme a pour objectif de connaître la hauteur du front de congélation en fonction du temps. Cette donnée est importante, car elle nous permet de remonter à la vitesse de congélation et donc de modéliser le phénomène en question.

Pour cela, nous utilisons les fonctions Matlab classiques d'analyse d'image appliquées sur une image de la série à exploiter puis nous réitérons ceci sur toutes les images de la série, ce qui nous permet d'obtenir le graphe d'évolution temporelle du front de congélation.

*Détail de l'analyse d'une image :*

- Sélectionner les images à traiter
- Sur la première image de la série, tracer un trait vertical sur le parcours du front de congélation sur toute la hauteur de la goutte : ce trait sert de référence de longueur pour le programme sur toute la série d'images
- Etablir une échelle de longueur
- Enregistrer les coordonnées des extrémités du segment
- Détection du front de congélation :

- Tracer le profil de gris le long du segment : le front congélation se trouve à l'endroit où la différence de niveaux de gris est la plus importante
- Enregistrer la hauteur correspondante

**N. B.** : Nous vous conseillons d'enregistrer les tableaux de données, plutôt que le graphe lui-même dans un fichier Excel, afin que les données soient facilement manipulables (en vue de présentations futures).

- **Programme B**

Ce programme a pour objectif de mesurer l'angle du pic, ainsi que les angles à la base de la goutte. Ces données sont importantes, car elles nous permettent de mettre en avant les paramètres influençant la formation de la singularité.

De même, nous utilisons les fonctions Matlab classiques d'analyse d'image appliquées sur une image de la série à exploiter puis nous réitérons ceci sur toutes les images de la série, ce qui nous permet d'obtenir des graphes d'évolution temporelle des angles au sommet et à la base.

*Détail de l'analyse d'une image :*

- Rogner la partie de l'image où se situe la goutte
- Pointer les points délimitant les segments où sont calculés les niveaux de gris, à proximité des sommets des angles nous intéressant
- Trouver l'équation du contour de la goutte : convertir l'image rognée en noir et blanc et trouver le plus grand objet, c'est le contour de la goutte dont on sauvegarde les coordonnées de tous les pixels.
- Recherche des coordonnées du sommet de la goutte
- Subdivision de la goutte en 2 parties : gauche et droite puis en 2 sous-parties : pic et base.
- Sur chaque partie :
  - Sommet :
    - ✓ Sélection des pixels les plus proches de l'origine
    - ✓ Régression par un polynôme d'ordre 2 des pixels précédents
    - ✓ Dérivation du polynôme obtenu
  - Base :
    - ✓ Positionnement de l'origine au sommet de l'angle à la base
    - ✓ Sélection des pixels les plus proches de l'origine qui correspondent réellement au début de la goutte
    - ✓ Régression par un polynôme d'ordre 2 des pixels précédents
    - ✓ Dérivation du polynôme obtenu
  - Faire les produits scalaires de dérivées des polynômes obtenus avec les axes horizontaux et/ou verticaux, on obtient alors les valeurs de l'angle à la base et du demi-angle au sommet

**N. B.** : Ces deux programmes sont disponibles en s'adressant à l'une des trois membres du groupe.