THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Dynamique des fluides

Présentée et soutenue par :

M. EMERYK ABLONET

le lundi 24 février 2020

Titre :

Etude expérimentale de la solidification d'une goutte d'eau

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)

Directeur(s) de Thèse :

M. DOMINIQUE LEGENDRE

M. JULIEN SEBILLEAU

Rapporteurs :

M. CHRISTOPHE JOSSERAND, CNRS PARIS

M. PHILIPPE BRUNET, CNRS PARIS

Membre(s) du jury :

M. LAURENT LIMAT, ESPCI PARIS, Président

M. DOMINIQUE LEGENDRE, TOULOUSE INP, Membre

M. JEROME GRAS, AIRBUS FRANCE, Invité(e)

M. JULIEN SEBILLEAU, TOULOUSE INP, Membre

MME CLAIRE LAURENT, ONERA TOULOUSE, Membre

M. PHILIPPE TORDJEMAN, TOULOUSE INP, Membre

M. THOMAS SEON, INSTITUT JEAN LE ROND D'ALEMBERT, Membre

Résumé

La compréhension et la prévision des phénomènes de givrage sont un enjeu majeur de l'industrie. En cas de conditions givrantes favorables, avant d'avoir l'autorisation de décoller les avions doivent passer par une étape de dégivrage. Ce dégivrage se fait par pulvérisation d'un liquide contenant du glycol. Cette obligation entraine un coût financier pour les compagnies aériennes, des délais pour les passagers et un impact environnemental. C'est pourquoi l'industrie aéronautique innove dans la création de nouvelles surfaces (peinture, micro-structuration de surface) et aussi dans l'utilisation de nouvelles techniques de dégivrage.

Cette thèse s'inscrit dans le programme ANR ICEWET (projet national dont cinq partenaires font partis, quatre laboratoires de recherche ITODYS, MSC, LMFA et IMFT et un industriel AIRBUS innovation). Ce projet vise à mieux comprendre les problématiques de givrage au sol en tenant compte des conditions environnementales et des conditions de mouillage. L'originalité de ce projet est de s'intéresser au givrage au travers de la problématique de la surface. Ainsi les différents partenaires s'intéressent à l'étude de nouvelles techniques de dégivrage (ondes acoustiques de surface), au développement de nouvelles surfaces et à la caractérisation du rôle de la ligne de contact et de l'environnement sur le givrage.

En particulier à l'IMFT on cherche à améliorer la compréhension du givrage sur des systèmes réalistes à l'aide d'études numériques et expérimentales. Ces études couplées visent à améliorer la modélisation et donc la prédiction du givrage.

Cette thèse expérimentale a pour but de faire une étude paramétrique des phénomènes influents sur le givrage. L'étude paramétrique permet de déterminer l'importance sur le givrage de divers paramètres physique tels que la température de l'environnement, la surface de contact, le rôle de l'humidité de l'air ou encore les conditions de mouillage.

Les expériences sont menées dans une enceinte climatique permettant de réguler la température et l'humidité à pression ambiante. Le principe est alors d'observer le givrage au travers d'une goutte d'eau d'une dizaine de microlitres posée sur un substrat dont on peut contrôler la température. Différents substrats modèles sont utilisés afin de faire varier les conditions de mouillage, ainsi que des surfaces aéronautiques réelles avec la possibilité d'incliner le substrat.

L'observation se fait à l'aide d'une caméra ce qui permet de quantifier la cinétique du givrage. Les différents facteurs pouvant influencer le givrage d'une goutte sont alors isolés un à un pour déterminer leurs importances. On montrera ainsi que la solidification est un phénomène relativement reproductible qui dépend de l'humidité relative de l'air. En fin de solidification une pointe se forme. On montrera que plus l'humidité relative est importante plus l'angle de la pointe est important. On proposera également un modèle 2D de dilatation afin de mieux prédire la forme de la goutte au cours de la solidification.

On montrera que solidification de petites gouttes sur un substrat incliné n'est que peu influencée par l'inclinaison. On retrouvera des cinétiques comparables dans les cas inclinés et horizontaux. De même l'angle formé par la pointe est comparable dans ces deux situations.

On fera aussi les mêmes observations pour des gouttes non axisymétriques et formant une ligne de contact complexe avec le substrat.

Abstract

The knowledge of freezing and its prediction are a major industrial challenge. In atmospheric freezing conditions, planes have to be de-iced before take-off. De-icing consists on applying a fluid containing glycol on all the plane. This mandatory step leads to delay for passengers, financial cost for airlines and have an environmental impact. That is why aeronautical industry invests and innovates in new surfaces (such as painting, or surface micro-structuration) and in de-icing techniques.

This thesis makes part of the ICEWET ANR program (five partners are in this project, four are French laboratories ITODYS, MSC, LMFA and IMFT and one is an industrial AIRBUS innovation). The aim of this project is to better understanding ground freezing and the influence of wetting properties and of the ambient on it. The originality of this project is to treat the freezing through the surface condition. So, the different partners study surface method to de-ice (acoustic surface waves), elaborate new ice-phobic surfaces and try to understand the importance of surface on freezing.

Numerical studies coupled with experimental studies are performed at IMFT to understand and propose an improvement in icing knowledge for realistic icing condition.

In this experimental thesis we mainly focus on a parametric study of parameters which could have an impact on the freezing. This study permits to determine which parameter is relevant on icing among ambient temperature, surface temperature, ambient humidity or wetting conditions.

Experiments are made in a climatic chamber to regulate air temperature and humidity at atmospheric pressure. The objective is then to observe the icing through a water drop around ten microliters lying on a substrate at controlled temperature. Different substrates are used to change wetting condition as well as aeronautical surfaces with the possibility to inclined it.

The image analysis thanks to cameras allows to quantify the icing dynamic. The study of the dynamic for each parameter lead us to provide the relevance of each one on freezing. So, we will show that the solidification is a relatively repeatable phenomenon which is strongly dependent on the air humidity. At the end of the solidification a tip is formed. We will have a look on the influence of humidity on the angle formed by this tip and explain why it increase with relative humidity. A 2D model for dilatation will also be presented to better predicted the final shape of the freezing drop.

We will show that the substrate's inclination has little or no effect on the solidification and tip formed. Kinetic are quite similar in both inclined and horizontal case.

We will also perform experiments on non-symmetrical drops and which have a complex contact line with the substrate. Same observations will be done than for inclined solidification.

Table des matières

Table des matières **v**

Nomenclature **ix**
Liste des acronymes . . . ix
Liste des symboles . . . ix
Nombre sans dimension . . . x
Liste des lettres grecques . . . xi
Liste des indices . . . xi

1 Présentation de l'étude **1**
1.1 Contexte industriel . . . 2
1.2 Objet de la thèse . . . 3
1.3 Introduction à la revue de littérature . . . 3
1.4 La solidification d'une goutte sur un substrat froid . . . 4
1.4.1 Le givrage et ses différentes étapes . . . 4
1.4.2 La nucléation . . . 4
1.4.3 La recalescence . . . 6
1.4.4 Front de solidification . . . 7
1.4.5 La formation de la pointe . . . 7
1.4.6 Givrage sur plan incliné et ligne de contact . . . 8
1.5 Modélisation du front de solidification . . . 12
1.5.1 Notation géométrique de la goutte dans un repère cylindrique . . . 12
1.5.2 Transfert de chaleur . . . 14
1.5.3 Équilibre énergétique du front . . . 16
1.5.4 Mouvement dans les phases fluides . . . 19
1.5.5 Forme de goutte et équation de *Laplace* . . . 20
1.6 Solutions classiques au problème de *Stefan* . . . 20
1.6.1 Solidification d'une couche semi-infinie pour de faible nombre *Stefan* . . . 21
1.6.2 Les effets temporels pour le refroidissement d'un film liquide semi-infini . . . 24
1.6.3 Effet thermique de la diffusion en milieu semi-infini dans le liquide sur la solidification . . . 28
1.6.4 Quel est le rôle de la dilatation sur la solidification? . . . 32
1.6.5 Que se passe-t-il dans le substrat? . . . 37
1.6.6 Résumé des solutions au problème de *Stefan* . . . 39
1.7 Conclusion et organisation du document . . . 39

2 Dispositif Expérimental **41**
2.1 Introduction . . . 42
2.2 Givrage dans la chambre climatique . . . 42
2.2.1 La chambre climatique . . . 43
2.2.2 Acquisition vidéo . . . 45
2.2.3 Les substrats . . . 47
2.2.4 L'échangeur thermique . . . 53
2.2.5 Le cryostat . . . 54
2.2.6 Injection et dépose de goutte . . . 54
2.2.7 Instruments de mesures externes . . . 55
2.3 Givrage hors de la chambre . . . 57
2.3.1 Rampes de température hors de la chambre . . . 57
2.3.2 Expériences à température constante . . . 58
2.4 Analyse d'image . . . 59
2.4.1 Détection du contour . . . 60
2.4.2 Détection du front . . . 64
2.5 Conclusion . . . 65

3 Solidification d'une goutte sur un substrat refroidi en condition ambiante **67**
3.1 Introduction . . . 68
3.2 Description de la solidification d'une goutte . . . 68
3.3 Forme du front de solidification . . . 71
3.4 Type de nucléation . . . 75
3.5 Reproductibilité . . . 78
3.6 Effet de la condition en température imposée au substrat . . . 80
3.6.1 Température constante imposée au substrat . . . 80
3.6.2 Rampe de température au cryostat . . . 81
3.7 Forme et volume de la goutte . . . 87
3.8 Paramètres caractéristiques de la solidification d'une goutte . . . 91
3.8.1 Température au substrat et géométrie . . . 91
3.8.2 Temps expérimentaux de normalisation . . . 93
3.9 Conclusion . . . 98

4 Effet de l'humidité **99**
4.1 Introduction . . . 100
4.2 Zone de travail de la chambre climatique . . . 100
4.3 Article : Effect of air humidity on the icing of a water drop lying onto a cold substrate 102
4.4 Conclusion . . . 126

5 Solidification et mouillage **127**
5.1 Introduction . . . 128
5.2 Givrage sur plan incliné . . . 128
5.2.1 Description du givrage . . . 128
5.2.2 Propagation du front de solidification . . . 131
5.2.3 Décalage de la pointe . . . 135
5.2.4 Angle au sommet . . . 138
5.3 Géométrie des lignes de contacts complexes . . . 139
5.3.1 Propagation du front . . . 140
5.3.2 Angle au sommet . . . 143
5.4 Conclusion . . . 144

Conclusion et perspectives **145**

Références **152**

Nomenclature

Liste des acronymes

AIRBUS innovation Un des acteurs majeur sur le marché de l'aéronautique et du spatiale. iii, iv, 3, 148

ANR Agence nationole de la recherche. iii, iv, 3

fps fps : frame per second, ou image par seconde. Définie une cadence d'image pour une enregistrement vidéo. 45

IMFT Laboratoire Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse. iii, iv, 3

ITODYS Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des systèmes à Paris. iii, iv, 3

LMFA Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique à Lyon. iii, iv, 3

MEB Microscope Electonique à Balayage, permet de visualiser la surface d'un échantillon grace à des électron. 48, 49

MSC Laboratoire Matière et Systèmes Complexes à Paris. iii, iv, 3

NTSB National Transportation Safety Board : Agence américaine responsable des normes de sécurité dans le domaine du transport. 2

Liste des symboles

A_i	Surface à l'interface front-glace, et plus généralement à l'interface liquide-glace	m^2
A_l	Surface à l'interface liquide-front, en général égale à A_i	m^2
c_p	Capacité thermique spécifique	$Jkg^{-1}K^{-1}$
dr	Décalage de la position de la pointe par rapport au centre de la goutte dans la direction radiale	m
L_f	Enthalpie de solidification	$kJkg^{-1}$
L_m	Enthalpie de fusion	$kJkg^{-1}$

nb_{image}	Nombre d'images totales que peut enregistrer le système de caméra	/
q_l	Flux apporté par le liquide au front de solidification	Wm^{-2}
r	Direction tangente au substrat	m
r_0	Rayon au pied de goutte initial	m
r_i	Rayon que forme l'interface glace-liquide	m
T_a	Température de l'air	K ou °C
ΔT_i	Différence de température entre la température de fusion et la température de la paroi : $\Delta\text{T}_i = \text{T}_m - \text{T}_w$	K ou °C
ΔT_l	Différence de température entre la température au sommet de la goutte et la température de fusion : $\Delta\text{T}_l = \text{T}_d - \text{T}_m$	K ou °C
T_l	Température dans la phase liquide	K ou °C
$\Delta\text{T}_{\text{nuc}}$	Température du cryostat lors de la nucléation de la goutte	K ou °C
$\Delta\text{T}_{\text{set}}$	Température cible du cryostant lors d'une rampe	K ou °C
$\Delta\text{T}_{\text{start}}$	Température du cryostat au départ d'une rampe	K ou °C
T_m	Température de fusion	K ou °C
T_w	Température de la paroi	K ou °C
t_{adv}	Temps caractéristique d'advection $t_{adv} = \text{L}/\text{V}^*$	s
t_{diff}	temps caractéristique de diffusion $t_{diff} = \text{L}^2/\alpha$	s
t_{dil}	Temps théorique pour solidifier en tenant compte des effets de dilatation géométrique	s
t_f	Temps expérimental nécessaire pour solidifier toute la goutte	s
t_{ste}	Temps caractéritique d'un problème de *Stefan* $t_{ste} = \frac{1}{4\delta^2}\frac{z_0}{\alpha_i}$, où δ dépend du modèle de résolution pour le problème de *Stefan*	s
$t_{1/2}$	Temps expériemental nécessaire pour que le front de solidificaiton atteinge la moitié de la hauteur initiale de la goutte z_0	s
t_{z0}	Temps expériemental nécessaire pour que le front de solidificaiton atteinge la hauteur initiale de la goutte z_0	s
t_{nuc}	Temps nécessaire pour nucléer après la dépose de la goutte	s
V_i	Vitesse du front de solidification	ms^{-1}
$\mathcal{V}_d$	Volume total de la goutte	m^3
z	Direction normale au substrat	m
z_0	Hauteur initiale de la goutte	m
z_d	Hauteur de la goutte au cours du temps	m
z_f	Hauteur finale de la goutte égale à la hauteur de glace formée unit	
z_i	Hauteur de la glace au cours du temps	m
z_l	Hauteur d'eau au cours du temps, différence entre la hauteur de la goutte et la hauteur de glace	m

Nombres sans dimension

B_o Nombre de Bond, compare la force de gravitation (terrestre) à la force capillaire. $\text{B}_o = \frac{\rho g \text{L}^2}{\sigma}$. 20, 55, 128, 137, 138, 143, 146

R_a Nombre de Rayleigh. Compare les effets de conduction aux effet de convection thermique. $R_a = \frac{g\beta_{dil}\Delta T L^3}{\mu_l \alpha_l}$. 135

S_{te} Nombre de Stefan pour la glace. $S_{te} = \frac{c_{p,i}\Delta T_i}{L_m}$. 18, 19, 22, 23, 26, 27, 31, 33–35, 38, 39, 78, 92, 136

$S_{te,l}$ Nombre de Stefan pour la phase liquide. $S_{te,l} = \frac{c_{p,l}\Delta T_l}{L_m}$. 31, 35

W_e Nombre de Weber, compare les effets inertiels à la tension de surface. $W_e = \frac{\rho v^2 L}{\sigma}$. 55

Liste des lettres grecques

α	Diffusivité thermique, $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$	m^2s^{-1}
α	Angle au sommet formé par la goutte	°
β	Angle d'inclinaisaon du substrat par rapport à l'horizontal	°
β_i	Inclinaison du front de solification	°
δ	Paramètre caractéristique du modèle de solidification utilisé	/
$\Delta\theta$	Hystérésis d'angle. Différence entre l'angle d'avancé θ_a et l'angle de reculé θ_r	°
$\Delta\theta_{max}$	Hystérésis d'angle maximale du substrat	°
η	Changement de variable auto-similaire : $\eta_k = \frac{z}{2\sqrt{\alpha_k t}}$	/
γ	Angle formé entre l'interface air-liquide et l'interface liquide-glace	°
λ	Conductivité thermique	$Wm^{-1}K^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	$kgm^{-1}s^{-1}$
ϕ	Humidité relative de l'air	%
ρ	Densité	kgm^{-1}
σ	Tension de surface	Nm^{-1}
θ	Angle de rotation pour les coordonées cylindriques	rad or °
θ_0	Angle de contact initial de la goutte	rad or °
θ_a	Angle d'avancé	°
θ_r	Angle de reculé	°

Liste des indices

0 Instant initial, paramètre à l'instant initial. 12

a Relatif à l'air (ou de manière plus général au gaz enveloppant la goutte). 14

f relatif à l'instant final ou valeur à l'instant final). 12

i Relatif à la glace (ice en anglais). 12, 14

k Indice relative à une phase quelconque parmis a, l, i, s.. 14

l Relatif au liquide (en général est utilisé pour de l'eau liquide). 12, 14

s Relatif au substrat. 14

Chapitre 1

Présentation de l'étude

Sommaire

1.1 Contexte industriel . . . 2
1.2 Objet de la thèse . . . 3
1.3 Introduction à la revue de littérature . . . 3
1.4 La solidification d'une goutte sur un substrat froid . . . 4
1.4.1 Le givrage et ses différentes étapes . . . 4
1.4.2 La nucléation . . . 4
1.4.3 La recalescence . . . 6
1.4.4 Front de solidification . . . 7
1.4.5 La formation de la pointe . . . 7
1.4.6 Givrage sur plan incliné et ligne de contact . . . 8
1.5 Modélisation du front de solidification . . . 12
1.5.1 Notation géométrique de la goutte dans un repère cylindrique . . . 12
1.5.2 Transfert de chaleur . . . 14
1.5.3 Équilibre énergétique du front . . . 16
1.5.4 Mouvement dans les phases fluides . . . 19
1.5.5 Forme de goutte et équation de *Laplace* . . . 20
1.6 Solutions classiques au problème de *Stefan* . . . 20
1.6.1 Solidification d'une couche semi-infinie pour de faible nombre *Stefan* . . . 21
1.6.2 Les effets temporels pour le refroidissement d'un film liquide semi-infini . . . 24
1.6.3 Effet thermique de la diffusion en milieu semi-infini dans le liquide sur la solidification . . . 28
1.6.4 Quel est le rôle de la dilatation sur la solidification ? . . . 32
Effet sur la hauteur de givrage . . . 33
Effets advectifs de la dilatation . . . 35
1.6.5 Que se passe-t-il dans le substrat ? . . . 37
1.6.6 Résumé des solutions au problème de *Stefan* . . . 39
1.7 Conclusion et organisation du document . . . 39

1.1 Contexte industriel

Le givrage est un problème auquel l'industrie aéronautique doit faire face depuis de nombreuses années. La NTSB, agence américaine pour la sécurité dans le domaine du transport, fait notamment des recommandations sur les vols en condition givrante depuis 1981.

La problématique la plus connue sur le givrage des avions intervient dans les phases de vols. Un avion qui traverse un zone dite givrante risque de rencontrer de gouttes d'eau surfondues ou des cristaux de glace. Lors du choc avec la structure de l'appareil les gouttes surfondues vont givrer ou les cristaux s'accrocher et ainsi former une couche de glace.

L'industrialisation et la pollution globale créée par l'homme augmente le taux de particules fines dans l'atmosphère. Ces particules peuvent servir de noyaux de nucléation qui favorisent la formation de gouttelettes surfondues et/ou de cristaux de glace. Plus le taux de particules augmente plus la probabilité de rencontrer des zones givrantes en vol augmente. Paradoxalement plus d'avions volent plus cela favorise la formation de zones potentiellement givrantes. Les centres météorologiques travaillent à la détection à l'aide de radar et lidar des zones givrantes. Malgré les avancées certaines, connaitre avec exactitude les risques, surtout dans des zones hors des champs de mesures restent complexes Bernstein et al. [4], Gosset and Sauvageot [13], Kumjian [25], Lasher-Trapp et al. [26], Lhermitte [29].

Au-delà du poids supplémentaire, la présence de la glace sur un avion modifie la forme de la carlingue et notamment des ailes. Ainsi la formation de glace sur les ailes peut entraîner une déficience aérodynamique qui réduit la portance et/ou augmente la trainée. Les systèmes d'antigivrage embarqués sur les avions récents réduisent les cas d'accidents suite à des problèmes de givrage en vol mais on peut citer notamment les accidents de l'ATR-42-312 en Italie en 1987 ou celui de l'ATR-72-212 aux États-Unis proche de Chicago. (cf. ASN [1]) qui sont liés à ces problèmes de givrage.

La problématique du givrage en vol est donc connue depuis longtemps et a fait fait l'objet de nombreuses études depuis une trentaine d'années et qui est encore l'objet d'une activité intense de recherche Fortin et al. [11], Gao et al. [12], Lehtomäki and Task [28], Liu and Hu [30].

Le givrage en vol est en général connu du grand public, mais l'industrie aéronautique (constructeurs, transporteur et aéroport) doit aussi faire face au givrage des avions au sol, problème moins connu du public sauf quand il engendre des retards. En hiver les conditions favorables à la formation de givre se trouvent également au sol. Ainsi les avions même au parking risquent de se retrouver couvert d'une couche de glace avant même le décollage. L'absence de dégivrage peut entraîner un accident dès le décollage comme cela fut le cas pour le Fokker F28 à Pau en 2007 (cf. BEA [2]). Dans le cas où de la glace est présente sur un appareil, la procédure exige qu'il soit dégivré. Contrairement à ce que l'on fait avec les voitures, il n'est pas possible de procéder à un dégivrage mécanique à cause des dimensions et des difficultés d'accès à certaines parties de l'avion. Le dégivrage se fait alors par pulvérisation d'un liquide contenant du glycol ou des dérivés. Le glycol permet à la fois de dégivrer et de retarder la formation d'une nouvelle couche de glace. Après la procédure de dégivrage il reste une petite fenêtre de temps à l'avion pour décoller, sinon il doit de nouveau être dégivrer.

Cette obligation entraine des coûts financiers pour les compagnies, des retards pour les passagers et a un impact environnemental évident. C'est pourquoi l'industrie aéronautique innove dans la création de nouvelles surfaces dites antigivres, nano-structurées ou avec des peintures spéciales, et dans la recherche de systèmes de dégivrage actifs.

Le secteur aéronautique n'est pas le seul à être impacté par le givrage. Pour les éoliennes en cas de risque de givre on doit bloquer la rotation du rotor. En effet, en cas de givre des pales, leur aérodynamisme et leur masse est modifié à l'image du givrage sur des ailes d'avion. La modification de l'aérodynamisme d'une pale peut entrainer une déformation de celle-ci pouvant aller jusqu'à

l'arrachement. Ainsi la lutte contre la formation de givre pour l'éolien permettrait d'augmenter leur temps d'activité notamment en période hivernale, mais aussi leur utilisation dans des zones nordiques et/ou isolées.

L'automobile est un secteur qui s'intéresse également aux nouvelles technologies en termes de solutions antigivre ou de dégivrage. Des pare-brises luttant de manière passive contre le givre et la buée sont un gage de sécurité pour les voitures de demain et le transport de manière plus générale.

1.2 Objet de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le projet national ANR ICEWET. Cinq acteurs font partis du programme, quatre laboratoires de recherche IMFT, ITODYS, LMFA et MSC et un industriel AIRBUS innovation.

Le projet porte sur l'étude du givrage au sol, et se place ainsi dans un secteur moins étudié que givrage en vol. Les thématiques abordées sont les suivantes :

1. Référencer les technologies innovantes et émergentes concernant le dégivrage et l'antigivre,
2. Étudier le mouillage dynamique d'une goutte lors de sa solidification,
3. Développer des nouveaux revêtements de surface antigivre,
4. Contrôler le mouillage d'une goutte (givrée ou non givrée) à l'aide d'ondes acoustiques,
5. Réaliser des expériences de solidification de goutte en conditions de mouillage contrôlé dans des conditions réelles pour l'air environnant, la goutte et le substrat,
6. Améliorer la modélisation de la solidification en tenant compte des propriétés du substrat et de l'environnement.

La problématique de s'inscrit notamment dans les deux derniers points des objectifs de ce projet. Un dispositif expérimental est ainsi développé afin de permettre l'étude de la solidification de gouttes sur un substrat. Ce dispositif permet de choisir notamment le type de substrat, la température imposée au substrat, l'inclinaison du substrat, la température ambiante, l'humidité de l'air ou encore la goutte d'eau déposée.

À l'aide de ce montage expérimental, on mène une étude afin de mieux comprendre la solidification d'une goutte. On portera un intérêt particulier aux conditions générales de givrage (température du substrat, forme de la goutte, ...), aux conditions ambiantes (humidité de l'air) et à l'inclinaison du substrat.

La problématique de cette thèse est donc de comprendre le givrage d'une goutte en conditions réalistes et contrôlées, et de l'impact de différents paramètres physiques sur ce givrage, avec notamment l'étude des conditions de mouillage.

1.3 Introduction à la revue de littérature

Joseph Stephan, célèbre physicien du XIX siècle, est surtout connu pour avoir découvert expérimentalement la loi du rayonnement d'un corps noir, $j = \sigma T^4$, avant qu'un de ces célèbres élèves, *Ludwig Boltzmann*, ne la démontre à l'aide de la thermodynamique.

Dans la thématique abordée dans ce manuscrit *Joseph Stefan* est surtout connu pour être un des premiers scientifiques à s'intéresser à la problématique de la fonte de la banquise Stefan [42], et donc au changement de phase entre l'eau liquide et l'eau solide. C'est à lui qu'on doit d'être capable de modéliser le changement de phase entre les états liquide et solide, solidification ou fonte, au travers d'une interface. La théorie sera présentée plus en détail dans la section 1.5.3.

Contrairement à *Stefan* le cas auquel on s'intéresse ne concerne pas la banquise en train de se solidifier ou de fondre. On regarde le changement de phase d'une petite goutte d'eau sur un substrat froid. Avant de rentrer dans les détails des modèles physique décrivant le changement de phase (section 1.5) et de leurs solutions (section 1.6) on procède à la présentation de ce que l'on connait de la solidification d'une goutte (section 1.4).

1.4 La solidification d'une goutte sur un substrat froid

1.4.1 Le givrage et ses différentes étapes

D'un point de vue expérimental, lorsqu'une goutte est refroidie par le substrat on observe cinq étapes successives entre la goutte à l'état liquide et la goutte à l'état solide à l'équilibre avec son environnement. Ces différentes étapes sont rapportées par Tavakoli et al. [44] comme celle-ci :

1. Refroidissement du liquide jusqu'à la température de fusion T_m,
2. Surfusion de l'eau ou sous refroidissement. La température dans le liquide passe en dessous de la température de fusion $T_l \leq T_m$,
3. Recalescence, ou remontée quasiment instantanée de la température à la température de fusion T_m dans le cas où le liquide passerait en dessous de T_m,
4. Propagation du front de glace dans la goutte. Un gradient thermique s'établit dans la goutte entre le front de glace et la paroi. C'est l'élément moteur du changement de phase jusqu'à la solidification complète de la goutte.
5. Refroidissement de la goutte jusqu'à l'équilibre. La goutte est alors à la même température que la paroi.

Une représentation schématique de ces étapes est donnée sur la figure 1.1. On trace l'évolution du profil de température à différentes hauteurs de la goutte au cours du temps représentée par la présence de thermocouples. Les changements de pente successifs sont caractéristiques des frontières entre les étapes décrites ci-dessus.

Entre l'étape 1 et l'étape 2, il n'y pas de changement de pente, car le régime est fondamentalement le même que le précédent. C'est le gradient de température qui refroidit le liquide. Le liquide devrait se solidifier puisqu'on se trouve en dessous de sa température de fusion, mais il persiste dans un état liquide, on entre dans un état zone ou l'eau est métastable. L'eau se trouve sous une forme pour laquelle elle n'est pas la plus stable. Cette étape continue jusqu'à atteindre la nucléation.

1.4.2 La nucléation

Dans la section précédente on a vu que la transition entre la phase liquide et la phase solide n'intervenait pas forcément à la température de fusion. En effet bien que les lois de la thermodynamique prédisent une transition solide-liquide de l'eau à $T_m = 0\,°C$ à pression atmosphérique, l'eau ne gèle pas forcément dès que cette valeur critique est atteinte.

La figure 1.2 montre une représentation de l'enthalpie libre en fonction de la température. Un composant cherche toujours à minimiser son énergie. Sur cette même figure, on constate qu'au delà de la température de fusion T_m, il est moins énergétique pour l'eau d'être sous forme liquide que sous forme solide. Comme c'est moins énergétique, on dit que l'état stable de l'eau au-dessus de T_m est l'état liquide.

En revanche quand la température diminue et qu'on passe en dessous de la température de solidification, égale à la température de fusion T_m, il est moins énergétique d'être à l'état solide qu'à l'état liquide. L'état stable pour l'eau est alors l'état solide.

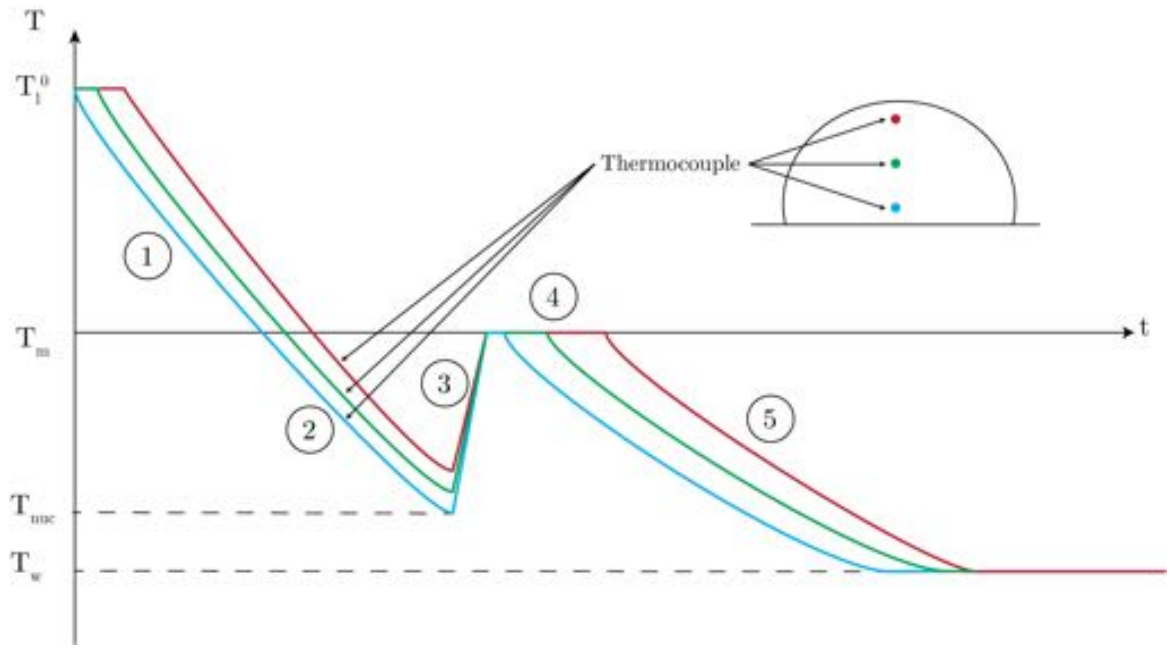


FIGURE 1.1 – Illustration des différentes étapes du givrage

Cependant, pour des températures inférieures à la température de solidification, il est possible que le potentiel chimique solide soit supérieur au potentiel chimique liquide. Ainsi l'eau peut rester liquide en dessous de la température de solidification. Il arrive une température de nucléation $T_{nuc} < T_m$, telle que le potentiel chimique solide soit égal au potentiel chimique liquide. Il y a alors transition de phase. À cette transition est associée une barrière énergétique pour passer de l'enthalpie libre liquide à l'enthalpie libre solide.

Cette barrière énergétique peut être franchie de manière homogène (Sear [37, 38]) ou hétérogène (Djikaev and Ruckenstein [10], Sear [37, 38], Shaw et al. [39]). La transition est dite homogène quand un groupe de molécules passe spontanément de l'état liquide à l'état solide pour minimiser son énergie. Or dans le cas d'une transition hétérogène, un élément tiers va servir à abaisser la barrière énergétique et faciliter la transition vers le nouvel état stable. Dans les faits une transition homogène est difficile à obtenir. Il faudrait utiliser de l'eau la plus pure possible possédant le moins d'éléments étranger en son sein et limiter au maximum les contact avec des éléments extérieurs. Dans la majeure partie des cas la nucléation est hétérogène.

On observe rarement la nucléation entre l'eau à l'état solide et l'eau à l'état liquide. La plupart du temps ce phénomène apparait dans le congélateur loin des regards ou sur le pare-brise de la voiture durant la nuit. La transition l'état liquide à l'état gazeux nous est plus familière et est proche de la transition liquide-solide.

Par exemple lorsqu'on fait chauffer une casserole d'eau, les bulles de vapeur ne se forme pas spontanément au milieu du volume. Elles apparaissent dans un premier temps sous la forme de petites bulles au fond de la casserole. Elles se forment au fond de la casserole car c'est la zone la plus chaude. Sur le fond de la casserole elles apparaissent en des lieux très spécifiques, qui sont des sites préférentiels ou des sites de nucléation. Les aspérités de la casserole jouent le rôle d'élément tiers abaissant la barrière énergétique nécessaire pour nucléer. On sait que certains sites de nucléation sont préférentiel car les premières bulles apparaissent sur plusieurs fois sur ces mêmes sites avant que les bulles ne viennent recouvrir tout le fond de la casserole car la présence de germe vient alors offrir une interface permettant le changement de phase. Le site de nucléation est donc la combinaison d'un apport en énergie suffisant (zone la plus chaude au sein de la casserole) et où l'énergie de transition est la plus faible (présence d'aspérités). Ce qui permet d'initier le changement de phase.

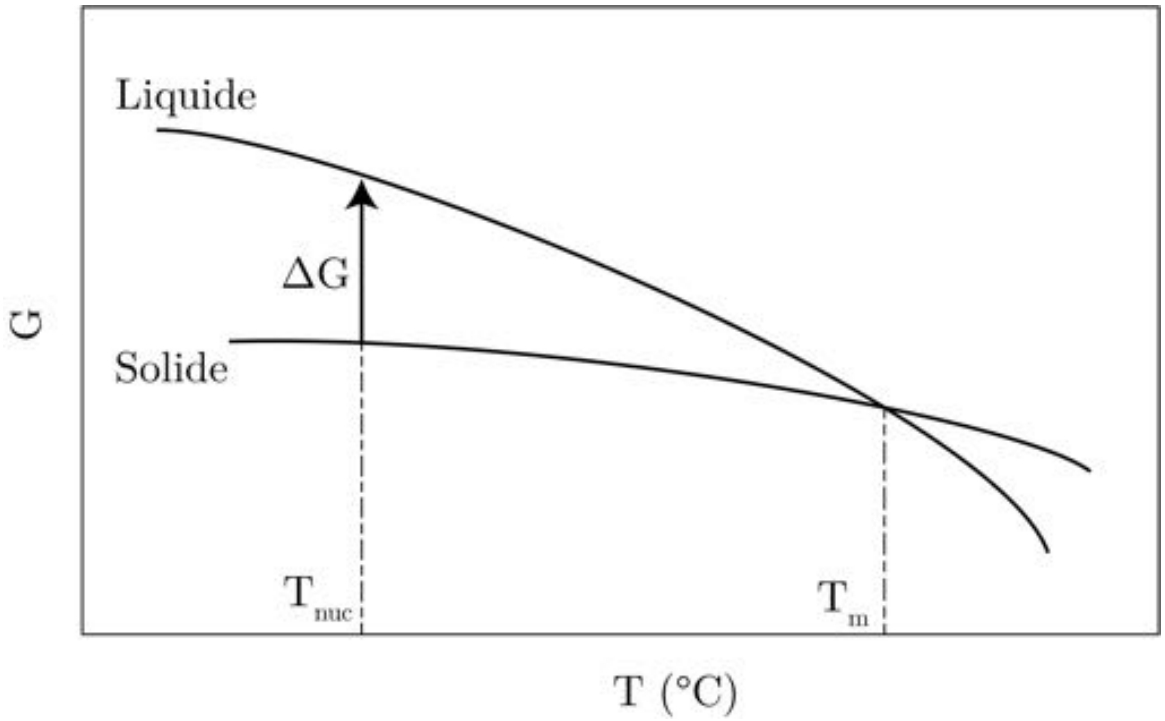


FIGURE 1.2 – Énergie libre de Gibbs en fonction de la température.

Il existe plusieurs types de nucléation hétérogène en fonction de l'élément qui va être catalyseur du changement d'état. Soit le catalyseur est un corps immergé dans le milieu, soit il est en contact avec le milieu, soit il est en parti immergé et en partie à l'extérieur.

Si l'on revient au cas d'une goutte se solidifiant sur un substrat froid, la question est de savoir quelle est le type de nucléation ainsi que sa zone d'apparition.

La plupart des études s'accordent sur le fait que la nucléation a lieu sur la surface du substrat (Gurganus et al. [14, 15], Suzuki et al. [43]). Cependant tout le monde n'est pas d'accord sur le lieu exact de la nucléation. Gurganus et al. [14, 15] avancent que la nucléation a lieu au niveau de la paroi de manière aléatoire, et cela quelles que soient les conditions de mouillage. En revanche Suzuki et al. [43] semble montrer que la nucléation se déroule préférentiellement au niveau de la ligne triple, c'est à dire à ligne d'intersection entre les trois phases (le liquide,l'air et le substrat). Dans les deux cas le site de nucléation ne semble pas influencer la suite de la solidification de la goutte.

Des cas de nucléation à la surface de la goutte on aussi été mis en évidence par Jung et al. [23]. En plaçant une goutte dans un flux d'air, ils sont capable de faire solidifier la goutte à partir de l'interface liquide-air. Après la phase de recalescence la solidification se développe à partir du substrat qui est la partie la plus froide du système, et on retrouve une solidification similaire aux cas précédents.

1.4.3 La recalescence

Le mot «recalescence» provient de la métallurgie où il est employé pour désigner le changement d'état cristallin d'un métal, sans pour autant changer d'état.

Une perturbation de l'état métastable dans lequel se trouve une goutte va alors déclencher la solidification. L'eau à l'état liquide, bien qu'en dessous de la température de fusion, a emmagasiné de l'énergie thermique. Ce qu'on appelle recalescence c'est la redistribution de cette énergie par le changement de phase d'une partie de l'eau liquide en cristaux de glace. On a une conversion de la chaleur sensible en chaleur latente par le changement de phase d'une partie du milieu

(Kavehpour et al. [24], Tavakoli et al. [46]).

La goutte utilise le surplus d'énergie pour faire changer de phase une partie de ces molécules. Ainsi à la fin de la recalescence la température de la goutte est la température de fusion.

Cependant la goutte n'est plus que de l'eau à l'état liquide, mais est composée d'un mélange liquide-solide.

Hindmarsh et al. [18] ont mis en évidence et mesuré la quantité glace formée durant la recalescence en utilisant un spectromètre à résonance magnétique. Les expériences sont réalisées sur des gouttes pendantes dont la nucléation est déclenchée artificiellement à l'aide d'un élément extérieur. Ils ont ainsi mesuré que le pourcentage en masse de glace formée durant la recalescence allait de 7 à 18 % pour des degrés de refroidissement allant de 5 à 13 °C. Le degré de refroidissement correspond à l'écart entre la température imposée à la goutte et à la température de solidification de l'eau (T_m).

Bien que la nucléation soit encore mal comprise de plus en plus d'étude en parle, et la prenne en compte. Zhang et al. [48, 49, 50] l'utilisent pour tenir compte de la variation de volume de la goutte durant cette phase et modéliser l'évolution du front de solidification au cours temps.

On verra au chapitre 3 que ce phénomène de recalescence qu'on a pu mettre en évidence ce phénomène dans les expériences qu'on a réalisé. La recalescence nous permettra surtout de définir le temps initial de propagation du front et la valeur de la température correspondante dans la goutte.

1.4.4 Front de solidification

Après les étapes de nucléation et de recalescence un front de glace se propage dans la goutte. La majorité des expériences semble montrer un front se propageant depuis le substrat jusqu'au sommet de la goutte.

En général les substrats utilisés dans la littérature sont des milieux très conducteurs. Ils ont donc tendance à être la source froide du système devant l'air qui apparait comme un isolant. Par exemple le rapport des conductivités entre le cuivre et l'air donne $\frac{\lambda_{Cu}}{\lambda_a} \simeq 15000$. C'est à dire que même si l'on refroidie par l'air, le front de solidification devrait se propager principalement depuis le substrat.

Dans le paragraphe 1.5 on reviendra plus en détail sur la modélisation du givrage par diffusion thermique.

1.4.5 La formation de la pointe

Arrivé vers la fin de la remonté du front dans la goutte, un phénomène un peu spécial peut être mis en évidence. On observe l'apparition d'une pointe au sommet de la goutte. Ce phénomène a été beaucoup étudié (Ismail and Waghmare [21], Marin et al. [31], Sanz et al. [32], Schetnikov et al. [33], Snoeijer and Brunet [41], Zhang et al. [50]).

La densité de la glace étant plus faible que la densité de l'eau liquide, elle occupe un volume plus important. Il est donc normal de constater une dilatation de la goutte d'eau lors du changement de phase. Mais pourquoi celle-ci se fait sous la forme d'une pointe au sommet?

Un fait étonnant est que l'angle α formé au sommet semble dans de nombreux cas proche d'une valeur 140°. C'est ce qu'ont remarqué Marin et al. [31] après l'étude d'un grand nombre de gouttes avec des géométries variées allant de gouttes très étalées à des gouttes très sphériques. Dans ce même article, ils proposent un modèle géométrique permettant d'expliquer que l'angle au sommet est d'environ $\alpha = 133{,}5°$.

La figure 1.3 est un schéma représentant la formation de la pointe en fin de solidification.

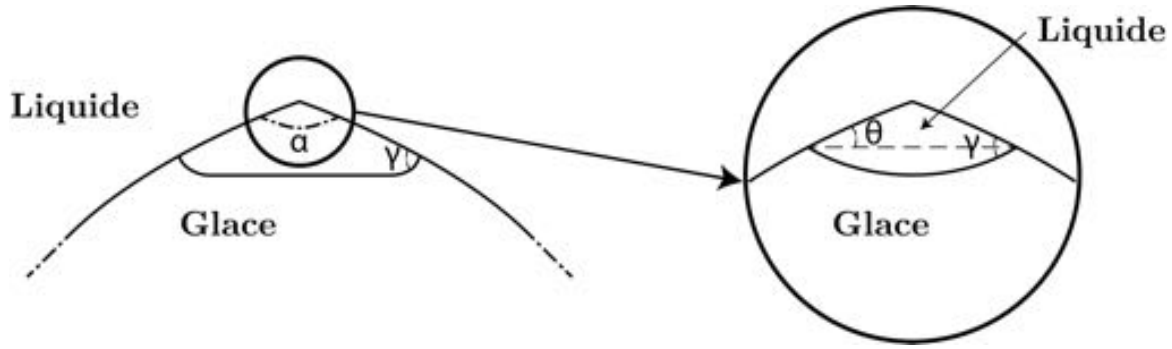


FIGURE 1.3 – Schéma de la formation de la pointe en fin de givrage et définition dans angle α et γ.

Le modèle de Marin et al. [31] s'appuie sur le fait qu'en fin de givrage le front de glace a une forme sphérique. On note ainsi γ l'angle entre l'interface air-liquide et l'interface liquide-glace comme représenté sur la figure 1.3. Dans le même article Marin et al. [31] présentent des expériences de solidification en cellule de *Hele-Shaw* sur des gouttes quasiment 2D. Ils mesurent expérimentalement l'angle γ proche de 90° surtout en fin de solidification.

Le bilan de masse sur la goutte et la description des volumes à l'aide de formes sphérique permet alors de tirer une relation qui donne l'angle au sommet en fonction de l'angle γ :

$$f(\gamma-\theta)+f(\theta)=\frac{\rho_i}{\rho_l}\left(f(\gamma-\theta)+\frac{\pi}{3}\tan\theta\right) \tag{1.1}$$

$$f(\theta)=\frac{\pi}{3}\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{\sin^3\theta} \tag{1.2}$$

$$\alpha=\pi-2\theta \tag{1.3}$$

où α décrit l'angle au sommet formé après givrage.

Pour un angle γ donné on résout numériquement l'équation (1.1) pour obtenir un angle θ. De cet angle on en déduit la valeur l'angle au sommet α.

Si l'on trace α comme une fonction de l'angle γ on obtient la courbe 1.4. Plus l'angle γ est grand, plus le front forme une interface sphérique, plus l'espace disponible pour la dilatation est important. Donc la goutte remonte moins au sommet, et forme un angle plus petit.

1.4.6 Givrage sur plan incliné et ligne de contact

La littérature sur la forme de la ligne de contact concerne surtout des gouttes mobiles sur substrat (de Ruiter et al. [8], Schiaffino and Sonin [35, 36], Tavakoli et al. [45]) ou des gouttes impactant des surfaces froides (Schiaffino and Sonin [34])

Pour le cas des gouttes mobiles, le principal objectif est de comprendre à quelles conditions il y a arrêt de la ligne de contact sous l'effet du givrage de la goutte. Trois grandes théories s'affrontent suivant qu'il faille un angle minimal, une température ou un volume critique au niveau de la ligne tripe pour arrêter l'étalement de la goutte. Des études plus récentes regardent aussi le phénomène de stick-slip lorsqu'une goutte s'étale et s'arrête alternativement sous l'effet du givrage (Herbaut et al. [17]). Dans tous ces cas on a une compétition entre la vitesse d'étalement de la goutte et la cinétique de refroidissement.

À notre connaissance il n'existe pas de littérature sur le rôle de la ligne quadruple sur le givrage à l'exception de Gurganus et al. [15], Suzuki et al. [43] qui ont regardé si la nucléation est préférentielle dans cette zone.

Le cas des gouttes impactant une surface froide est plutôt porté sur comment givre une goutte après un impact sur une surface froide. Cette thématique est principalement étudiée en lien avec

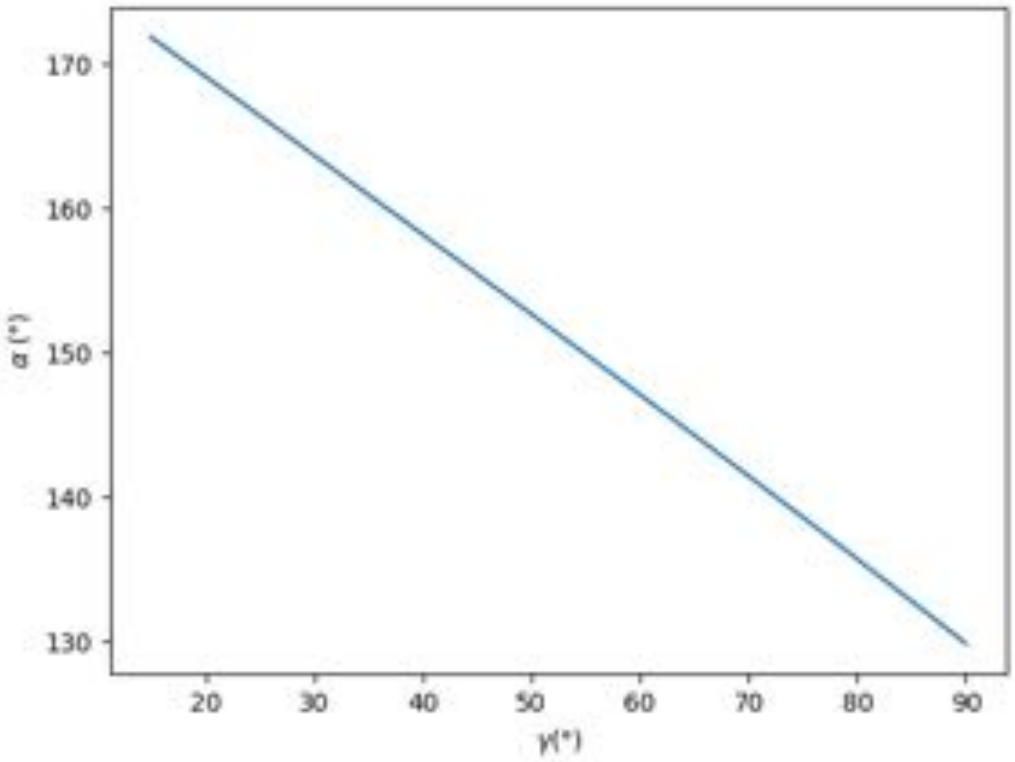


FIGURE 1.4 – Angle formé au sommet α de la goutte en fonction de l'angle γ.

le givrage en vol, et l'impact de goutte sur une carlingue d'avion. Une goutte qui impacte une surface froide s'étale jusqu'à un certain rayon. Une fine couche de glace se forme au niveau du substrat et vient ainsi figée la forme la plus proche de la paroi. Au-dessus le liquide oscille sous l'effet des forces capillaires qui sont rapidement amorties.

La vitesse caractéristique d'ondes capillaires est :

$$V_{cap} = \frac{\sigma}{\mu} \tag{1.4}$$

où σ est la tension de surface, et μ est la viscosité dynamique. On en déduit alors avec le rayon de la goutte le temps de relaxation des ondes capillaires :

$$t_{cap} = \frac{r_0}{V_{cap}} \tag{1.5}$$

Dans le cas typique où le rayon fait quelques millimètres cela donne un temps de $t_{cap} = 2{,}5 \times 10^{-5}$ s.

Le reste du liquide se solidifie ainsi au-dessus de la couche de glace comme montré sur la figure 1.5.

Concernant le givrage sur plan incliné, Jin et al. [22] étudient l'impact de gouttes sur un plan incliné. Ils ont surtout étudié l'étalement de la goutte au cours du temps expérimentalement pour différents substrats et différentes températures mais n'ont pas caractérisé la solidification. Sur leur image on peut apercevoir qu'une pointe semble se former au sommet de la goutte.

L'article de Ismail and Waghmare [21] regarde la formation de l'angle au sommet pour des cas de gouttes inclinées. Ils montrent qu'une pointe se forme sur un plan incliné et que l'angle α formé par cette pointe est indépendant de l'inclinaison, et dans la même gamme que ceux mesurés par Marin et al. [31].

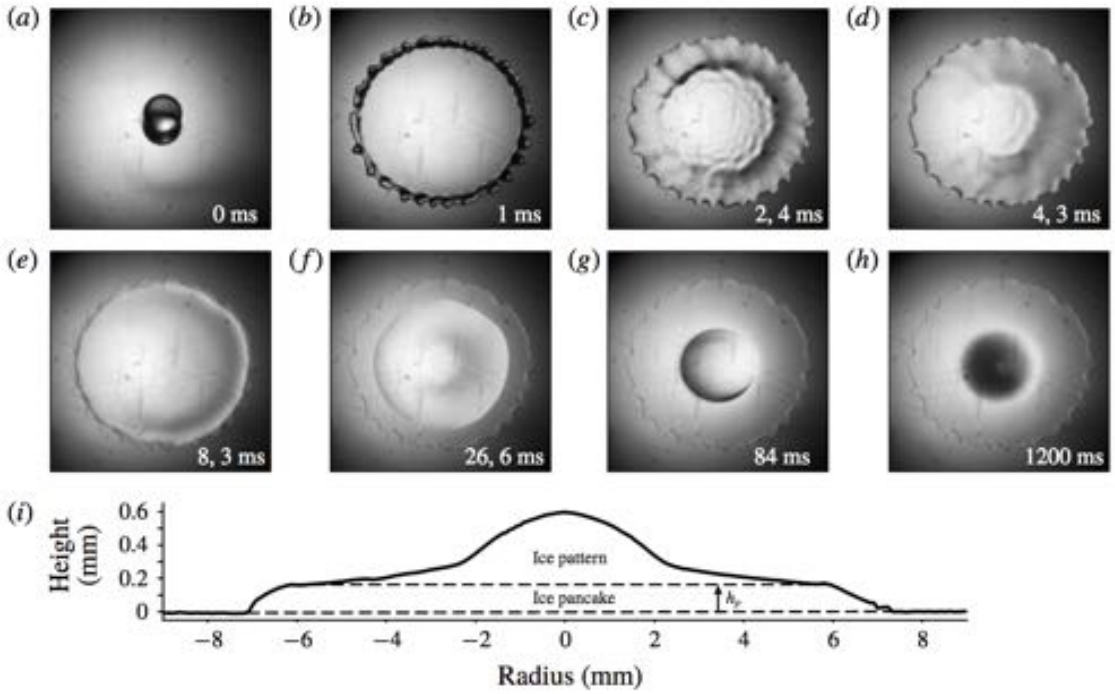


FIGURE 1.5 – Étalement et solidification d'une goutte après impact sur une surface froide. Image d'après Thiévenaz et al. [47]. Vue de dessus de l'impact d'une goutte sur une surface froide sur les figures (a) à (f). On voit sur les premières images l'étalement de la goutte et la création d'une première fine épaisseur de glace. On voit ensuite les oscillations du liquide restant sur la couche de glace, jusqu'à atteindre la forme finale. La figure (i) montre une représentation vue de côte de la forme finale de la goutte après étalement et solidification.

A notre connaissance il n'existe aucune autre étude sur le givrage sur plan incliné. C'est pourquoi ce point sera abordé au chapitre 5.

1.5 Modélisation du front de solidification

Le mouvement du front de solidification au sein de la goutte est piloté par différents phénomènes parmi lesquels on retrouve le transfert de chaleur et le changement de phase.

Avant de rentrer dans le détail des équations régissant chaque phénomène prenons le temps de décrire les paramètres qui seront utilisés dans ce manuscrit.

1.5.1 Notation géométrique de la goutte dans un repère cylindrique

D'un point de vu géométrique, la littérature mentionne principalement des gouttes axisymétriques. On utilise ainsi un repère cylindrique pour décrire la goutte dans l'espace.

Les trois schémas de la figure (1.6) représentent la goutte à trois instants différents. L'instant initial avant le givrage, un instant en cours de solidification, et l'instant final.

Avant le givrage, les paramètres qui décrivent la goutte sont (Fig. 1.6a) :

z_0 **:** hauteur initiale de la goutte,

r_0 **:** rayon au pied de goutte,

θ_0 **:** angle de contact initial de la goutte

On prendra pour habitude d'indicer tous les paramètres qui font références à l'instant initial par un 0.

Dans le cas où le volume de la goutte est petit, les forces capillaires sont plus importantes que les forces de gravité, la goutte va donc prendre une forme sphérique. On peut dans ce cas en déduire le volume :

$$\mathcal{V}_0 = \frac{\pi}{6} z_0 \left(3r_0^2 + z_0^2\right) \tag{1.6}$$

Au cours du givrage, on observe le déplacement du front de givrage, et de l'interface liquide-air.

On introduit alors les paramètres (Fig. 1.6b) :

z_i **:** hauteur de glace formée,

z_l **:** hauteur d'eau pour atteindre le sommet (au centre de la goutte),

z_d **:** hauteur totale de la goutte en son point le plus haut,

r_i **:** rayon que forme l'interface glace-air

γ **:** Angle formé entre l'interface air-liquide est l'interface liquide-solide

Les paramètres décrivant la glace seront indicés d'un i (ice en anglais) et ceux faisant référence au liquide seront indicés de la lettre l.

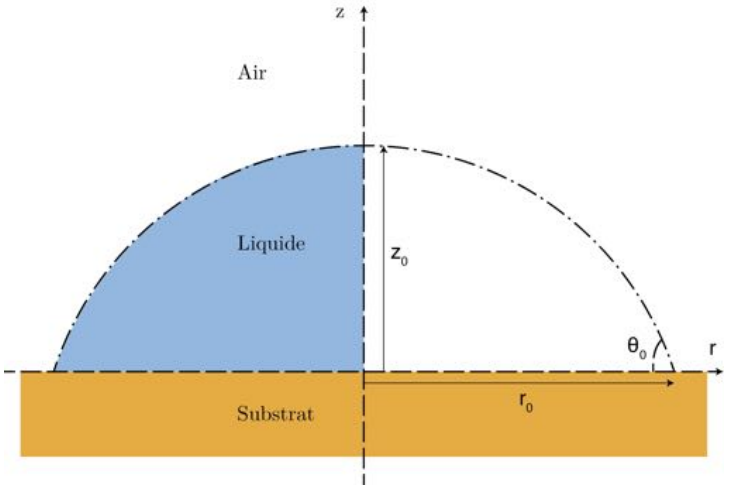
z_d est pris comme la hauteur au centre de la goutte et n'est donc pas dépendant des coordonnées r, θ et z. En revanche z_i et z_l dépendent à priori de r et θ. Quant à r_i il correspond au rayon que forme l'interface glace-liquide dans le cas où le front est plat. Ainsi il ne dépend que de la hauteur z_i qui est dans ce cas indépendante des coordonnées r et θ.

Enfin quand vient la fin du givrage, on ajoute les paramètres :

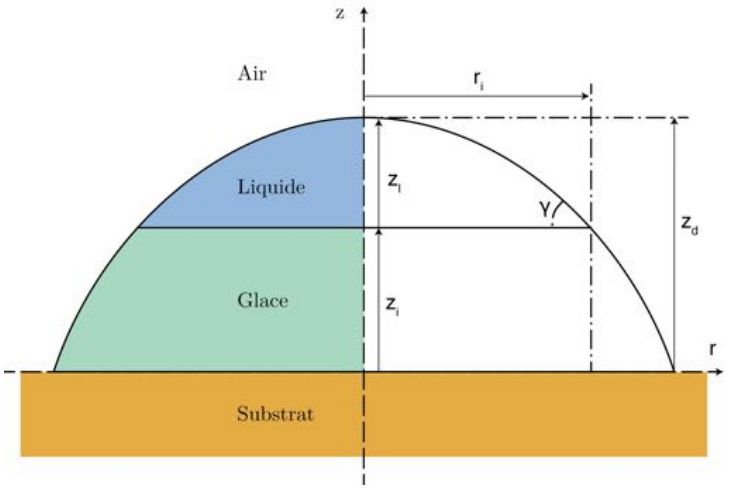
z_f **:** hauteur finale de la goutte

α **:** Angle formé au sommet par la pointe

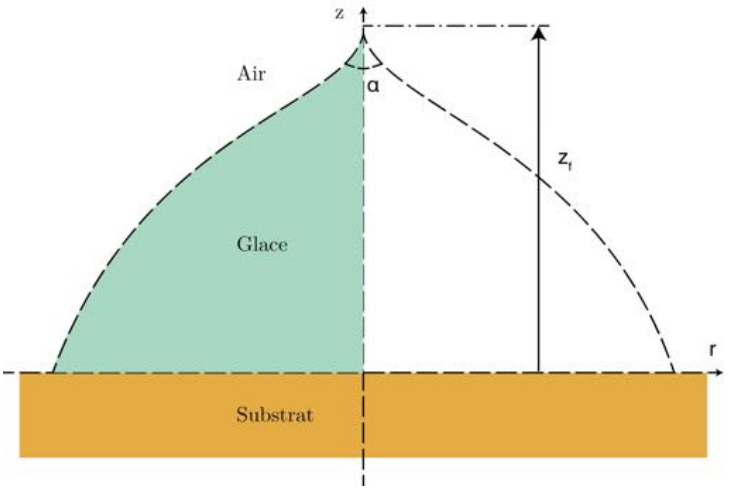
On utilisera ainsi l'indice f pour désigner les paramètres faisant référence à l'état final du système.



(a) Goutte au repos avant la nucléation



(b) Goutte au cours de la solidification



(c) Goutte à l'instant final

FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la géométrie d'une goutte à différentes étapes de la solidification.

1.5.2 Transfert de chaleur

Dans cette partie on décrit le transfert de chaleur au sein de la goutte lors de sa solidification.

Dans le système précédemment illustré on trouve la présence de quatre différentes phases. L'air qui entoure la goutte, l'eau sous forme liquide et solide lors du changement de phase, et une paroi. Pour identifier une phase quelconque on utilise l'indice k. Il peut ainsi prendre les valeurs i pour la glace, l pour le liquide, a pour l'air, et s pour la paroi.

Pour décrire le champ de température T_k dans chacune de ces phases ayant une vitesse V_k on utilise une équation d'advection-diffusion (Eq. (1.7)).

$$\rho_k c_{p,k} \frac{\partial \mathrm{T}_k}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left(\lambda_k \vec{\nabla} (\mathrm{T}_k) - \rho_k c_{p,k} \vec{\mathrm{V}}_k \mathrm{T}_k \right) \tag{1.7}$$

L'équation est écrite dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen. Dans la suite du manuscrit on se placera toujours dans cette hypothèse sans le préciser. On note que le substrat et la glace sont des solides, et que par conséquent le terme de vitesse est nul dans le référentiel du laboratoire, donc $\mathrm{V}_i = \mathrm{V}_s = 0$.

Les paramètres physiques présents dans cette équation sont la densité du matériaux ρ, c_p la capacité thermique massique, qui représente la capacité d'un matériaux à emmagasiner de la chaleur, et λ la conductivité thermique, qui représente la proportion d'un matériaux à conduire la chaleur. Quand la capacité thermique regarde comment une fraction du matériau stocke la chaleur, la conductivité thermique regarde comment la chaleur se propage au sein du matériaux.

La variation de la conductivité thermique étant faible avec la température, moins de 0,5 % autour de 0 °C, on la considère constante.

De même la variation de la capacité thermique massique dans le voisinage de 0 °C est 0,4 %, elle sera donc également considérée comme constante.

La figure 1.7 montre la variation de la densité de l'eau autour de 0 °C. Lorsqu'on diminue la température, la densité de l'eau augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une température de 4 °C avant de diminuer à nouveau. Après les étapes nucléation et recalescence la température de l'eau liquide est à la température de fusion T_m de 0 °C. On supposera que cette température varie peut, et que donc la densité liquide varie peut également. On utilisera donc la densité de l'eau liquide à 0 °C. Pour les autres substances on prendra également une densité constante et égale à la valeur à 0 °C.

On peut ainsi réécrire l'équation de la chaleur donnée par l'équation (1.8).

$$\frac{\partial \mathrm{T}_k}{\partial t} + \vec{\mathrm{V}}_k \cdot \vec{\nabla} \mathrm{T}_k = \alpha_k \Delta \mathrm{T}_k \tag{1.8}$$

On a introduit le paramètre $\alpha_k = \dfrac{\lambda_k}{\rho_k c_{p,k}}$, la diffusivité thermique. Elle compare donc la capacité d'un matériau à conduire la chaleur et à la stocker. Une grande valeur de la diffusivité thermique signifie donc qu'un matériau à plus tendance à laisser passer la chaleur qu'à la stocker, mais pas nécessairement que c'est un bon conducteur. Elle quantifie plutôt la rapidité qu'a un matériau à se mettre à l'équilibre avec son environnement extérieur. Pour quantifier la capacité à échanger de la chaleur avec son environnement il faut plutôt regarder l'effusivité thermique $e = \sqrt{\lambda \rho c_p}$. Le tableau 1.1 compare les valeurs des différents milieux mises en jeu dans le cas de la solidification d'une goutte d'eau dans l'air posée sur un substrat en cuivre.

On peut à partir de cette équation déduire quelques ordres de grandeurs. Notamment le temps caractéristique de diffusion, t_{diff} et le temps caractéristique d'advection t_{adv}.

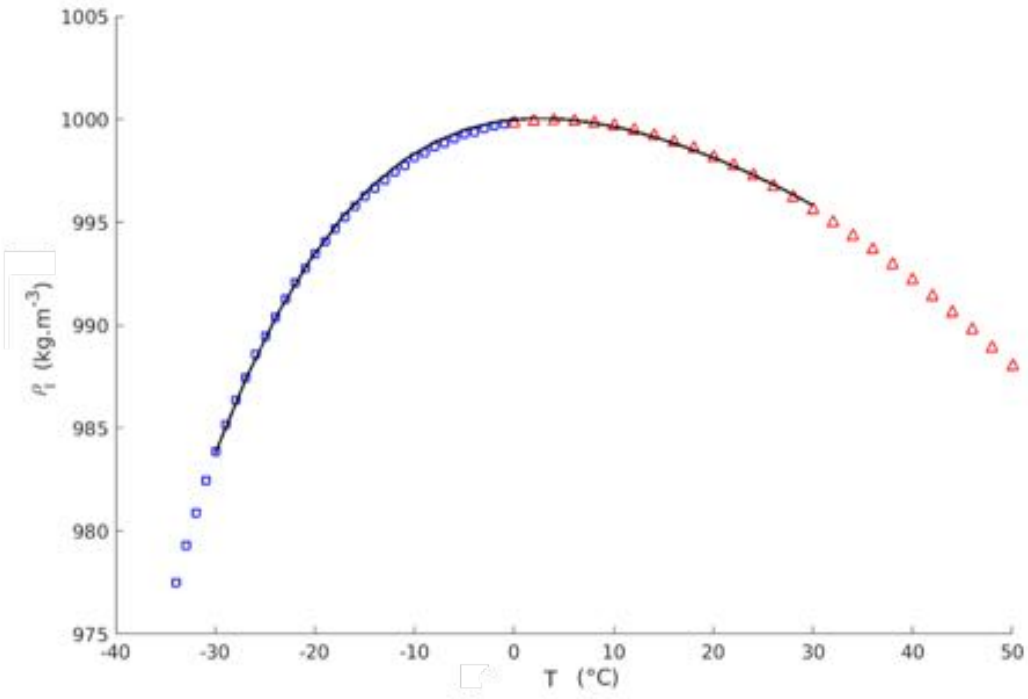


FIGURE 1.7 – Densité de l'eau liquide en fonction de la température. Les points bleus correspondent aux données expérimentales de Hare and Sorensen [16], et les points rouges sont extraits d'après Dean [9]. La courbe en noir correspond à la meilleure estimation en $\sim T^4$.

Grandeur	Unité	Air (a)	Eau - liquide (l)	Eau - solide (i)	Substrat - Cuivre (s)
ρ	kg/m^3	1,2	999	916	8940
c_p	$JK^{-1}kg^{-1}$	1021	4220	2050	390
ρc_p	$JK^{-1}m^{-3}$	$1{,}3 \times 10^3$	$4{,}21 \times 10^6$	$1{,}87 \times 10^7$	$3{,}49 \times 10^6$
λ	$Wm^{-1}K^{-1}$	25×10^{-3}	0,56	2,22	401
α	m^2s^{-1}	21×10^{-6}	$1{,}32 \times 10^{-7}$	$1{,}18 \times 10^{-6}$	$1{,}15 \times 10^{-4}$
e	$JK^{-1}m^{-2}s^{-1/2}$	31,2	$1{,}53 \times 10^3$	$2{,}04 \times 10^3$	$3{,}74 \times 10^4$

TABLEAU 1.1 – Données thermiques liées à la solidification et temps caractéristiques du problème à 0 °C.

Soit L est une dimension caractéristique du système, et V_0 une vitesse caractéristique du milieu.

$$t_{\text{diff}} = \frac{L^2}{\alpha} \tag{1.9}$$

$$t_{\text{adv}} = \frac{L}{V_0} \tag{1.10}$$

Dans le tableau 1.2 on présente les résultats dans le cas d'une goutte en train de solidifier. Pour les calculs la taille caractéristique choisie est celle de la hauteur de la goutte, $L \simeq 1 \times 10^{-3}$ mm pour l'air, le liquide et la glace. L'épaisseur du substrat est utilisée pour ce dernier, $L = 1 \times 10^{-2}$ mm. La vitesse caractéristique dans l'air est de l'ordre de grandeur de la vitesse imposée par la chambre climatique soit entre 0,45 et 0,75 ms^{-1}.

Pour ce qui est de la vitesse dans le liquide, on utilise $V_0 = \sqrt{c_p \Delta T}$, avec ΔT est l'amplitude thermique caractéristique du système.

Grandeur	Unité	Air (a)	Eau - liquide (l)	Eau - solide (i)	Substrat - Cuivre (s)
t_{diff}	s	$4{,}7 \times 10^{-2}$	7,6	0,85	0,87
t_{adv}	s	$1{,}3 \times 10^{-3}$ - $2{,}2 \times 10^{-3}$	4×10^{-6}	/	/

TABLEAU 1.2 – Temps caractéristiques de diffusion et d'advection pour une goutte d'eau millimétrique dans un problème de solidification à 0 °C.

Ainsi on constate que les temps de diffusion dans l'air et dans le substrat sont beaucoup plus faibles que les temps de diffusion dans l'eau et dans la glace mais pour des raisons différentes. L'air a une effusivité très faible et apparait donc comme un isolant pour le système, tandis que le cuivre a une effusivité très importante et apparait donc comme une source de température constante pour le système.

Si l'on compare le temps de diffusion dans la glace et le temps de diffusion dans le liquide on constate que le temps de diffusion dans la glace est dix fois plus petit que le temps de diffusion dans le liquide. Ce qui signifie que le liquide est à priori moins efficace que la glace pour conduire la chaleur jusqu'au front de solidification. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre 4.

Les valeurs des temps caractéristiques d'advections sont à priori très faibles devant les autres temps en jeu dans le système. C'est donc un phénomène négligeable dans ce problème.

1.5.3 Équilibre énergétique du front

La physique du changement de phase est introduite par Stefan [42] et présente l'équilibre énergétique au travers d'une interface lors du changement de phase. On reprend ici ses travaux à l'aide du formalisme présenté ci-après.

Pour comprendre ce qui se passe lors de la solidification on fait un bilan de masse autour de l'interface sur un volume de contrôle. Ce volume de contrôle est défini comme sur la figure 1.8

où A_i est la surface entre la glace est le front de solidification et A_l est la surface entre le liquide et le front.

Pour que le volume de contrôle $\mathcal{V}$ passe de l'état liquide à l'état solide pendant en un temps dt son énergie aura diminué de ΔH_{tot}. ΔH_{tot} représente la variation d'enthalpie totale du système entre les instants t et $t + dt$. Or la variation d'enthalpie lors d'un changement de phase liquide-solide peut s'écrire en fonction des enthalpies de fusion L_m ou de solidification L_f :

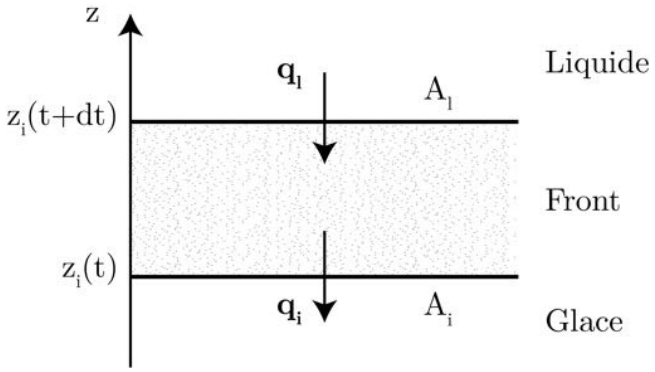


FIGURE 1.8 – Bilan d'énergie au front de solidification entre deux instants t et $t+dt$.

$$\Delta H_{tot} = \dot{m}_i L_m = \dot{m}_l L_f \tag{1.11}$$
$$\dot{m}_i = -\dot{m}_l \tag{1.12}$$
$$L_f = -L_m \tag{1.13}$$

où $\dot{m}_i$ (respectivement $\dot{m}_l$) est la variation de masse de glace (resp. de liquide) entre les instants t et $t+dt$.

Dans la suite de ce manuscrit on travaillera avec la première égalité. Celle-ci permet de travailler avec la quantité de glace formée plutôt qu'avec la quantité d'eau qui a givré. En revanche si l'on voulait travailler sur la fonte de la glace, la seconde égalité serait plus pertinente.

Si l'on poursuit le bilan à l'interface, la variation d'enthalpie est égale aux flux thermiques entrant dans le volume de contrôle entre les instants t et $t+dt$:

$$\dot{m}_i L_m = \dot{q}_l A_l - \dot{q}_i A_i \tag{1.14}$$

Cette équation traduit ainsi le fait que la différence d'énergie thermique reçue à l'interface est utilisée pour réorganiser la matière, et permettre le changement de phase de l'état liquide vers l'état solide ou vice versa.

Pour pouvoir déduire la position du front de solidification au cours du temps, il faut alors faire des hypothèses. Si l'on suppose que le problème est 1D dans la direction $\vec{z}$, on peut écrire l'égalité des surfaces de transfert :

$$A_i = A_l \tag{1.15}$$
$$\tag{1.16}$$

On peut réécrire la variation de masse à l'aide du volume :

$$\dot{m}_i = \rho_i \frac{dV_i}{dt} \tag{1.17}$$
$$= \rho_i \frac{dA_i z_i}{dt} \tag{1.18}$$
$$= \rho_i A_i \frac{dz_i}{dt} \tag{1.19}$$
$$\tag{1.20}$$

Ce qui permet d'en déduire :

$$\rho_i \frac{dz_i}{dt} L_m = \dot{q}_l - \dot{q}_i \tag{1.21}$$

On a ainsi traduit le fait que la position du front de solidification z_i est déterminée par le flux thermique traversant le front, et l'enthalpie de changement de phase.

Le flux thermique à l'interface est donné par la loi de *Fourier* :

$$\dot{q}_k = -\lambda_k \vec{\nabla} T_k \tag{1.22}$$

$$= -\lambda_k \left. \frac{dT_k}{dz} \right|_{z=z_i} \tag{1.23}$$

Grâce à l'équation de *Stefan* traduisant la conservation de l'enthalpie lors du changement de phase (eq. (1.21)), il est possible de calculer un temps caractéristique de changement de phase :

$$\rho_i \frac{L}{t_{Ste}} L_m \sim \lambda \frac{\Delta T}{L} \tag{1.24}$$

où L est une dimension caractéristique, et t_{ste} est le temps caractéristique de changement de phase. On appelle ce temps le temps de *Stefan* car il fait référence à la solution d'un problème de *Stefan*.

On en déduit alors :

$$t_{Ste} \sim \frac{L^2 \rho L_m}{\lambda \Delta T} \tag{1.25}$$

$$\sim \frac{L_m}{c_p \Delta T} \frac{L^2}{\alpha} \tag{1.26}$$

$$\sim \frac{1}{S_{te}} t_{\text{diff}} \tag{1.27}$$

où l'on a introduit le nombre de Stefan S_{te} :

$$S_{te} = \frac{c_p \Delta T}{L_m} \tag{1.28}$$

Le nombre de *Stefan* compare les effets de conduction thermique dans le milieu avec les effets de changement de phase. Autrement dit il compare la chaleur sensible apportée au système avec la chaleur produite/nécessaire lors du changement de phase. L'énergie de changement de phase est une constante et ne dépend pas du système. En revanche la chaleur sensible dépend des conditions du système. Plus on fournit de froid au système, plus la chaleur sensible est importante, et plus la diffusion de la chaleur sera rapide.

L'équation équation (1.27) montre que le temps caractéristique de changement de phase est égal au temps de diffusion divisé par le nombre de S_{te}. Sur la figure 1.9 la courbe bleue représente l'évolution de t_{ste} en fonction du nombre de S_{te}. La courbe horizontale noire est le temps nécessaire pour diffuser au travers d'une couche de glace d'un millimètre.

Ainsi pour de faibles nombres de *Stefan* (typiquement $S_{te} < 0{,}2$) c'est le changement de phase qui pilote l'état du système. Et il faut atteindre des niveaux de refroidissement très importants ($S_{te} \geq 1$) pour que le temps de diffusion devienne important devant t_{ste}, ce qui correspond à des amplitudes thermiques supérieures à $\Delta T \geq 160\,°C$.

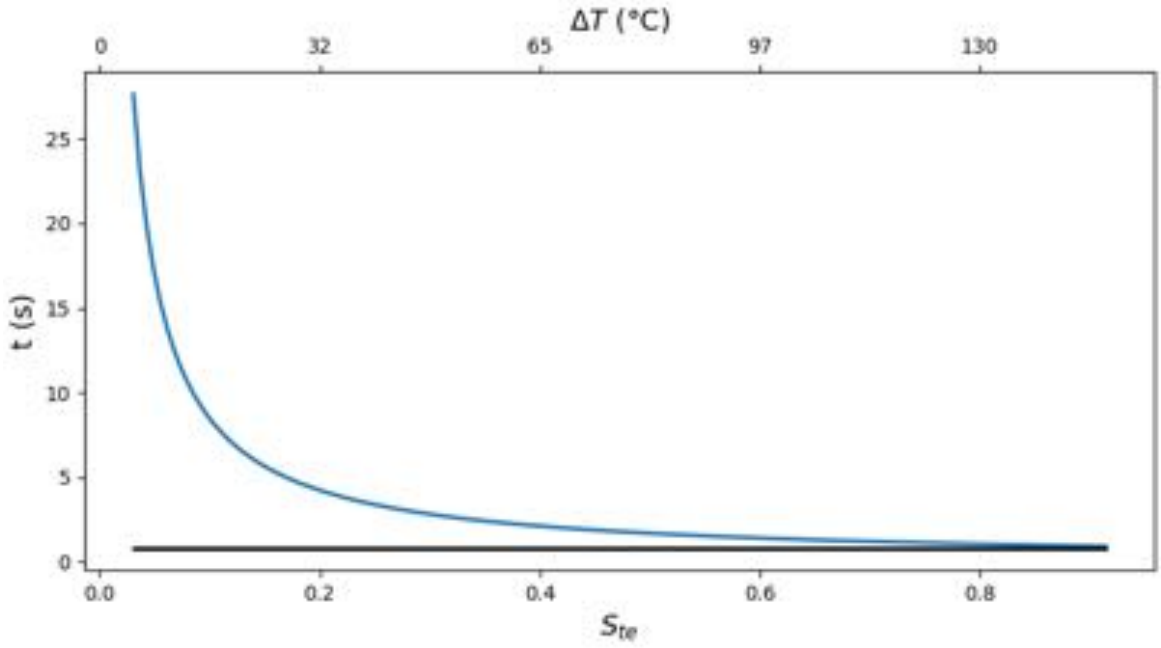


FIGURE 1.9 – Temps caractéristique en fonction du S_{te}. La courbe en bleue (—) montre l'évolution de t_{ste} pour une goutte millimétrique correspondant aux caractéristiques données dans le tableau 1.1. La courbe noire (—) représente t_{diff}, qui est indépendant du S_{te}.

1.5.4 Mouvement dans les phases fluides

Les deux seules phases qui peuvent être en mouvement sont l'eau liquide et l'air. Leurs mouvements sont régis par les équations de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \overrightarrow{\nabla}\left(\rho_k \mathrm{V}_k\right) = 0 \tag{1.29}$$

$$\rho_k \frac{\mathrm{D}\overrightarrow{\mathrm{V}_k}}{\mathrm{D}t} = \rho_k \overrightarrow{g} - \overrightarrow{\nabla}\mathrm{P}_k + \overrightarrow{\nabla} \cdot \underline{\underline{\Sigma}} \tag{1.30}$$

La première équation traduit la conservation de la masse, et la seconde la conservation de la quantité de mouvement.

Si l'on suppose que la densité est constante en temps et en espace, on peut réécrire celle-ci comme :

$$\overrightarrow{\nabla}\left(\mathrm{V}_k\right) = 0 \tag{1.31}$$

Dans le cas d'une goutte en train de solidifier sur une surface froide, on néglige en général les mouvements dans l'air. Jung et al. [23] ont étudié le givrage d'une goutte statique dans un écoulement. Ils ont montré que la nucléation apparaissait à l'interface, mais que le front de diffusion partait du substrat vers le sommet de la goutte. Cependant la présence de l'écoulement entraine l'inclinaison du front de solidification dans le sens de l'écoulement.

L'eau liquide est à l'état initial au repos, c'est donc la mise en mouvement de la phase solide par changement de phase qui va entrainer sa mise en mouvement.

En faisant un bilan de masse au travers de l'interface il est possible de connaître la vitesse imposée au fluide. On note $\mathrm{V}_i = \frac{\mathrm{d}z_i}{dt}$ la vitesse du front de solidification. On peut écrire la conservation de la masse sous la forme (conservation du flux massique au travers de l'interface) :

$$\rho_l\left(\overrightarrow{\mathrm{V}_l} - \overrightarrow{\mathrm{V}_i}\right) \cdot \overrightarrow{n_l} + \rho_i\left(\overrightarrow{0} - \overrightarrow{\mathrm{V}_i}\right) \cdot \overrightarrow{n_i} = 0 \tag{1.32}$$

où $\vec{n_l}$ est le vecteur normal sortant à l'interface donc dirigé vers la glace et $\vec{n_i}$ au contraire le vecteur sortant vers le liquide.

On peut alors en déduire la vitesse normale à l'interface dans le liquide due au mouvement de l'interface :

$$\vec{V_l} \cdot \vec{n_i} = \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_l}\right) \vec{V_i} \cdot \vec{n_i} \tag{1.33}$$

Ce qui traduit que la vitesse dans le liquide est proportionnelle à la vitesse du front de solidification mais pilotée par la dilatation. En effet si la densité de la glace est égale à la densité du liquide, bien qu'on ait toujours un front de solidification, la vitesse dans le liquide devient nulle.

Cependant la densité de la glace est inférieure à la densité de l'eau liquide donc le front de glace pousse le liquide lors de la solidification. Celui-ci a alors une vitesse supérieure à la vitesse du front de glace.

1.5.5 Forme de goutte et équation de *Laplace*

Lorsqu'on dépose une goutte sur un substrat celle-ci prend une forme bien particulière qui est déterminée par la différence de pression au travers de l'interface air-liquide.

Cette différence de pression est donnée par l'équation de *Laplace* :

$$\Delta P = \sigma \mathscr{C} \tag{1.34}$$

où σ est la tension de surface, et $\mathscr{C}$ est la courbure de la goutte.

Dans le cas d'un problème axisymétrique la courbure peut se mettre sous la forme :

$$\mathscr{C} = \frac{1}{r_l(z)\frac{\partial r_l(z)}{\partial z}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{r_l(z)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial r_l(z)}{\partial z}\right)^2}} \right) \tag{1.35}$$

Il n'est pas possible de résoudre directement cette équation différentielle dans le cas général. Mais il existe des travaux, Chesters [6], qui permettent de prédire la forme de la goutte sous certaines hypothèses.

Dans les cas auxquels on s'intéresse les gouttes sont de petites tailles, de l'ordre du millimètre. Ainsi le nombre de Bond B_o peut être calculé comme suit :

$$B_o = \frac{\rho g L^2}{\sigma} \simeq 0{,}1 \tag{1.36}$$

Un faible B_o indique que les forces de gravité sont petites devant les forces de tension de surface. Ainsi la goutte prend la forme d'une calotte sphérique pour minimiser sa surface. La courbure est alors égale l'inverse du rayon de la calotte sphérique et est constante (en espace).

Dans le chapitre 4 on proposera un modèle de dilatation 2D pour décrire la forme de la goutte en utilisant cette hypothèse de gouttes de petite taille.

1.6 Solutions classiques au problème de *Stefan*

Dans la littérature le problème de *Stefan* fait en général allusion au problème relatif au changement de phase liquide-solide.

Après avoir présenté, dans la section précédente, les équations régissant se problème, on regarde dans cette section les principales solutions qu'il existe dans la littérature.

1.6.1 Solidification d'une couche semi-infinie pour de faible nombre *Stefan*

Le cas le plus simple qu'on puisse imaginer est une étendue d'eau infinie qui va se solidifier. En négligeant les transferts thermiques dans la partie liquide, on en vient à résoudre la diffusion de la chaleur dans la glace, couplée avec l'équation de *Stefan* à l'interface (eq. (1.21)).

La figure 1.10 montre un exemple du problème de *Stefan* dans ce cas simplifié. Seul le gradient de température dans la glace apparait, le champ thermique étant constant dans le liquide et le substrat.

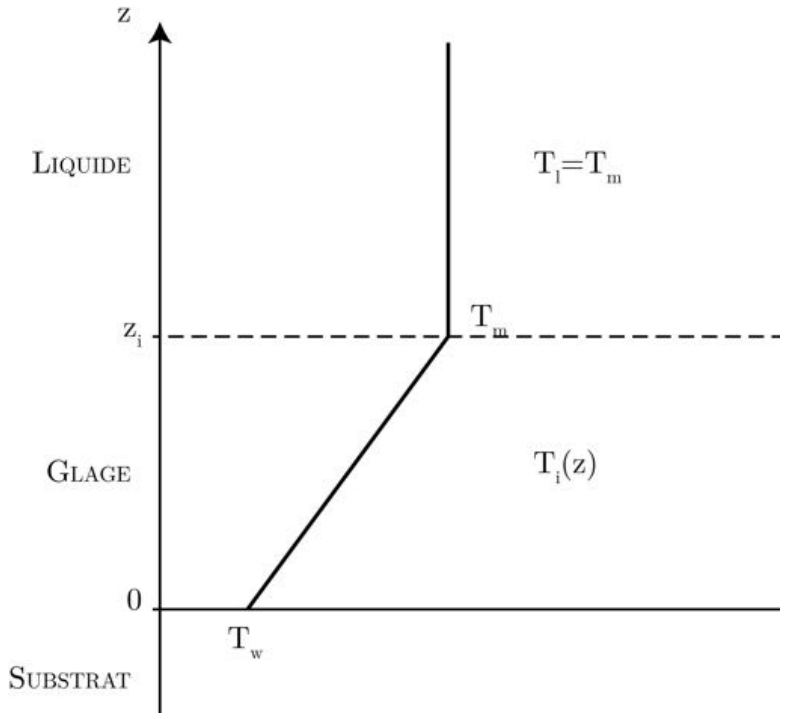


FIGURE 1.10 – Schéma représentant la diffusion de la chaleur dans la glace dans un champs semi-infini.

Dans la section 1.5.3 on a montré que le temps caractéristique de *Stefan*, t_{ste}, est très grand devant le temps caractéristique de diffusion dans la glace t_{diff}. Ce qui signifie que le temps qu'une épaisseur d'eau change de phase est plus important que le temps qu'il faut à cette même épaisseur, sous forme de glace, pour se mettre à l'équilibre thermique. Ainsi il est possible de négliger les effets temporels dans l'équation de la chaleur.

Pour résumer, on veut résoudre l'équation de la chaleur 1D stationnaire couplée avec l'équation de changement de phase de *Stefan* :

$$\frac{\mathrm{d}T_i^2}{\mathrm{d}z} = 0 \tag{1.37}$$

$$\rho_i L_f \frac{\mathrm{d}z_i}{\mathrm{d}t} = \lambda_i \frac{\mathrm{d}T_i}{\mathrm{d}z} \tag{1.38}$$

Il faut ensuite discuter des conditions aux limites qu'on impose au système.

On a négligé les transferts thermiques dans le liquide, celui-ci est donc à température constante égale à la température de fusion, T_m. À l'autre extrémité, la température dans le substrat est imposée par le cryostat et est supposée constante. Le temps de diffusion dans le substrat étant très faible, environ 1 s pour parcourir 1 cm, cette approximation est cohérente. Ainsi la température à la limite avec le substrat est celle imposée par le substrat, T_w.

$$T_i = T_m, \quad \text{pour } z \to z_i \tag{1.39}$$
$$T_i = T_w, \quad \text{pour } z \to 0 \tag{1.40}$$
$$\tag{1.41}$$

Enfin, il faut décrire l'état initial de notre système, pour obtenir la dernière condition. Avant que la diffusion commence, seule l'eau sous forme liquide est présente, elle occupe donc tout l'espace. Ainsi le front de solidification n'existe pas encore, en d'autres termes il est nul.

$$z_i = 0 \quad \text{pour } t \to 0 \tag{1.42}$$

Maintenant que le problème est posé, on peut le résoudre. L'équation de la chaleur équation (1.37) se résout par une double intégration en espace, et l'application des conditions aux limites donne :

$$T_i(z) = (T_m - T_w)\frac{z}{z_i} + T_w T_i(z) = \Delta T_i \frac{z}{z_i} + T_w \tag{1.43}$$

où ΔT_i est l'écart de température entre la température de fusion et la température de la paroi.

On injecte ensuite cette solution dans la condition de *Stefan* (équation (1.38)) en tenant compte de la condition initiale :

$$z_i = \sqrt{\frac{2\lambda_i \Delta T_i t}{\rho_i L_f}} \tag{1.44}$$

Qu'on peut réécrire en faisant apparaitre le nombre de Stefan, S_{te} :

$$z_i = \sqrt{2\alpha_i S_{te} t} \tag{1.45}$$

On introduit alors le paramètre δ qui dépend du S_{te} tel qu'on puisse écrire la solution de la position du front de solidification sous la forme suivante :

$$z_i = 2\delta(S_{te})\sqrt{\alpha_i t} \tag{1.46}$$

avec :

$$\delta(S_{te}) = \sqrt{\frac{S_{te}}{2}} \tag{1.47}$$

On constate que le front de solidification croit en racine carré du temps. Le front de solidification est piloté par la diffusion thermique dans la glace, et le fait de trouver que son évolution suit une loi en racine carré du temps montre que le phénomène est diffusif.

Le calcul de t_{ste} montre que plus le S_{te} est grand plus le temps pour solidifier une épaisseur en glace sera petit. On retrouve ce résultat ici dans l'hypothèse où le nombre *Stefan* est petit. Pour rappel le nombre de *Stefan* compare les effets de conduction thermique dans le milieu aux effets de changement de phase. Plus le nombre de *Stefan* est grand plus les effets thermiques vont dominer, donc plus vite on solidifiera une épaisseur de liquide.

Sur la figure (1.11) on représente en fonction de l'espace et du temps le champ de température 1D pendant la propagation du front de solidification.

Cette solution au problème de *Stefan* est simple et permet d'avoir une première analyse sur le changement de phase. Cependant une incohérence majeure apparait dans la solution. On a pris l'hypothèse que le champ thermique était stationnaire, or on peut constater sur la figure (1.11) qu'il varie au cours du temps. Cela est dû à sa dépendance en z_i qui lui-même dépend du temps. On a donc une solution quasi-statique et non stationnaire.

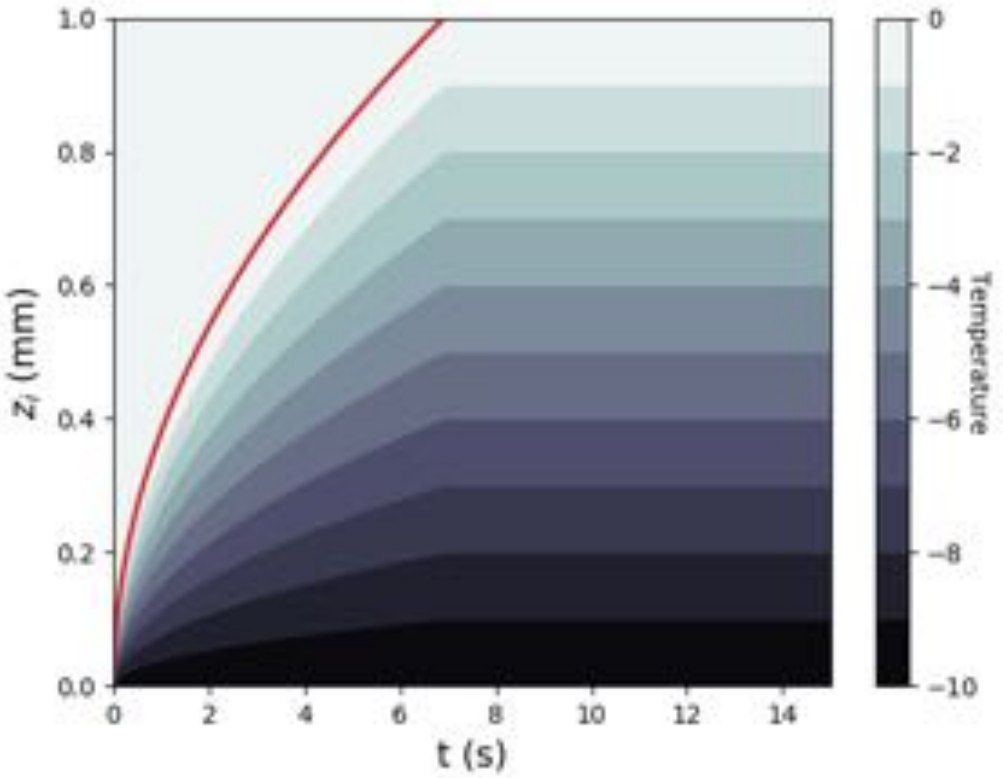


FIGURE 1.11 – Champ de température en fonction du temps et de la coordonnée z pour solidifier 1 mm d'eau sur un substrat à $T_w = -10\,°C$ (ou $S_{te} = 0{,}06$). La courbe rouge (—) représente la position du front de solidification au cours du temps.

1.6.2 Les effets temporels pour le refroidissement d'un film liquide semi-infini

Il est possible de résoudre le problème de *Stefan* sans l'hypothèse quasi-statique dont une représentation schématique est donnée sur la figure 1.12. Il faut résoudre le problème transitoire pour le champ thermique, l'équation équation (1.37) devient alors :

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} \tag{1.48}$$

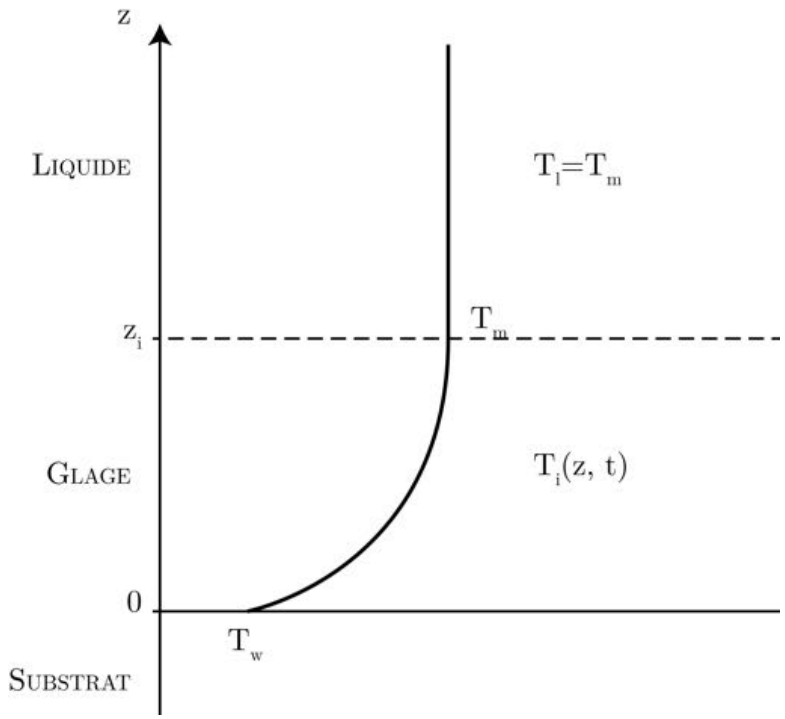


FIGURE 1.12 – Schéma représentant la diffusion de la chaleur dans la glace dans un champs semi-infini pour le cas transitoire.

Pour trouver une solution à cette équation, il faut lui adjoindre deux conditions en espace et une condition en temps. Les deux conditions en espace sont les mêmes conditions à la limite qu'on a vu précédemment :

$$T_i = T_w, \quad \text{pour } z \to 0 \tag{1.49}$$
$$T_i = T_m, \quad \text{pour } z \to z_i \tag{1.50}$$

Il faut aussi ajouter une condition en temps. Avant que l'eau ne commence à se changer en glace, elle n'existe pas. Donc parler de température de la glace à cet instant n'a pas de sens. En revanche on sait que si l'on attend suffisamment longtemps, quel que soit l'endroit où l'on regarde dans la glace, sa température sera égale à la température du substrat. Ce que l'on peut traduire par l'équation :

$$T_i = T_w, \quad \text{pour } \forall z \geq 0, t \to \infty \tag{1.51}$$

Le problème thermique est toujours couplé à l'équation de changement de phase au front de solidification :

$$\rho_i L_f \frac{dz_i}{dt} = \lambda_i \left.\frac{\partial T_i}{\partial z}\right|_{z=z_i} \tag{1.52}$$

$$z_i = 0, \quad \text{pour } t \to 0 \tag{1.53}$$

Pour résoudre l'équation de la chaleur, on introduit la variable auto-similaire $\eta = \frac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}}$. La condition en température à la limite au substrat et la condition temporelle se recoupe, pour n'en donner plus qu'une :

$$T_i = T_w, \quad \text{pour } \eta \to 0 \tag{1.54}$$

$$T_i = T_m, \quad \text{pour } \eta \to \frac{z_i}{2\sqrt{\alpha_i t}} \tag{1.55}$$

L'équation de la chaleur (Eq. équation (1.48)) se réécrit avec la variable auto-similaire :
En réorganisant les termes l'équation de la chaleur s'écrit :

$$d\frac{dT_i/d\eta}{dT_i/d\eta} = -2\eta d\eta \tag{1.56}$$

Dont la solution après deux intégrations est :

$$T_i = A\int_0^\eta \exp -\epsilon^2 d\epsilon + B \tag{1.57}$$

où A et B sont des constantes d'intégration. On peut alors écrire cette solution sous forme simplifiée en introduisant la fonction erreur :

$$T_i = A' \operatorname{erf}(\eta) + B \tag{1.58}$$

$$= A' \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}}\right) + B \tag{1.59}$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp -\epsilon^2 d\epsilon \tag{1.60}$$

$$A' = A\frac{\sqrt{\pi}}{2} \tag{1.61}$$

La condition à la paroi permet d'obtenir la valeur de $B = T_w$. La condition de température à l'interface liquide-glace donne :

$$T_m = A \operatorname{erf}\left(\frac{z_i}{2\sqrt{\alpha_i t}}\right) + T_w \tag{1.62}$$

$$\tag{1.63}$$

Or A', T_w et T_m sont des constantes, donc $\operatorname{erf}\frac{z_i}{2\sqrt{\alpha_i t}}$ doit être constant. On pose alors δ tel que :

$$z_i = 2\delta(S_{te})\sqrt{\alpha_i t} \tag{1.64}$$

On a alors $A = \frac{T_m - T_w}{\text{erf}\,\delta\,(S_{te})}$. On peut ainsi écrire le champ thermique en fonction du paramètre δ :

$$T_i(z,t) = \frac{T_m - T_w}{\text{erf}\,(\delta\,(S_{te}))}\,\text{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}}\right) + T_w \tag{1.65}$$

La solution du champ thermique est alors similaire à l'évolution spatio-temporelle dans un milieu semi-infini. Cette évolution est néanmoins "coupée" par une distance matérialisée par la constante δ. Cette coupure est directement liée au changement de phase au travers de cette constante, qui est déterminante dans l'évolution du front de solidification.

Au passage de la résolution du champ thermique, on s'est imposé l'évolution de la position du front de solidification en fonction du paramètre δ. La résolution de l'équation de *Stefan* permet ainsi de déduire δ :

$$\frac{\rho_i \sqrt{\alpha_i} L_f 2\delta}{2\sqrt{t}} = \lambda_i \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{T_m - T_w}{2\sqrt{\alpha_i t}} \frac{e^{-\delta^2}}{\text{erf}\,\delta} \tag{1.66}$$

qu'on peut écrire de manière plus réduite en introduisant le nombre de *Stefan* S_{te} :

$$\delta\,\text{erf}\,\delta e^{\delta^2} = \frac{S_{te}}{\sqrt{\pi}} \tag{1.67}$$

Il n'existe pas de solution à cette équation, mais il est possible de trouver une solution numériquement. On peut ainsi déterminer la constante δ et connaître l'évolution du champ thermique et de la position du front de solidification.

Hormis la coupure du champ thermique, que représente δ ? C'est une constante qui dépend directement du S_{te}. Elle n'a pas de sens physique direct, mais elle permet de synthétiser les différentes solutions au travers d'un unique paramètre. Par exemple dans le cas quasi-statique on avait $\delta = \sqrt{\frac{S_{te}}{2}}$ tandis qu'ici on a la solution sous la forme d'une équation.

La figure 1.13 montre le champ thermique dans l'espace au cours du temps. Comparé au modèle quasi-statique on constate la diffusion temporelle du champ de température même après que le front ait atteint le haut de la couche de liquide (courbe rouge). Comme on ne prend pas en compte les transferts dans le liquide il faudrait un temps infini pour que toute la glace soit à l'équilibre avec le substrat.

Sur la figure 1.14 on compare les fronts de solidification dans le cas quasi-statique et dans le cas transitoire.

L'écart entre les deux courbes est très faible. Les effets transitoires corrigent peu z_i par rapport au cas quasi-statique.

On peut remarquer que dans le cas on l'on fait un développement en série pour de faibles S_{te} on trouve :

$$\frac{S_{te}}{\sqrt{\pi}} = \delta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\delta - \frac{\delta^3}{3}\right)\left(1 + \delta^2 + \delta^4\right) + o(\delta^4) \tag{1.68}$$

soit

$$\delta \sim \sqrt{\frac{S_{te}}{2}} \tag{1.69}$$

Et ainsi on retombe sur le résultat qu'on avait avec l'hypothèse quasi-statique. On avait d'ailleurs justifié l'emploi de celle-ci en expliquant qu'on travaillait à faible nombre de *Stefan*, ou encore que les effets de changement de phase sont dominants devant les effets thermiques.

Sur la figure (1.15) on compare le cas quasi-statique et le cas transitoire pour une goutte d'eau de 1 mm. Comme on vient de l'expliquer, pour de faibles nombres de *stefan*, c'est à dire pour de

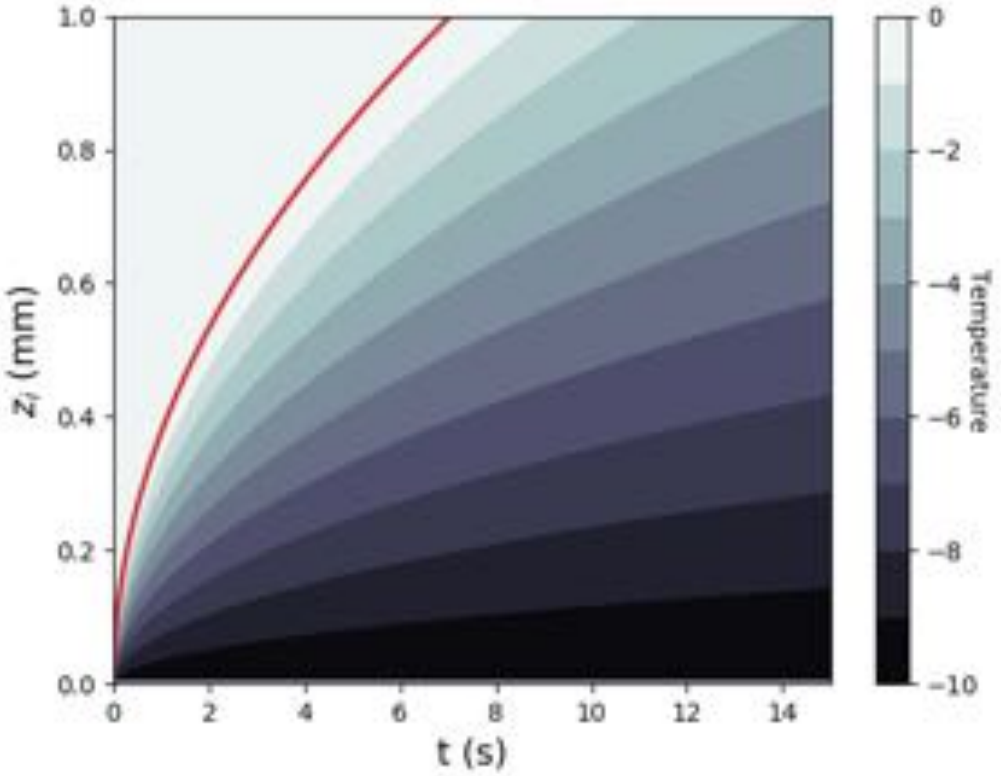


FIGURE 1.13 – Champ de température en fonction du temps et de la coordonnée z pour solidifier 1 mm d'eau sur un substrat à $T_w = -10\,^{\circ}C$ (ou $S_{te} = 0{,}06$). La courbe rouge (—) représente la position du front de solidification au cours du temps.

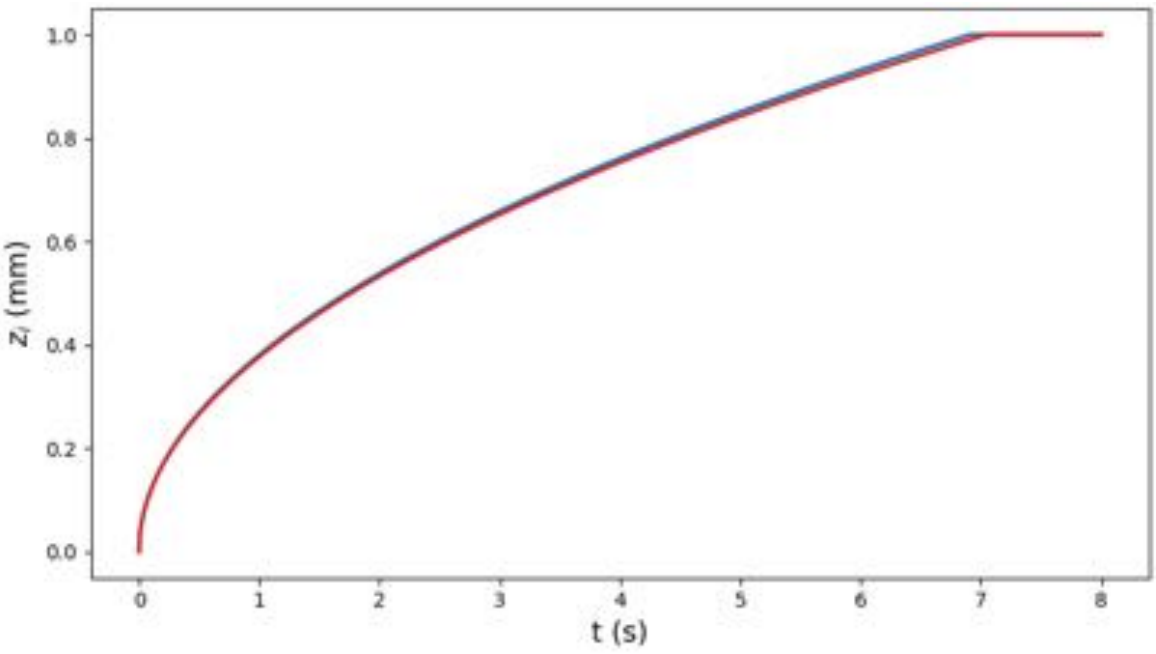


FIGURE 1.14 – Position du front de solidification au cours du temps pour le modèle quasi-statique en bleu (—) et pour le modèle transitoire en rouge (—)

faibles températures de refroidissement, les deux solutions convergent vers la même solution. Quand on augmente la température un effet commence à apparaitre en diminuant la valeur de δ. Si δ est plus petit cela signifie que pour givrer une même épaisseur il faudra plus de temps. Donc le givrage est plus lent dans le cas transitoire que dans le cas quasi-statique. En effet, tenir compte des effets transitoires, c'est inclure le retard à la mise à équilibre du champ thermique, donc on apporte moins vite du froid au front de solidification, et donc celui-ci se développe moins rapidement.

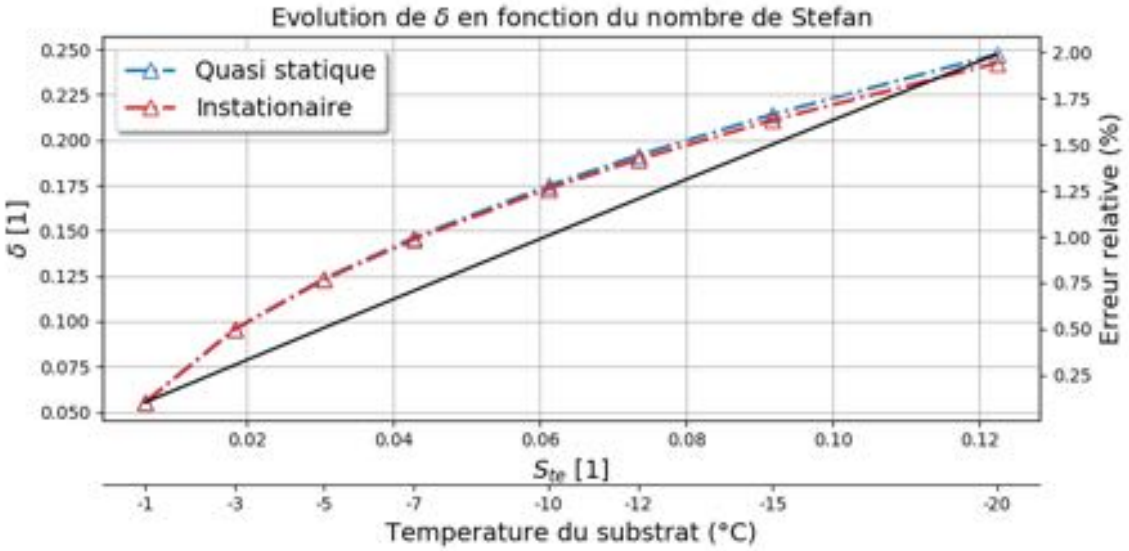


FIGURE 1.15 – Évolution du paramètre δ en fonction du nombre de *Stefan* pour les deux situations précédentes pour une goutte de 1 mm. En pointillés bleus (- -) le cas quasi-statique et en pointillés rouges (- -) le cas transitoire. La droite noire (—) est l'évolution de l'erreur relative avec la température.

Cependant, en accord avec la figure (1.15) les écarts restent faibles. L'erreur qu'on fait en utilisant l'hypothèse quasi-statique est d'environ 2 % pour une température du substrat de $T_w = -20\,°C$.

$$\frac{\delta_{\text{quasi-statique}} - \delta_{\text{transitoire}}}{\delta_{\text{transitoire}}} \overbrace{=}^{T_w=-20\,°C} 0{,}02$$

Cette erreur, représentée par la courbe noire sur la figure 1.15, croit linéairement avec la température imposée dans le substrat pour de faibles valeurs du nombre de *Stefan*.

1.6.3 Effet thermique de la diffusion en milieu semi-infini dans le liquide sur la solidification

La solution présentée précédemment montre le cas de la diffusion transitoire dans la glace. Cependant, en réalité, la température dans le liquide n'est pas constante. Celle-ci est influencée par la thermique dans la glace, et la température de l'air.

Pour connaitre l'état thermique et physique dans le film liquide, il faut résoudre l'équation de diffusion pour la glace, et pour le liquide :

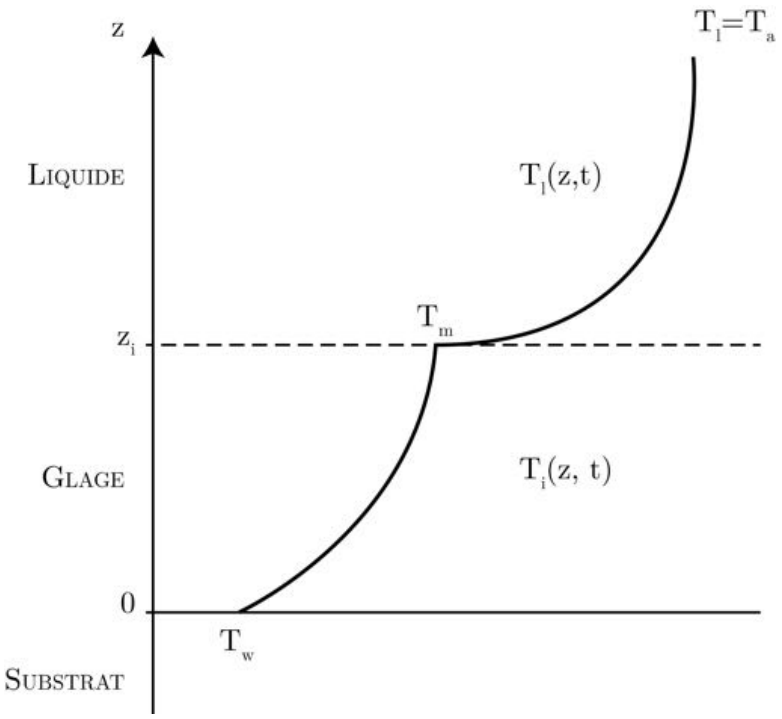


FIGURE 1.16 – Schéma représentant la diffusion de la chaleur dans la glace et le liquide dans un champs semi-infini pour le cas transitoire.

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2}, \quad \forall z \leq z_i \tag{1.70}$$

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \alpha_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2}, \quad \forall z \geq z_i \tag{1.71}$$

$$\tag{1.72}$$

La figure 1.16 donne une représentation schématique du problème à résoudre.

Pour fermer ce système d'équation, il faut poser six conditions. Quatre en espace, deux pour la glace et deux pour la température. Et deux temporelles, une pour chaque phase.

Au sujet de la glace, rien n'a changé par rapport au précédent problème on reprend donc les mêmes conditions :

$$T_i = T_w, \quad \text{pour } z \to 0 \tag{1.73}$$

$$T_i = T_m, \quad \text{pour } z \to z_i \tag{1.74}$$

$$T_i = T_w, \quad \text{pour } \forall z \geq 0, t \to \infty \tag{1.75}$$

On peut donc encore trouver une solution sous la forme :

$$T_i(z,t) = \frac{T_m - T_w}{\text{erf}\,\delta} \text{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{\alpha_i t}}\right) + T_w \tag{1.76}$$

$$z_i = 2\delta\sqrt{\alpha_i t} \tag{1.77}$$

En ce qui concerne le liquide, on se situe dans un milieu semi-inifini, allant du front de solidification à l'infini. La température au niveau du front de solidification est égale à la température du front, soit la température de fusion T_m. Pour ce qui est de la température à l'infini, on utilise la

valeur de la température de l'air T_a. On suppose en effet qu'à l'infini le liquide est en contact avec l'air, et qu'ils sont à l'équilibre thermique donc $T_l(z \to \infty, t) = T_a$.

Qu'en est-il de la condition temporelle ? Dans ce cas on ne peut pas considérer la température quand les temps sont longs puisque l'eau se sera changée en glace. Il n'y aura donc plus lieu de parler de température de liquide. En revanche on peut essayer de connaitre la température initiale.

Le cas le plus classique est celui de la goutte qu'on vient de déposer sur une surface froide et qui se met instantanément à givrer. Si, avant la dépose, la goutte est à l'équilibre avec l'air alors on peut supposer que la température initiale de la goutte lorsque la solidification commence est égale à la température dans l'air, T_a.

$$T_l = T_a, \quad \text{pour } z \to \infty \tag{1.78}$$
$$T_l = T_m, \quad \text{pour } z \to z_i \tag{1.79}$$
$$T_l = T_a, \quad \text{pour } \forall z > 0, t \to 0 \tag{1.80}$$

Dans ce cas, on peut aussi faire un changement de variable auto-similaire, puisque la température initiale est la même que la température à l'infini. On réutilise la même variable que précédemment $\eta = \dfrac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}}$ afin de travailler dans le même espace.

Le changement de variable donne pour l'équation de la chaleur :

$$\frac{d^2 T_l}{d\eta^2} = -2\eta \frac{\alpha_i}{\alpha_l} \frac{dT_l}{d\eta} \tag{1.81}$$

Dont la solution après deux intégrations successives est :

$$T_l = C^{ste} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}} \eta + C_2^{ste} \tag{1.82}$$

Qu'on peut aussi écrire avec la fonction erreur complémentaire $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$:

$$T_l = A_l \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{\alpha_l t}} + B_l \tag{1.83}$$

Enfin les conditions à la limite permettent de déduire la valeur des constantes :

$$B_l = T_a \tag{1.84}$$
$$A_l = \frac{T_m - T_a}{\operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}} \delta} \tag{1.85}$$

Au final le champ thermique dans le liquide s'écrit :

$$T_l(z,t) = \frac{T_m - T_a}{\operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}} \delta\,(S_{te})} \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{\alpha_l t}} + T_a, \quad \forall z \geq z_i \tag{1.86}$$

On a ainsi la solution du champ thermique dans tout l'espace, ainsi que la position du front de solidification à l'aide du même paramètre que précédemment. En injectant les champs de température du liquide et de la glace dans l'équation de *Stefan*, on en déduit la valeur δ :

$$\delta \operatorname{erf} \delta e^{\delta^2} = \frac{S_{te}}{\sqrt{\pi}} - \frac{\rho_l}{\rho_i} \sqrt{\frac{\alpha_l}{\alpha_i}} \frac{S_{te,l}}{\sqrt{\pi}} \frac{\operatorname{erf} \delta}{\operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}} \delta} e^{\delta^2 \left(1 - \frac{\alpha_i}{\alpha_l}\right)} \tag{1.87}$$

où l'on a introduit le nombre de *Stefan* liquide $S_{te,l} = \dfrac{c_{p,l}(T_a - T_m)}{L_f}$. Le nombre de *Stefan* liquide compare les effets thermiques dans le liquide à l'énergie qu'il faut pour solidifier.

On remarque qu'on obtient un résultat similaire au cas précédent où l'on supposait la température dans le liquide constante. Le terme à droite de l'équation est complété par un terme correctif dépendant de la diffusion dans le liquide. D'ailleurs dans le cas où la température du liquide est égale à la température de solidification on retrouve le cas précédent avec $S_{te,l} = 0$.

Sur la figure 1.17 on a tracé le champ thermique en espace et en temps tenant compte de la diffusion instationnaire dans la glace et dans le liquide.

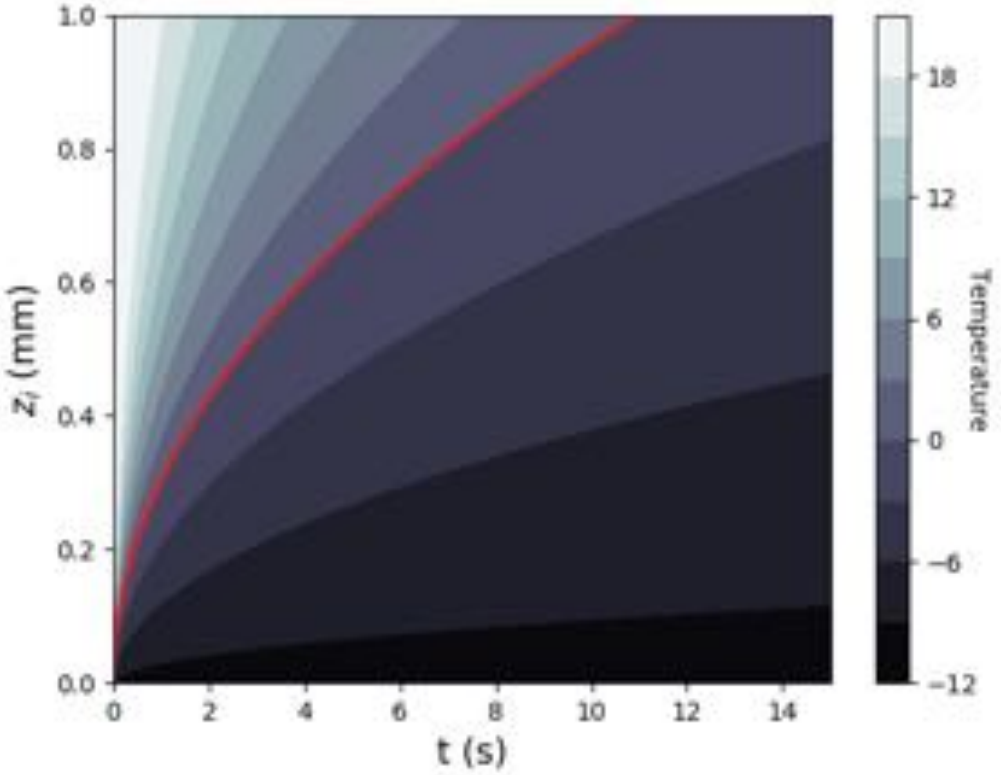


FIGURE 1.17 – Champ de température en fonction du temps et de la coordonnée z pour solidifier 1 mm d'eau sur un substrat à $T_w = -10\,°C$ (ou $S_{te} = 0{,}06$). La température du liquide à l'infini est $T_l(z \to \infty) = 20\,°C$ pour un $S_{te,l} = 0{,}25$. La courbe rouge (—) représente la position du front de solidification au cours du temps.

On observe qu'il faut aussi refroidir le liquide et non seulement la glace. Le coup énergétique est donc plus grand. Le temps nécessaire pour solidifier est plus important que dans le cas quasi-statique.

On peut se rendre compte de cela en comparant cette nouvelle solution aux deux solutions précédentes (où l'on négligeait les transferts dans le liquide) sur la figure 1.18. On observe alors que la pente de la courbe verte représentant le modèle transitoire dans la glace et le liquide est plus faible que la pente des modèles précédents. Le temps pour solidifier est donc plus grand.

Si on fait un développement en série pour de petit nombre de *Stefan* solide on obtient :

$$\delta \sim \sqrt{\frac{S_{te}}{2}} \sqrt{1 - \frac{\rho_l}{\rho_i}\frac{\alpha_l}{\alpha_i}\frac{S_{te,l}}{S_{te}}} \tag{1.88}$$

On retrouve également un résultat similaire au cas précédent avec un terme correctif sous la

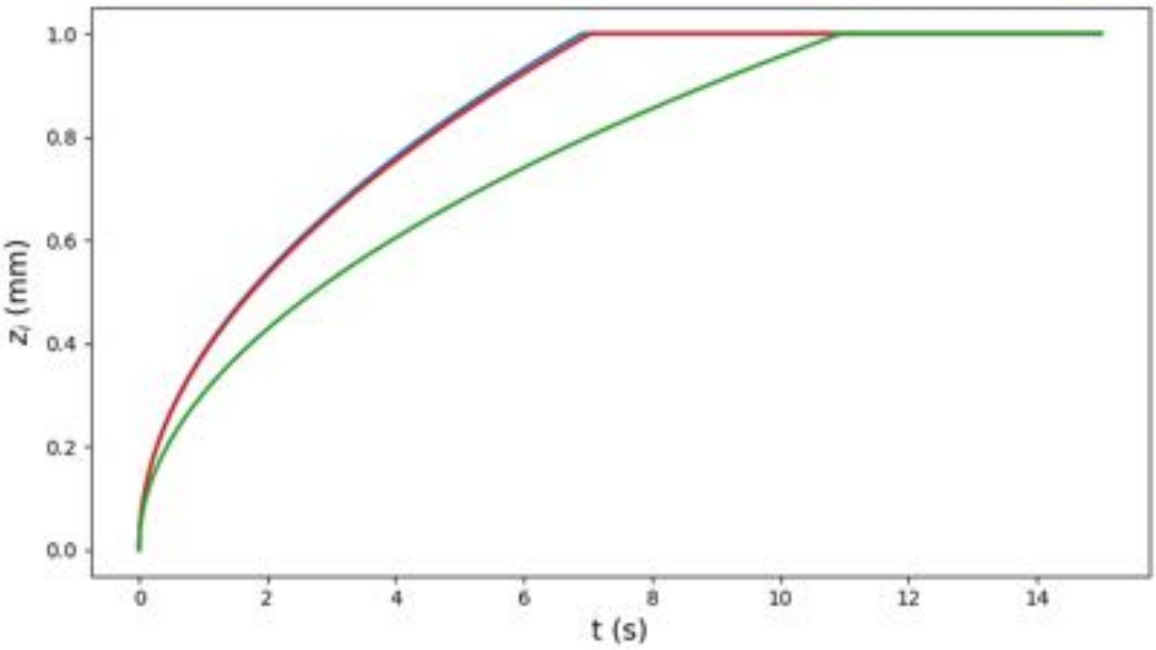


FIGURE 1.18 – Position du front de solidification au cours du temps pour trois modèles différents. La courbe bleue (—) représente le modèle de diffusion quasi-statique dans la glace seulement. En rouge (—) le modèle de diffusion transitoire dans la glace seulement. Et en vert (—) on a le modèle de diffusion transitoire dans la glace et le liquide.

racine carré correspondant à la diffusion de la chaleur dans le liquide. Une fois de plus, si la diffusion dans la glace est négligé, on obtient la même solution que le cas quasi-statique.

Et si l'on compare l'évolution du paramètre δ en fonction du nombre de *Stefan* sur la figure (1.19), on observe que la température dans le liquide translate la courbe vers le bas. On a donc une augmentation du temps de solidification avec la prise en compte de la thermique dans la goutte dans un environnement chaud.

Contrairement aux effets transitoires dans la glace, la variation est bien plus significative. D'autant plus que la température dans l'air augmentera, de plus la courbe se déplacera vers le bas et correspondra à une évolution plus lente du système vers l'équilibre où tout est gelé.

On avait vu §1.5.2 que le liquide jouait le rôle d'un isolant pour la glace. C'est cet effet qu'on retrouve ici quand les effets transitoires dans le liquide ont plus d'impact sur le givrage que les effets transitoires dans la glace. Il est complexe de dégager la chaleur au travers du liquide qui apporte longtemps un flux important sur le front pour le réchauffer.

L'effet du transfert de chaleur du côté liquide sera notamment analysé à l'aide des expériences en chambre climatique au chapitre 4.

1.6.4 Quel est le rôle de la dilatation sur la solidification ?

À l'interface entre le liquide et le solide, la matière change de densité. Ce changement de densité génère une poussée sur le liquide si la densité du solide est plus faible que la densité du liquide, notamment pour l'eau, et une aspiration dans le cas contraire, pour la plupart des autres matériaux.

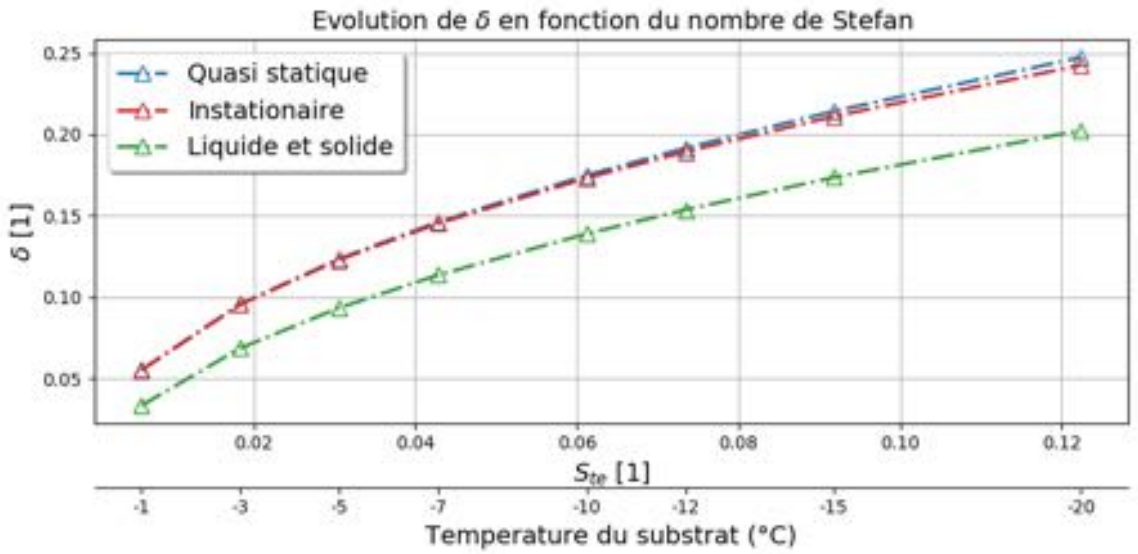


FIGURE 1.19 – Évolution du paramètre δ en fonction du nombre de *Stefan* pour les deux situations précédentes. En pointillés bleus (- -) le cas quasi-statique, en pointillés rouges (- -) le cas transitoire, et en pointillés vert (- -) le cas transitoire dans la glace et le liquide pour une température dans le liquide de 20 °C soit un *Stefan* liquide de $S_{te} = 0{,}25$.

Effet sur la hauteur de givrage

Dans un premier temps si l'on traduit la conservation de la masse dans sa forme classique on a :

$$\rho_i \mathcal{V}_i + \rho_l \mathcal{V}_l = C^{ste} \tag{1.89}$$

Que l'on peut écrire sous l'hypothèse unidimensionnelle :

$$\rho_i z_i(t) + \rho_l z_l(t) = \rho_l z_0 \tag{1.90}$$

$$= \rho_i z_f \tag{1.91}$$

On peut déduire certaines informations de ces égalités.

Cette équation nous donne immédiatement le volume final de la goutte et fonction du volume initial $\mathcal{V}_f = \frac{\rho_l}{\rho_i}\mathcal{V}_0$. Ce qui se traduit dans le cas 1D par une relation entre la hauteur finale z_0 et la hauteur initiale z_f :

$$z_f = \frac{\rho_l}{\rho_i} z_0 \tag{1.92}$$

D'autre part on peut déterminer le volume total de la goutte au cours du temps $\mathcal{V}_d$:

$$\mathcal{V}_d(t) = \mathcal{V}_i(t) + \mathcal{V}_l(t) \tag{1.93}$$

$$\mathcal{V}_d(t) = \mathcal{V}_0 + \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_l}\right)\mathcal{V}_i(t) \tag{1.94}$$

Qu'on peut réécrire dans le cas de l'hypothèse 1D :

$$z_d(t) = z_0 + \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_l}\right) z_i(t) \tag{1.95}$$

Dans les systèmes d'équation précédemment étudiés, la dilatation n'apparait pas avoir un effet direct. En revanche elle affecte le temps total nécessaire au givrage. En effet le temps total de solidification est le temps nécessaire pour que le front atteigne le sommet de la goutte.

Dans le cas de l'eau, le rapport des densités entre le liquide et le solide est tel que :

$$\frac{\rho_i}{\rho_l} = 0{,}91 \leq 1$$

Il y a donc une dilatation de l'ordre de 10 %, et la hauteur finale sera plus grande que la hauteur initiale, $z_0 \leq z_f$. Ainsi le temps de solidification est supérieur si on prend en compte la dilatation, bien que la solution reste identique.

Pour se représenter cela on a tracé sur la figure 1.20 l'évolution du la position du front au cours du temps dans le cas quasi-statique avec $\delta = \sqrt{\frac{S_{te}}{2}}$. La courbe rouge prend en compte la dilatation, et monte plus haut que la courbe bleue ne tenant pas compte de la dilatation. Ainsi, sous les mêmes conditions, le temps nécessaire pour solidifier est plus important si l'on tient compte de la dilatation.

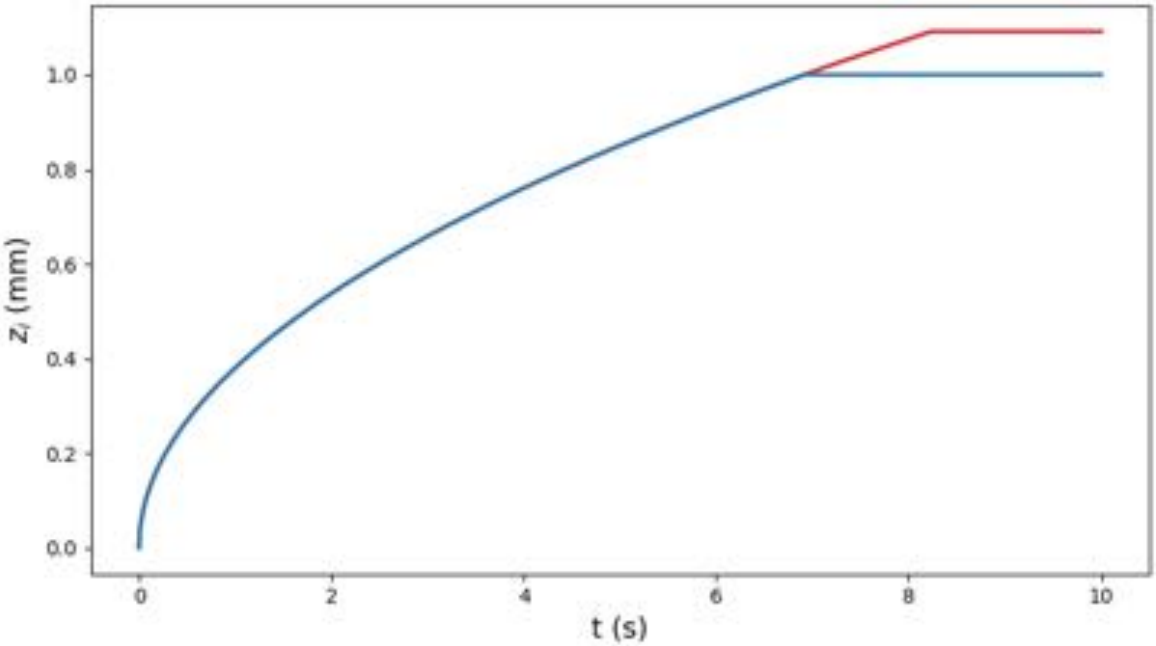


FIGURE 1.20 – Position du front de solidification au cours du temps pour le modèle quasi-statique, c'est à dire $\delta = \sqrt{\frac{S_{te}}{2}}$. La courbe bleue (—) ne tient pas compte de la dilatation tandis que la rouge (—) prend en compte la dilatation géométrique.

En plus du paramètre t_{ste} introduit précédemment, on introduit le paramètre t_{dil} qui représente le temps pour solidifier la goutte en tenant compte de la dilatation.

Dans tous les cas précédents, on a montré qu'il était possible de mettre la position du front de solidification sous la forme :

$$z_i = 2\delta\sqrt{\alpha_i t}$$

Ainsi seule la valeur de δ est représentative du modèle utilisé.

On peut ainsi écrire t_{ste} et t_{dil} de manière théorique :

$$t_{ste} = \frac{1}{4\delta^2}\frac{z_0^2}{\alpha_i} \tag{1.96}$$

$$t_{dil} = \left(\frac{\rho_l}{\rho_i}\right)^2 \frac{1}{4\delta^2}\frac{z_0^2}{\alpha_i} = \left(\frac{\rho_l}{\rho_i}\right)^2 t_{ste} \tag{1.97}$$

t_{dil} est ainsi le temps caractéristique de changement de phase corrigé par un terme de dilatation. Les deux temps sont directement reliés par le rapport des densités.

Le tableau 1.3 présente des valeurs de t_{ste} et t_{dil} pour divers cas.

	S_{te}	t_{ste}	t_{dil}	δ	$\Delta T_i = T_m - T_w$	$\Delta T_l = T_a - T_m$	$S_{te,l}$
Cas 1	$9{,}1 \times 10^{-2}$	18,4 s	21,9 s	$2{,}14 \times 10^{-1}$	15	/	/
Cas 1	$6{,}1 \times 10^{-2}$	27,7 s	32,9 s	$1{,}75 \times 10^{-1}$	10	/	/
Cas 2	$9{,}1 \times 10^{-2}$	18,9 s	22,6 s	$2{,}11 \times 10^{-1}$	15	/	/
Cas 2	$6{,}1 \times 10^{-2}$	28,2 s	33,6 s	$1{,}73 \times 10^{-1}$	10	/	/
Cas 3	$9{,}1 \times 10^{-2}$	23,3 s	27,7 s	$1{,}90 \times 10^{-1}$	15	10	$1{,}3 \times 10^{-1}$
Cas 3	$6{,}1 \times 10^{-2}$	35,5 s	42,3 s	$1{,}54 \times 10^{-1}$	10	10	$1{,}3 \times 10^{-1}$
Cas 3	$6{,}1 \times 10^{-2}$	43,8 s	52,2 s	$1{,}39 \times 10^{-1}$	10	20	$2{,}5 \times 10^{-1}$

TABLEAU 1.3 – Temps de solidification pour les différentes solutions du problème de *Stefan*, et mise en évidence de la dilatation. Le cas 1 correspond à la diffusion quasi-statique dans la glace, le cas 2 à la diffusion transitoire dans la glace et le cas 3 à la diffusion dans la glace et le liquide. Dans les cas 1 et 2, il n'y a donc pas d'effet de la température du liquide contrairement au cas 3.

On observe une augmentation du temps de solidification sous l'effet de la dilatation d'en moyenne $5{,}6 \pm 1{,}6$s, ou encore entre 10 et 30% d'augmentation suivant les cas. La dilatation n'est pas un phénomène négligeable notamment sur le temps pour solidifier la goutte.

Effets advectifs de la dilatation

D'autre part on peut regarder la dilatation sur l'impact sur la conservation de vitesse à l'interface. Pour cela on peut utiliser on reprend l'équation 1.33 donnant la vitesse du liquide imposée par le front de solidification du fait de la dilatation :

$$\vec{V_l} = \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_l}\right)\vec{V_i} \tag{1.98}$$

On en déduit alors une vitesse normale à l'interface dans le liquide. On voit apparaitre naturellement une vitesse dans le liquide. On va donc essayer de résoudre le champ thermique en tenant compte de cette vitesse.

Du point de vue de la résolution, la dilatation n'affecte pas la manière de résoudre le champ de température dans la glace, qui est immobile :

$$T_i(z,t) = (T_m - T_w)\frac{\mathrm{erf}\,\frac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}}}{\mathrm{erf}\,\delta} + T_w \tag{1.99}$$

$$z_i = 2\delta\sqrt{\alpha_i t} \tag{1.100}$$

Par contre pour le champ de température dans le liquide on va résoudre une équation d'advection diffusion et non pas simplement une équation de diffusion :

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} + u_{l,z}\frac{\partial T_l}{\partial z} = \alpha_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2} \tag{1.101}$$

$$u_{l,z} = \frac{\delta\sqrt{\alpha_i}}{\sqrt{t}}\left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_l}\right) \tag{1.102}$$

Pour résoudre cette équation, on applique le même changement de variable auto-similaire que précédemment $\eta = \frac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}}$, car les conditions aux limites sont les mêmes :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \tag{1.103}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial z} = \frac{1}{2\sqrt{\alpha_i t}} \tag{1.104}$$

L'équation de la chaleur se réécrit alors :

$$\frac{\alpha_l}{4\alpha_i t}\frac{d^2 T_l}{d\eta^2} = -\frac{\eta}{2t}\frac{dT_l}{d\eta} + \frac{\delta\sqrt{\alpha_i}}{\sqrt{t}}\left(1-\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)\frac{1}{2\sqrt{\alpha_i t}}\frac{dT_l}{d\eta} \tag{1.105}$$

On factorise les différentielles et on réorganise les termes :

$$d\frac{dT_l/d\eta}{dT_l/d\eta} = 2\frac{\alpha_i}{\alpha_l}\left[\delta\left(1-\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)-\eta\right]d\eta \tag{1.106}$$

On intègre de part et d'autre :

$$\ln\frac{dT_l}{d\eta} = \frac{\alpha_i}{\alpha_l}\left[2\delta\left(1-\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)\eta-\eta^2\right] + C^{ste} \tag{1.107}$$

Pour faciliter la lecture on note $\delta^* = \delta\left(1-\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)$ Dans le terme de droite on fait ajoute et retranche le terme manquant pour faire apparaitre l'identité remarquable :

$$2\delta^*\eta-\eta^2 = -\eta^2+2\delta^*\eta-\delta^{*2}+\delta^{*2} \tag{1.108}$$

$$= -\left(\eta-\delta^*\right)^2+\delta^{*2} \tag{1.109}$$

On prend l'exponentielle de l'équation (1.107) pour obtenir :

$$\frac{dT_l}{d\eta} = C^{ste}\exp\frac{\alpha_i}{\alpha_l}\left[-\left(\eta-\delta^*\right)^2+\delta^{*2}\right] \tag{1.110}$$

Le second terme dans l'exponentielle est une constante. On peut donc le sortir de l'exponentielle et le mettre dans la constante :

$$\frac{dT_l}{d\eta} = C^{ste}\exp-\left(\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\left(\eta-\delta^*\right)\right)^2 \tag{1.111}$$

On intègre à nouveau et on voit apparaitre la fonction erreur :

$$T_l(\eta) = C^{ste}\int_0^\eta \exp-\left(\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\left(\eta-\delta^*\right)\right)^2 d\eta + C^{ste} \tag{1.112}$$

$$= C^{ste}\,\mathrm{erf}\left(\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\left(\eta-\delta^*\right)\right) + C^{ste} \tag{1.113}$$

On peut ainsi écrire le champ de température sous la forme (on utilise la fonction erreur complémentaire pour déterminer plus facilement les constantes d'intégration) :

$$T_l(z,t) = A_l \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\left[\frac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}} - \delta\left(1-\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)\right]\right) + B_l \tag{1.114}$$

En appliquant les conditions aux limites on peut déterminer les coefficients A_l et B_l :

$$B_l = T_a \tag{1.115}$$

$$A_l = -\frac{T_a - T_m}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\frac{\rho_i}{\rho_l}\delta\right)} \tag{1.116}$$

Ainsi la solution pour le champ de température dans le liquide est :

$$T_l(z,t) = -\frac{T_a - T_m}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\delta\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\left[\frac{z}{2\sqrt{\alpha_i t}} - \delta\left(1-\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)\right]\right) + T_a \tag{1.117}$$

Le champ thermique dans le liquide est le même que dans le cas où l'on ne tenait pas compte de la dilatation corrigée par des effets advectifs dans les fonctions erreurs. Les effets advectifs ne dépendant que du rapport des densités, si l'on prend celui-ci égal à 1, on retrouve le champ thermique trouvé dans le cas sans dilatation (Eq. (1.86)).

Il reste à déterminer la valeur de δ. On utilise la condition de *Stefan* à l'interface liquide-solide avec les solutions des champs thermiques :

$$\rho_i L_m \frac{\delta\sqrt{\alpha_i}}{\sqrt{t}} = \lambda_i \frac{\Delta T_i}{\operatorname{erf}\delta}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{2\sqrt{\alpha_i t}} e^{-\delta^2} - \lambda_l \frac{\Delta T_l}{\operatorname{erfc}\frac{\rho_i}{\rho_l}\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\delta}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{2\sqrt{\alpha_l t}} \exp -\frac{\alpha_i}{\alpha_l}\left(\delta\frac{\rho_i}{\rho_l}\right)^2 \tag{1.118}$$

$$\delta \operatorname{erf}\delta \exp\delta^2 = \frac{S_{te}}{\sqrt{\pi}} - \frac{\rho_l}{\rho_i}\sqrt{\frac{\alpha_l}{\alpha_i}}\frac{S_{te_l}}{\sqrt{\pi}}\frac{\operatorname{erf}\delta}{\operatorname{erfc}\frac{\rho_i}{\rho_l}\sqrt{\frac{\alpha_i}{\alpha_l}}\delta}\exp\delta^2\left(1-\left(\frac{\rho_i}{\alpha_l}\right)^2\frac{\alpha_i}{\alpha_l}\right) \tag{1.119}$$

Ici aussi on vient corriger les résultats précédents à l'aide d'un terme dépendant de l'advection dans le liquide. Si l'on prend le cas limite où les densités sont égales, on retrouve le résultat sans advection.

Sur la figure 1.21 on a tracé la position du front de solidification au cours du temps pour le modèle de diffusion transitoire dans la glace et le liquide. La courbe verte ne tient pas compte de la dilatation quand la courbe orange intègre la dilatation géométrique et thermique. On utilise le modèle avec le transitoire dans le liquide car dans les autres situations la dilatation n'a pas d'effet sur la thermique. On constate que le modèle géométrique permet d'étendre la courbe vers le haut, et que la dilatation thermique accélère très légèrement la solidification.

En effet, dans le cas de l'eau, la dilatation va pousser le liquide vers le haut. Donc on a tendance à refroidir plus vite. Dans le cas où l'on aurait une densité solide plus importante qu'une densité liquide (ce qui est vrai pour la plupart des éléments), on aurait l'effet inverse. La dilatation aurait tendance à aspirer le liquide au-dessus, donc à apporter du chaud sur le front et ainsi à le ralentir.

1.6.5 Que se passe-t-il dans le substrat ?

Jusqu'ici on a toujours supposé le champ thermique dans le substrat comme constant et égale à la température imposée à la paroi. Quelle est l'influence sur la solidification si l'on prend en compte les transferts dans le substrat ?

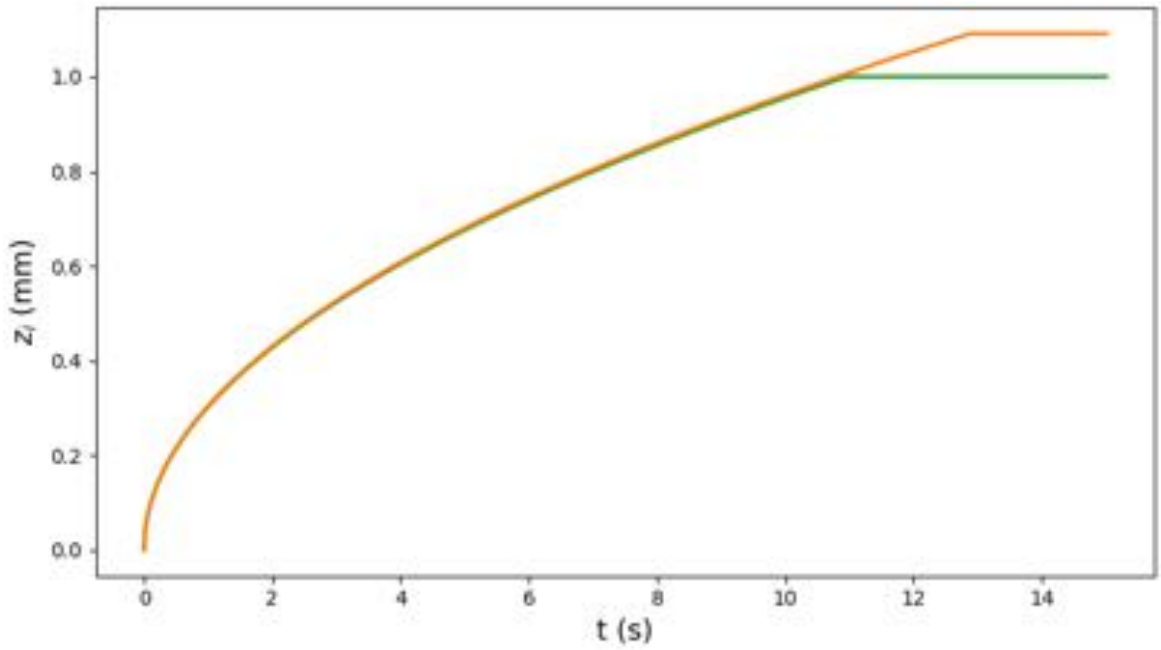


FIGURE 1.21 – Position du front de solidification au cours du temps pour le modèle diffusion transitoire dans la glace et le liquide. La courbe verte (—) ne tient pas compte de la dilatation ni la vitesse dans le liquide (Eq. (1.87)) tandis que l'orange (—) prend en compte la dilatation et la vitesse dans le liquide (Eq. (1.119)).

Récemment Thiévenaz et al. [47] ont proposé de résoudre le champ thermique dans la glace et dans le substrat. Ils supposent qu'à l'instant initial le substrat est à une température constante, et que sous l'effet du changement de phase il va absorber une partie de l'énergie. Ils prennent le cas d'un champ liquide à température constante.

Comme dans les cas précédemment étudiés, ils remarquent que le problème est auto-similaire, et que la solution peut se mettre sous la forme :

$$z_i(t) = 2\delta\sqrt{\alpha_i t} \tag{1.120}$$

Ils déduisent du transfert thermique dans la glace, dans le substrat et de la condition de *Stefan* une équation pour δ :

$$\frac{\mathrm{S}_{te}}{\sqrt{\pi}} = \delta \exp\delta^2 \left(\frac{e_i}{e_s} + \mathrm{erf}\,\delta\right) \tag{1.121}$$

Dont ils expriment la solution pour de faible S_{te} :

$$\delta = \frac{e_s}{e_i}\frac{\mathrm{S}_{te}}{\sqrt{\pi}} \tag{1.122}$$

Ils trouvent ainsi une solution très proche du cas avec conduction transitoire dans la glace uniquement corrigée par le rapport des effusivités thermique entre le substrat et la glace. Dans le cas du cuivre on a $\frac{e_s}{e_i} = 15$.

Prendre en compte la diffusion de la chaleur dans le substrat a donc tendance à accélérer le front de solidification. En effet le substrat permet de libérer rapidement l'énergie dans un milieu infini, la diffusion est donc moins limitée par le gradient de diffusion dans la glace, mais plus par la capacité du substrat à facilement transférer l'énergie.

1.6.6 Résumé des solutions au problème de *Stefan*

Dans cette partie on a étudié différentes solutions au problème de *Stefan* en partant du cas le plus simple de la diffusion du champ thermique dans la glace, en complexifiant peu à peu le problème pour tenir compte de divers effets affectant le givrage. On a notamment pris en compte la présence du liquide et de la dilatation et du substrat.

Pour résumé, quelles que soient les hypothèses, à l'aide des similarités, on peut mettre l'évolution du front de solidification sous la forme :

$$z_i = 2\delta\sqrt{\alpha_i t} \tag{1.123}$$

où le paramètre δ dépend des différents paramètres du problème notamment de S_{te}.

Ce qui montre que le front de solidification croit en racine carré du temps qu'importe la façon de voir le problème. Ceci provient du fait, et on l'a expliqué, que le problème est principalement diffusif. C'est la diffusion de la température dans notre système qui va piloter la position du front de givrage.

Le cas le plus simple, c'est à dire la diffusion quasi-statique dans la glace, est le cas limite qu'on peut atteindre. C'est la vitesse maximale à laquelle on peut givrer. En effet, dans ce cas on considère que toute l'énergie apporté par le substrat sert à solidifier le front sans perte et de manière instantanée. Toute modification à cette hypothèse a tendance à ralentir la solidification, à moins qu'on apporte une autre source froide.

1.7 Conclusion et organisation du document

Au cours de ce chapitre on a rappelé les différentes études réalisées sur la compréhension du givrage statique, et plus particulièrement dans le cas d'une goutte reposant sur un substrat froid [1]. Les études passées montrent un accord sur la phénoménologie des événements. On retrouve ainsi dans tous les cas les étapes successives de descente en température de la goutte suivie de la recalescence et de la nucléation. À partir de là un front de solidification apparait au substrat et remonte jusqu'au sommet de la goutte pour y former une pointe sous l'effet de la dilatation.

Des interrogations persistent sur la forme que prend le front au cours du temps. Bien que certaines études semblent montrer un front plan, d'autres présentent des fronts de forme sphérique.

À l'aide d'une étude expérimentale dont le dispositif est présenté au chapitre 2, on décrira au chapitre 3 les observations qu'on a pu faire sur les différentes manières de solidifier une goutte.

Au chapitre 4 on étudiera la solidification d'une goutte dans un environnement contrôlé à l'aide d'une chambre climatique. On tentera de comprendre le rôle que joue l'environnement sur la solidification d'une goutte, ce qui à notre connaissance est absent de la littérature.

Au cours de ce chapitre on a également écrit les équations régissant le problème de la solidification d'une goutte sur un substrat. Le chapitre 3 nous permettra d'en observer les limites, et on proposera au chapitre 4 une analyse permettant de compléter cette théorie.

On a aussi constaté que des études de la solidification sur plans inclinés ou dans des conditions de mouillages complexes manquaient à la littérature. Ainsi le chapitre 5 sera dédié à l'étude de goutte solidifiant sur des plans inclinés et à l'étude de goutte non symétrique.

1. Pour la solidification de fluide en mouvement et la bibliographie associée, le lecteur est renvoyé à la thèse de Herbaut et al. [17] également financée par l'ANR ICEWET

Chapitre 2

Dispositif Expérimental

Sommaire

2.1 Introduction 42
2.2 Givrage dans la chambre climatique 42
2.2.1 La chambre climatique 43
2.2.2 Acquisition vidéo 45
2.2.3 Les substrats 47
2.2.4 L'échangeur thermique 53
2.2.5 Le cryostat 54
2.2.6 Injection et dépose de goutte 54
2.2.7 Instruments de mesures externes 55
2.3 Givrage hors de la chambre 57
2.3.1 Rampes de température hors de la chambre 57
2.3.2 Expériences à température constante 58
2.4 Analyse d'image 59
2.4.1 Détection du contour 60
2.4.2 Détection du front 64
2.5 Conclusion 65

2.1 Introduction

La solidification d'une goutte a fait l'objet de plusieurs études qui ont été présentées dans la première section de ce manuscrit. Il y a diverses techniques envisageables pour étudier le givrage, une des plus simples étant la visualisation directe par caméra. De nombreux débats animent encore la communauté sur la solidification. L'idée est de placer le dispositif dans un environnement contrôlé afin d'avoir une meilleure connaissance des paramètres qui influent sur la solidification.

Dans la suite de cette section on présente le dispositif expérimental avec les instruments de mesure utilisés (section 2.2). Ensuite on expliquera pourquoi certaines expériences ont été réalisées à l'extérieur de la chambre, et on présentera les différences avec les expériences réalisées dans la chambre.

Enfin, dans la dernière section on détaillera l'analyse d'images qu'on a pu faire à partir des vidéos analysées et les données qu'on peut ainsi recueillir.

2.2 Givrage dans la chambre climatique

Cette section présente le dispositif expérimental reproduisant le givrage sur un substrat contrôlé en température placé dans une chambre climatique afin de réguler l'environnement.

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 2.1.

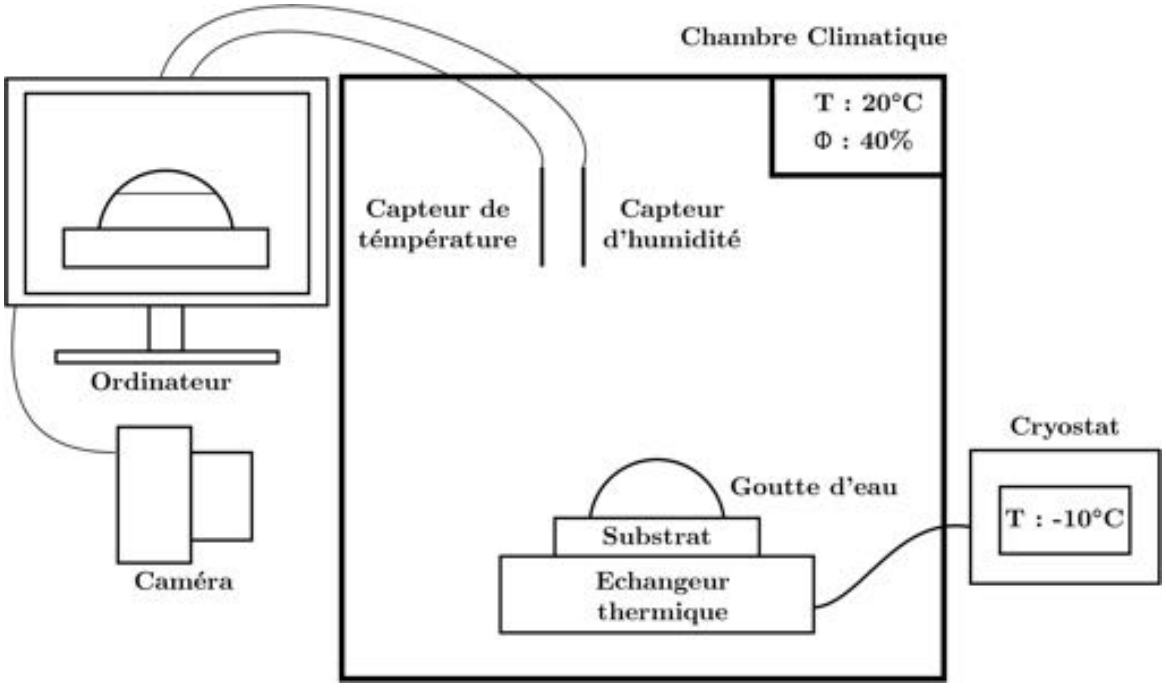


FIGURE 2.1 – Représentation du dispositif expérimental dans la chambre climatique

Il se compose de différents éléments :

Chambre climatique : Enceinte adiabatique permettant de réguler l'environnement en température et en humidité,

Substrat : l'échantillon sur lequel la solidification se déroule,

Contrôle en température du substrat : C'est une partie du système composé d'un cryostat et d'un échangeur de chaleur permettant d'imposer la température dans le substrat,

Dépose goutte : servant à déposer une goutte sur le substrat (non représenté),

Acquisition vidéo : Caméra basse fréquence à l'extérieur de la chambre climatique,

Instruments de mesure externe : Sonde de température et hygromètre afin de relever la température et l'humidité de l'air.

Le déroulement d'une expérience est toujours le même :

1. Définition de la température et de l'humidité désirées dans la chambre,
2. Définition de la température haute du substrat (T_{start})
3. Attente de l'équilibre thermique,
4. Dépose de la goutte,
5. Choix de la température cible du substrat (T_{set}),
6. Déclenchement du chronomètre,
7. Acquisition vidéo
8. Relevé de l'humidité, de la température de l'air, de la température du cryostat et du temps écoulé lors de la nucléation,
9. Arrêt de l'acquisition lorsque la goutte est complètement givrée,
10. Arrêt du chronomètre

Dans les parties suivantes on va détailler le fonctionnement des différents éléments de l'installation.

2.2.1 La chambre climatique

La chambre climatique dans laquelle est placé le dispositif expérimental est une *WEISS WKL 100* dont on peut voir une photo sur la figure 2.2.

La chambre climatique possède un volume utile confortable de 100 L permettant d'y placer la section d'essai. Une grille ressemblant à la grille d'un four traditionnel permet de placer celle-ci à la hauteur que l'on désire.

Cette chambre est adiabatique et permet de réguler à la fois la température et l'humidité. La chambre peut réguler en température dans une plage allant de −40 à 180 °C.

L'utilisation en régulation pour l'humidité relative est contrainte par la température comme montrée par la zone en bleu sur la figure 2.3.

Sur cette figure, on présente en abscisse l'humidité relative et en ordonnée la température. La chambre a une amplitude maximum allant de 10 à 98 % d'humidité relative. La plage de régulation s'étend pour des températures allant de 10 à 95 °C. L'humidité à laquelle la chambre peut être régulée en fonction de la température est donnée sur la figure 2.3.

Si la température imposée est hors de la plage de régulation en humidité, celle-ci ne sera pas contrôlée. La chambre sera alors uniquement régulée en température.

La chambre fournit également au cours du temps les valeurs de température et d'humidité. On note que si on impose une régulation en dehors de la plage de fonctionnement, seule la température est contrôlée, et aucune information sur l'humidité n'est fournie par le capteur.

On a également testé le fait de réguler dans un premier temps la chambre à plus haute température afin d'imposer l'humidité relative puis de descendre la température en ne régulant plus l'humidité. Un capteur indépendant d'humidité relative montre que celle-ci varie alors pour atteindre une valeur sensiblement égale à l'humidité relative à l'extérieur de la chambre. Les expériences ayant étaient faites dans une gamme où la température dans la chambre et la température hors de la chambre sont proches les humidités relatives se trouvent être proche. On s'attend à ce que ce soit l'humidité absolue (quantité de vapeur d'eau dans l'air) qui s'équilibre avec l'humidité absolue extérieure. Mais comme on travaille à la même température, cela se traduit également par



FIGURE 2.2 – Photo montrant la chambre climatique en fonctionnement.

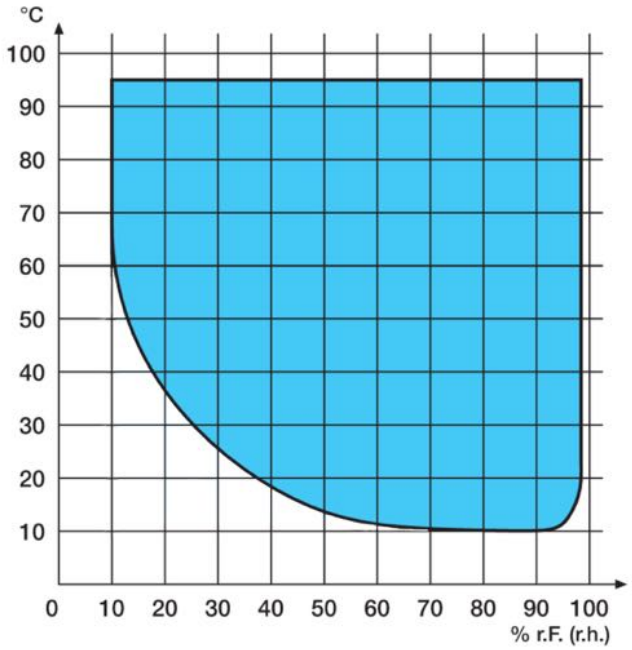


FIGURE 2.3 – La table de régulation de la chambre climatique d'après le manuel d'utilisation. La zone bleue indique la zone de fonctionnement de la chambre en régulation d'humidité.

une égalité de l'humidité relative. Il n'est donc pas possible de travailler en humidité contrôlée en dehors de la gamme de régulation.

La chambre climatique possède quatre ouvertures, deux de chaque côté permettant de faire passer des câbles nécessaires pour alimenter l'échangeur thermique, ou récupérer les données des capteurs. Un grand hublot frontal composé d'une vitre quadruple épaisseur permet de visualiser ce qui se passe dans la chambre climatique. Cependant la déformation optique étant trop importante, on a fabriqué un hublot passant par une des ouvertures latérales afin de permettre la visualisation.

2.2.2 Acquisition vidéo

La camera utilisée est une *pco. sensicam qe*.

C'est une caméra basse fréquence pouvant atteindre 10 Hz, c'est à dire à dire 10 images par seconde, ou encore une image toutes les 100 ms. La physique du givrage, mise à part la nucléation, s'étale de plusieurs secondes à plusieurs minutes. Les acquisitions à basses fréquences sont donc particulièrement adaptées à cette étude.

L'avantage d'utiliser cette caméra est qu'elle possède une dynamique élevée de 12 bit ainsi qu'une grande sensibilité.

La dynamique est la précision avec laquelle l'information, autrement dit la quantité de lumière, est enregistrée sur chaque pixel. Une caméra classique fonctionne en général en 8 bit, c'est à dire que chaque pixel peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et $2^8 - 1 = 255$. Avec une dynamique de 12 bit, chaque pixel aura une valeur allant de 0 à $2^{12} - 1 = 4095$. Donc pour une même image, on aura mieux discrétisé l'intensité lumineuse.

La caméra est pilotée par un ordinateur à l'aide du logiciel ©cameware au travers d'un câble à fibre optique. Ce même logiciel permet aussi de faire l'acquisition vidéo, et de sauvegarder les images sous divers formats. Pour ne pas dégrader la qualité d'image, les vidéos sont enregistrées sous forme de séquences d'images au format « .tif » de 16 bit.

Les images sont enregistrées au cours de l'acquisition sur la mémoire cache de l'ordinateur pilote. Ceci limite le nombre d'images (nb_{image}) qu'il est possible de sauvegarder durant une acquisition. Ainsi pour cette caméra il est possible d'enregistrer environ $nb_{\text{image}} = 300$ images. Le nombre d'image pouvant être enregistrées et la durée du phénomène à observer impose ainsi la fréquence d'acquisition, ou fps, de la caméra :

$$\text{fps} = \frac{nb_{\text{image}}}{\text{duree}}$$

Dans le cas du givrage, la durée de la solidification est de l'ordre de la minute, il faudra donc imposer une fréquence d'environ 5 Hz.

Pour que l'explication soit complète il faut préciser qu'on ne paramètre pas directement la valeur de la fréquence dans le logiciel. En effet la fréquence d'acquisition est la conséquence de trois paramètres de la caméra : le temps d'écriture, le temps d'exposition et le temps d'attente.

Le temps d'écriture est le temps nécessaire à la caméra pour stocker l'information d'une image dans la mémoire cache. Ce temps est fixe et imposé par la caméra. Dans le cas de la caméra sensiqam il vaut 99,99 ms. C'est le temps minimal théorique qu'il peut y avoir entre deux images et qui impose donc la fréquence maximum atteignable par la caméra ($fps \simeq 10$ Hz).

Le temps d'exposition correspond au temps où le capteur va laisser entrer la lumière pour l'enregistrer. Plus ce temps est long plus la qualité de l'image est bonne. Cependant si ce temps est trop long et que l'objet filmé bouge, il apparait ce qu'on appelle du flou de bougé. C'est ce que l'on voit quand on prend en photo une voiture par exemple. La vitesse de celle-ci fait que l'image n'est

pas nette. Le réglage de cette valeur est donc crucial afin de capturer correctement l'information tout en évitant d'avoir de l'interférence avec le mouvement.

Le temps d'attente correspond au temps où la caméra ne va rien faire et attendre de commencer l'enregistrement d'une nouvelle image. C'est le réglage de ce paramètre tenant compte des deux précédents qui permet d'imposer la fréquence d'acquisition.

Sur la figure 2.4 on résume en un graphique les explications précédentes. On se rend alors compte que l'image qu'on obtient n'est pas exactement le reflet continu des événements.

Chaque image est une moyenne de ce qui s'est passé pendant le temps d'exposition. L'image suivante est la moyenne de ce qui s'est déroulé pendant le temps d'exposition après le temps d'écriture et le temps d'attente. C'est à dire que pendant la durée d'écriture et d'attente on n'a pas d'idée de l'état du système qu'on est en train de filmer. Si l'on imagine qu'on observe le mouvement d'une personne dans la rue, mais qu'on a seulement l'information de sa position toutes les minutes. Entre deux instants on peut imaginer le chemin qu'elle a parcouru mais on ne peut pas en être certain. En raffinant l'intervalle de temps entre deux images, on peut alors avoir plus de certitude sur le chemin emprunté.

Le calibrage de la fréquence est le bon équilibre entre une fréquence suffisamment élevée pour ne pas avoir de doute sur le chemin, et une fréquence suffisamment faible pour observer l'entièreté du chemin.

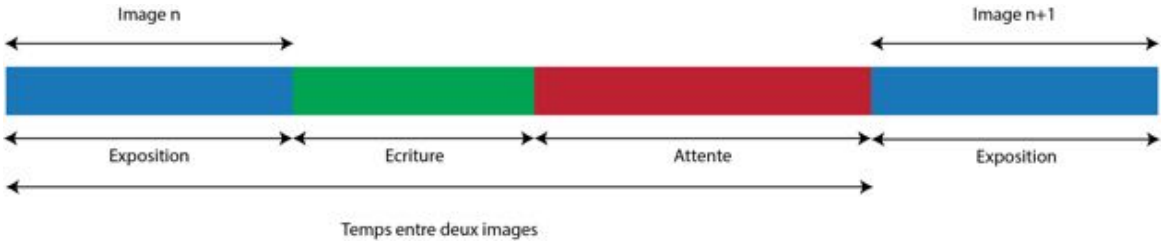


FIGURE 2.4 – Explication de l'enregistrement d'une image.

Les caméras sensiqam possèdent une résolution de 1376x1040 px sur un capteur 2/3" (soit 8,6x6,6 mm). La zone que l'on veut capturer est relativement restreinte, environ 1 cm^2. On peut ainsi espérer une précision d'environ 9 µm sur chaque pixel.

L'important est alors de choisir l'objectif qui convient pour avoir la taille de champ souhaité. On connait la taille de l'objet qu'on cherche à observer ainsi que celle du capteur de la caméra. La figure 2.5 montre un schéma optique simplifié de la visualisation par la caméra.

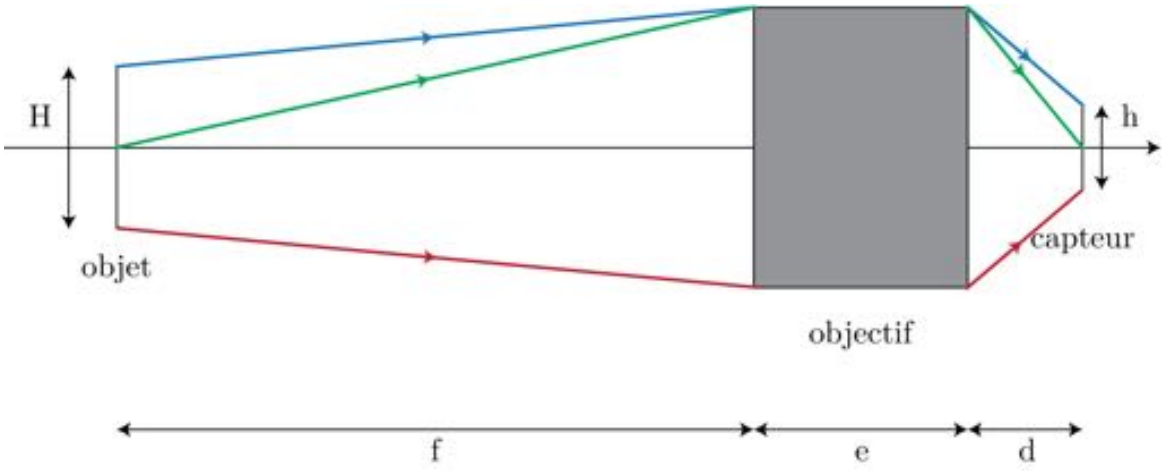


FIGURE 2.5 – Schéma optique simplifié d'une visualisation par caméra.

On peut calculer à l'aide du théorème de *Thalès* la distance focale :

$$f = \frac{\mathrm{H}}{h}\left(d + \frac{e}{2}\right) - \frac{e}{2}$$

En faisant l'hypothèse que $d \ll e$, c'est à dire que la distance entre la sortie de l'objectif et le capteur est petite devant la taille de l'objectif on en déduit la focale nécessaire :

$$f = \frac{e}{2}\left(\frac{\mathrm{H}}{h} - 1\right)$$

On trouve une focale d'environ 170 mm. N'ayant pas ce type d'objectif à disposition on opte pour un système couplé d'un objectif 120 mm plus une lentille macro ×1,5. La lentille macro sert à grossir la distance focale apparente, pour obtenir $120 \times 1.5 = 180$ mm.

Enfin, pour limiter au maximum les réflexions parasites, la monture est équipée d'un filtre polariseur. Celui-ci permet d'éliminer une grande partie des rayons lumineux réfléchis, et ainsi d'avoir l'observation la plus claire possible à l'intérieur de la goutte.

Le système d'acquisition vidéo a besoin de lumière. La chambre est déjà équipée d'une lumière. On utilisera celle-ci pour éviter la dégradation d'une lampe qui ne supporterait pas les fortes humidités.

2.2.3 Les substrats

Les substrats sont les échantillons sur lesquels l'étude de givrage est réalisée. Ce sont des blocs de cuivre de surface carré de 60×60 mm pour une épaisseur de 10 mm.

Chaque substrat a été traité chimiquement afin d'obtenir des surfaces de différentes topologies. L'idée étant d'avoir une même chimie de surface mais possédant des structures différentes pour obtenir différentes conditions de mouillage.

Les substrats sont oxydés grâce à un protocole inspiré des travaux de Hou et al. [19] et de Huang et al. [20]. Ils proposent un protocole permettant d'obtenir une surface d'oxyde de cuivre (CuO) possédant des propriétés de surfaces différentes en fonction du temps de traitement.

Le tableau 2.1 suivant propose un comparatif des procédures utilisées dans la littérature et de celle utilisée ici.

	Hou et al. [19]	Huang et al. [20]	Cette étude
Nettoyage	30 % HNO_3 pendant 20 s	HCL pendant 10 min pendant 10 min	30 % HNO_3 pendant 20 s pendant 20 s
Rinçage	Eau déionisée + Nettoyage ultrasonique à l'acétone	Eau déionisée	Eau déionisée
Traitement	KOH(5 mol) + K2S2O8(0,13 mol) à 40 °C	NaOH(1 mol) + K2S2O8(0,05 mol) à 60 °C	NaOH(1 mol) + K2S2O8(0,05 mol) à 60 °C
Rinçage	Eau déionisée	Eau déionisée	Eau déionisée
Déshydratation	Four 1h à 250 °C	Four 1h à 160 °C	Four une nuit à 200 °C

TABLEAU 2.1 – Comparaison des protocoles expérimentaux entre cette étude et la littérature.

Le principe du protocole est d'oxyder le cuivre en surface après l'avoir nettoyé. L'oxydation génère des molécules d'eau qui restent piégées dans la surface oxydée. On passe les substrats dans un four afin de réaliser une déshydratation, et d'éliminer ces molécules.

Hou et al. [19] utilisent de l'acide nitrique (HNO_3) quand Huang et al. [20] utilisent de l'acide chlorhydrique (HCL). Ce sont des acides forts. La réaction à l'acide permet d'enlever toutes les impuretés qui seraient à la surface. Dans cette étude le nettoyage est effectué avec de l'acide nitrique. Le nettoyage est très efficace. Le nettoyage d'échantillons déjà traités montre un retour à la forme de cuivre initiale avec destruction de la couche oxydée comme on peut le voir sur la figure 2.6. On remarque d'ailleurs sur la figure 2.6b la coloration en bleu de la solution signe de la présence d'ions Cu^{2+}.



(a) Avant le nettoyage (b) Pendant le nettoyage (c) Après le nettoyage

FIGURE 2.6 – Étapes successives du nettoyage d'une surface déjà oxydée.

Les différentes phases de rinçage entre les étapes sont réalisées avec de l'eau déionisée.

Pour ce qui est du traitement, on veut réaliser une oxydation du cuivre donc on a besoin d'un réducteur. Hou et al. [19] font le choix de l'hydroxyde de potassium, quand dans cette étude on utilise de l'hydroxyde de sodium à l'image de Huang et al. [20]. La réaction chimique est donnée par l'équation (2.1). Le résultat est semblable à celui exposé par Hou et al. [19] avec la formation d'hydroxyde de cuivre, mais dans une solution différente.

La dernière étape est alors de déshydrater la surface pour éliminer la présence d'eau, comme expliqué par la réaction de l'équation (2.2). Pour cette étape, les protocoles recommandent 1 h de déshydratation. Cependant, on observe que les gouttes s'étalent encore après seulement 1 h. On a alors fait le choix d'augmenter le temps de déshydratation, et de laisser les échantillons au four toute une nuit.

$$Cu + 2\,NaOH + K_2S_2O_8 \xrightarrow{H_2O} Cu(OH)_2 + 2\,Na^+ + 2\,K^+ + 2\,{SO_4}^{2-} \tag{2.1}$$

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O\,(v) \tag{2.2}$$

La figure 2.7 montre le résultat final d'un substrat. Il est caractérisé par une couleur noire indiquant la présence d'oxyde de cuivre sur la surface. Un faible dépôt jaunâtre apparait sur le chiffon. Malgré ce dépôt formé de l'abrasion, la couche d'oxyde ne semble pas être affecté, et la surface garde une couleur noire. De plus, les pertes subies lors de l'abrasion ne semblent pas affecter la mouillabilité de la surface.

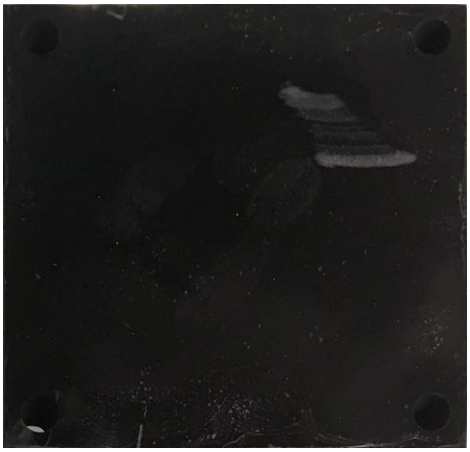
La figure 2.8 montre des images faites au microscope électronique à balayage (MEB) par Hou et al. [19]. On observe que le temps d'oxydation du cuivre à un impact sur la taille et la longueur des oxydes formés en surface du cuivre.

Huang et al. [20] ont fait un comparatif des angles de contact obtenus à l'aide de ce traitement de surface, on reprend ce résultat sur la figure 2.9. On constate alors que plus les oxydes formés sont longs et épais plus l'angle de contact est important. Huang et al. [20] remarque qu'à partir de 30 min de traitement on atteint une saturation, et que l'angle de contact n'augmente plus.

On a aussi réalisé une étude sur les angles de contact à l'aide d'un goniomètre *KRUSS DSA 100*. On a voulu caractériser les angles d'avancé (θ_a) et de reculé (θ_r) des gouttes sur les substrats. Pour ce faire on gonfle, ou dégonfle, une goutte petit à petit à l'aide d'une seringue. On filme en éclairant la goutte par derrière afin de faire ressortir son contour.



(a) Trois échantillons



(b) Vue de dessus d'un échantillon

FIGURE 2.7 – Visualisation de substrats après traitement.

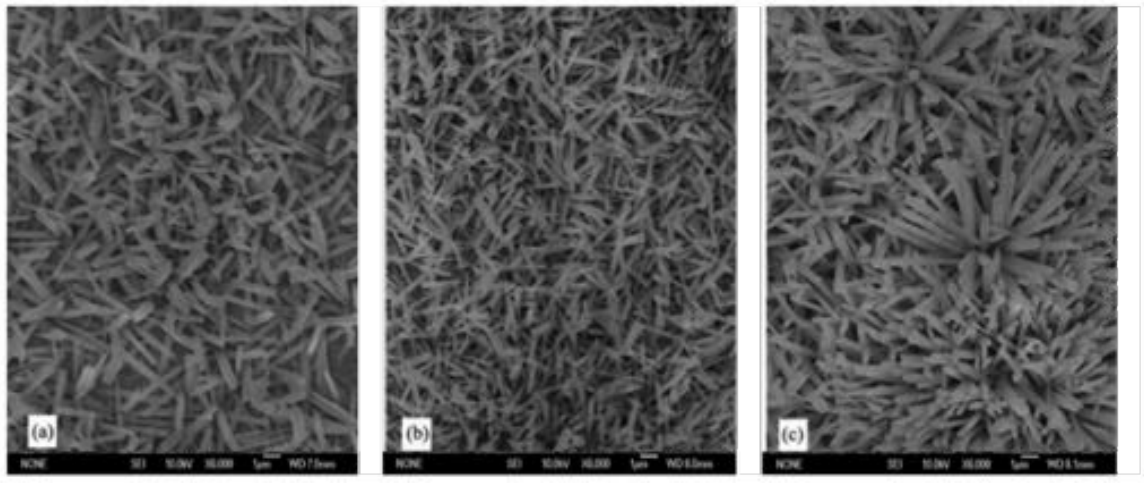


FIGURE 2.8 – Visualisation MEB extraite de l'article de Hou et al. [19]. Les visualisations montrent la topologie de la surface d'un cuivre oxydé puis déshydraté pour différents temps d'oxydation. (a) 8 min, (b) 25 min, (c) 35 min.

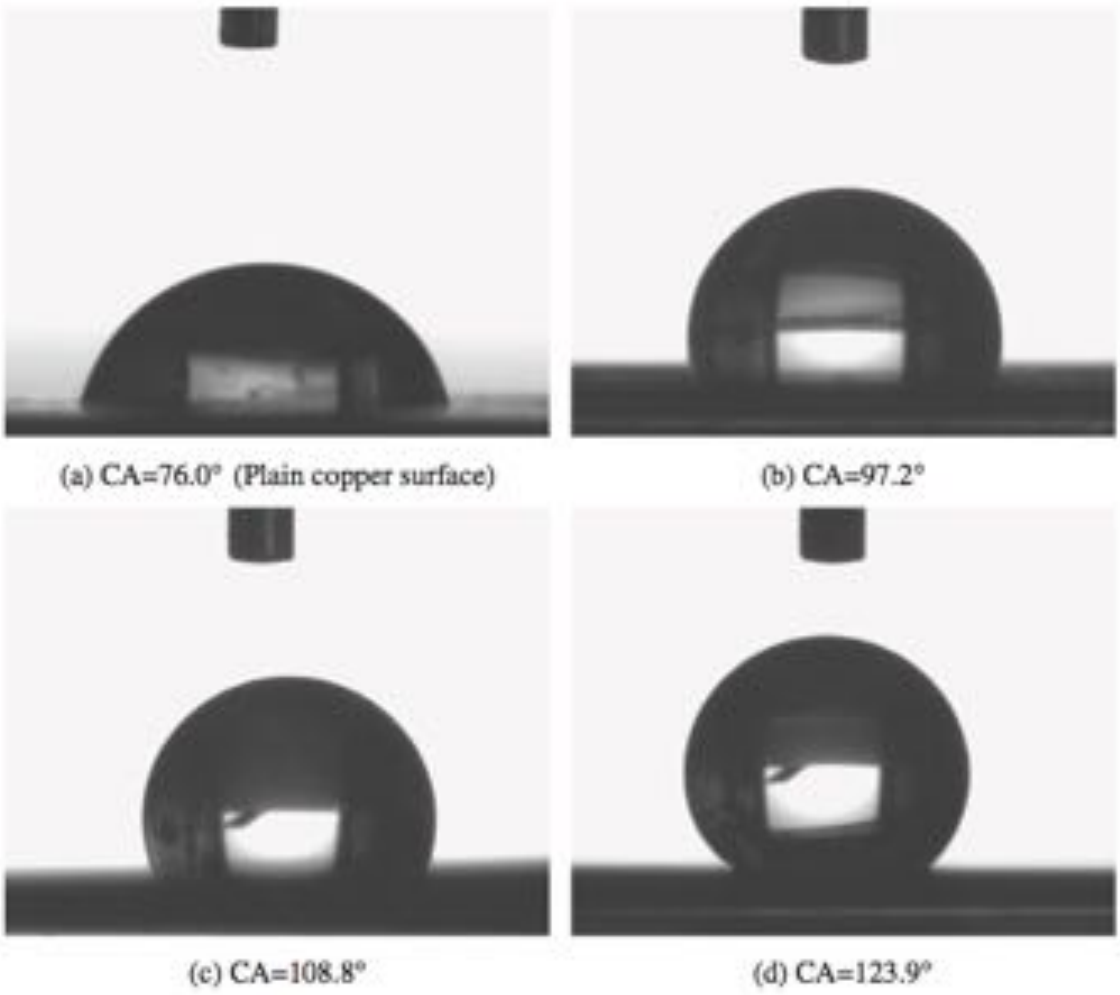


FIGURE 2.9 – Visualisation des angles de contact par Huang et al. [20] en fonction du temps de traitement. Les angles de contact sont mesurés en plusieurs endroits, et la valeur moyenne est donnée dans l'article. Durée de traitement : (a) 0 min, cuivre brut, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min.

La figure 2.10 montre des captures d'images d'acquisition faites lors de l'étalement d'une goutte pour différent substrat. Chaque séquence correspond à un temps de traitement différent. Pour les trois temps de traitement on a un angle θ_a important, supérieur à 120° pouvant atteindre 140°. Au-delà des angles statiques mesurés par Huang et al. [20].

Les forts angles de contact pourrait indiquer qu'on se trouve dans un régime *Cassie-Baxter* (De Gennes and Brochard-Wyart [7]). La goutte reposerait sur les rugosités du substrat ce qui augmenterait l'angle de contact. Ceci expliquerait pourquoi on a un angle de contact plus grand avec des oxydes plus longs et plus épais sous la goutte. Mais il y a une limite à ce régime, où l'eau commence à pénétrer entre les picots d'oxyde. À priori l'angle maximum correspondrait à un régime *Cassie-Baxter*. On juge cet angle aux alentours de 140° au vu de la littérature et des expériences menées.



(a) 10 min



(b) 20 min



(c) 30 min

FIGURE 2.10 – Visualisation des angles d'avancé pour différents temps de traitement.

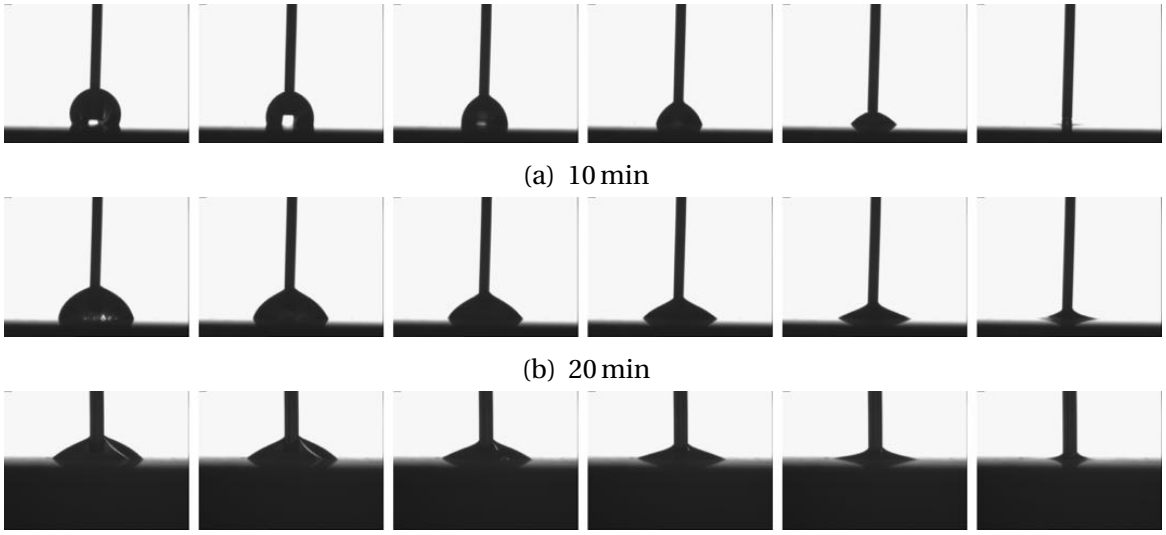
Sur la figure 2.11 on regarde les angles de reculé de la goutte. On observe que quel que soit le temps de traitement du substrat, et ceci indépendamment du temps de séchage, on a un mouillage important lors de la reculée. L'angle de mouillage est proche de 0°. Il est si petit qu'il est difficile de le mesurer précisément. On l'estime aux alentours de 4°. L'eau semblerait rester accrochée à la surface du substrat lors de la reculée, comme si l'eau pénétrait dans le réseau de picots. On serait alors en régime de *Wenzel* (De Gennes and Brochard-Wyart [7]).

La conclusion de l'analyse sur les substrats est qu'ils ont une très forte hystérésis d'angle pour l'eau $\Delta\theta \simeq 140°$. Ainsi il est complexe de prévoir l'angle d'équilibre. Cependant cette amplitude offre une grande diversité dans les angles des contacts à étudier, puisque quel que soit l'échantillon on peut balayer une grande gamme de valeurs.

Sur l'ensemble des expériences de givrage réalisées, on mesure l'angle de contact avant la nucléation (Fig. 2.12). Comme prévu on trouve une grande variété d'angles de contact allant de 20 à 90°. Mais on constate qu'on n'arrive jamais à dépasser 90°, et que donc toutes les expériences sont en régime plutôt mouillant.

Quand on dépose la goutte sur le substrat, on observe bien des angles de contacts supérieurs à 90°. Cependant avec la diminution de la température, l'angle de contact diminue.

La tension de surface dépend de la température. Plus la température est froide plus la tension de surface est importante. Donc les tensions de surface du cuivre et de l'eau vont augmenter durant la descente en température. On pourrait donc penser que l'augmentation de la tension de surface du cuivre, entraine le fait que la goutte est d'autant plus attirée par le substrat. Et donc



(a) 10 min

(b) 20 min

(c) 30 min

FIGURE 2.11 – Visualisation des angles de reculé pour différents temps de traitement.

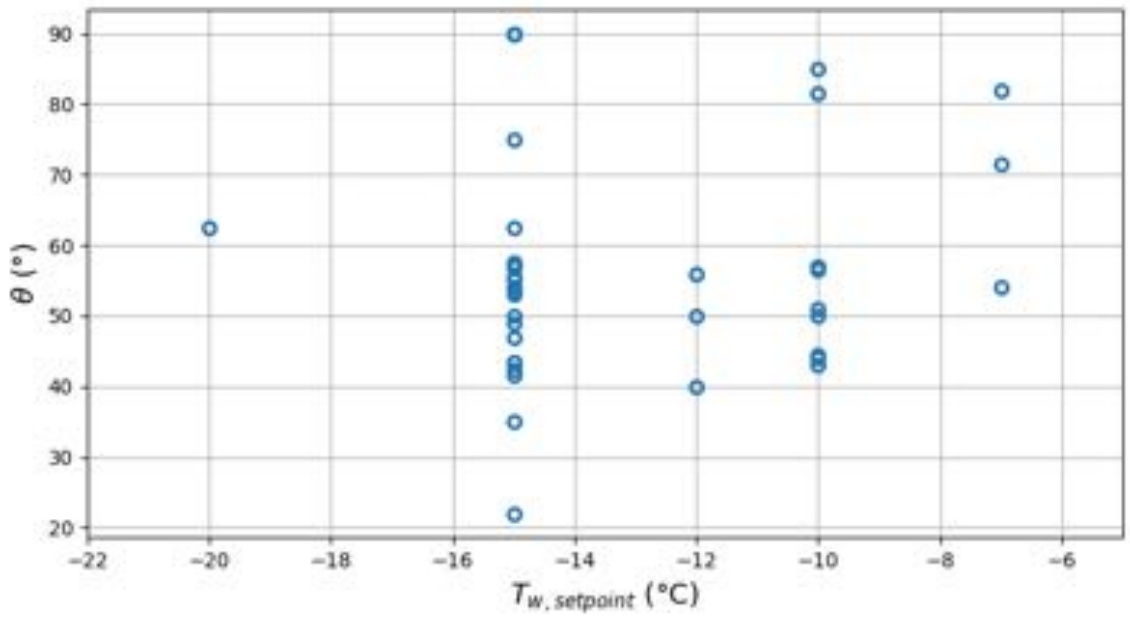


FIGURE 2.12 – Angles de contact des gouttes mesuré juste avant le début du givrage. $T_{w,\text{setpoint}}$ est la température de consigne envoyé au cryostat.

que l'angle de contact serait plus faible. Mais cela est à nuancer avec l'augmentation de la tension de surface de l'eau, qui elle aurait tendance à augmenter l'angle de contact. Il faudrait ainsi que la tension superficielle du cuivre augmente plus rapidement que la tension superficielle de l'eau avec la diminution de la température.

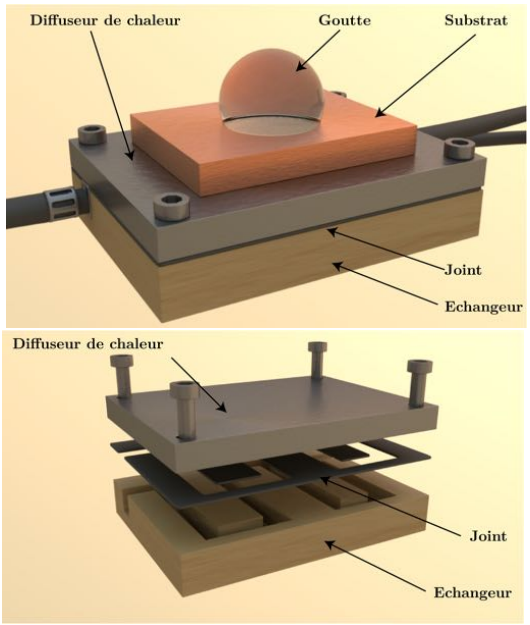
On pourrait donc penser que la goutte d'eau est d'autant plus attirée par le solide que la température est faible, et donc l'angle de contact diminue. Cet argument est à nuancer avec le fait que la tension superficielle de l'eau diminue également. Il faudrait donc que l'énergie de surface du cuivre diminue de manière plus importante que celle de l'eau pour l'argument soit complètement valide. Une étude en température plus complète sur les angles de contact serait nécessaire afin de quantifier et valider cet effet.

2.2.4 L'échangeur thermique

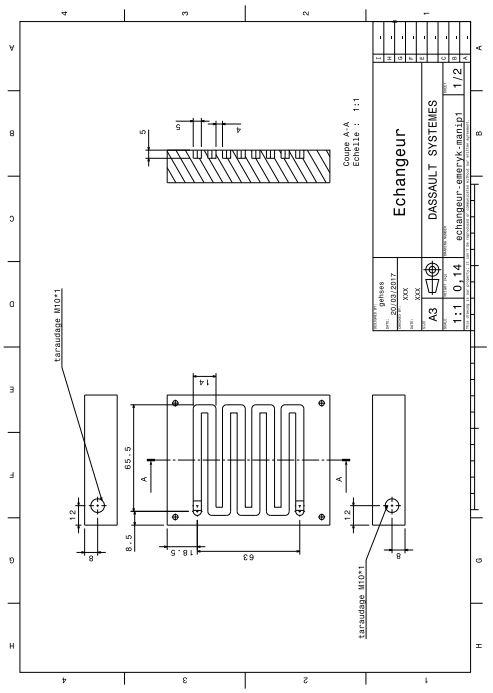
L'échangeur thermique construit pour ces expériences est composé de trois éléments. Une zone pour la circulation de l'huile thermique appelée échangeur. Le diffuseur qui est une plaque pour la diffusion thermique. Et un joint entre le diffuseur et l'échangeur assurant l'étanchéité. Un schéma et le dessin technique sont fournis sur la figure 2.13.

L'échangeur est en PEEK, c'est un polymère plastique facile à usiner avec une conductivité thermique asse faible, $k_{\text{PEEK}} \simeq 0{,}2\,\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Il permet ainsi de faire circuler le fluide caloporteur, en limitant les pertes thermiques.

Le diffuseur quant à lui est en aluminium, dont la conductivité thermique, $k_{alu} = 236\,\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, est plus de trois ordres de grandeur au-dessus de celle du PEEK. La chaleur va donc principalement être conduite au travers du diffuseur pour refroidir le substrat.



(a) Représentation 3D d'une goutte d'eau sur un substrat sur l'échangeur thermique, et vue éclatée de l'échangeur.



(b) Dessin technique de l'échangeur thermique.

FIGURE 2.13 – Représentation et dessin technique de l'échangeur de chaleur.

Le substrat vient se visser sur le diffuseur à l'aide quatre vis afin d'assurer la meilleure conduction possible de la chaleur.

2.2.5 Le cryostat

Le cryostat utilisé est le *Julabo F32-MA*. Il permet de réguler en température de −35 à 200 °C. La puissance de chauffe est 2000 W, et la puissance de refroidissement dépend de la température et est précisé dans le tableau 2.2.

Température (°C)	20	0	-20	-30
Puissance (W)	450	390	150	60

TABLEAU 2.2 – Puissance de refroidissement du cryostat en fonction de la température.

Le cryostat alimente en liquide froid l'échangeur thermique. La pompe de cryostat impose un débit entre 11 et 16 $\mathrm{L\,min^{-1}}$. Le débit dans le cryostat est donc très important, et il apporte ainsi en permanence du liquide froid à l'échangeur thermique. On peut considérer que la température imposée par le cryostat est la température dans l'échangeur thermique. De plus l'échangeur thermique ayant une grande conductivité thermique, il se met également très rapidement à l'équilibre thermique avec le fluide caloporteur. Ainsi la température dans l'échangeur thermique est en permanence celle imposée par le cryostat.

Sur la figure 2.14 est représentée l'évolution de la température dans le cryostat lors de cas typiques de givrage.

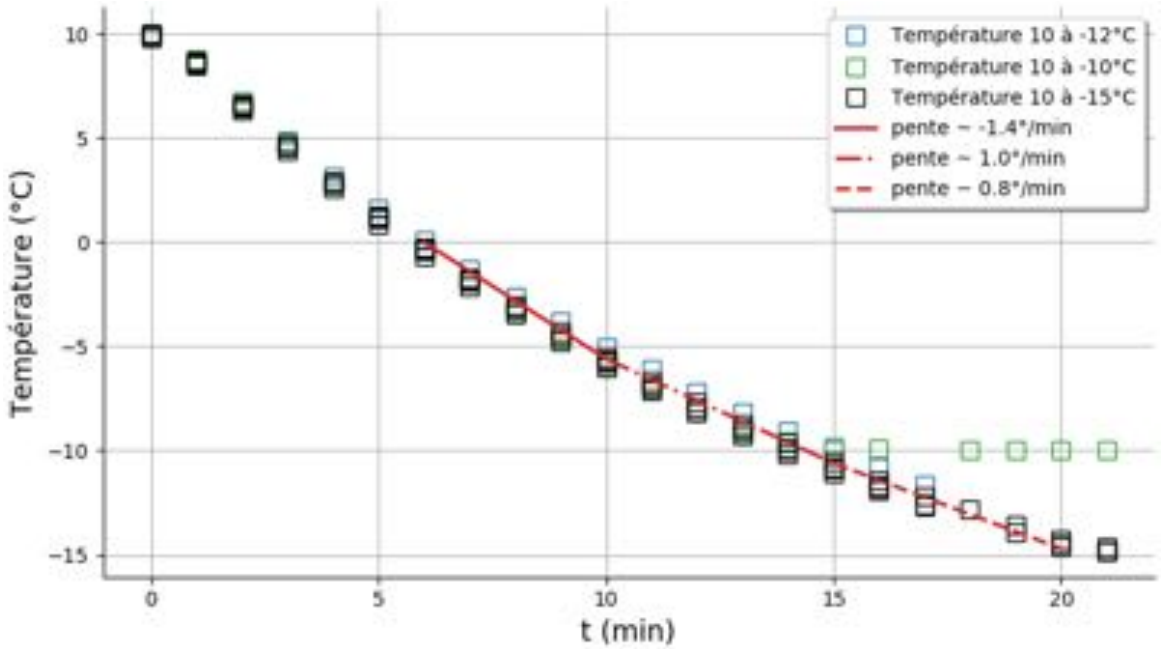


FIGURE 2.14 – Évolution de la température dans le cryostat au cours du temps pour des expériences typiques de givrage.

Il faut environ 6 min pour atteindre la barre des 0 °C, et 14 min pour aller jusqu'à −10 °C. Lors des expériences les gouttes commencent à solidifier quand la température est entre −10 et −15 °C, dans une zone où la température du cryostat varie environ de 0,8 °C/min.

2.2.6 Injection et dépose de goutte

Pour chaque expérience une goutte est déposée à l'aide d'un capillaire placé au-dessus du substrat.

Le capillaire est placé le plus près possible du substrat pour éviter tout choc lors de la dépose, c'est à dire à quelques millimètres du substrat. En effet plus la distance est petite plus la vitesse de chute de la goutte lors de l'impact avec le substrat sera faible. Le nombre de *Weber* W_e caractérise le rapport des effets d'inerties sur les effets de tension de surface :

$$W_e = \frac{\rho_l V^2 L}{\sigma} \tag{2.3}$$

où ρ_l est la densité du liquide, V est la vitesse de chute de la goutte, L une dimension caractéristique de la goutte et σ la tension de surface.

Ainsi plus la vitesse est faible plus les effets de tension de surface sont dominants, et vont permettre de limiter les déformations de la goutte.

Le capillaire a une dimension caractéristique telle que son diamètre D_{cap} vaut 1 mm. Le diamètre d'ouverture permet de déduire un ordre de grandeur du volume de la goutte $\mathcal{V}_d$ que l'on peut déposer en faisant le bilan des forces pour que la goutte se détache. On a une compétition entre le poids et la tension de surface qui permet de déterminer le volume de la goutte, ce qu'on appelle le volume de *Tate* (De Gennes and Brochard-Wyart [7], Lebon et al. [27]) :

$$\mathcal{V}_d = \frac{\sigma \pi D_{cap}}{\rho_l g} \tag{2.4}$$

où D_{cap} est diamètre du capillaire et g la gravité.

Ce qui donne un volume de goutte d'environ 23 µL au détachement. En réalité une petite partie de l'eau reste accrochée au capillaire, et donc le volume est un peu plus faible.

On cherche à déterminer le nombre de Bonde B_o de système :

$$B_o = \frac{\rho_l g L^2}{\sigma} \tag{2.5}$$

où L est une dimension caractéristique du système.

Le nombre de bond permet de décrire la compétition entre les forces capillaires et les forces de gravité. Plus le nombre de bond est petit plus les effets de la tension de surface sont important et plus la goutte aura une forme sphérique. Si les effets de gravité dominent la goutte aura alors une forme plus aplatie. Ainsi la connaissance du nombre de Bond B_o permet d'avoir une idée de la géométrie de la goutte.

Comme les gouttes formées sur le substrat sont des sphères tronquées on prend pour longueur caractéristique le rayon de la demi-sphère correspondant au volume injecté $\mathcal{V}_d$:

$$L = r_c = \sqrt[3]{\frac{3}{2}\frac{\mathcal{V}_d}{\pi}} \tag{2.6}$$

On peut ainsi en déduire un nombre de $B_o = 0{,}67$. Le nombre de B_o reste donc suffisamment faible, on forme donc des gouttes de petite taille avec une forme sphérique.

2.2.7 Instruments de mesures externes

La chambre climatique est déjà équipée d'un capteur de température ainsi que d'un hygromètre. Cependant les capteurs ne sont pas placés proches de l'expérience. Pour avoir une autre mesure dans la chambre on y place une sonde de température et une sonde hygrométrique.

L'avantage de l'hygromètre supplémentaire est qu'il fonctionne quelle que soit la température dans la chambre, alors que l'hygromètre de la chambre ne donne pas d'information en dehors de la plage de régulation.

Sur les expériences menées dans la chambre on relève pour chaque expérience les données de température et d'humidité des appareils ainsi que ceux de la chambre.

Les températures entre le capteur de la chambre et le capteur externe sont très cohérentes comme on peut le constater sur la figure 2.15.

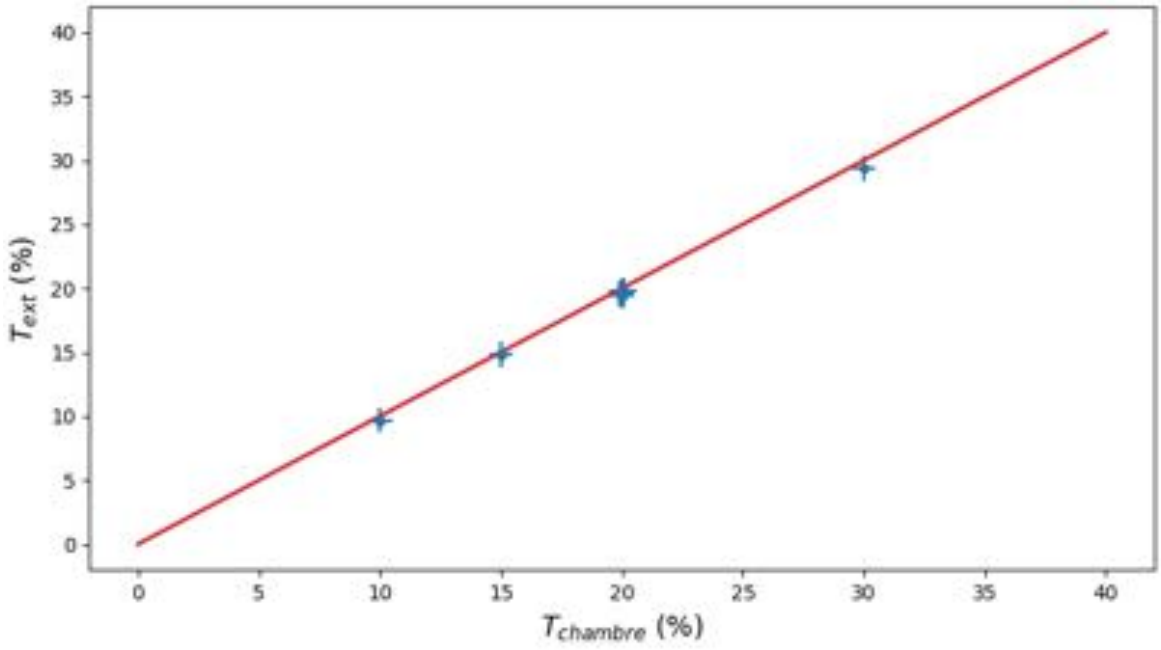


FIGURE 2.15 – Température mesurée par le capteur externe par rapport à la température mesurée par le capteur de la chambre. Les points bleus (●) sont les mesures expérimentales, et la droite rouge (—) représente l'égalité entre les mesures.

Pour l'hygrométrie le capteur externe, placé proche de l'expérience, montre toujours une hygrométrie proche de celle dans la chambre mais plus élevée de quelques pourcents comme on peut le constater sur la figure 2.16.

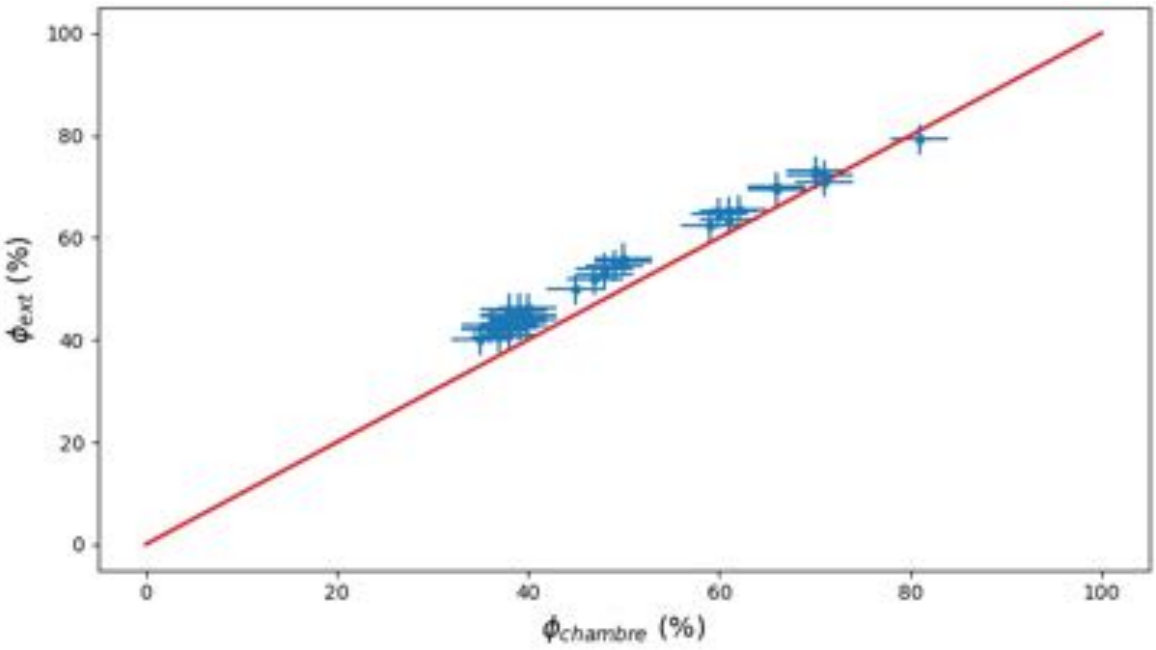


FIGURE 2.16 – Humidité mesurée par le capteur proche de l'expérience en fonction de l'humidité relevée par le capteur de la chambre. Les points bleus (●) sont les relevés expérimentaux, et la droite rouge (—) correspond au cas où les deux capteurs donneraient la même information.

2.3 Givrage hors de la chambre

Toutes les expériences ne sont pas réalisées dans la chambre, car certaines nécessitent soit une intervention fréquente de l'utilisateur (expérience à température constante) ou plus de place pour le matériel (expériences sur plan incliné). Pour ces deux raisons une partie des expériences sont menées en dehors de la chambre. Détaillons alors les différences entre les expériences dans la chambre et hors de la chambre.

La figure 2.17 propose une représentation du dispositif expérimental utilisé hors de la chambre.

2.3.1 Rampes de température hors de la chambre

Pour les expériences réalisées avec des rampes de température comme dans la chambre climatique il y a peu de changements. L'ajout d'une seconde caméra au-dessus de l'expérience permet de visualiser le givrage par le haut. Les deux caméras sont synchronisées afin d'avoir des films qui correspondent pour les deux acquisitions vidéo.

Autre différence, la lumière. Hors de la chambre, il faut un éclairage. Un anneau lumineux LED polarisé est ajouté dans l'axe optique de la caméra latérale. La lumière polarisée permet ici aussi d'utiliser un filtre polariseur devant l'objectif afin de réduire au maximum les reflets optiques.

Le schéma 2.17 montre que la caméra réalisant la prise de vue latérale est dans le sens de la pente. Ce n'est pas le cas en réalité, c'est simplement une représentation 2D pour montrer que le système échangeur et substrat est inclinable. En réalité cette caméra est orthogonale à la pente, et filme donc la goutte sur le côté. La visualisation de la caméra donne la même représentation de la goutte que celle qui est donnée par le schéma, comme si la caméra était à notre place.

Les deux caméras sont fixées au bâti de l'expérience. Ainsi elles ne s'inclinent pas si lors de l'inclinaison du substrat.

Le capteur d'humidité et la sonde de température sont placés sous l'expérience, à un endroit similaire de celui où ils sont positionnés dans la chambre climatique. Les capteurs sont positionnés à environ 50 cm du lieu de solidification, et sont protégés par le bâti. On peut donc supposer

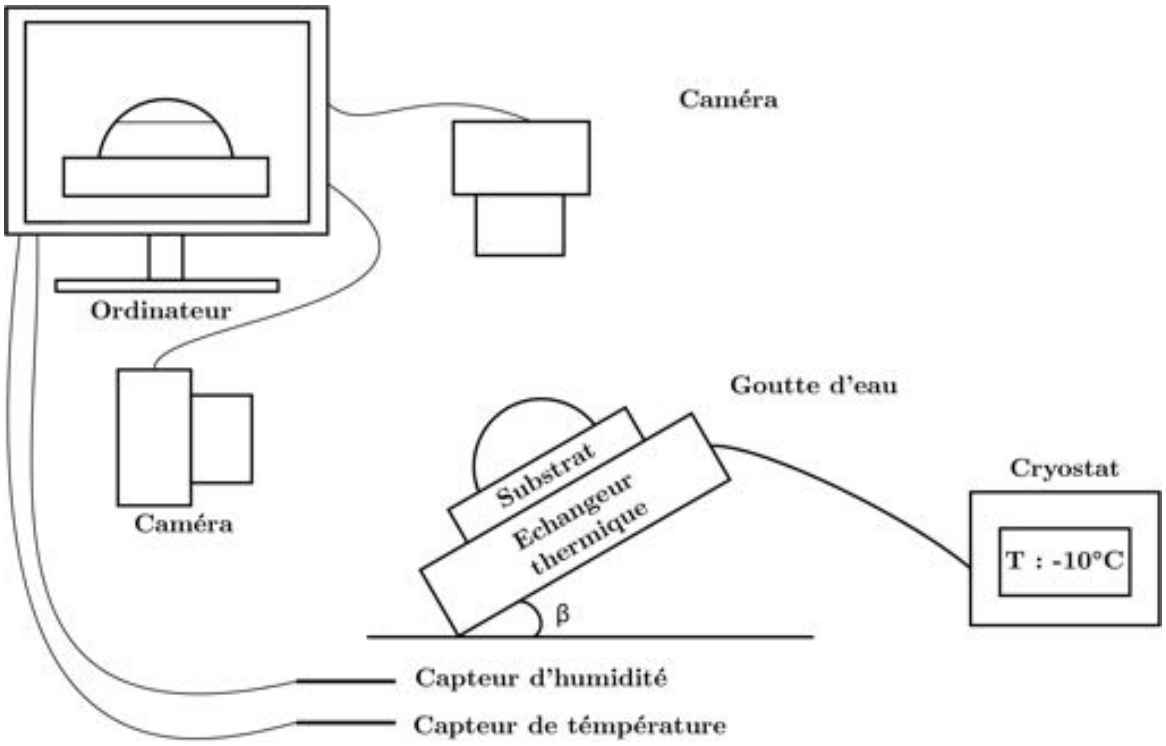


FIGURE 2.17 – Représentation du dispositif expérimental pour les expériences réalisées hors de la chambre.

qu'ils permettent d'obtenir la valeur de l'humidité relative et de la température ambiante à l'infini.

Les mesures réalisées hors de la chambre climatique de la valeur de l'humidité relative ne varie pas beaucoup. Les valeurs d'humidité observées sont référencées dans le tableau 2.3.

L'expérience se déroule hors de la chambre climatique mais dans un grand hall expérimental. Cela permet ainsi d'avoir de faibles variations au cours du temps, et surtout au cours d'une même journée. On peut ainsi obtenir, même hors de la chambre, des conditions expérimentales similaire d'une expérience à l'autre.

Moyenne	Maximum	Minimum	Écart type	Médiane
40,0	53,5	30,3	7,1	37,4

TABLEAU 2.3 – Valeurs mesurées de l'humidité relative hors de la chambre en %.

2.3.2 Expériences à température constante

Dans le cas où l'on utilise un substrat à température constante, et déjà froid, on ne réalise pas l'expérience dans un environnement contrôlé. En effet si le substrat est froid depuis un long moment, une couche de condensation se dépose sur celui-ci. Cette couche se solidifie et empêche de déposer une goutte sans que celle-ci ne s'étale.

Pour réaliser les expériences sur un substrat froid on utilise le protocole suivant :

1. Définition de la température du substrat (T_{set})
2. Attente que le substrat atteigne la température de consigne,
3. Soufflage d'air sec à température ambiante sur le substrat. Ceci permet d'éviter la condensation sur le substrat.
4. Arrêt du soufflage,

5. Dépose de la goutte,
6. Déclenchement du chronomètre,
7. Acquisition vidéo
8. Relevé de l'humidité, de la température de l'air et du temps écoulé dès l'observation de la nucléation,
9. Arrêt de l'acquisition lorsque la goutte est complètement givrée,
10. Arrêt du chronomètre

Pour réaliser des expériences successives, il faut alors reprendre à l'étape du soufflage. L'air utilisé pour le soufflage est à température ambiante. Il permet, en plus d'éviter la condensation, de faire fondre et d'enlever la glace entre les différentes expériences.

Hormis le contrôle de l'environnement qui ne peut se faire que dans la chambre climatique, le reste du dispositif est identique. L'éclairage est réalisé à l'aide d'un anneau LED. Une sonde de température et un hygromètre servent à mesurer la température et l'humidité de l'air ambiant.

L'ensemble échangeur thermique et substrat est inclinable. Comme on se place hors de la chambre il est possible d'utiliser la camera avec vue de dessus.

2.4 Analyse d'image

Une fois les expériences réalisées on a à disposition une série d'images dont on peut voir un exemple sur la figure 2.18.

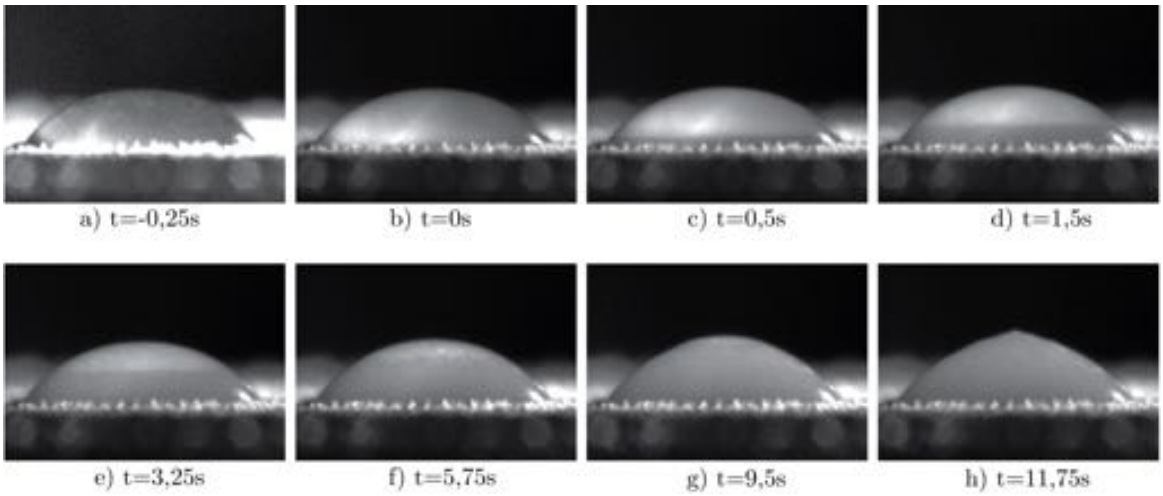


FIGURE 2.18 – Séquence d'images d'une expérience réalisée dans la chambre climatique pour $T_a = 20\,°C$, $\phi = 40\,\%$ et la température dans le substrat variant de 10 à $-15\,°C$.

L'instant zéro représente l'instant où on observe la première nucléation. Sur l'image on distingue la goutte qui forme une pointe en fin de givrage, et comme un front de glace qui remonte depuis le substrat jusqu'au sommet. L'objectif de cette section est de décrire comment on récupère numériquement le front et le contour de la goutte. L'étude de la propagation du front et de la formation de la pointe seront détaillés au chapitre 3.

Visuellement la position du front est facilement identifiable, au moins pour les premiers instants. Mais en réalité la zone proche du front est très diffuse. Ainsi un simple algorithme de détection de contour ne permet pas d'extraire la position du front. De plus au cours du temps l'intensité lumineuse et le contraste peuvent beaucoup varier, ainsi il n'est pas facile de définir le bon seuillage couplé avec un algorithme de détection de contour.

De même pour le contour de la goutte, la différence d'intensité lumineuse entre le fond noir, et le substrat blanc rend complexe la détection.

Ainsi on a développé un algorithme semi-manuel qui permet en lui donnant la position de certains points de reconstruire le contour et le front par interpolation. Les détails de cet algorithme sont fournis dans les deux sections suivantes.

2.4.1 Détection du contour

Afin de faciliter la détection, on peut construire un diagramme spatio-temporel. Une séquence vidéo a trois dimensions x, la position horizontale, y la position verticale et t l'instant de chaque image. On a l'habitude de faire une observation temporelle, c'est à dire qu'à chaque instant on trace le diagramme 2D de x et y.

Avec un diagramme spatio-temporel on regarde en fonction d'une coordonnée le diagramme 2D de l'autre coordonnée et du temps. Dans le cas de la solidification l'évolution se déroule principalement selon l'axe y. Il est donc intéressant de représenter celui-ci. Ainsi pour chaque coordonnée x, on trace l'image 2D de (y,t). La figure 2.19 montre une représentation d'un diagramme spatio-temporel.

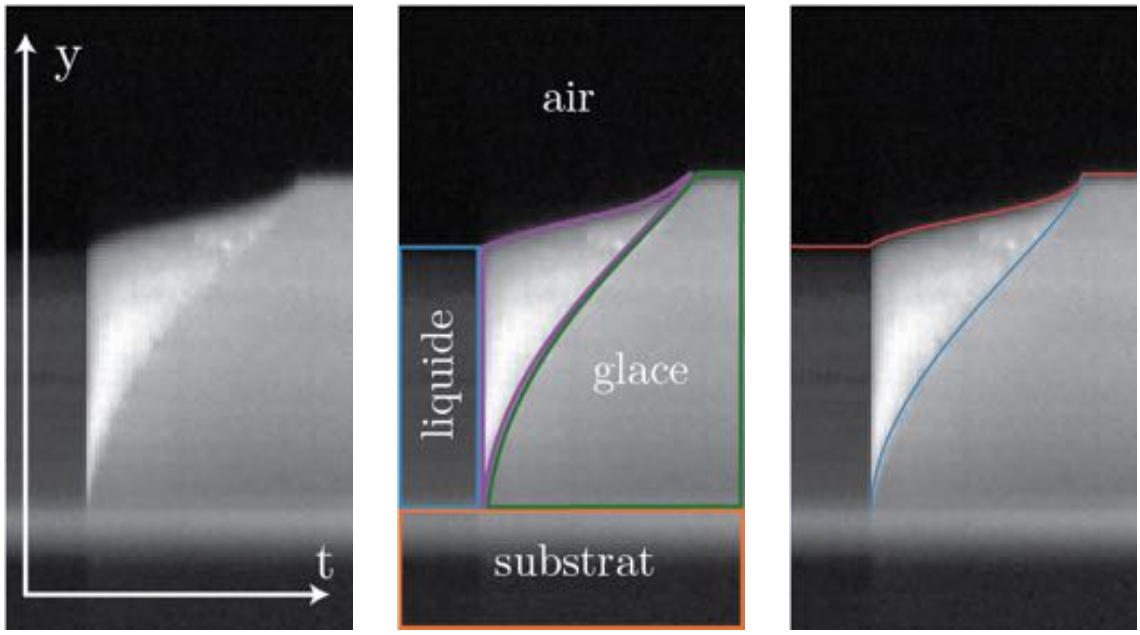


FIGURE 2.19 – Visualisation d'un diagramme spatio-temporel au centre de la goutte. Sur l'image on centre on identifie les cinq zones correspondant au liquide avant nucléation en bleu clair, au liquide après nucléation en violet, à la glace en vert, au substrat en orange, et le reste correspond à l'air entourant la goutte. Sur l'image de droite la courbe rouge met en évidence le contour de la goutte au cours du temps, et la courbe bleue la position du front au cours du temps.

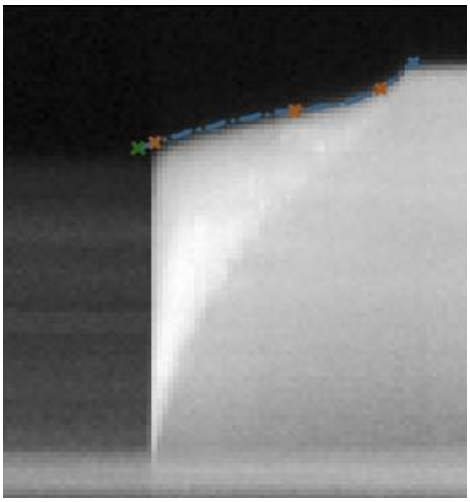
Sur l'image de droite on a mis en évidence la position du contour (en rouge) et la position du front de solidification (en bleu).

On a aussi représenté les différentes phases présentes sur l'image du milieu. On observe que le liquide prend une teinte plus blanchâtre dès la nucléation bien qu'il reste liquide (zone violette) avant de se changer en glace (zone verte).

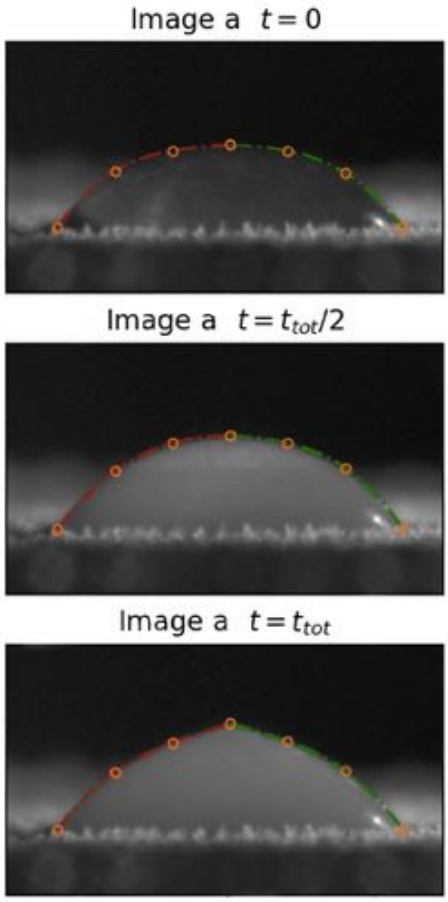
La zone où converge le contour et le front, qui correspond ici à la pointe puisqu'on est au centre de la goutte, est assez confuse et il est complexe d'identifier clairement le contour du front. En effet dans cette zone il y a trop peu de pixels pour avoir quelque chose de très précis.

La première étape pour détecter le contour est de fournir la position de la ligne triple entre la goutte et le substrat. Pour se faire on repère la position des deux points à gauche et à droite où le contour intersecte le substrat. On note les coordonnées de ces deux points $(r_{0,l}, z_{0,l})$ et $(r_{0,r}, z_{0,r})$. On remarque que ces points son invariants au cours du temps. Une fois le givrage commencé, la position et l'angle initial de la glace sont fixés par la position et l'angle que formait la goutte avec le substrat.

Ensuite, on va tracer le diagramme spatio-temporel pour différentes coordonnées x dans la goutte. Sur chacun de ces diagrammes on repère alors manuellement plusieurs positions du contour de la goutte au cours du temps afin de reconstruire par interpolation temporelle le contour comme montré sur la figure 2.20a.



(a) Détection du contour sur un spatio



(b) Reconstruction du contour sur image

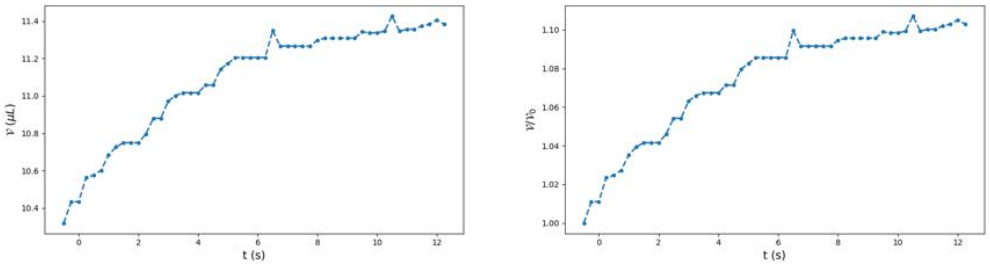
FIGURE 2.20 – Présentation de la détection du contour.
L'image de gauche est un digramme spatio-temporel. Les croix orange correspondent aux points relevés manuellement, la croix verte est le point de départ, et la croix bleue est le point final. La ligne en pointillé bleu est l'interpolation cubique des points précédent.
L'image de droite est la reconstruction du contour à trois instants différents. Les cercles orange correspondent aux positions radiales des diagrammes spatio-temporels sur lesquels on a relevé le contour. Les courbes en pointillé rouge et verte représentent l'interpolation spatiale à partir de ces points pour obtenir le contour.

Différents points correspondants au contour de la goutte sont ainsi relevés (les croix sur la figure). À l'aide de ces points une interpolation cubique est faite pour reconstruire la position du contour au cours du temps. Cette interpolation est représentée par la ligne bleue en pointillés.

Après avoir répété cette action pour diverse positions x, on connait la position du contour au

cours du temps pour ces positions. Ils sont représentés sur la figure 2.20b par des cercles orange. À partir de ces cercles, ainsi que de la position des points $(r_{0,l}\, z_{0,l})$ et $(r_{0,r}\, z_{0,r})$ on construit à gauche et à droite à l'aide d'une interpolation cubique le contour de chaque côté de la courbe. Le résultat est présenté par les courbes rouge (à gauche) et verte (à droite) à trois instants différents sur la figure 2.20b.

Le contour mesuré permet alors de connaitre le volume de la goutte. En faisant l'hypothèse que celle-ci est axisymétrique, on calcule le volume en intégrant la surface sous le contour. La figure 2.21 montre le volume mesuré au cours du temps et le volume adimensionné par le volume initial $\mathcal{V}_0$ mesuré.



(a) Avec dimension (b) Sans dimension

FIGURE 2.21 – Mesure du volume de la goutte au cours du temps.

Le figure 2.21b montre l'évolution du volume de la goutte adimensionné par le volume initial au cours du temps. On remarque que le rapport des volumes tend vers une valeur limite :

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} = 1{,}11$$

Or le rapport des densités entre l'eau liquide et la glace vaut

$$\frac{\rho_l}{\rho_i} = 1{,}09$$

On peut ainsi dire qu'on a une très bonne précision du volume avec une erreur relative inférieur à 2 % :

$$\frac{abs(\mathcal{V}/\mathcal{V}_0 - \rho_l/\rho_i)}{\rho_l/\rho_i} = 1{,}8 \times 10^{-2}$$

En fin de givrage, il y a l'apparition d'une pointe au sommet de la goutte. Le fait d'avoir découpé le contour de la goutte en une partie gauche et une partie droite permet de mesurer cet angle.

Marin et al. [31] utilisent un polynôme à l'ordre 3 proche du sommet pour en déduire l'angle au sommet. On fait la même chose en prenant respectivement des polynômes d'ordre 1, 2 et 3, et en faisant varier le nombre de points considérés. La figure 2.22 représente l'évolution de l'angle au sommet mesuré en fonction du nombre de points considérés pour les trois ordres de polynôme.

On remarque que le polynôme d'ordre 3 donne un angle au sommet constant. Ceci est normal du fait que l'interpolation des points est cubique. La valeur obtenue est proche des deux autres méthodes, et on validera donc celle-ci pour calculer l'angle au sommet avec une barre d'erreur de $\pm 4°$.

La figure 2.23 montre l'évolution de l'angle au sommet au cours du temps qu'on est ainsi capable de mesurer.

On constate que pendant la majeure partie du temps, l'angle au sommet α reste proche d'une valeur aux alentours de 170°. Il va ensuite chuter rapidement vers la fin du givrage où se forme alors la pointe jusqu'à atteindre une valeur de $\alpha = 145°$.

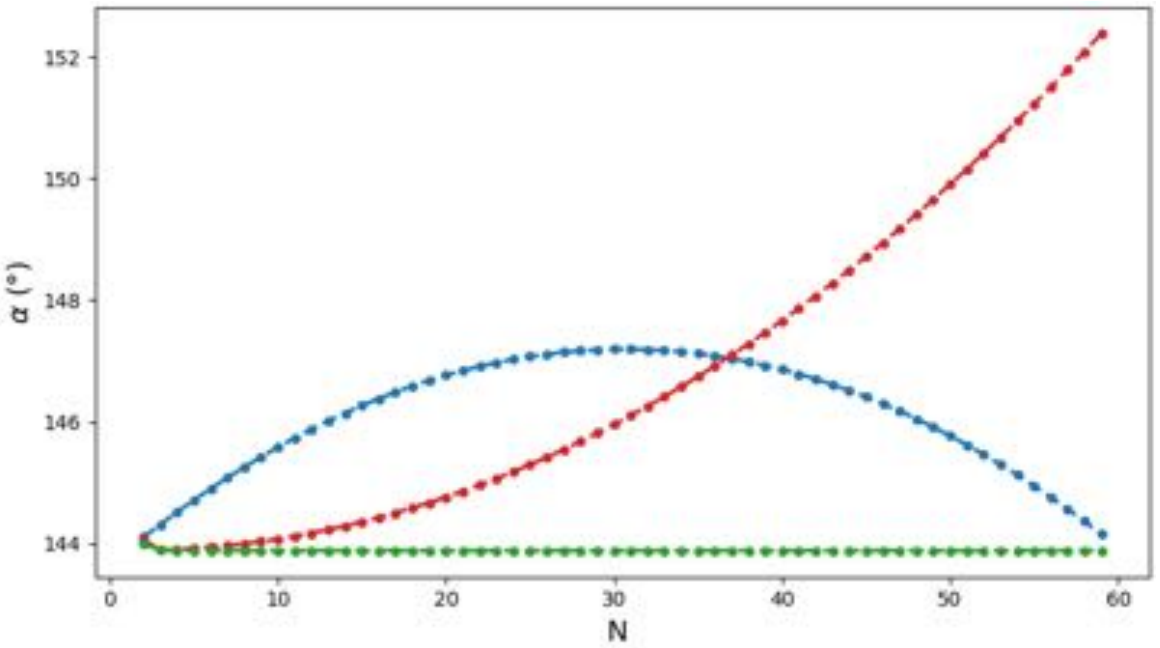


FIGURE 2.22 – Mesure de l'angle en fonction du nombre de points considérés. La courbe bleue (—) représente le polynôme d'ordre 1, la courbe rouge (—) le polynôme d'ordre 2 et la courbe verte (—) le polynôme d'ordre 3.

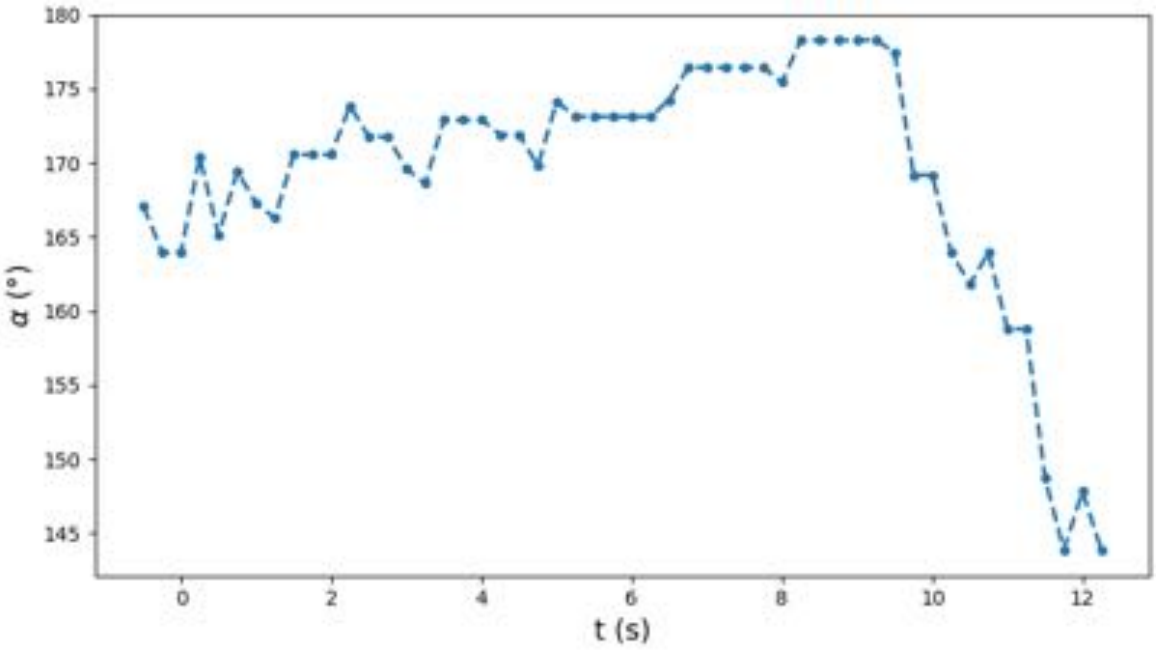
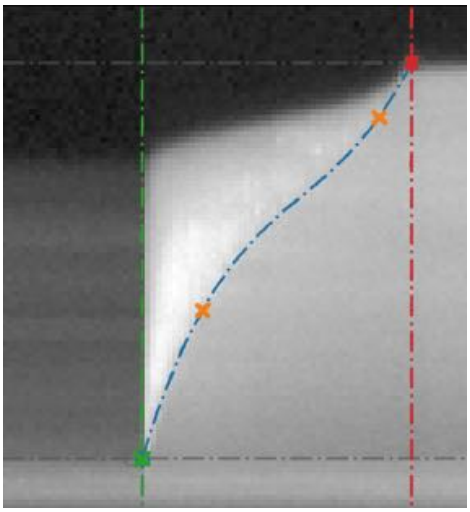


FIGURE 2.23 – Mesure de l'angle au sommet au cours du temps.

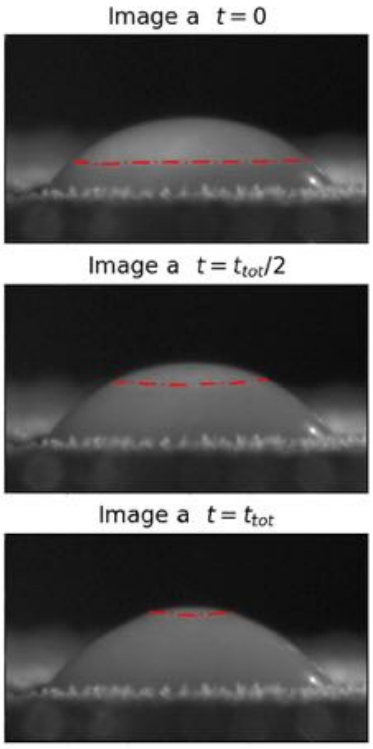
2.4.2 Détection du front

Maintenant qu'on a présenté en détails la détection du contour, on peut présenter la détection du front.

Dans l'ensemble le procédé est le même. Sur différents diagrammes spatio-temporels à différentes positions x, on interpole la position du front de solidification grâce à des points placés manuellement. Le front au cours du temps est reconstruit grâce à une interpolation cubique. La figure 2.24a montre les points détectés manuellement, les croix en orange, et l'interpolation réalisée, la courbe en pointillé bleu.



(a) Détection du contour sur un spatio



(b) Reconstruction du contour sur image

FIGURE 2.24 – Présentation de la détection du front.
L'image de gauche est un digramme spatio-temporel. Les croix orange correspondent aux points relevés manuellement, la croix verte est le point de départ, et la croix rouge est le point final. Les lignes verticales vertes et rouges servent de repère. La ligne en pointillé bleu est l'interpolation cubique des points précédent.
L'image de droite est la reconstruction du front à trois instants différents. La courbe en pointillé rouge représente l'interpolation spatiale.

Sur le diagramme spatio-temporel on repère un point important pour chaque position, le point auquel le front intersecte le contour, représenté ici pas la croix rouge.

Une fois le front construit pour plusieurs diagrammes spatio-temporels il faut deux étapes pour construire le front. La première est de construire l'intersection du front avec le substrat au cours du temps à gauche et à droite. La seconde est d'interpoler spatialement les points connus du front pour en déduire tout le front.

Pour réaliser la première étape on a besoin des points d'intersection entre le contour et le front (les croix rouges précédemment identifiés). Grâce à ces points on connait l'instant auquel certains points du contour sont en fait un point triple (point d'intersection entre l'air, la glace et le liquide).

À partir de ces points, et des deux points $(r_{0,l}, z_{0,l})$ et $(r_{0,r}, z_{0,r})$, on peut reconstruire par interpolation temporelle la position du point triple pour la partie gauche et pour la partie droite de la goutte au cours du temps. En d'autres mots, on connait la position du front sur le contour au cours du temps.

Ensuite on va construire le front grâce à l'aide des fronts détectés sur les diagrammes spatio-temporels par interpolation linéaire. On ajoute aux points détectés ceux du point triple pour reconstruire complètement le front. Au final on obtient le front pour chaque instant.

Des exemples de fronts détectés sont présentés en pointillé rouge sur la figure 2.24b.

2.5 Conclusion

Au travers de ce chapitre on a présenté le dispositif expérimental utilisé pour explorer la solidification de goutte sur une substrat refroidi.

L'analyse de la solidification se fera à l'aide de visualisations directes par caméras basse fréquence. Ce type de caméras permettant d'observer tout le phénomène ne permettent en revanche pas de visualiser des événements très rapides comme la nucléation ou la recalscence qui seront mis en évidence par d'autres moyens (voir section 3.2).

Le dispositif est notamment composé d'une chambre climatique permettant de maitriser l'environnement autour de la goutte en température et humidité. Une étude sur le rôle que joue l'air sur la solidification est proposée au chapitre 4.

De plus, l'échangeur thermique permet d'imposer une température constante ou une rampe au substrat. Les deux méthodes seront comparées au chapitre suivant. L'ensemble échangeur thermique et substrat est inclinable. Ainsi on proposera au chapitre 5 une analyse de l'effet de l'inclinaison sur la solidification.

En fin de chapitre, on a détaillé la procédure d'analyse d'images. On est ainsi capable d'obtenir la position du contour de la goutte au cours du temps ainsi que la position du front.

Chapitre 3

Solidification d'une goutte sur un substrat refroidi en condition ambiante

Sommaire

3.1 Introduction 68
3.2 Description de la solidification d'une goutte 68
3.3 Forme du front de solidification 71
3.4 Type de nucléation 75
3.5 Reproductibilité 78
3.6 Effet de la condition en température imposée au substrat 80
3.6.1 Température constante imposée au substrat 80
3.6.2 Rampe de température au cryostat 81
3.7 Forme et volume de la goutte 87
3.8 Paramètres caractéristiques de la solidification d'une goutte 91
3.8.1 Température au substrat et géométrie 91
3.8.2 Temps expérimentaux de normalisation 93
3.9 Conclusion 98

3.1 Introduction

Le givrage est un phénomène complexe dont l'influence des paramètres est complexe à comprendre et encore mal étudiée. Dans ce chapitre on présente une première série d'expériences réalisées dans les conditions ambiantes de température et de pression. On caractérisera la solidification d'une goutte au travers des différents paramètres de contrôle.

L'objet de cette première série d'expérience est également de vérifier la reproductibilité des résultats. En effet la solidification dépend de la nucléation qui est phénomène stochastique. Il n'est donc pas évident que celle-ci soit reproductible même pour des conditions fixées.

On étudiera également quels sont les paramètres utiles afin de décrire convenablement la cinétique de la solidification. Et montrer ainsi qu'une normalisation adaptée permet de regrouper toutes les cinétiques sous une seule et même courbe quelques soient les paramètres de l'expérience.

3.2 Description de la solidification d'une goutte

Dans le chapitre 2 on explique comment on peut traiter les images. Pour rappel on est capable d'extraire la position du front et du contour sur chaque image au cours du temps. La figure 3.1 montre un exemple de la détection faite sur plusieurs images.

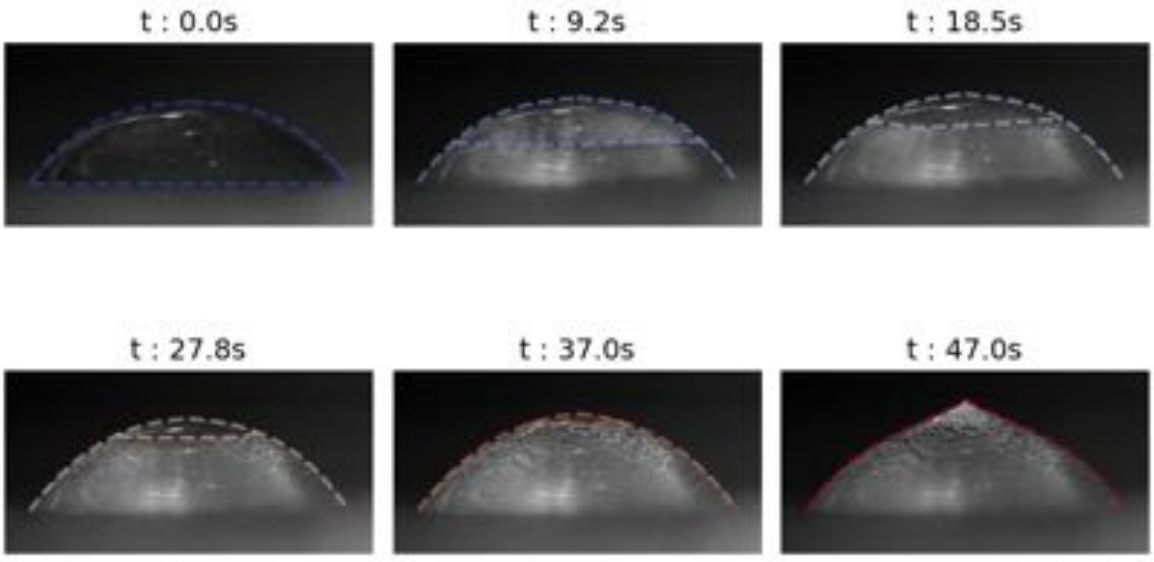


FIGURE 3.1 – Visualisation du front de solidification détecté au cours du temps. $T_a = 21{,}3\,°C$, $T_w = -7\,°C$, $\mathcal{V}_0 = 18\,\mu L$, $\theta_0 = 55°$,

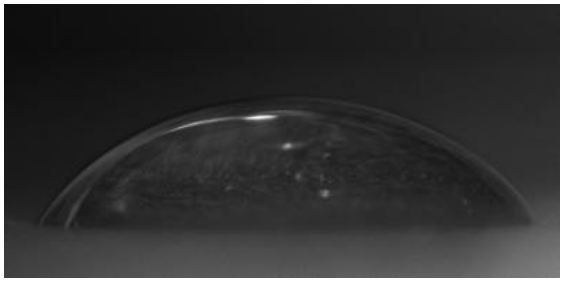
Si l'on observe la position du front au cours du temps, on remarque qu'il se forme au niveau du substrat et remonte jusqu'au sommet de la goutte.

La nucléation semble donc avoir lieu au niveau du substrat puisque le front remonte. Cependant, l'utilisation de caméra basse fréquence ne permet pas de capter la position exacte de la nucléation. Il est possible que la nucléation ait lieu dans la goutte, ou à l'interface air-liquide, suivi de la recalescence de la goutte. Et seulement à partir de là le front se propage depuis le substrat.

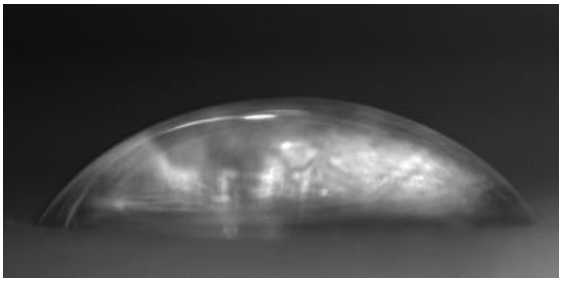
D'un point de vue thermique, la source froide du système est le substrat. Donc la zone de plus basse énergie dans la goutte se situe proche du substrat. De plus, la présence du substrat favorise la probabilité de présence de sites de nucléation ou d'impuretés dans la goutte proche du substrat.

La combinaison de site de nucléation et d'une faible énergie au niveau du substrat augmente la probabilité que la nucléation est lieu à l'interface liquide-substrat. Ainsi en l'absence de flux d'air on trouve des résultats en accord avec les travaux de Gurganus et al. [14, 15], Jung et al. [23], Suzuki et al. [43].

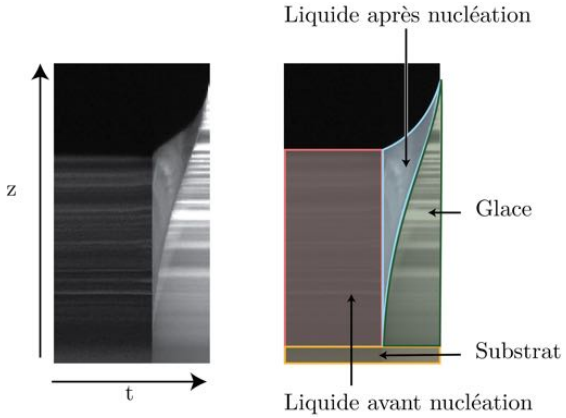
Y-a-t-il recalescence ou non ? Sans une caméra rapide il est complexe d'observer ce qui se passe dans les premières microsecondes du givrage. Mais une observation de la goutte avant/après la nucléation même à basse fréquence donne des indices. Les figures 3.2a et 3.2b montrent une goutte avant et après la nucléation.



(a) t^-_{nuc}



(b) t^+_{nuc}



(c) Diagramme spatio-temporel.

FIGURE 3.2 – Visualisation d'une goutte en train de givrer. (a) Image juste avant la nucléation, et (b) première image après la nucléation. (c) Visualisation spatio-temporel de la solidification au centre de la goutte. $T_a = 22{,}3\,°C$, $\phi = 41{,}8\,\%$, $T_w = -10\,°C$, $\mathcal{V}_0 = 21\,\mu L$, $\theta_0 = 45°$

On observe que toute la goutte blanchit lors de la nucléation. Pourtant on ne voit qu'à peine le front de solidification qui commence à se former au-dessus du substrat.

De plus si l'on observe une image spatio-temporel au centre de la goutte (Fig. 3.2c), on remarque qu'à l'instant de la nucléation toute la goutte blanchit instantanément avant la propagation du front.

Le fait que la goutte blanchisse est surement dû à la recalescence. En effet lors de la recalescence une partie de l'eau liquide change de phase, devenant de la glace en utilisant l'énergie stockée sous forme thermique (liée à la métastabilité de l'eau). Les cristaux de glace ainsi formés de manière homogène au sein du liquide ont une distribution anisotrope. Ainsi la lumière est diffusée ce qui explique de la goutte prend un aspect blanchâtre.

L'énergie stockée ayant été convertie dans le changement de phase, la goutte se réchauffe jusqu'à atteindre la température de fusion $T_m = 0\,°C$.

Le fait que le liquide soit à la température de fusion T_m avant que le front se propage dans la goutte montre que les modèles théoriques de prédiction du front en tenant compte de la température dans le liquide à l'instant initial comme étant supérieur de T_m ne sont pas utilisable dans le cas d'une goutte sous-refroidie.

Une fois la nucléation passée, le front remonte depuis le substrat jusqu'au sommet de la goutte.

La cinétique de solidification semble suivre une loi en racine carré du temps. La figure 3.3 représente l'évolution du front de solidification en échelle logarithmique.

La meilleure loi d'évolution possible sous la forme $z_i = bt^a$ donne une loi d'évolution proche de $t^{1/2}$ (droite en pointillé vert (- -)). Ceci laisse penser qu'on est bien dans les conditions de *Stefan* et que c'est la diffusion de la chaleur qui pilote la cinétique du front de solidification.

On trace sur la figure 3.3 la prédiction théorique donnée par le problème de *Stefan* en pointillé noir dans le cas 1D quasi-statique avec dilatation.

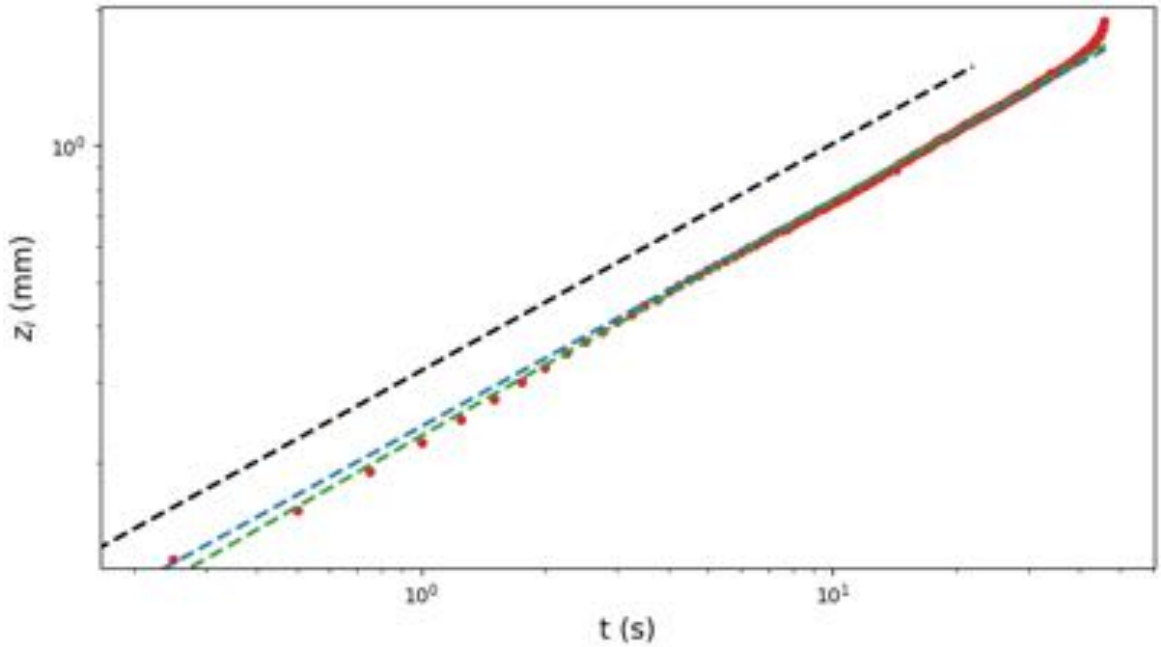


FIGURE 3.3 – Représentation logarithmique de la position du front de solidification au cours du temps. Les points rouges (●) sont les données expérimentales. En pointillés bleus (- -) on trace la meilleure estimation pour une évolution en $t^{1/2}$, et en pointillés verts (- -). La droite en pointillé noir (- -) correspond à la prédiction de *Stefan* pour le cas quasi-statique avec dilatation.

On remarque alors que la solidification se déroule plus lentement que dans la théorie, comme si l'on avait apporté moins de froid que la température imposée dans le substrat.

On a aussi tracé la meilleure estimation en forçant une loi d'évolution en $t^{1/2}$ (courbe en pointillé bleu (- -)). On peut ainsi prédire la température au substrat qu'il faut pour passer au mieux dans les points selon un modèle de *Stefan*.

$$z_i = bt^{1/2} \tag{3.1}$$

$$= \sqrt{\frac{2\lambda_i \Delta T_i t}{\rho_i L_m}} \tag{3.2}$$

$$\Delta T_i = \frac{\rho_i L_m}{2\lambda_i} b^2 \tag{3.3}$$

La meilleure loi d'évolution en $t^{1/2}$ correspond ainsi à $\Delta T_i = 4{,}2\,°C$ alors qu'on a imposé écart de température de $\Delta T_i = 10\,°C$. Cet écart est trop grand pour être justifié par des pertes énergétiques entre le cryostat et l'échangeur thermique (cf. Sec. 2.2.4).

Ainsi, dans les expériences menées au laboratoire, le modèle de *Stefan* surestime la cinétique de solidification. C'est un modèle idéal où toute l'énergie qu'il faut pour solidifier est apportée

instantanément par le substrat sans perte énergétique. On peut donc le voir comme un cas limite, qu'il est possible d'approcher dans des conditions où aucunes pertes énergétiques externes ne viendraient influer sur le givrage. Il n'est en revanche pas possible de solidifier plus vite que le modèle de *Stefan* à moins d'apporter une source de froid supplémentaire. L'autre unique source de chaleur du système est l'air ambiant. Mais il ne peut pas agir comme source froide puisque la température T_a est supérieure à T_m.

En fin de solidification la goutte forme une pointe en son sommet (Fig. 3.4). Ceci est un phénomène déjà bien référencé dans la bibliographie comme expliqué précédemment (voir chapitre 1). La formation de la pointe est surtout liée à des effets de dilatation. On remarque que ces effets sont surtout perceptibles en fin de givrage.

Si l'on regarde attentivement la courbe 3.3, on remarque une accélération de la solidification dans les derniers instants du givrage. Cette accélération n'est pas prédite par la théorie de *Stefan* puisqu'elle suppose un milieu semi-infini. Dans le cas d'une goutte la concentration des effets géométriques va converger vers une accélération du givrage dans les derniers instants et à l'apparition de la pointe.

La mesure de l'angle au sommet en fin de solidification donne une valeur $\alpha = 128°$ en bon accord avec la prédiction de Marin et al. [31]. Dans le chapitre 4 on reviendra sur la valeur de cet angle en fonction de l'humidité.



FIGURE 3.4 – Séquence d'image représentant l'apparition de la pointe. En pointillé rouge on a la position du front, et en rouge la mesure de l'angle au sommet. $T_a = 21{,}3\,°C$, $T_w = -7\,°C$, $\mathcal{V}_0 = 18\,\mu L$, $\theta_0 = 55°$,

3.3 Forme du front de solidification

Dans la littérature il y a un débat sur la forme que prend le front de solidification. L'observation semble montrer un front plan (Fig. 3.5) tandis que les théories prédisant l'angle au sommet utilisent un front sphérique. Marin et al. [31] ont d'ailleurs réalisé des expériences de givrage en cellule de Hele-Shaw afin de déterminer la forme du front. Ils ont montré que dans le cas 2D le front avait une forme sphérique, avec un angle γ (angle à l'intersection air-liquide-glace) d'environ 90° notamment en fin de givrage.

Sur les images de l'expérience 3.1 on récupère la position du front à chaque instant et on les superpose sur la figure 3.5.

Le front parait se propager parallèlement au substrat de manière plane.

De la même manière on peut tracer la position du front de solidification z_i au cours du temps pour différentes positions radiales dans la goutte (fig. 3.6).

On remarque alors que pour diverses positions dans la goutte, la cinétique du front de solidification est la même. Ceci indique qu'en tout point le front se propage à la même vitesse, et donc que le front est plat et parallèle au substrat. Ceci n'est plus vrai proche du sommet. L'importance de la courbure de la goutte vient alors influer sur la thermique. Malheureusement il est complexe de déterminer avec précision la courbure dans cette zone car le nombre de pixels devient faible, et l'erreur sur la mesure est alors importante.

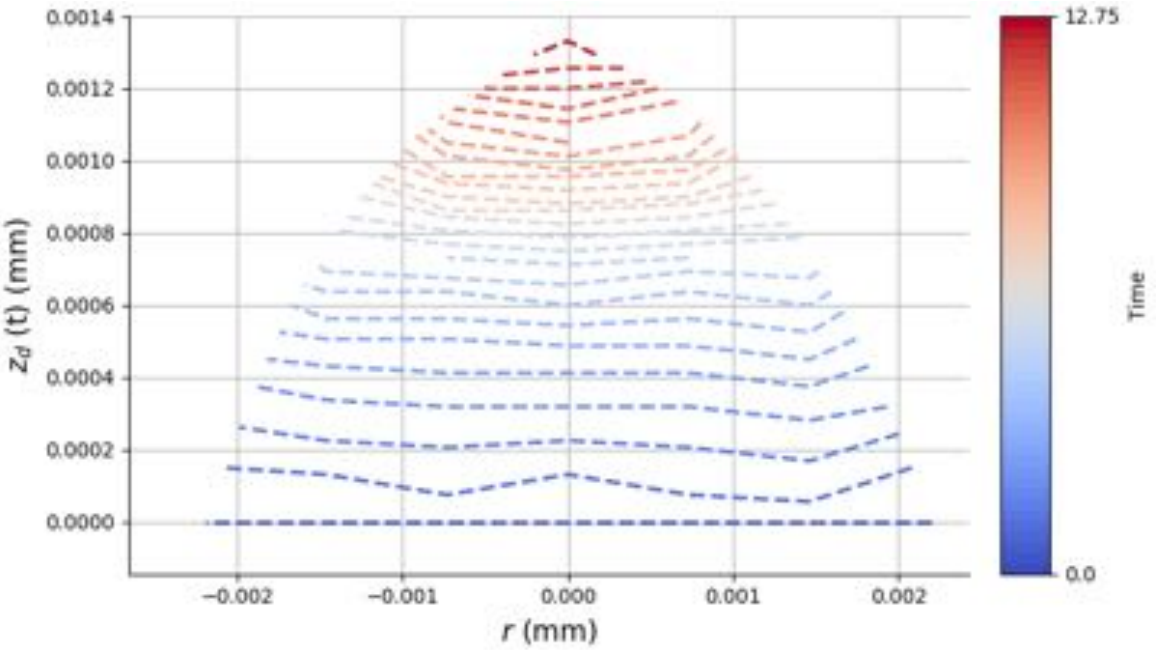


FIGURE 3.5 – Superposition des fronts de solidification détectés à partir d'une séquence d'images. T_a = 21,3 °C, T_w = −7 °C, $\mathcal{V}_0$ = 18 µL, θ_0 = 55°,

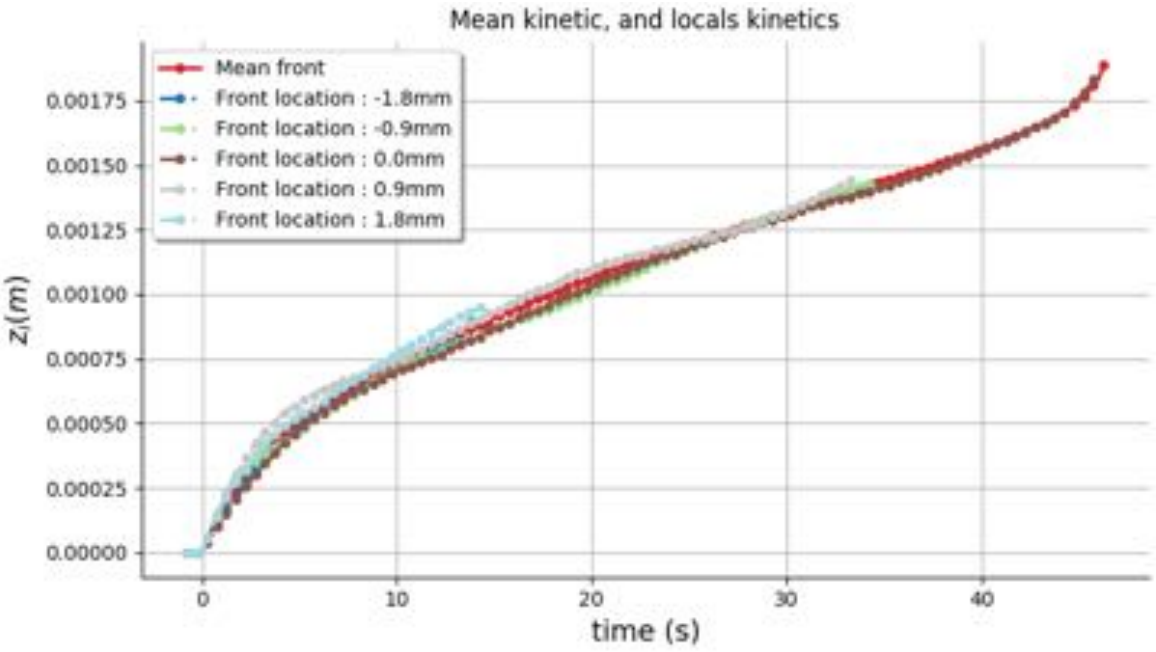


FIGURE 3.6 – Cinétique du front de solidification pour différents rayons de goutte. T_a = 21,3 °C, T_w = −7 °C, $\mathcal{V}_0$ = 18 µL, θ_0 = 55°,

La cinétique du front de solidification paraît donc être un problème principalement unidimensionnel dans la direction z orthogonale au substrat.

Le front se propageant de manière plane, on vérifie qu'il est possible d'utiliser la position moyenne du front comme équivalent de la position du front au cours du temps. Sur la même figure on a aussi représenté la position moyenne du front de solidification qui donne une approximation très correcte de la position du front au cours du temps est permet ainsi d'éviter des erreurs de mesures locales au prix d'une perte d'information sur la donnée radiale.

On a alors montré que l'information recueillie par la caméra était en accord avec la littérature. Que le front se propage de manière plane pendant la majeure partie de la solidification, mais qu'il vient se courber proche du sommet pour former la pointe. Mais est-on sûr que ce qu'on observe est bien le front de solidification ?

En effet au travers de la caméra on a une observation bidimensionnelle d'un phénomène tridimensionnel. L'image qu'on obtient est le reflet de l'information des points les plus proches de l'objectif ayant été reflétés. Si l'on imagine que le front est sphérique dans la goutte au cours du givrage comme sur le schéma de la figure 3.7, il est alors possible qu'on ne mesure que le point le plus haut du front. En effet la glace étant un milieu cristallin non isotrope, les rayons lumineux qui rentrent sont fortement déviés. L'image au travers de la caméra est donc le reflet de l'interface glace-air.

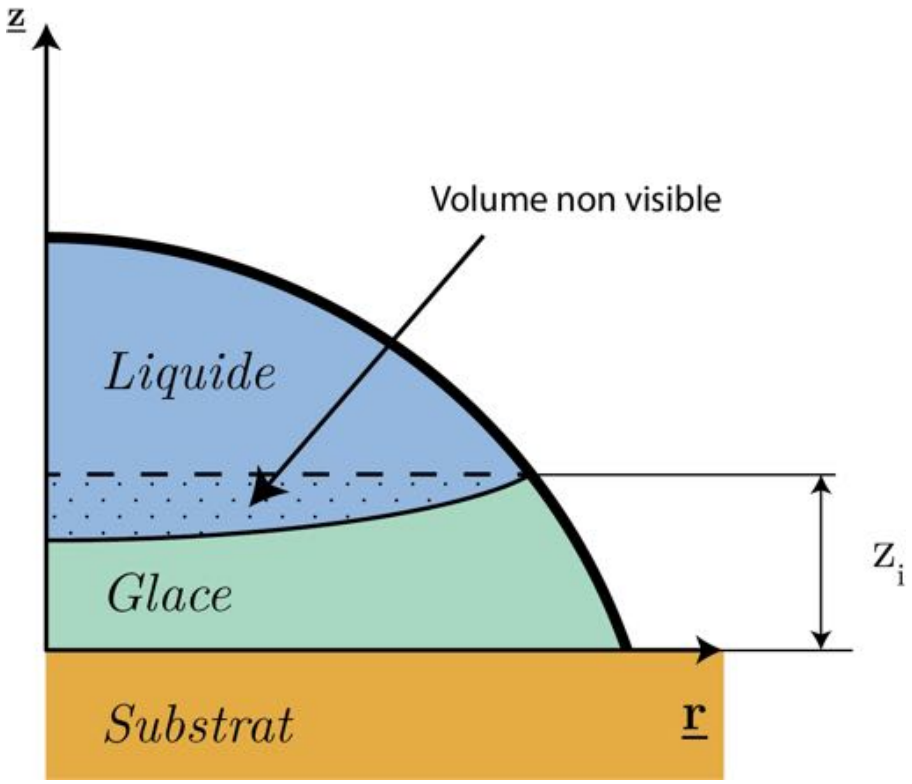
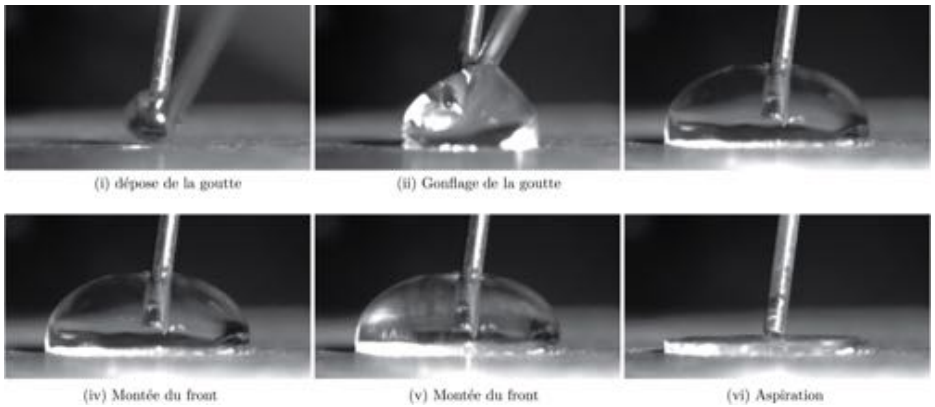


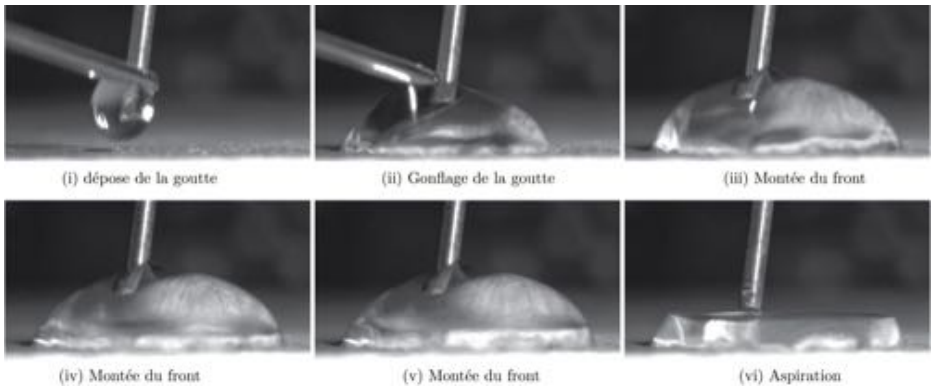
FIGURE 3.7 – Représentation de la zone potentiellement non visible par la caméra.

Ainsi pour vérifier ce qu'on observe réellement avec la caméra on a réalisé des expériences où l'on aspire la calotte liquide pendant la solidification. Pour se faire on place un capillaire très proche du substrat, à une distance de l'ordre du millimètre. Une goutte est alors déposée sur le substrat déjà froid. Quand le front de solidification apparait on vient aspirer le liquide grâce au capillaire. L'expérience est enregistrée par la caméra, et des séquences d'images sont fournies sur la figure 3.8.

Le front de solidification apparait ainsi parfaitement lisse, plat et parallèle au substrat. On est alors convaincu que le front récupéré à l'aide des visualisations correspond bien au front de solidi-



(a) Première expérience d'aspiration



(b) Seconde expérience d'aspiration

FIGURE 3.8 – Visualisation de l'aspiration du liquide lors de la solidification d'une goutte pour mettre en évidence la forme du front.

fication effectif. Une légère courbure peut tout de même apparaitre sur les bords due aux transferts thermiques avec l'air, mais reste localisée.

Il pourrait être intéressant de pousser l'investigation plus loin avec un dispositif expérimental permettant de positionner le capillaire avec précision. Il serait alors possible de réaliser des aspirations à différentes hauteurs du front de solidification.

Avec un dispositif suffisamment précis, il serait envisageable d'observer la forme du front en fin de solidification, et vérifier si celle-ci prend une forme sphérique.

3.4 Type de nucléation

Dans les diverses expériences menées on distingue deux cas de figures pour l'apparition du front de solidification. Soit il se forme après un certain délai (Fig. 3.9), soit immédiatement après la dépose de la goutte (Fig. 3.10).

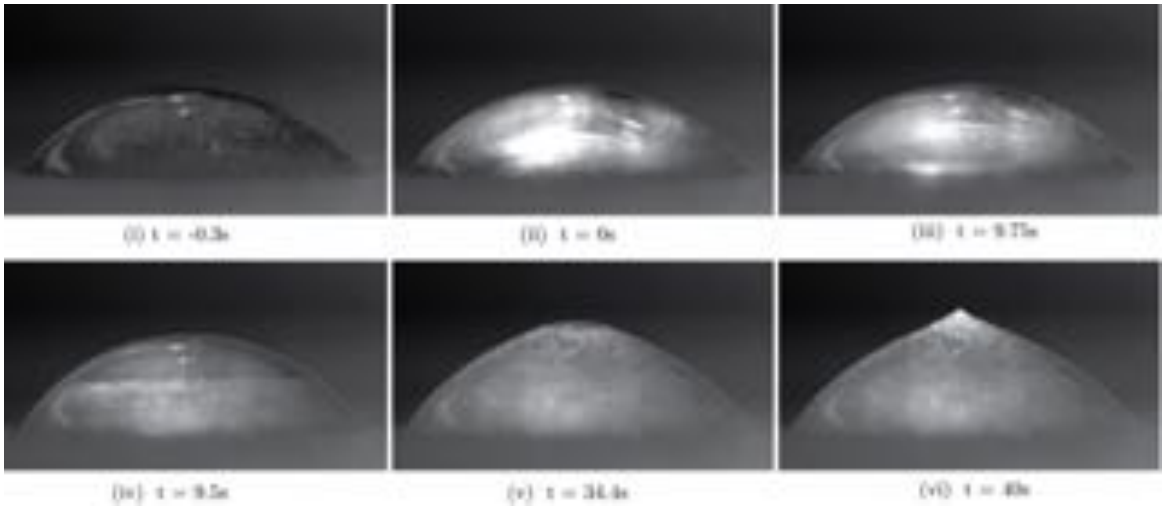


FIGURE 3.9 – Séquence d'image d'une goutte dont la nucléation intervient après un délai.

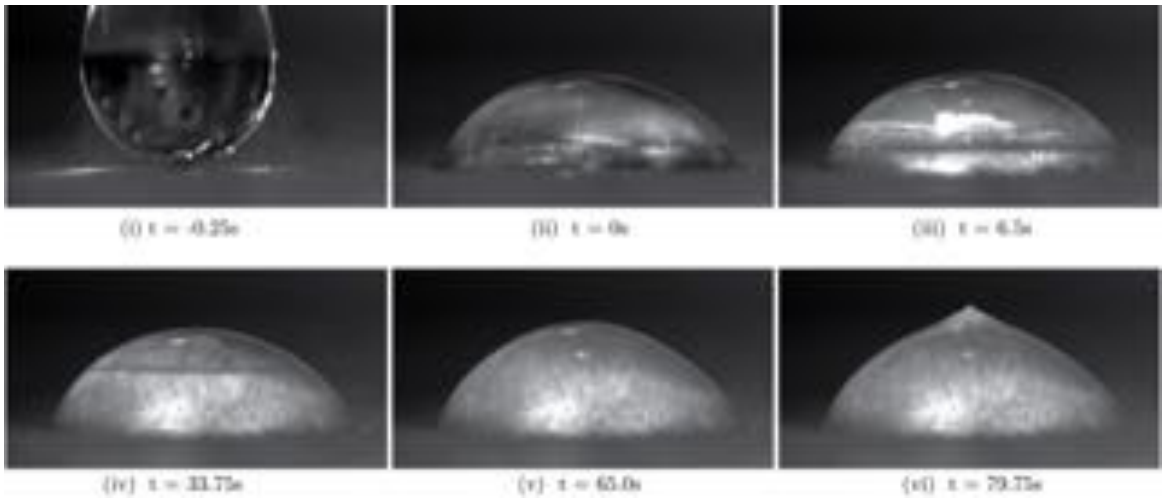


FIGURE 3.10 – Séquence d'image d'une goutte dont la nucléation intervient dès la dépose.

Dans les deux cas il semble qu'on observe une nucléation hétérogène, mais que l'élément déclencheur soit différent.

Le cas de nucléation avec un délai correspond à une nucléation sur une des aspérités du substrat.

En revanche une nucléation dès la dépose doit provenir d'un germe de glace présent à la surface du substrat.

En effet ce type de nucléation n'est rencontré que dans le cas des expériences menées sur un substrat à température constante. Dans ces expériences, on utilise un flux d'air pour enlever la goutte précédemment givrée. Il n'est pas impossible que des traces de glace persistent à la surface du substrat, et donc que des germes de glaces soient présents. Ces germes agissent alors comme éléments déclencheurs lors de la dépose de la goutte suivante.

Dans les deux configuration la propagation du front de solidification qui suit la nucléation est la même. Le front de solidification se propage depuis le substrat jusqu'au sommet de la goutte. En atteignant le sommet, une pointe se forme.

De manière quantitative on peut comparer les cinétiques de solidification (fig. 3.11). Les points bleus représentent une expérience où le givrage a lieu après un délai, tandis que les points rouges représentent une expérience où le givrage intervient dès la dépose.

En comparant les deux expériences on remarque que la goutte qui commence à givrer dès la dépose met plus de temps à se solidifier que celle dont la nucléation intervient après un délai.

Lorsqu'on dépose la goutte celle-ci est à température ambiante. Dans le cas où le givrage intervient après un certain délai, le liquide a eu le temps de refroidir puis il y a recalescence. La température de la goutte est alors égale à la température de fusion T_m.

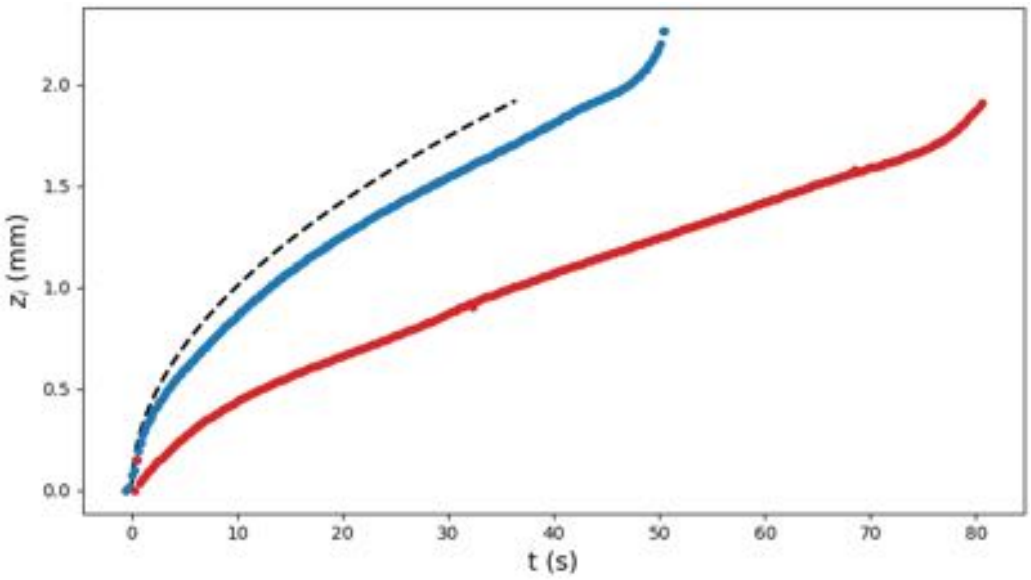
Par contre, dans le cas où la nucléation apparait dès la dépose, la goutte n'a pas le temps de se refroidir. Donc en plus d'apporter de l'énergie pour solidifier, le substrat doit fournir de l'énergie pour refroidir la goutte. Ce qui augmente le temps nécessaire pour solidifier la goutte.

En regardant les cinétiques en échelle logarithmique (Fig. 3.11b), on remarque d'ailleurs que dans le cas du givrage dès la dépose (points rouges), l'évolution ne suit pas une loi en racine carré du temps contrairement au cas où la nucléation intervient après un délai. Pour le cas du givrage dès la dépose on peut identifier deux régimes d'évolutions.

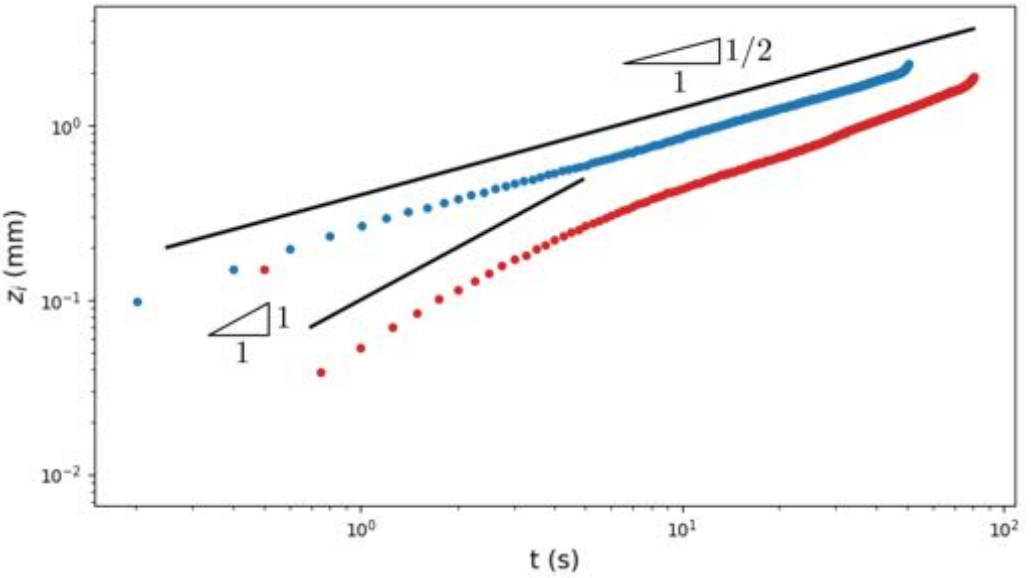
Aux temps courts, on a un régime linéaire qui correspond à la phase où la température du liquide vient se mettre à l'équilibre thermique. Cela correspond à une condition de flux constant imposé comme condition à la limite pour la diffusion de chaleur. Cette phase dure quelques secondes, $t \simeq 5\,\mathrm{s}$. En effet le flux imposé par le liquide sur le front aux premiers instants est infini. Soit $q_l = \lambda_l \Delta T_l / \delta_{\mathrm{diff}}$ le flux du liquide traversant le front de solidification, avec δ_{diff} l'épaisseur de diffusion dans le liquide. Juste après la nucléation, le liquide est à température ambiante, et le front apparait à la température de solidification. L'épaisseur de diffusion δ_{diff} est nulle. Ainsi le flux est infini. La condition imposée au front ne correspond donc pas à une condition de température constante. En effet une grande partie du flux provenant du substrat au travers de la diffusion dans la glace est utilisé pour refroidir la goutte avant de pouvoir la solidifier. Cette condition perdure le temps que la chaleur diffuse suffisamment dans le liquide.

Aux temps longs, le substrat refroidi apporte toute son énergie pour solidifier le front. On trouve alors une loi en $t^{1/2}$ comme dans le cas où la nucléation intervient après un délai.

Dans la suite du manuscrit seules les expériences dont la nucléation apparait après un certain délai seront étudiées. Malgré leur intérêt pour comprendre par exemple la problématique du givrage de goutte suite à un impact avec une paroi les expériences où la nucléation survient dès la dépose ne seront pas analysées dans le cadre de ce travail.



(a) Échelle linéaire.



(b) Échelle log-log.

FIGURE 3.11 – Position du front de solidification au cours du temps. Les points bleus (●) représentent le givrage après un délai, et les point rouges le givrage dès la dépose (●). Sur la figure du haut la courbe en pointillé noir correspond à la prédiction théorique de *Stefan* dans le cas 1D quasi-statique avec dilatation. Sur la figure du bas, les droites noires représentent les pentes d'évolution en racine carré du temps $\sim t^{1/2}$ et linéaire $\sim t$.

3.5 Reproductibilité

Dans les précédentes sections on a décrit la propagation du front jusqu'à la formation de la pointe et on a montré qu'elle se déroule toujours de manière identique. Mais est-ce que deux expériences réalisées dans les mêmes conditions sont équivalentes d'un point de vue quantitatif?

Pour tester la reproductibilité de la solidification on réalise plusieurs fois la même expérience dans les conditions suivantes décrites dans le tableau 3.1.

T_w (°C)	T_a (°C)	ϕ (%)	$\mathcal{V}_0$ (µL)	θ_0 (°)
−7	20,6 à 21,6	40	16 à 18	55 à 85

TABLEAU 3.1 – Données expérimentales utilisées pour tester la reproductibilité.

La comparaison de la position du front au cours du temps (Fig. 3.12) montre que les vitesses de solidification sont similaires. En revanche du fait de la variabilité des conditions de mouillage, la hauteur initiale z_0 varie d'une expérience à l'autre entrainant une hauteur finale de solidification différente pour chaque expérience. C'est le contrôle de la forme de la goutte et donc de z_0 qui génère la principale variabilité entre les expériences.

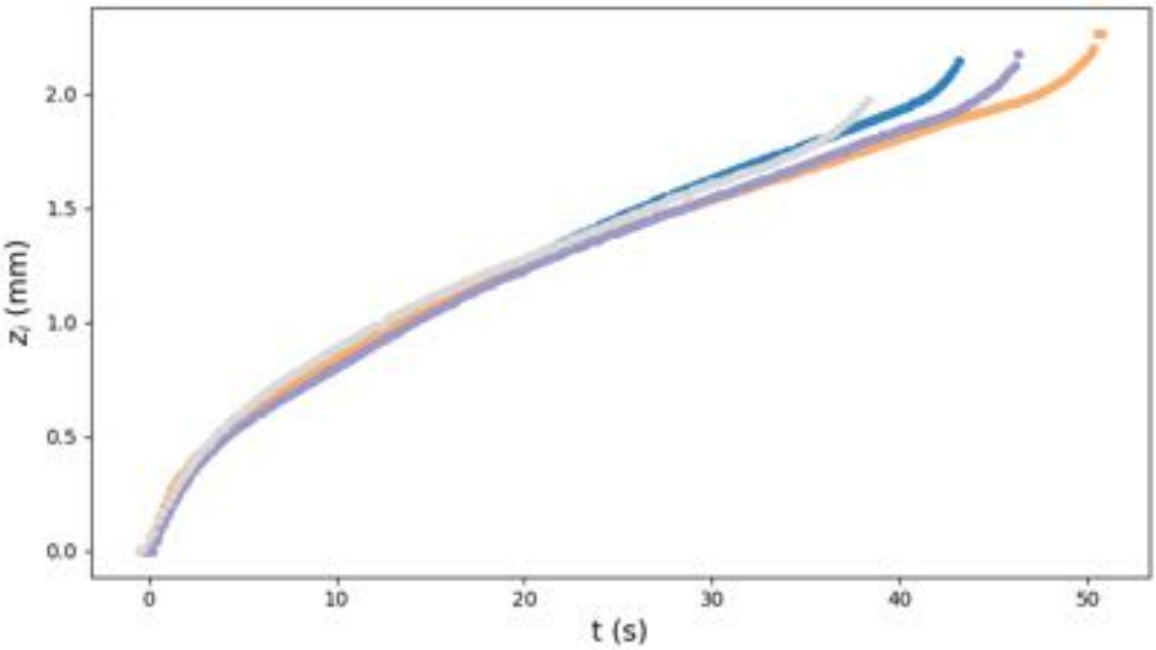


FIGURE 3.12 – Comparaison des cinétiques de solidification pour différentes expériences avec les mêmes paramètres. Chaque couleur correspond à une expérience différente.

Pour s'affranchir du problème géométrique on normalise z_i par la hauteur initiale z_0 et le temps par le temps caractéristique de *Stefan* (fig. 3.13) :

$$t_{ste} = \frac{1}{4\delta^2}\frac{z_0^2}{\alpha_i} \tag{3.4}$$

$$\delta = \sqrt{\frac{S_{te}}{2}} \tag{3.5}$$

où l'on s'est servi du modèle de diffusion quasi-statique dans la glace sans dilatation pour définir ces deux nombres.

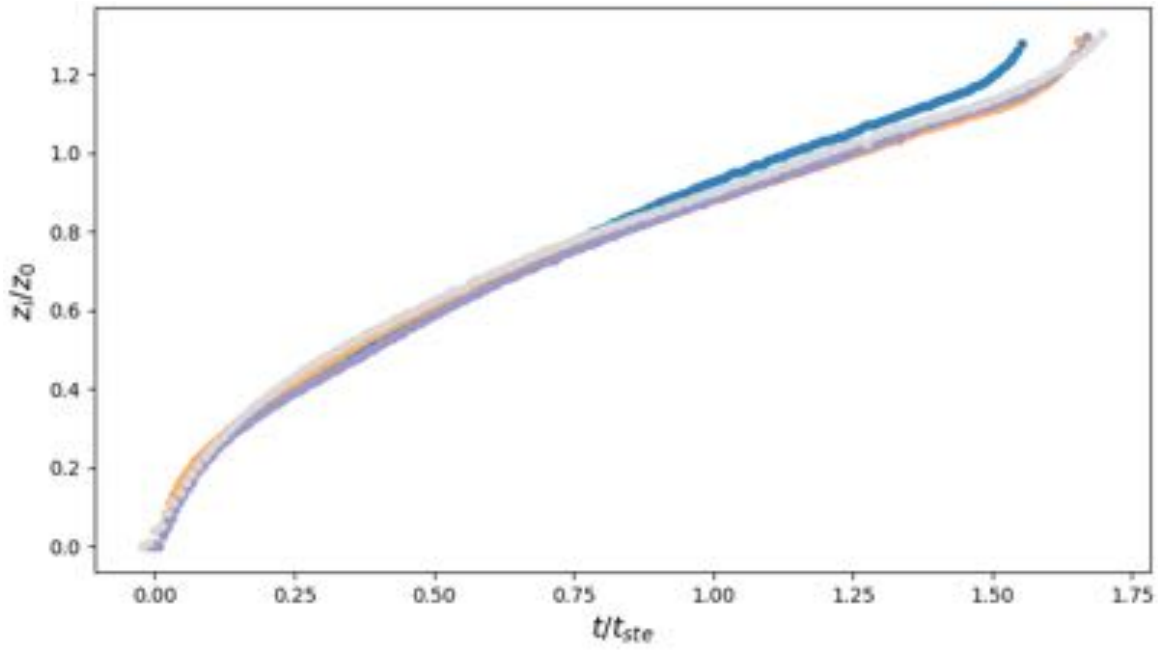


FIGURE 3.13 – Comparaison des cinétiques de solidification sans dimension pour différentes expériences avec les mêmes paramètres. Chaque couleur correspond à une expérience différente.

On constate alors sur la figure 3.13 que les courbes se superposent sauf sur la fin de la solidification. Vers la fin de la solidification, les effets tridimensionnels deviennent plus intenses avec la formation de la pointe. Le modèle unidimensionnel représenté par t_{ste} n'est ainsi pas capable de prédire la solidification en fin de givrage.

En comparant le temps total t_f qu'il a fallu pour solidifier chaque expérience (carrés bleus sur la Fig. 3.14), on trouve des ordres de grandeur similaire. t_f correspond au temps entre la nucléation et la solidification complète de la goutte. En revanche si l'on compare le temps pour déclencher la nucléation t_{nuc} (carrés rouges sur la Fig. 3.14), on observe une grande variabilité.

On en déduit deux choses. La première c'est que la nucléation est un phénomène stochastique, donc non répétable d'une expérience à l'autre. D'autre part, la cinétique de solidification ne dépend pas directement de la nucléation et est un phénomène quant à lui reproductible. Ainsi, si l'on fait deux expériences dans les mêmes conditions, on observera à chaque fois une nucléation différente mais une solidification relativement reproductible de la goutte.

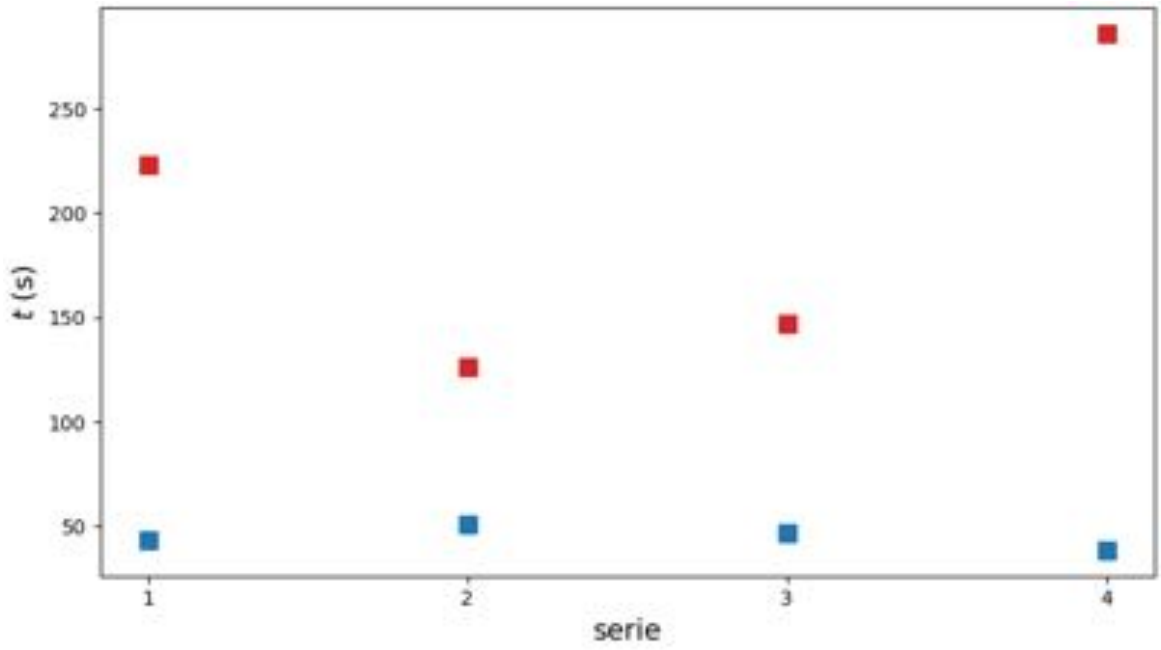


FIGURE 3.14 – Temps de solidification t_f en bleu (■) et temps de nucléation t_{nuc} en rouge (■) pour les différentes expériences dans les mêmes conditions.

3.6 Effet de la condition en température imposée au substrat

Les expériences réalisées ont permis de faire varier différents paramètres de contrôle afin d'analyser l'effet qu'ils peuvent avoir sur le givrage.

Le paramètre le plus influant pouvant jouer sur la solidification est la température de refroidissement de la goutte. On s'intéresse ainsi pour commencer à l'influence de la température imposée au substrat.

Comme décrit dans le chapitre sur la description expérimentale, on a deux types de condition possible. Soit on impose une température constante dans le substrat, soit on impose un flux de température.

On regardera dans un premier temps (section 3.6.1) l'effet d'une température constante, et on comparera les expériences pour différentes valeurs de température imposée. Dans un second temps on comparera la solidification dans le cas d'une température imposée et d'une rampe de température (section 3.6.2).

3.6.1 Température constante imposée au substrat

Les températures imposées pour les expériences conduites avec une température constante à la paroi sont indiquées dans le tableau 3.2.

#	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
T_w	−7 °C	−10 °C	−12 °C	−15 °C

TABLEAU 3.2 – Températures du substrat pour les expériences à température constante

Pour comparer l'effet des différentes températures on présente la cinétique de refroidissement d'une goutte sur la figure 3.15. Chaque couleur correspond ainsi à une température imposée différente.

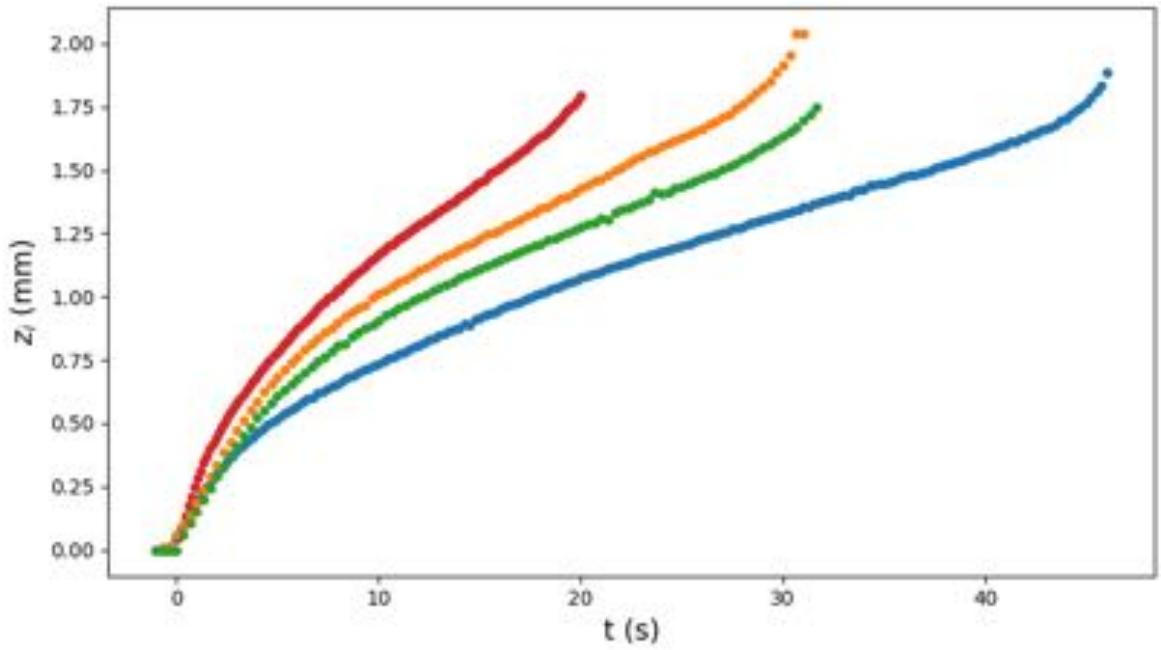


FIGURE 3.15 – Cinétique de givrage pour différentes températures imposées au substrat. Chaque couleur correspond à une température différente de la paroi. En bleu (●) $T_w = -7\,°C$, en vert (●) $T_w = -10\,°C$, en orange (●) $T_w = -12\,°C$ et en rouge (●) $T_w = -15\,°C$.

On observe alors que plus la température du substrat est faible, ou plus l'écart de température avec la température de fusion $\Delta T_i = T_m - T_w$ est important, plus la cinétique est rapide. Ainsi comme on pouvait s'y attendre plus on apporte de froid plus la solidification se déroule rapidement. La source de froid provenant du substrat est la principale source pour faire solidifier la goutte.

D'autre part, on remarque que les gouttes, même si elles sont semblables, n'ont pas toujours exactement la même taille, et la même forme. Pour les cas considérés on a $z_0 = 1{,}39 \pm 0{,}09\,mm$. On se propose alors de normaliser la hauteur z_i par z_0, et le temps par t_{ste}. On obtient ainsi les cinétiques sans dimensions présentées sur la figure 3.16.

Quel que soit la température imposée constante dans le substrat toutes les courbes viennent alors se superposer sauf en fin de solidification. Cela montre que le paramètre t_{ste} proposé ici pour normaliser la température du substrat dans des conditions similaires convient. Cependant, malgré que toutes les expériences se réunissent sous une même courbe, elles restent éloignées de la prédiction théorique de *Stefan*. La cinétique expérimentale est dans tous les cas plus lente que la cinétique théorique. Cet écart avec la prédiction théorique sera analysé au chapitre suivant (cf. chap. 4).

En fin de solidification, la normalisation s'éloigne plus largement du modèle à cause des effets tri-dimensionnels et de l'accélération du front qui ne sont pas pris en compte dans la théorie.

3.6.2 Rampe de température au cryostat

Dans cette section on va comparer la solidification d'une goutte selon les deux protocoles de refroidissement présentés dans le chapitre 2, température constante ou rampe de température imposée au substrat.

Pour les différentes expériences on a utilisé la liste des paramètres répertoriés dans le tableau 3.3. ΔT_{start} est la température du bain du cryostat au départ de l'expérience et ΔT_{set} est la température de consigne. ΔT_{nuc} est la température du cryostat au moment de la nucléation, dont la

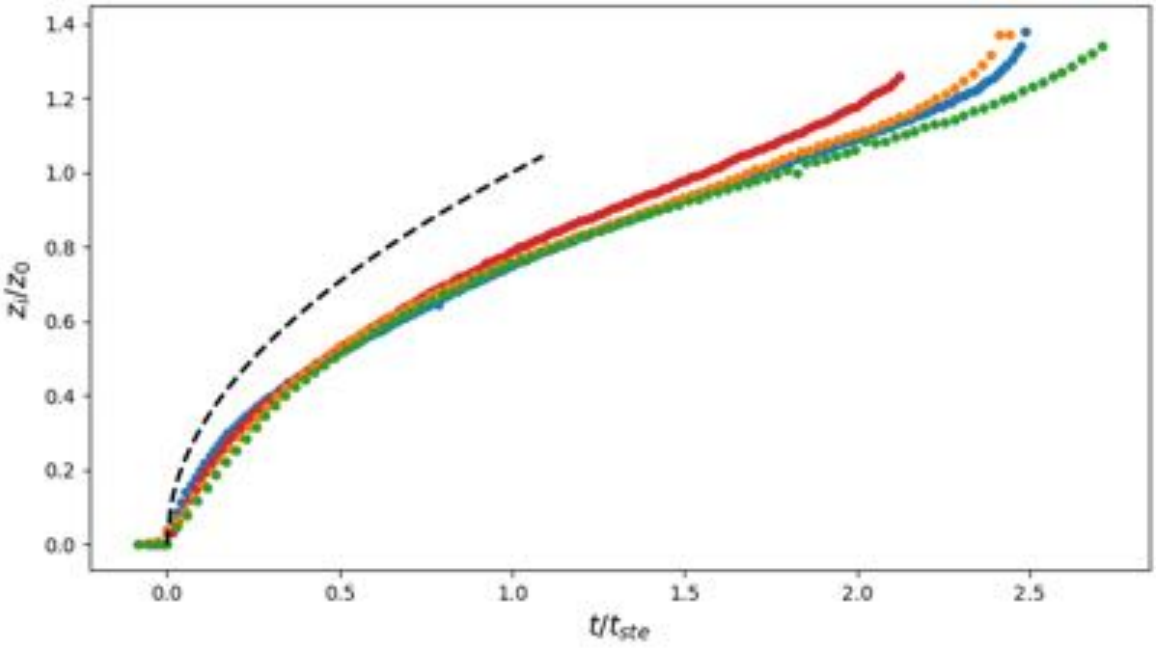


FIGURE 3.16 – Cinétique de solidification sans dimensions pour différentes températures de refroidissement. La courbe en pointillé noir représente la prédiction de *Stefan* pour la cas quasi-statique avec dilatation. Chaque couleur correspond à une température différente de la paroi. En bleu (●) $T_w = -7\,°C$, en vert (●) $T_w = -10\,°C$, en orange (●) $T_w = -12\,°C$ et en rouge (●) $T_w = -15\,°C$.

gamme de variation et la moyenne sont données pour chaque cas. La dernière colonne donne la durée d'une rampe pour atteindre la température de consigne. La solidification peut apparaître bien avant d'atteindre la consigne.

	T_{start} (°C)	T_{set} (°C)	Intervalle T_{nuc}(°C)	T_{nuc} moyen (°C)	t_{rampe} (min)
Cas 1	10	−10	−9,6 à −10	−9,9	15
Cas 2	10	−15	−10,8 à −15	−13,7	20

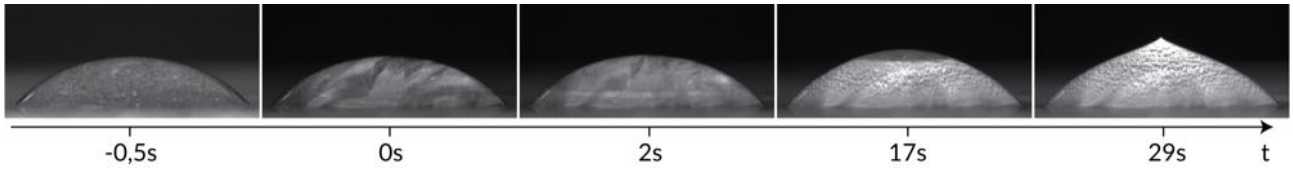
TABLEAU 3.3 – Paramètres de température au substrat imposé par le cryostat

Pour le cas 1, une rampe de température est imposée entre 10 et −10 °C pendant environ 15 min. La température dans le cryostat se stabilise proche de la température de consigne avant que la goutte ne gèle. La régulation ralentie fortement la descente en température proche de la consigne afin d'éviter des dépassements en température. Ainsi on se retrouve dans une situation similaire au cas où l'on déposait la goutte sur une plaque déjà froide puisque le substrat est à température stabilisée lorsque la goutte solidifie. Une différence est que la température de la goutte décroit ici en même temps que celle du substrat. Ce qui évite donc des cas de nucléation spontanés dès la dépose de la goutte. En effet, entre les rampes on réchauffe le substrat, ce qui permet de dégivrer et d'éliminer la présence de petits cristaux de glace qui peuvent être déclencheur d'une future nucléation.

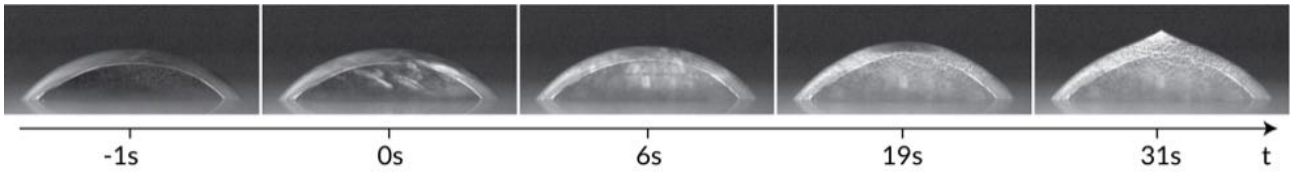
La figure 3.17 montre deux exemples de goutte en train de solidifier sur un substrat à température constante $T_w = -10\,°C$ et deux gouttes sur un substrat venant de subir une rampe de température de 10 à −10 °C durant 15 min.

Quelle que soit la méthode de descente en température, on voit le front remonter depuis le substrat jusqu'au sommet en formant une pointe.

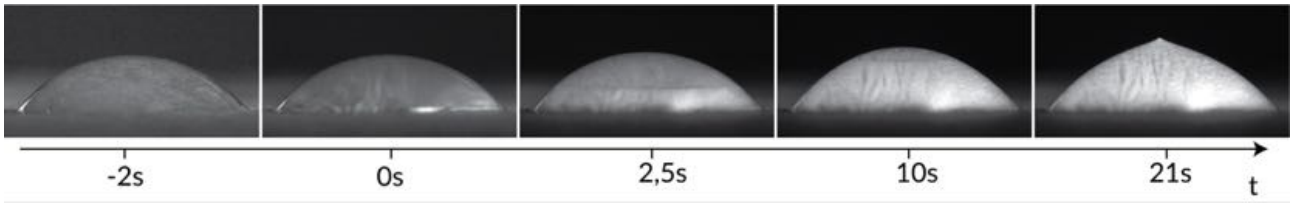
Les gouttes ici givrent dans des conditions similaires et on des formes similaires à part pour



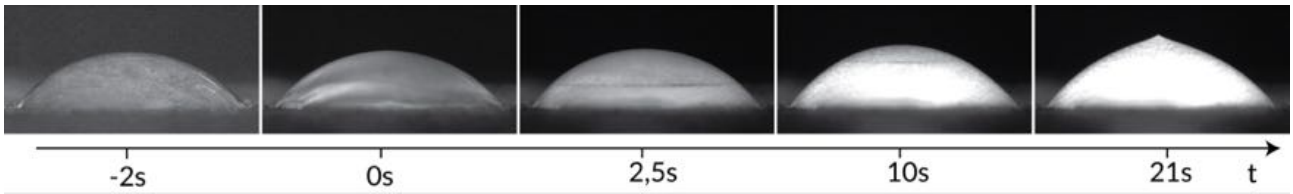
(a) Température constante $T_w = -10\,°C$. $T_a = 22{,}3\,°C$, $\phi = 41{,}8\,\%$, $\mathcal{V}_0 = 21\,\mu L$, $\theta = 45°$



(b) Température constante $T_w = -10\,°C$. $T_a = 22{,}2\,°C$, $\phi = 34{,}3\,\%$, $\mathcal{V}_0 = 22\,\mu L$, $\theta = 44°$



(c) Rampe de température : $T_{start} = 10\,°C$, $T_{set} = -10\,°C$, $T_{nuc} = -9{,}6\,°C$. $T_a = 23{,}7\,°C$, $\phi = 32{,}4\,\%$, $\mathcal{V}_0 = 19\,\mu L$, $\theta = 56°$



(d) Rampe de température : $T_{start} = 10\,°C$, $T_{set} = -10\,°C$, $T_{nuc} = -9{,}6\,°C$. $T_a = 23{,}8\,°C$, $\phi = 31{,}7\,\%$, $\mathcal{V}_0 = 19\,\mu L$, $\theta = 57°$

FIGURE 3.17 – Visualisations d'expériences de solidification de gouttes pour différentes conditions de température dans le substrat.

l'humidité où l'on a 10 % d'écart entre les expériences avec le substrat à température constante et la rampe de température imposée au substrat.

Cependant on observe une variabilité sur le temps total t_f de solidification (temps entre la nucléation et la formation de la pointe).

Sur la figure 3.18 on trace pour les quatre exemples de la figure 3.17 la position du front de solidification au cours du temps. La points rouges (resp. bleus, oranges et verts) à l'expérience de la figure 3.17a (resp. Fig. 3.17b, Fig. 3.17c, Fig. 3.17d).

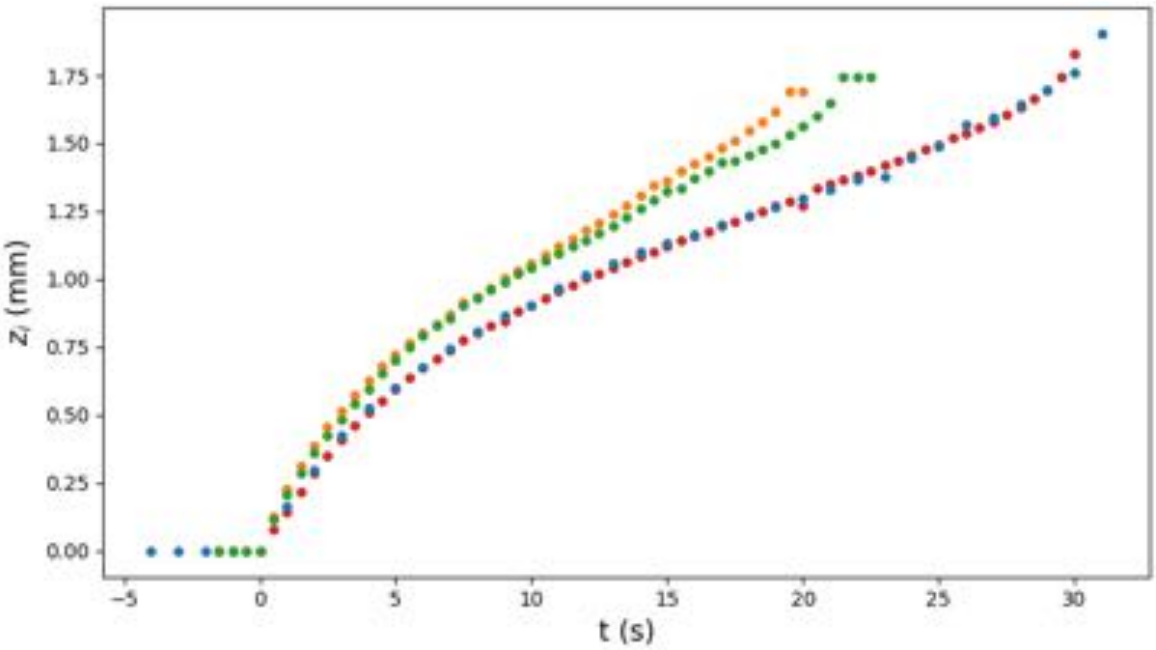


FIGURE 3.18 – Position du front de solidification au cours du temps pour des conditions différentes de descente en température. Chaque couleur correspond à une expérience différente. Les points bleus (●) et rouges(●) correspondent à une condition de température constante au substrat ($T_w = -10\,°C$), et les points verts (●) et oranges (●) correspondent à une rampe de température de 10 à −10 °C.

On remarque que les expériences faites à température constante ont des cinétiques proches l'une de l'autre. De même les expériences faites sur une rampe de température ont également une cinétique semblable.

Pourtant les quatre courbes ne se superposent pas. Les deux seules différences entre les expériences sont l'humidité et le type de refroidissement.

Pour s'affranchir des faibles variations géométriques on normalise la hauteur z_i par la hauteur initiale et pour s'affranchir de la température de refroidissement on normalise le temps par t_{ste} sur la figure 3.19.

Si les cinétiques de refroidissement étaient les mêmes et que seuls les faibles écarts de température et géométriques modifiaient la cinétique on devrait avoir les quatre courbes qui se superposent. Or on remarque que les courbes se regroupent encore deux par deux. D'un côté les expériences à température sur un substrat à température constante (points rouges et bleus) et d'autre part les expériences sur un substrat avec une rampe de température (points verts et oranges).

À noter on a regroupé les courbes suivant la condition de refroidissement au substrat, mais on a aussi une différence de d'humidité entres les expériences dans chaque regroupement de courbes. Donc peut-on en déduire que le mode de refroidissement a un impact sur la solidification ?

Pour rappel les temps caractéristiques de diffusion sont pour $z_0 = 1{,}5\,\text{mm}$ donnés dans le tableau 3.4.

Comme on l'a expliqué dans le chapitre 2.2.4 le temps de diffusion dans le substrat est très

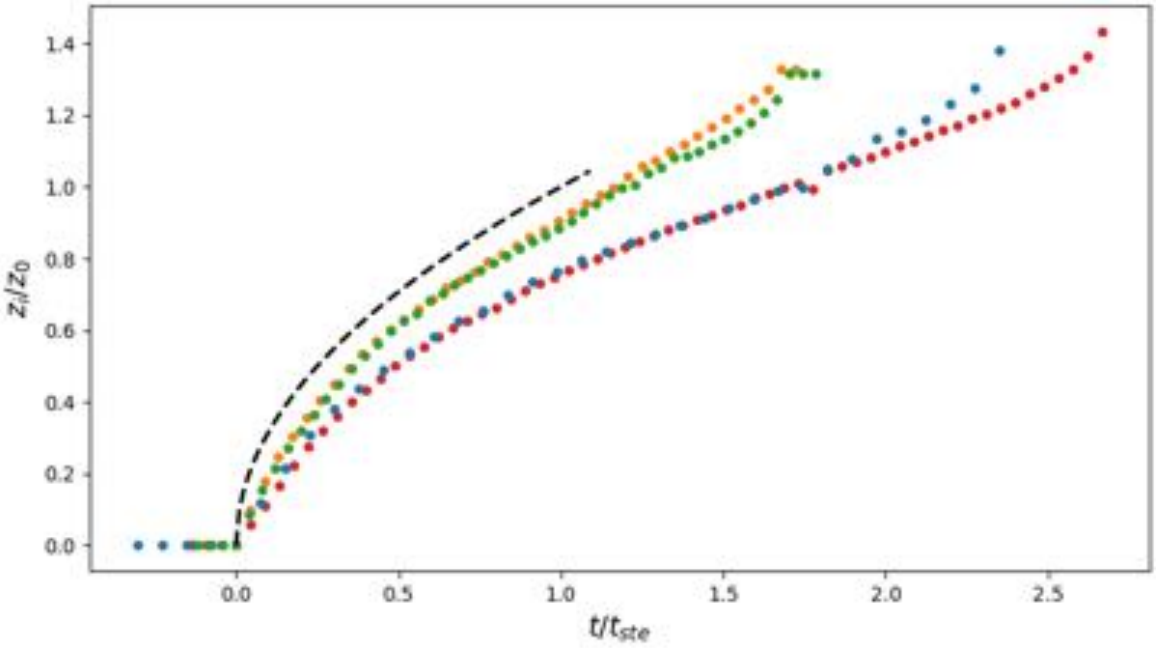


FIGURE 3.19 – Position du front de solidification normalisé par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste} pour des conditions différentes de descente en température. Chaque couleur correspond à une expérience différente. Les points bleus (●) et rouges(●) correspondent à une condition de température constante au substrat ($T_w = -10\,°C$), et les points verts (●) et oranges (●) correspondent à une rampe de température de 10 à −10 °C. La courbe en pointillé noir correspond à la prédiction théorique de *Stefan* 1D quasi-statique avec dilatation.

Grandeur	Air	Eau	Glace	Substrat
t_{diff} (s)	0,1	17	2	0,02

TABLEAU 3.4 – Temps caractéristiques thermique dans le problème de solidification à 0 °C.

faible de par sa grande conductivité, on en déduit qu'il se met rapidement à l'équilibre. De plus si un flux dans le substrat existait et imposait le refroidissement de la goutte, l'évolution du front de solidification suivrait un profil linéaire en fonction du temps.

On constate alors que l'air possède également un temps de diffusion très faible, mais au contraire du substrat conduit très mal la chaleur. L'effusivité de l'air vaut $e = 31{,}2\,\mathrm{JK^{-1}m^{-2}s^{-1/2}}$ soit deux ordres de grandeur en dessous des autres. La conclusion serait alors que la température et l'humidité de l'air n'ont que peu d'effet sur la cinétique de refroidissement.

Cependant, quel serait l'effet de la température de l'air sur la cinétique si celui-ci jouait un rôle. Dans le cas où le substrat est à température constante, l'air est à l'équilibre de température avec celui-ci depuis longtemps. La température de l'air est donc plus faible que dans le cas de la rampe. Qui dit une température plus faible, dit qu'on apporte moins de chaleur à la goutte. Donc elle va se solidifier plus vite.

Ce n'est pas ce qu'on semble observer sur les expériences. Les expériences à température constante semblent solidifier moins vite que les expériences en rampe imposée au substrat.

L'objectif du chapitre suivant sera alors de clarifier l'effet de l'air sur la solidification de la goutte en faisant varier l'humidité dans la chambre climatique.

Comme les courbes se regroupent que ce soit une rampe de température ou une température constante les deux méthodes de refroidissement peuvent être utilisées dans la suite. Cependant, travailler à température constante est moins pratique que de travailler en rampe de température. Ainsi les expériences suivantes seront menées de préférence avec une rampe de température. Si aucun n'effet de l'air sur la solidification n'est constaté il faudra trouver une autre raison à l'écart entre la solidification sur un substrat à température constante et un substrat subissant une rampe de température.

Sur la figure 3.19 on a également tracé en noir comme référence la prédiction théorique d'après le modèle de *Stefan* quasi-statique 1D avec dilatation. On constate que quelle que soit la méthode employée pour refroidir le substrat, on solidifie plus lentement que la théorie. L'objet du chapitre suivant sera aussi l'occasion de discuter de cet écart avec la prédiction théorique.

Dans le second cas, on réalise une rampe de température allant de 10 °C à −15 °C sur une durée d'environ 20 min. Dans ce cas-là on observe que la nucléation se déclenche avant d'atteindre un ralentissement du refroidissement par le régulateur du cryostat.

Comme pour tous les cas précédemment observés on voit que le front remonte depuis le substrat vers le sommet de la goutte en y formant une pointe. Un exemple est donné sous forme de séquence d'images sur la figure 3.20.

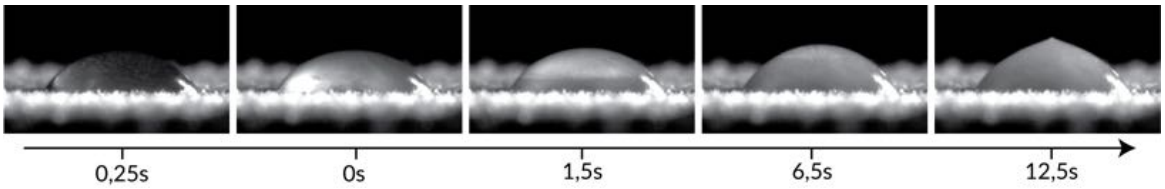


FIGURE 3.20 – Séquence d'image d'une goutte se solidifiant lors d'une rampe de température entre 10 et −15 °C.

Sur la figure 3.21 on compare les cinétiques normalisées pour trois expériences. Les points rouges représentent une expérience à température constante à −15 °C, les points bleus et oranges deux expériences réalisées dans les mêmes conditions mais avec une rampe de température. Pour ces trois cas les humidités sont respectivement de 44, 37 et 38 %, donc relativement proches.

On constate alors que les trois expériences donnent des cinétiques normalisées proches, mais plus lente que la prédiction théorique de *Stefan*. Un léger écart subsiste tout de même entre les expériences réalisées avec un substrat à température constante par rapport au substrat avec une

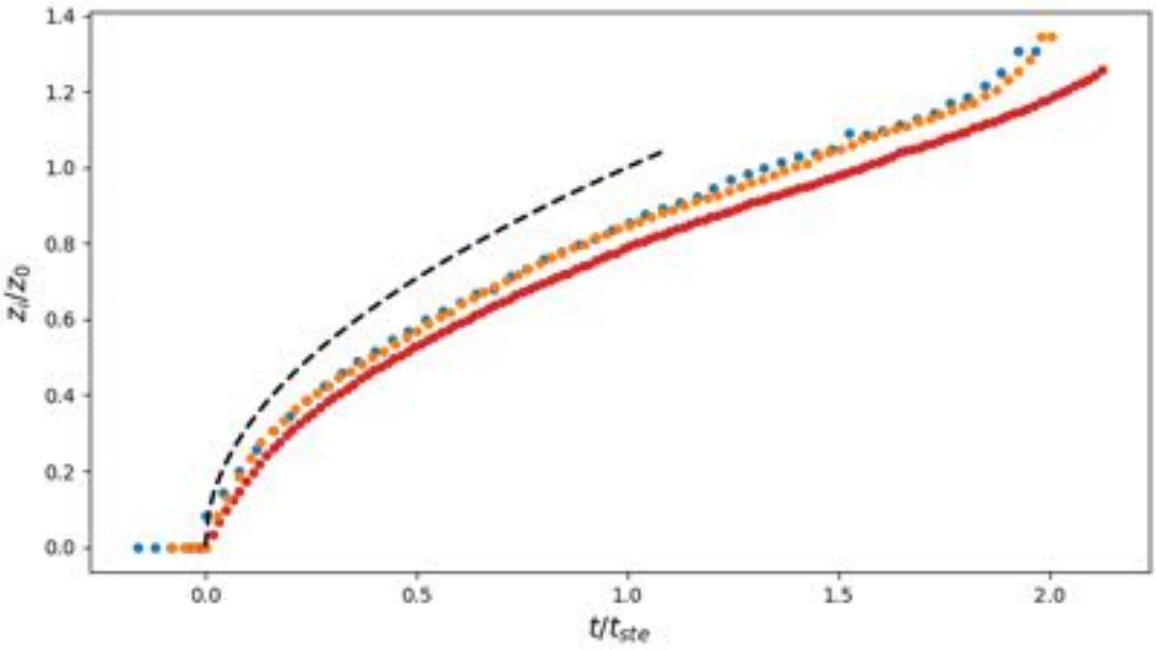


FIGURE 3.21 – Position du front de solidification normalisé par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste} pour des conditions différentes de descente en température. Chaque couleur correspond à une expérience différente. Les points rouges(●) correspondent à une condition de température constante au substrat (T_w = −15 °C), et les points bleus (●) et oranges (●) correspondent à une rampe de température de 10 à −15 °C. La courbe en pointillé noir correspond à la prédiction théorique de *Stefan* 1D quasi-statique avec dilatation.

rampe de température imposée.

Puisque dans ces cas les paramètres environnementaux sont plus proches, il semblerait que ce soit l'air qui est un effet sur la solidification plus que le mode de refroidissement du substrat. L'effet de l'air sur la solidification sera étudié au chapitre suivant.

3.7 Forme et volume de la goutte

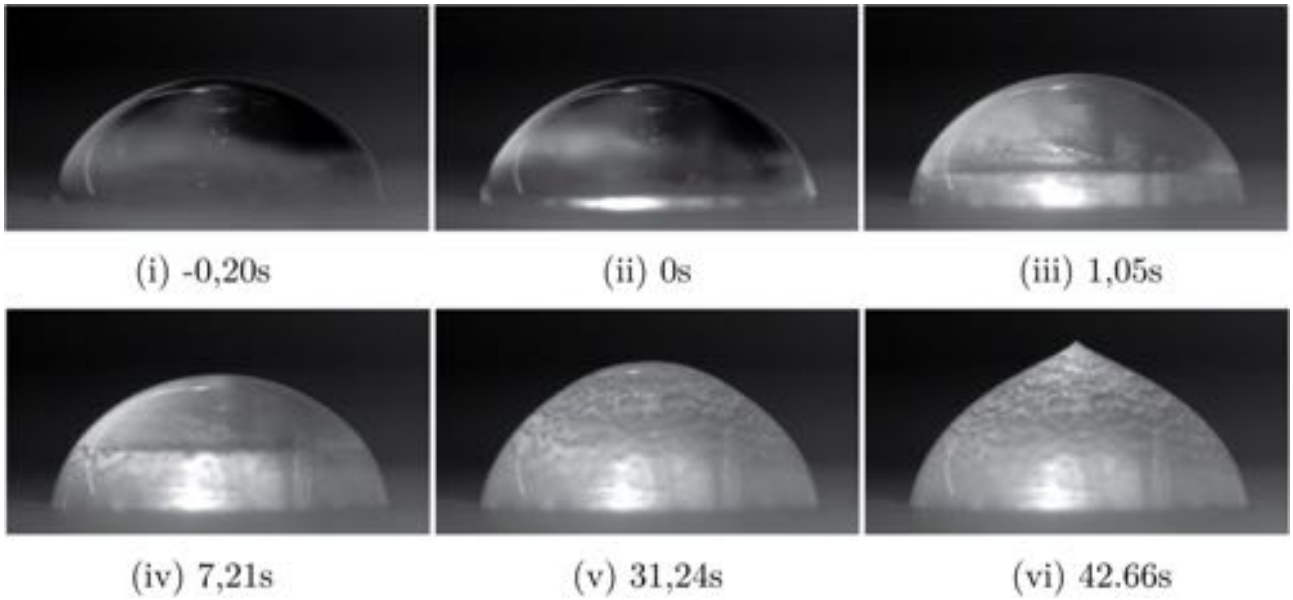
Dans la section précédente on a étudié l'effet de la température imposée au substrat sur la solidification pour des gouttes ayant des caractéristiques géométriques proches.

Du fait de la grande hystérésis d'angle que possèdent les substrats utilisés (cf. section 2.2.3) les gouttes qu'on étudie ont des formes très différentes.

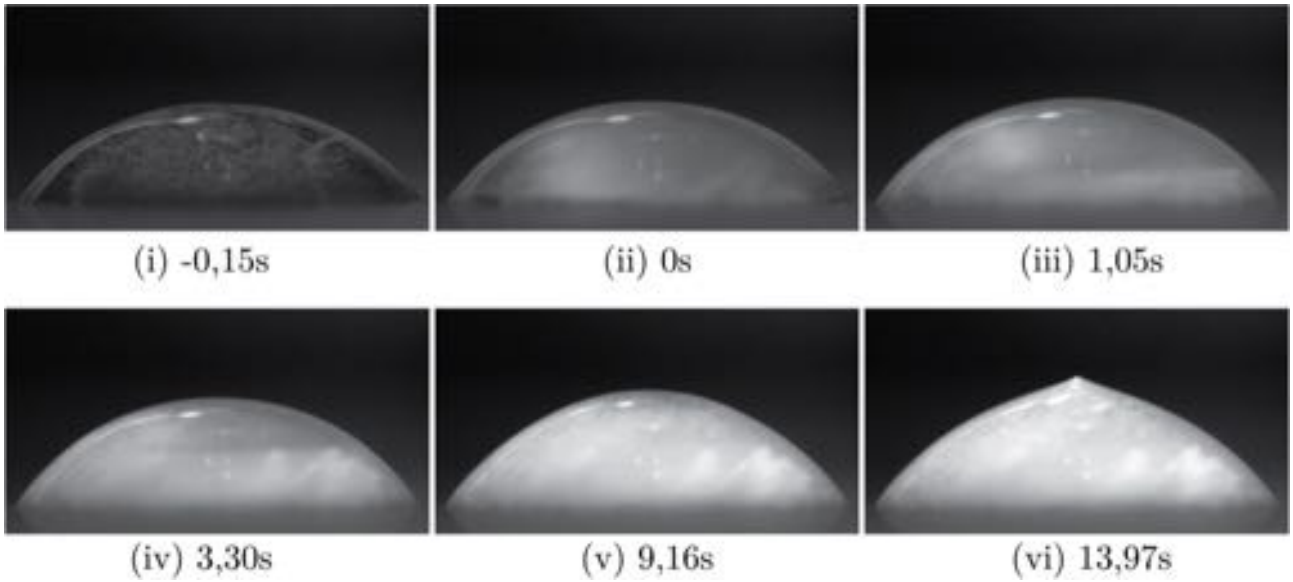
Sur la figure 3.22 on montre l'exemple de deux gouttes avec des géométries très différentes.

Le goutte présentée sur la figure du haut est moins étalée que la goutte sur la figure du bas. Ainsi la première possède un angle de contact θ_0 plus important que la seconde, $\theta_0 = 79°$ pour la première goutte contre $\theta_0 = 55°$ pour la seconde. On a donc une hauteur à givrer moins importante pour la seconde goutte que pour la première (car les deux gouttes on le même volume). Hormis la différence sur la forme des gouttes, la première solidifie sur une paroi à température constante à −7 °C tandis que la seconde solidifie sur une paroi également à température constante mais à −15 °C. Dans les deux cas le substrat utilisé est le même.

Le tracé de la position du front du front de solidification au cours du temps sur la figure 3.23 montre un écart important entre les deux gouttes. Les points rouges correspondent à la goutte du haut (la goutte la moins étalée) de la figure 3.22, tandis que les points bleus correspondent à la figure du bas (la goutte la plus étalée). La seconde givrant sur une surface plus froide se solidifie à une vitesse supérieure de la première, puisque pour un instant donné la position du front est plus importante. De plus la hauteur à givrer de la première étant plus importante la solidification dure



(a) Température constante en paroi : $T_w = -7\,°C$. $T_a = 20{,}6\,°C$, $\phi = 39{,}7\,\%$, $\theta_0 = 79°$, $z_0 = 1{,}68\,mm$



(b) Température constante en paroi : $T_w = -15\,°C$. $T_a = 22{,}0\,°C$, $\phi = 37{,}4\,\%$, $\theta_0 = 55°$, $z_0 = 1{,}34\,mm$

FIGURE 3.22 – Visualisation d'expériences de solidification de gouttes de différentes formes. Les deux séquences d'image sont à la même échelle.

plus longtemps.

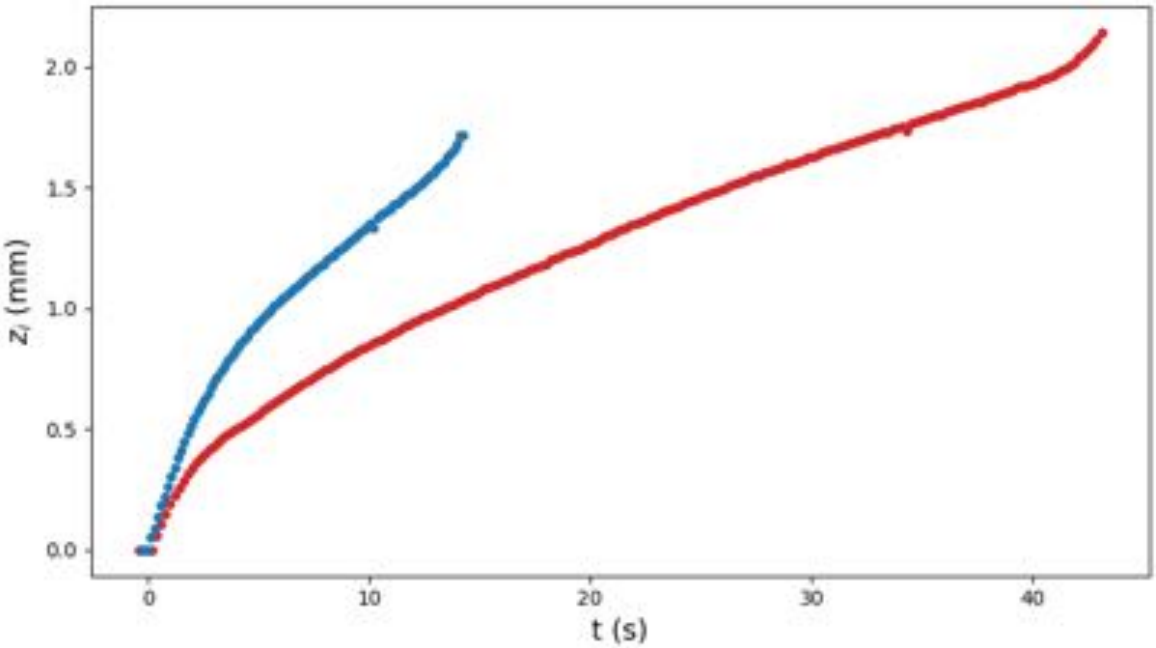


FIGURE 3.23 – Position du front de solidification au cours du temps pour des gouttes de forme différente. Les points rouges correspondent à l'expérience de la figure 3.22a, et les points bleus à celle de la figure 3.22b.

On a vu au chapitre précédent que le temps caractéristique t_{ste} permettait de normaliser les expériences faites dans les mêmes conditions pour des température différentes. On applique cette normalisation pour la cinétique des deux gouttes précédemment introduites, et on présente sur la figure 3.24 la position du front de solidification réel en fonction du temps normalisé par t_{ste}.

La normalisation par t_{ste} permet faire correspondre les temps finaux relativement bien. Cependant, on peut remarquer que la différence géométrique à son importance, et que les deux cinétiques ne se superposent pas. La goutte la plus étalée (points bleue) solidifierait en réalité moins vite à la même température que la goutte la moins étalée?

On trace sur la figure 3.25 la position du front de solidification normalisée par la hauteur initiale de la goutte z_0 toujours en fonction du temps normalisé par t_{ste}.

On observe alors que les deux courbes se superposent. La normalisation par la hauteur permet de ramener les cinétiques sur une même courbe. On montre ainsi pour des conditions similaires, la dimension principale qui influe sur la solidification est la hauteur de la goutte. La normalisation par la hauteur z_0 permet en effet de faire correspondre les cinétiques des deux courbes, alors que les gouttes ont des formes différentes. La cinétique n'est donc que peu affectée par la dimension radiale de la goutte, mais le paramètre primordial est la hauteur à givrer.

En fin de solidification, on observe une séparation des deux courbes. Cela indique que la direction normale au substrat ne suffit plus à elle seule à décrire la solidification de la goutte. Dans les derniers instant, la géométrie du liquide restant à givrer prend toute son importance.

Dans le chapitre suivant, après avoir présenté une modélisation de la cinétique de la goutte plus lente que la théorie de *Stefan*, on tentera de construire un modèle géométrique couplé qui permet de reconstruire la forme de la goutte au cours du temps.

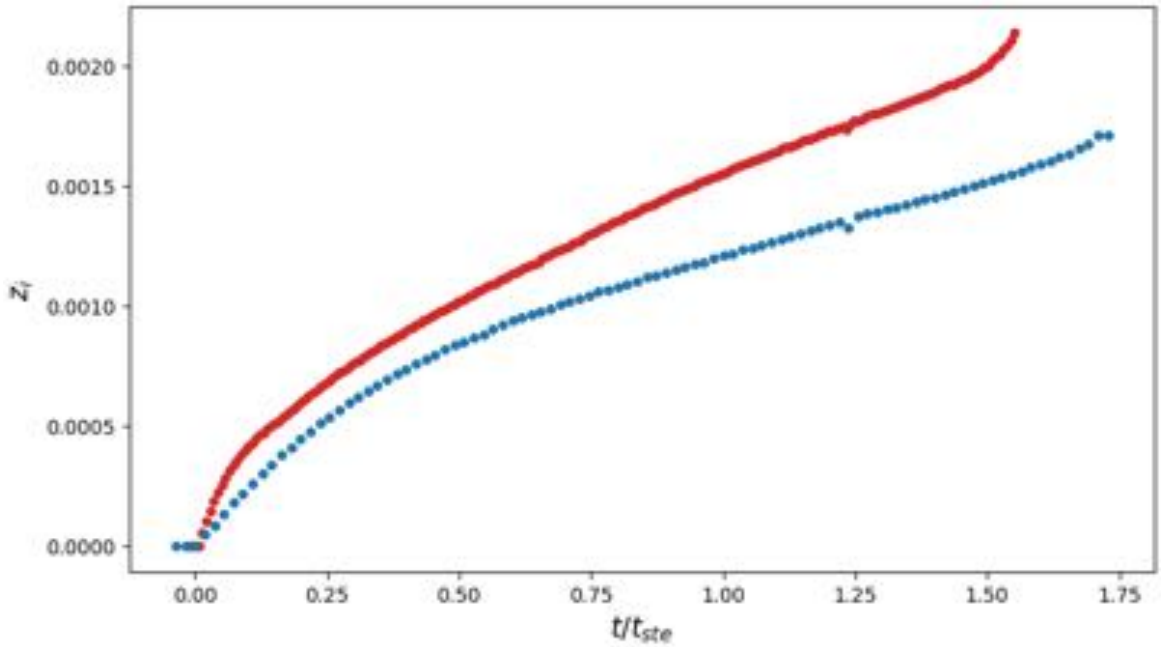


FIGURE 3.24 – Position du front de solidification au cours du temps normalisé par t_{ste} pour des gouttes de forme différente. Les points rouges (●) correspondent à l'expérience de la figure 3.22a, et les points bleus (●) à celle de la figure 3.22b.

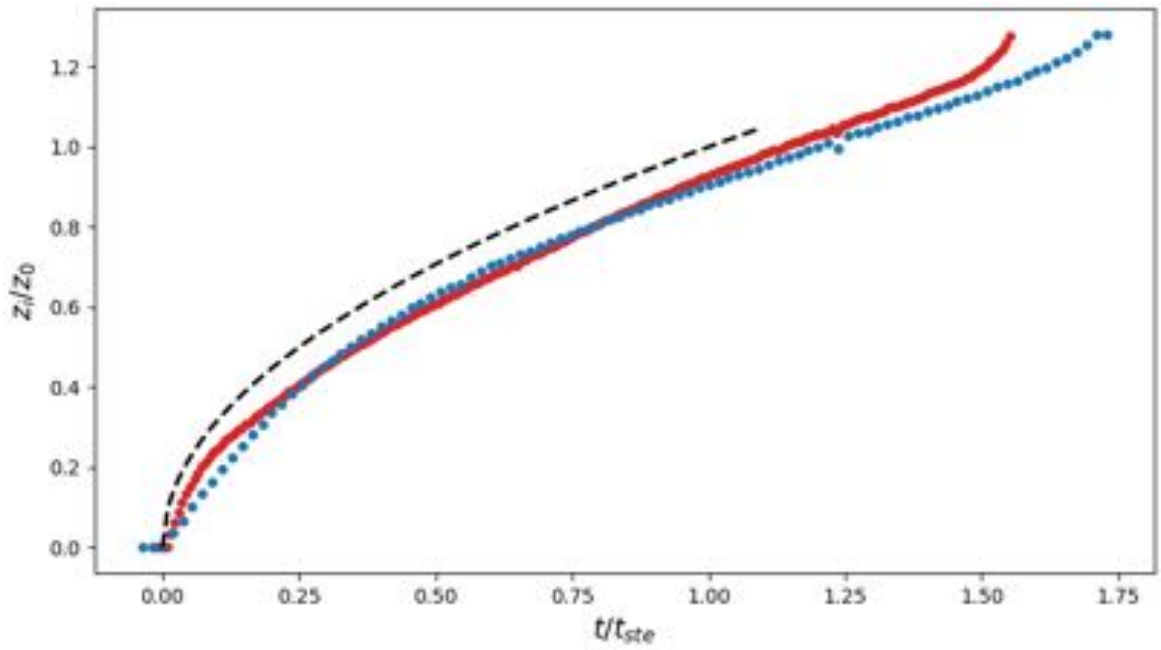


FIGURE 3.25 – Position du front de solidification normalisée par z_0 au cours du temps normalisé par t_{ste} pour des gouttes de formes différentes. Les points rouges (●) correspondent à l'expérience de la figure 3.22a, et les points bleus (●) à celle de la figure 3.22b.

3.8 Paramètres caractéristiques de la solidification d'une goutte

Au cours de ce chapitre on a regardé la solidification d'une goutte dans plusieurs cas différents. Sur la figure 3.26 on reprend les diverses expériences réalisées pour les présenter sur un seul graphe. On y trace pour chaque expérience la position du front de solidification au cours du temps.

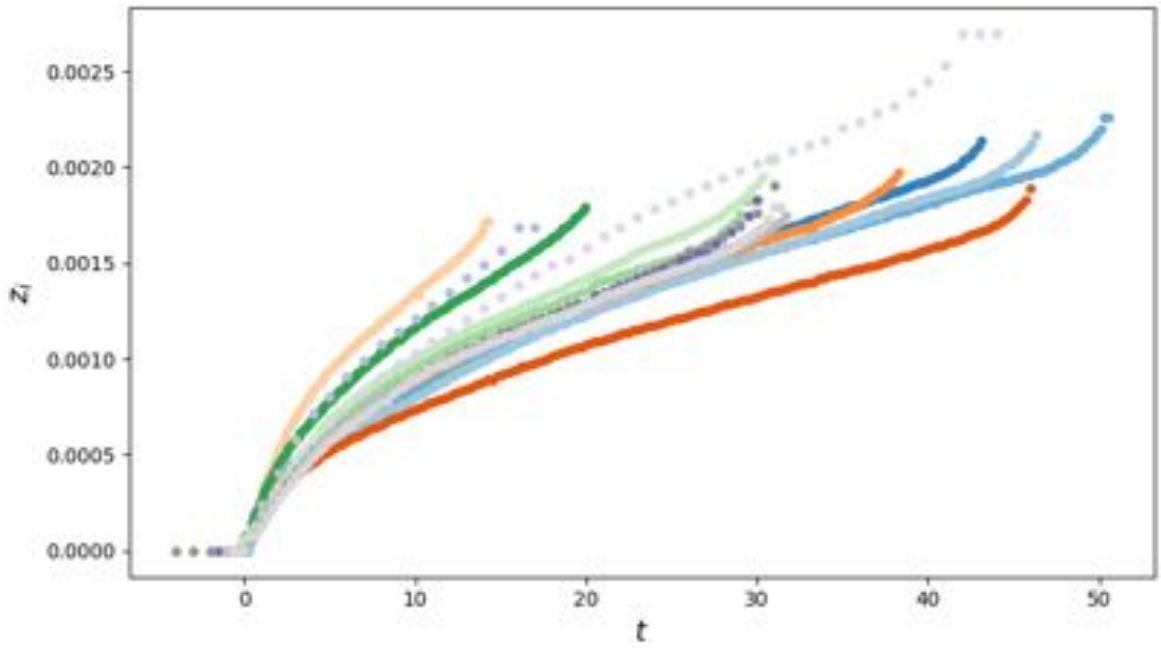


FIGURE 3.26 – Position du front de solidification z_i en fonction du temps pour les différents cas étudiés au cours de ce chapitre. Chaque couleur représente une expérience différente.

La question qu'on se pose dans cette dernière section est de savoir s'il existe des paramètres permettant de décrire la solidification quelle que soient les conditions que l'on a rencontrées. Pour cela on cherche les bons paramètres afin de normaliser la cinétique des expériences de la figure 3.26. Ces paramètres permettront ainsi de donner une meilleure caractérisation de la solidification d'une goutte selon les conditions.

3.8.1 Température au substrat et géométrie

Dans les sections 3.5 et 3.6 on a normalisé z_i par la hauteur initiale z_0 et le temps par t_{ste}. On a alors montré que les courbes se superposaient parfaitement (Fig. 3.12, Fig. 3.16, Fig. 3.19 et Fig. 3.21) sauf en fin de solidification dans le cas où elles sont réalisées dans les mêmes conditions ambiantes et ce quelle que soit la température du substrat.

z_0 semble être la grandeur spatiale décrivant le mieux la géométrie d'une goutte soumise à la solidification. Comme on l'a montré dans la section 3.3 le front est principalement plan et se propage parallèlement au substrat. Donc la direction normale au substrat est une direction préférentielle pour la solidification de la goutte et ce quelles que soient les conditions. En revanche lorsque le front s'approche du sommet de la goutte, on ne peut garantir sa forme à partir des expériences menées ici. Mais il semble qu'il s'incurve pour devenir sphérique, et venir former la pointe. Dans ces conditions, la direction normale au substrat n'est plus suffisante pour décrire convenablement la solidification.

Ainsi, même pour des gouttes aux formes proches, des divergences apparaissent en fin de solidification, et il faudrait tenir compte des effets tridimensionnels pour superposer toutes les courbes.

On remarque également que la dilatation unidimensionnelle ne prédit pas la hauteur correcte finale à givrer mais prédit une hauteur moins importante. En effet le modèle de dilatation unidimensionnel prévoit que quel soit le rayon considéré dans la goutte, la hauteur va être dilaté verticalement. Or l'observation semble montrer qu'on dilate plus au centre que sur les côtés. On a tracé sur la figure 3.27 la goutte à l'instant final, avec en blanc la forme initiale, et en bleu la forme finale prévue par la dilatation 1D.

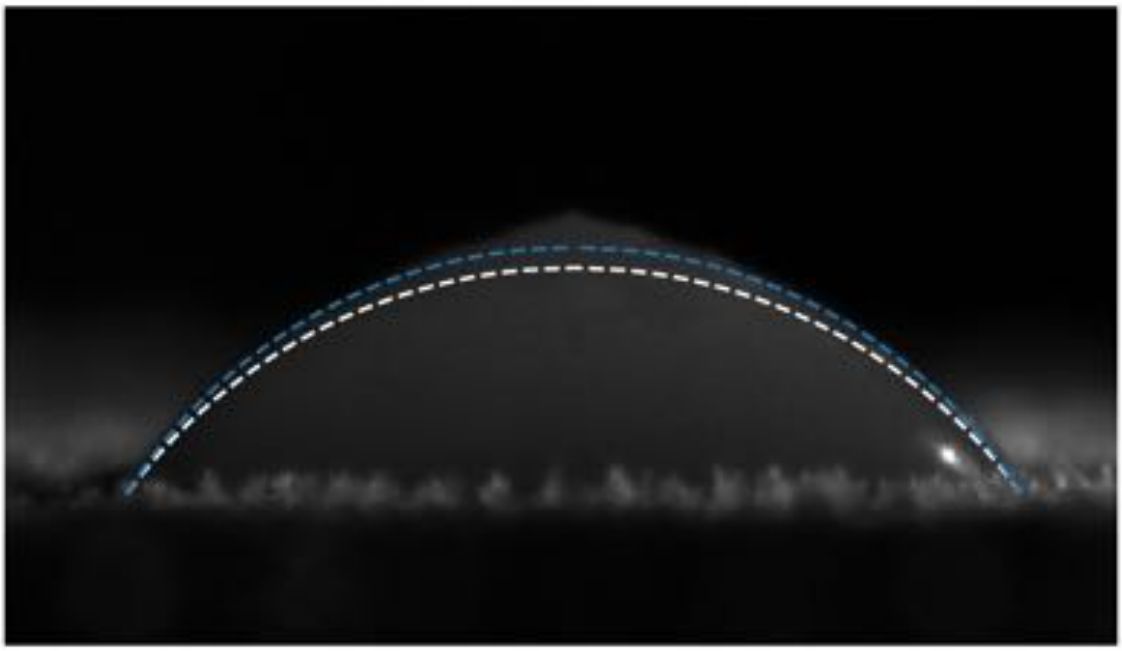


FIGURE 3.27 – Contour d'une goutte solidifiée. La courbe en blanc (▫▫) montre la forme initiale de la goutte. La courbe en bleu (--) représente la prédiction de la forme finale à l'aide de la dilatation unidimensionnelle.

Au chapitre suivant, on présentera un modèle de reconstruction du volume afin de prendre en compte la forme de la goutte.

La figure 3.15 présente les cinétiques non normalisées de plusieurs expériences réalisées sur des substrat de températures différentes. On a remarqué que plus la température du substrat est élevée plus le refroidissement est lent. Pour normaliser les courbes il faut donc un temps caractéristique prenant en compte la différence de température du substrat. On a ainsi défini le temps caractéristique de *Stefan* t_{ste}. Ce temps correspond au temps que met une hauteur d'eau z_0 à givrer selon la théorie de *Stefan* quasi-statique vue à la section 1.6.1. On ainsi pour rappel t_{ste} :

$$t_{ste} = \frac{1}{\mathrm{S}_{te}} \frac{z_0^2}{\alpha_i} \tag{3.6}$$

Ce temps tient compte de la diffusion thermique dans la couche de glace d'épaisseur z_0 au cours du changement de phase. Tenir compte de la diffusion permet de prendre en considération des échelles spatio-temporelles entre deux expériences. En effet on a montré dans la section 3.3 que la solidification est un phénomène diffusif car il suit une loi en racine carré du temps. Ainsi une expérience qui dure plus longtemps doit être raccourcie aussi selon le carré de la hauteur à givrer.

Et enfin t_{ste} dépend du nombre de *Stefan* S_{te}. Ce nombre représente la quantité de chaleur sensible qui faut apporter pour solidifier. Il est donc directement proportionnel à l'écart de température entre le substrat et la température de fusion de la glace $\Delta \mathrm{T}_i$.

La normalisation par z_0 et t_{ste} sur les figures 3.12 et 3.16 dans les mêmes conditions environnementales montrent une superposition des courbes.

Cependant, sur la courbe 3.19 on a remarqué que les courbes se superposent par groupes. Deux paramètres différents entre ces groupes, les conditions environnementales et le mode de refroidissement. Au vu de la conductivité du substrat, il est plus probable que la différence provienne des conditions environnementales. C'est pourquoi le contrôle des conditions ambiantes est apparu important et fait l'objet du chapitre suivant.

Sur la figure 3.28 on reprend les courbes normalisées des sections 3.5, 3.6 pour les présenter sur un même graphe.

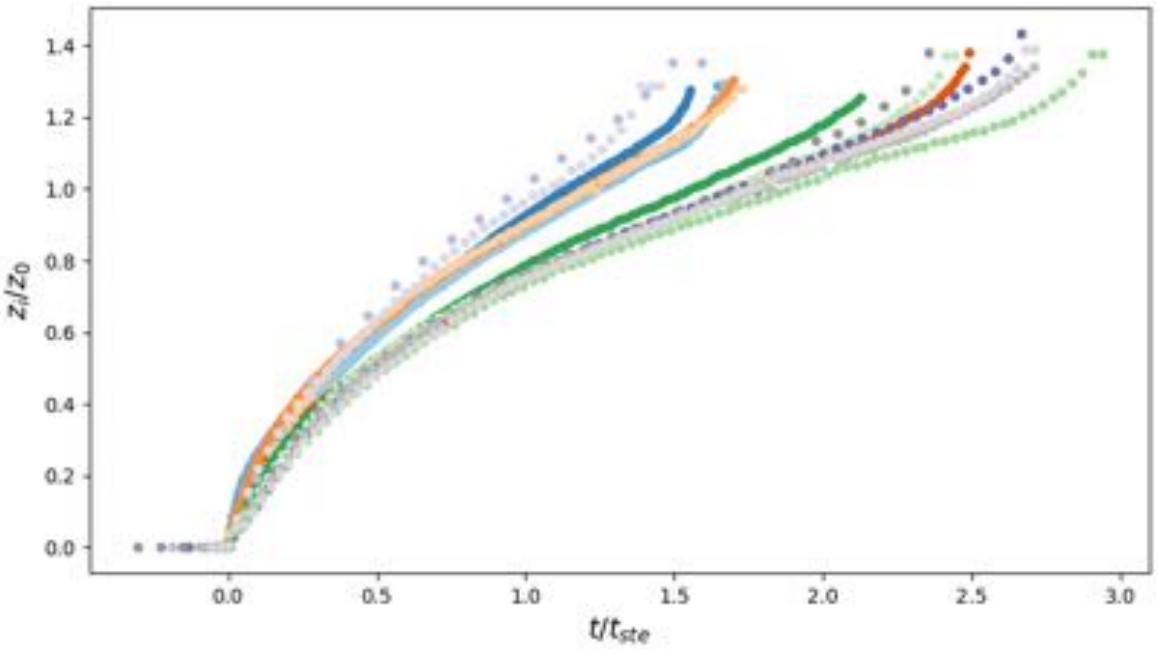


FIGURE 3.28 – Position du front normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste}. Chaque couleur représente une expérience différente.

On remarque alors que toutes les courbes ne se superposent pas. Hormis en fin de solidification, on peut noter que plusieurs courbes se superposent entre elles. On a l'air d'observer plusieurs cinétiques différentes suivant les conditions.

En identifiant les courbes se ressemblant sur la figure 3.29 par couleur on observe plus distinctement trois tendances. Chaque tendance est identifiée de façon visuelle sans être en mesure de trouver un ou plusieurs paramètres communs pour chaque famille.

La question qu'on se pose alors est, existe-t-il un temps caractéristique permettant de normaliser toutes les courbes ? Pour cela on s'oriente vers des temps issus de l'expérience.

3.8.2 Temps expérimentaux de normalisation

Dans cette section, on poursuit l'objectif de trouver des paramètres permettant de normaliser toutes les expériences réalisées.

Une première idée est d'utiliser le temps total de solidification t_f. Il est défini comme le temps entre la nucléation et la fin de la solidification de la goutte. En effet, dans la section précédente on a vu que les principales différences venaient de la fin de la solidification. Et comme de manière analytique il n'est pas possible de résoudre le problème de *Stefan* de manière tridimensionnelle, on utilise ce temps expérimental.

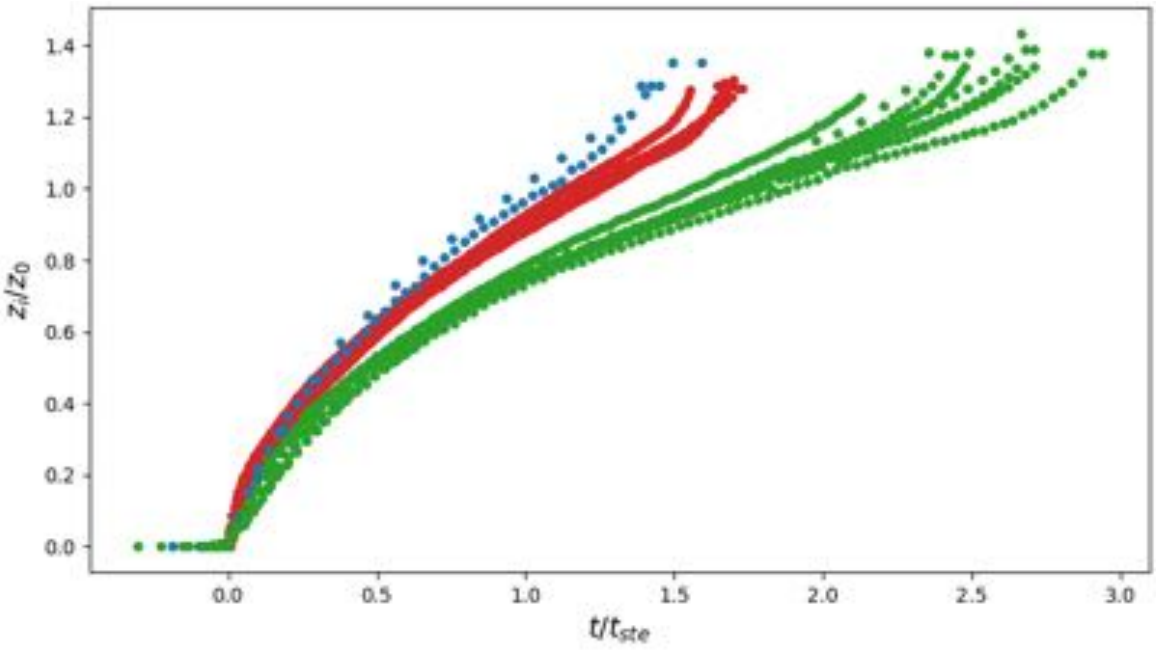


FIGURE 3.29 – Position du front normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste}. Classé en trois couleurs suivant leur tendance.

La figure 3.30 présente ainsi la position du front de solidification normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par t_f.

Comparé à la normalisation par t_{ste} l'accord entre les différentes expériences est nettement meilleur. On peut le comprendre par la prise en compte de la dilatation tridimensionnelle en fin de solidification mais aussi par une meilleure prise en compte de la cinétique globale de la solidification. On a fait remarquer tout au long de ce chapitre que pour toutes les expériences réalisées on solidifiait moins vite que la prédiction théorique de *Stefan*. On a donc un temps de solidification plus important, et qui semble dépendre de paramètres autres que la température du substrat ou la forme de la goutte.

t_f étant une mesure expérimentale, il intègre ces effets même si l'on n'est pas capable pour le moment de les quantifier. Il montre donc que quels que soient ces effets ils ont bien une influence sur la cinétique de la solidification.

La normalisation par t_f permet de bien prédire la solidification, et donne un meilleur accord sur la formation de la pointe. Cependant on remarque que la cinétique peut être fortement influencé en fin de solidification par la formation de la pointe. On veut essayer de s'affranchir du problème de la formation de la pointe pour normaliser les expériences. En effet la normalisation par le temps t_{ste} montre trois tendances distinctes indépendamment de la formation de la pointe. Donc peut-être est-il possible de rassembler les courbes avec un paramètre n'en tenant pas compte.

On introduit alors les temps caractéristiques expérimentaux : $t_{1/2}$ et t_{z0}.

Le premier correspond au temps expérimental nécessaire pour que le front de glace atteigne la moitié de la hauteur initiale de la goutte d'eau. Et le second est le temps expérimental pour que le front de glace atteigne la hauteur initiale z_0.

$t_{1/2}$ est défini loin du sommet de la goutte, et correspond, pour un problème diffusif, au quart du temps total de solidification. On se place donc loin de la formation de la pointe, pour ne pas en voir les effets.

La figure 3.31 montre les cinétiques des mêmes expériences que celles précédemment présentées normalisées par z_0 et $t_{1/2}$.

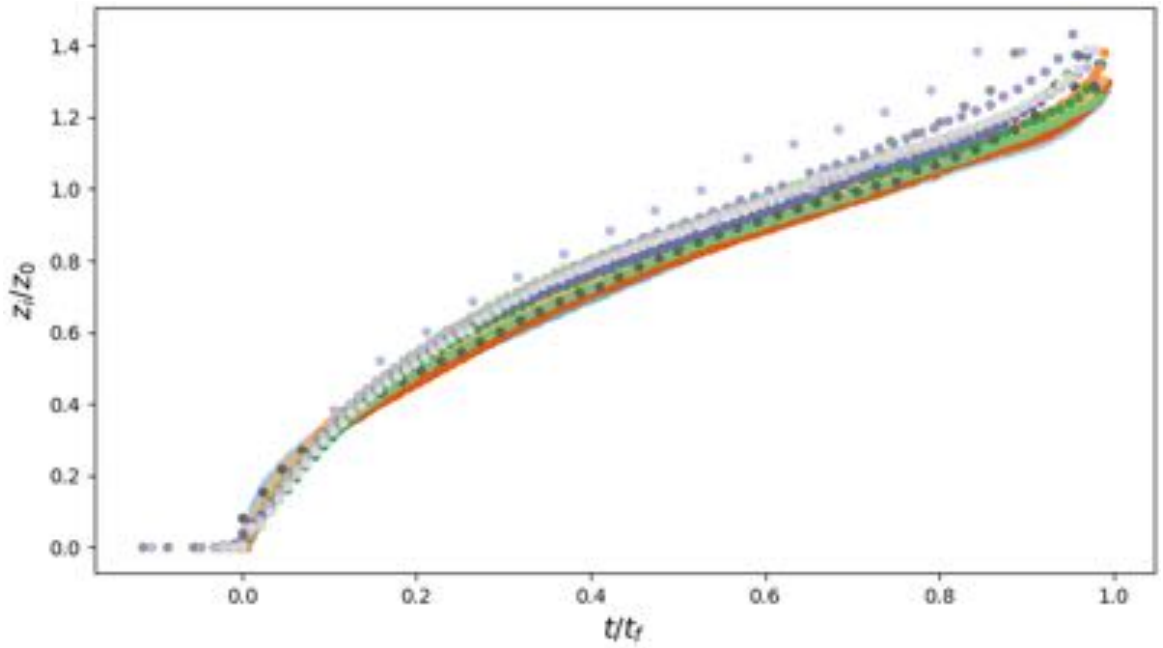


FIGURE 3.30 – Positon du front normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par t_f. Chaque couleur correspond à une expérience différente.

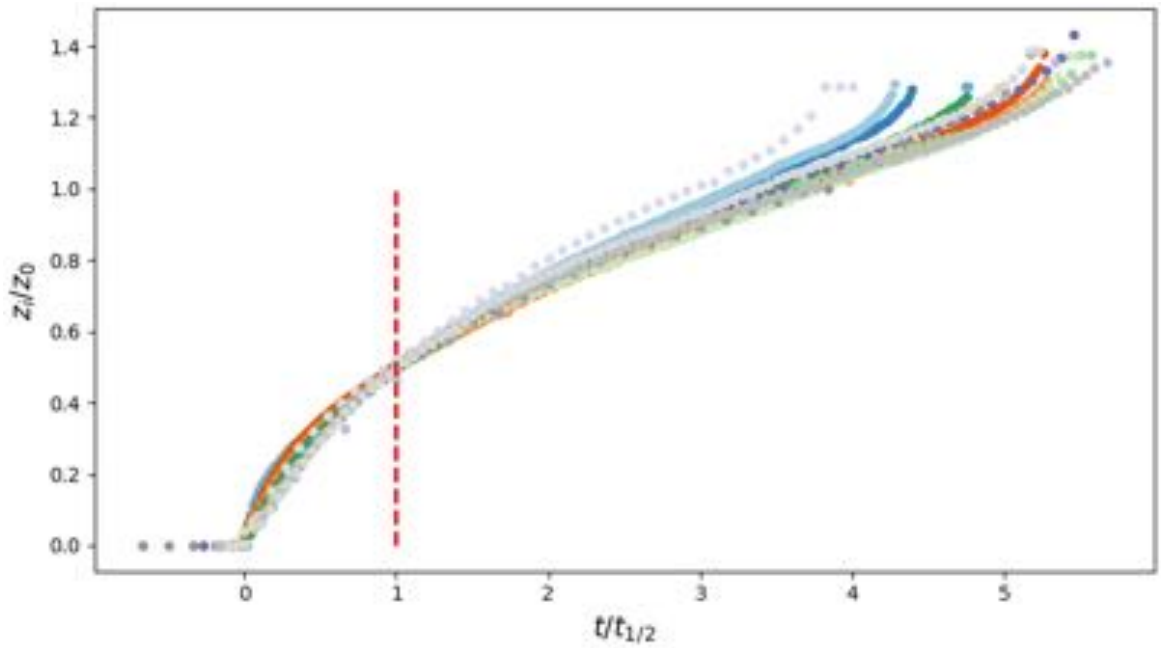


FIGURE 3.31 – Positon du front normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par $t_{1/2}$. Chaque couleur correspond à une expérience différente.

Dans les premiers instants (jusqu'à $t/t_{1/2} = 1$) les différentes expériences semblent se superposer et cela indépendamment des conditions imposées. Ensuite les courbes se séparent en plusieurs paquets.

On voit ainsi que dans les premiers instants, quelles que soient les conditions, les expériences présentent toute un caractère diffusif unidimensionnel. En revanche, plus le temps avance plus les effets géométriques deviennent importants, et la fin de la solidification ne semble pas prédictible à l'aide de la normalisation par $t_{1/2}$.

Sur la figure 3.32 on trace la cinétique de chaque expérience normalisée par z_0 et $t_{1/2}$ en utilisant pour chaque expérience la même couleur que sur la figure 3.29. Une même expérience a donc la même couleur sur les deux graphes. Chaque couleur avait permis de regrouper les courbes sous une même tendance.

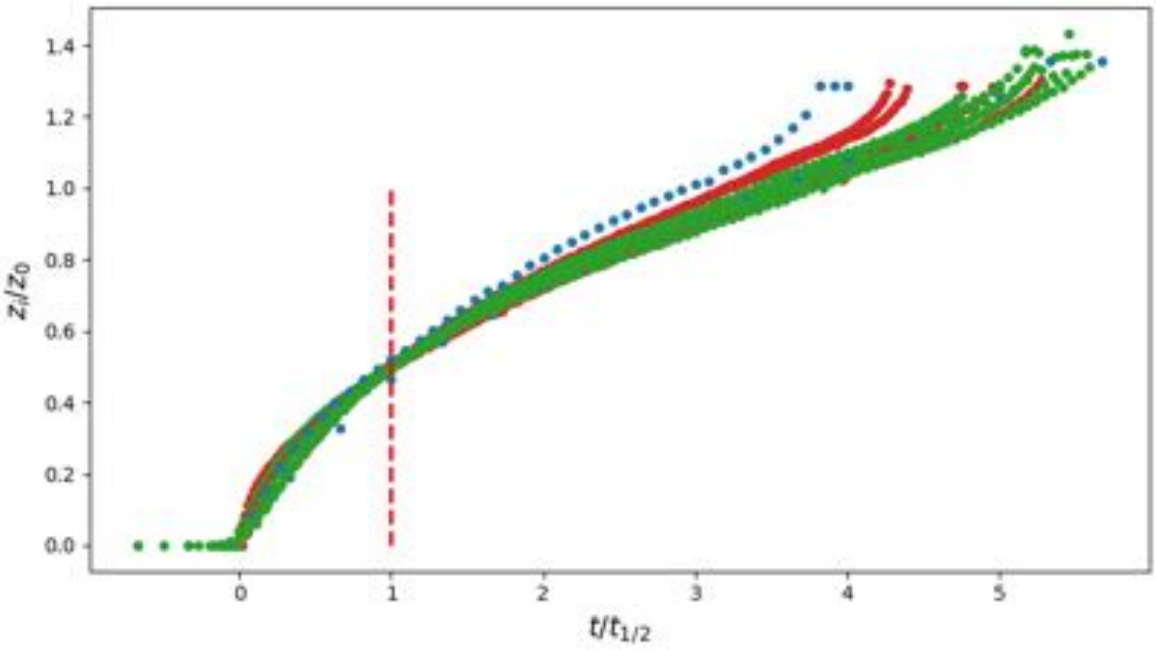


FIGURE 3.32 – Positon du front normalisée parz_0 en fonction du temps normalisé par $t_{1/2}$. Les courbes sont présentées à l'aide de trois couleurs correspond à chaque paquet de la figure 3.29.

On constate alors que les tendances observées sur la figure 3.29 ne correspondent pas à celles par la normalisation avec $t_{1/2}$. Aussi, la normalisation par $t_{1/2}$ n'intègre pas les mêmes effets que la normalisation par t_{ste}. En effet la normalisation par $t_{1/2}$ n'impose pas une diffusion unidimensionnelle dans la direction z. Elle permet donc de mieux intégrer les effets géométriques vis-à-vis de la solidification par rapport à la normalisation avec t_{ste}.

On présente alors la normalisation par t_{z0} qui est un temps intermédiaire entre $t_{1/2}$ et t_f. Sur la figure 3.33 on trace la position du front de solidification normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{z0} pour les mêmes expériences que les courbes précédentes.

Toutes les courbes viennent alors se superposer pour n'en former plus qu'une. t_{z0} semble intégrer correctement à la fois les effets de diffusion unidimensionnel en début de solidification à l'image de $t_{1/2}$ puis les effets géométriques en fin de solidification comme t_f. Cependant, la forte dispersion des courbes après $t = 1{,}25t_{z0}$ montre que la fin de la solidification reste très sensible aux conditions opératoires. Nous reviendrons sur cet aspect au chapitre suivant. t_{z0} semble tout de même être un paramètre très intéressant pour décrire les expériences de solidification.

Cependant, on constate que le temps final normalisé est supérieur au temps total que devrait durer une expérience selon la prédiction de *Stefan* même en tenant compte de la dilatation :

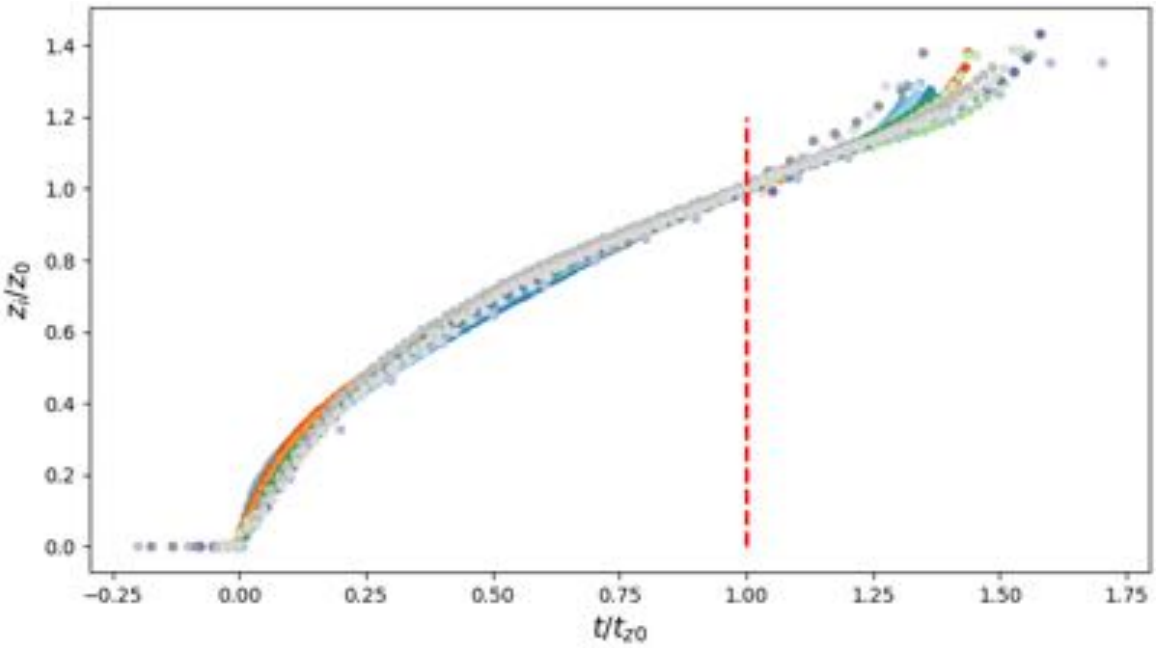


FIGURE 3.33 – Positon du front normalisée parz_0 en fonction du temps normalisé par t_{z0}. Chaque couleur correspond à une expérience différente.

$$\left.\frac{t}{t_{\text{ste}}}\right|_f = \frac{\rho_l}{\rho_i} \simeq 1{,}1 \tag{3.7}$$

Ce résultat résume ce qu'on a montré au travers de ce chapitre. Dans toutes les conditions menées on solidifie moins vite que la théorie, donc la solidification dure plus longtemps que prévue. On synthétise cela sur la figure 3.34 qui présente le temps expérimental t_{z0} en fonction du temps théorique t_{ste}.

L'évolution du temps expérimental t_{z0} qui permet de normaliser toutes les expériences de solidification augmente logiquement avec t_{ste}. Et dans tous les cas le temps réel est supérieur au temps théorique. Ce qui est normal puisque le temps théorique est le temps minimal qu'on peut mettre pour solidifier sur une surface froide sans autre source de froid.

L'allure des résultats semble montrer qu'on suit une loi en puissance de la forme :

$$t_{z0} = k {t_{ste}}^{\omega} \tag{3.8}$$

où les valeurs $k = 2{,}56$ et $\omega = 0{,}79$ décrivent les points expérimentaux représenté en pointillés rouges sur la figure 3.34. En accord assez proche avec une évolution linéaire présentée en noir sur la même courbe.

Dans le chapitre suivant, on travaillera plus particulièrement en environnement contrôlé afin de comprendre l'influence de l'air sur la solidification.

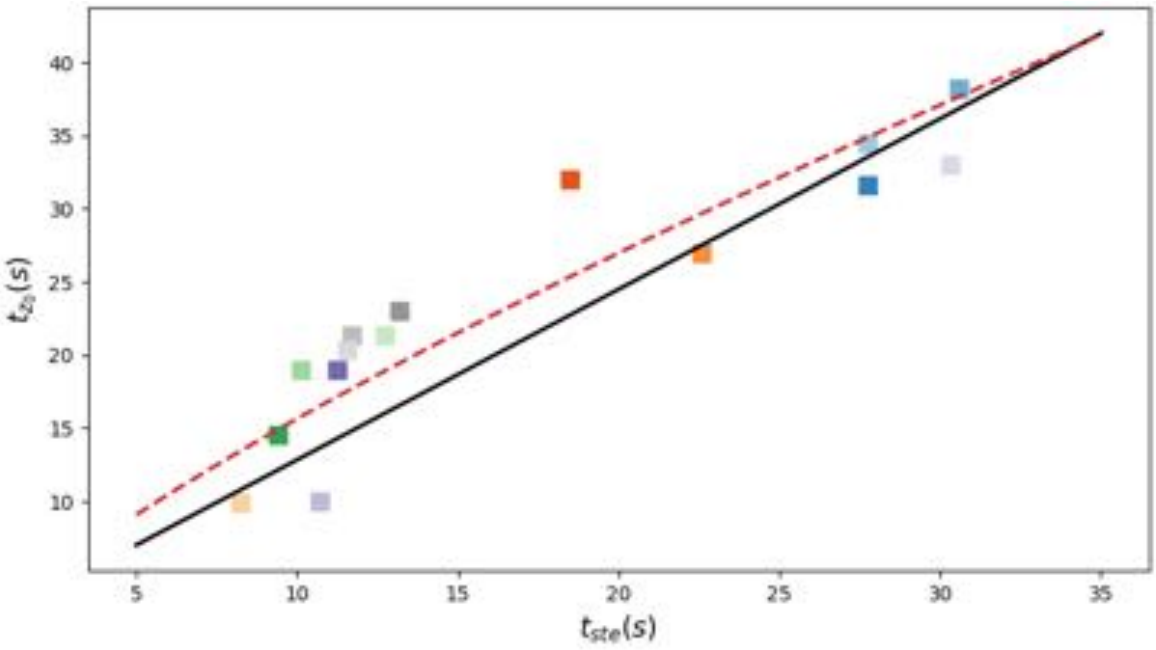


FIGURE 3.34 – Temps expérimental pour atteindre la hauteur initiale de la goutte t_{z0} en fonction du temps théorique pour solidifier cette même hauteur t_{ste}. Chaque couleur correspond à une expérience différente.

3.9 Conclusion

Au travers de ce chapitre on a pu montrer qu'on retrouve qualitativement quelles que soient les conditions de solidification le même scénario. Un front plan se développe depuis le substrat pour remonter parallèlement à celui-ci jusqu'au sommet de la goutte. On regardera dans le chapitre 5 l'effet de l'inclinaison et d'une ligne de contact complexe sur la forme du front, et donc de comprendre l'influence de la gravité et des effets capillaires.

Bien que la nucléation soit stochastique, la solidification est un phénomène relativement reproductible à condition d'être capable de bien contrôler les paramètres expérimentaux. On a ainsi vu que le champ de température dans l'air pouvait certainement avoir un effet sur la vitesse de solidification, donc impactant directement t_{z0}. Dans le chapitre 4, on travaillera en atmosphère bien contrôlée afin de comprendre le rôle de l'environnement sur la solidification.

Chapitre 4

Effet de l'humidité

Sommaire

4.1 Introduction 100
4.2 Zone de travail de la chambre climatique 100
4.3 Article : Effect of air humidity on the icing of a water drop lying onto a cold substrate 102
4.4 Conclusion 126

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent on a mis en évidence qu'on était capable de bien comprendre la cinétique des diverses expériences entre elles. La solidification suit clairement un processus diffusif. Ainsi toutes les expériences peuvent être regroupées sur une évolution unique lorsque la position du front est normalisée par z_0 et le temps par t_{z0}.

Cependant, on n'a pas été en mesure d'expliquer pourquoi la cinétique était toujours plus lente que dans le modèle de *Stefan*. Une source de chaleur supplémentaire doit en être la cause. Dans tous les cas précédents, on n'a pas regardé l'effet de l'environnement sur la goutte.

C'est pourquoi dans ce chapitre on se place en environnement contrôlé en humidité (ϕ) et température (T_a). On fait alors varier de manière contrôlée ces deux paramètres.

Les résultats de ces travaux sont présentés dans un article en cours de soumission que vous trouverez dans la section 4.3.

4.2 Zone de travail de la chambre climatique

Pour rappel la chambre climatique permet de réguler en humidité et en température un large volume de 100 L. La plage de fonctionnement de la chambre en température s'étend de −40 à 180 °C. Cependant elle n'est capable de réguler en humidité que sur la plage donnée par le graphe 4.1.

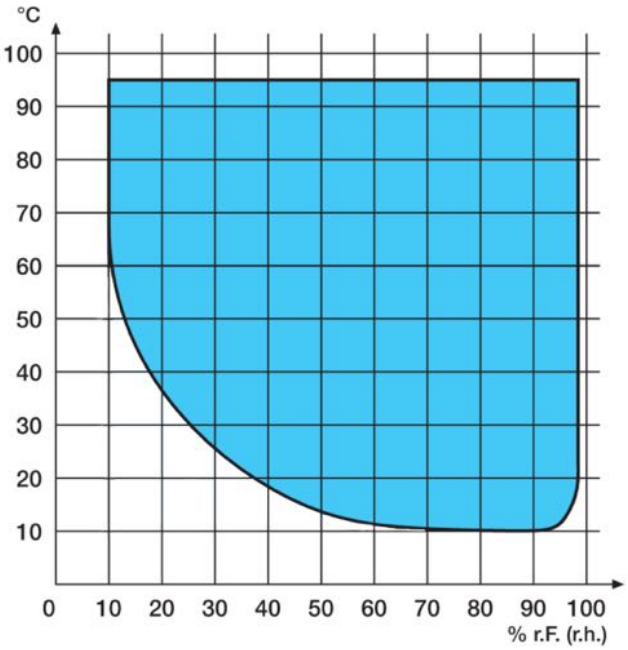


FIGURE 4.1 – Table hygrométrique de régulation en humidité de la chambre climatique. La zone bleue correspond à la zone de régulation de la chambre climatique.

Des expériences ont donc été réalisées dans cette gamme de mesures. Les différents points de mesures sont représentés sur le graphe 4.2. C'est une représentation zoomée de la figure précédente, sur laquelle on a ajouté, en rouge, tous les points de mesures qui vont être analysés dans ce chapitre. Et les points en rouge sont les expériences réalisées dans la chambre climatique qui vont être analysés dans ce chapitre. Un point peut correspondre à plusieurs expériences.

Sur cette même figure on a ajouté une courbe en pointillé noir qui représente la limite à partir de laquelle les expériences ne sont plus exploitables. En effet plus on augmente l'humidité à une

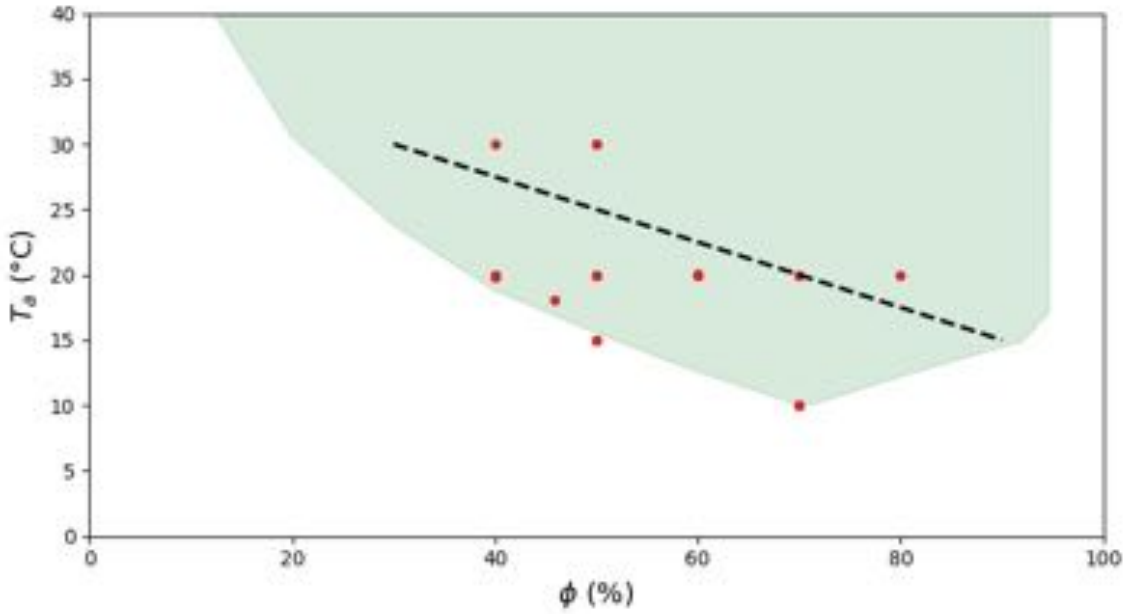


FIGURE 4.2 – Humidité et température de l'air des expériences réalisées. Les points rouge (●) sont les expériences réalisées dans la chambre climatique.

température fixée, plus la condensation sur le substrat devient importante. De même plus l'écart de température entre l'air et le substrat est important plus la condensation est importante.

L'augmentation de cette condensation a deux effets négatifs sur la qualité des expériences. La première est que les gouttes formées par condensation autour de la goutte observée deviennent suffisamment grosses pour la masquer. La seconde est la quantité de gouttes condensées, et leur proximité avec la goutte observée. Il peut y avoir alors de la coalescence entre celles-ci, et donc déformation de la goutte observée. L'influence de la déformation de la ligne de contact sera étudiée dans une partie ultérieure.

La figure 4.3 présente la solidification d'une goutte présentant ces deux effets combinés. On observe que la goutte est étalée vers la droite, et de nombreuses gouttes autours faisant environ un quart de la taille de la goutte principale.

Bien que la mesure précise des phénomènes ne soit pas possible sur ces images, l'observation montre que le givrage se déroule de la même manière que lorsque la condensation est plus faible. Le front de solidification se propage depuis le substrat jusqu'au sommet de la goutte, et la goutte forme une pointe en son sommet. Les gouttes formées par condensation se comportent également de la même manière. Et sur l'image finale on peut observer la formation de nombreuses pointes.

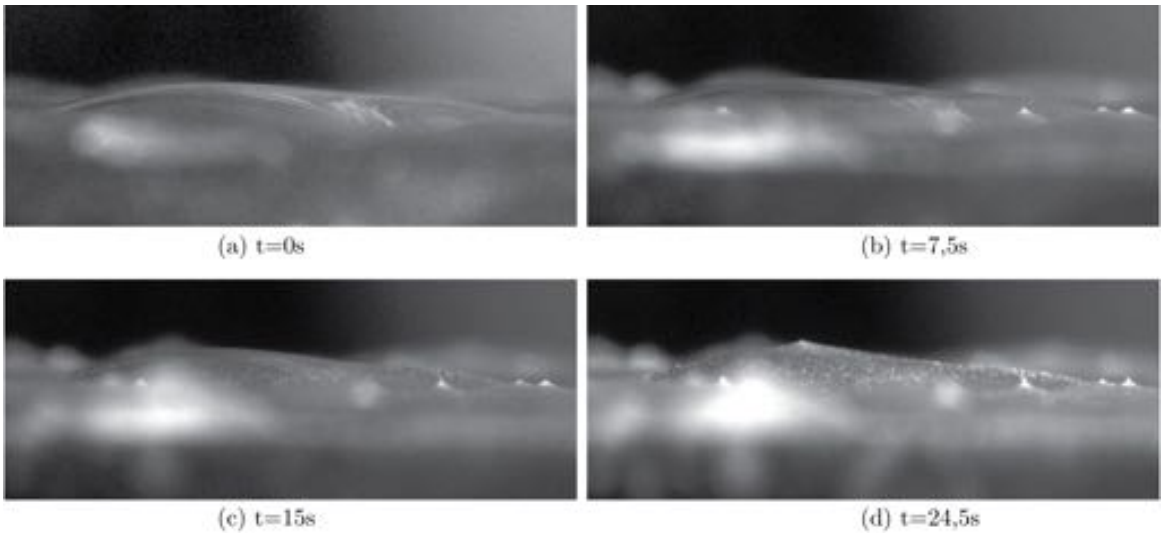


FIGURE 4.3 – Images d'une goutte masquée par les gouttes de condensation et ayant coalescer avec des gouttes de condensation. $T_a = 20\,°C$, $\phi = 80\,\%$.

4.3 Article : Effect of air humidity on the icing of a water drop lying onto a cold substrate

Effect of air humidity on the icing of a water drop lying onto a cold substrate

Emeryk Ablonet, Julien Sebilleau, Philippe Tordjeman, and Dominique Legendre

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT),

Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

Abstract

We report experiments of icing drops performed in a climatic chamber in order to control the air temperature and humidity. The icing process is characterized by the drop recalescence at the onset of the front propagation. This allows a clear definition of the icing start and the initial temperature of the liquid phase. The air humidity has been varied and the induced effect on the drop icing has been analyzed. Our results show that the icing front is controlled by a diffusive process with a significant contribution from the liquid side. The condensation at the drop surface clearly affects the front propagation, the shape of the icing front and the final drop shape with a tip angle larger than observed for insulated drops. We demonstrate that the air humidity is an important parameter in the icing process of a sessile drop and can explain dispersion of results when the air humidity is not controlled.

I. INTRODUCTION

Icing is a common situation encountered in everyday life under specific climatic conditions. This process impact negatively several industrial applications such as wind turbine and aeronautics. In wind energy production, the accumulation of ice on blades leads to the stop of the wind turbines for security reasons [1]. In aeronautics, the icing of air plane during flight is an important security issue as the ice accumulation changes the aerodynamical properties of the plane which can lead in crashes and thus has motivated several studies [2]. The air plane icing on ground is also an issue as the de-icing procedure induces an environmental cost (use of glycols) as well as a financial cost (operation cost and delays).
Since the pioneering work of J. Stephan [3] who studied the formation of the polar pack ice, most of studies address the problem of metal alloys solidification [4–6] and on theoretical approaches to model solidification [7, 8]. The basic problem of solidification of a droplet lying onto a cold substrate has been comparatively less studied [9–17] and, in the case of water drop, the high metastability of the liquid [18] add complexity to the understanding of the process. From these previous works, the solidification process on a cold plate and in ambient air (with air temperature ranging from 0 °C to 40 °C) from the deposition of the drop to its total solidification can be decomposed in several stages. First, the temperature of the liquid drop decreases from its initial value to a sufficiently low temperature to begin the solidification process. From a thermodynamically point of view, one can expect this temperature to be the melting temperature T_m, but, in case of water and depending of its purity, this temperature can be lower than the melting temperature [18]. In this case, the second stage is called recalescence and corresponds to a fast relaxation from a supercooled liquid to a mixture of ice and water at the melting temperature [10]. Then, a solidification front diffuses from the cold substrate to the apex of the drop where a tip is formed, certainly linked to dilatation [16]. Even if the picture appears relatively clear, some points have still to be investigated : firstly the reported shape of the icing front is either straight [17] or curved [16], secondly no quantitative study on the effect of air humidity on the icing process has been reported even it is an important aspect for some industrial applications (wind turbine, air plane wing,...).

II. EXPERIMENTAL SETUP AND IMAGE PROCESSING

A. Experimental Setup

The experimental setup, schematized in Fig. 1, consists in a 1 centimetre thick copper substrate (with a square surface of 6x6 cm^2) fixed on the top of a cold plate. The cold plate is a homemade heat exchanger composed of an upper surface in aluminium, ensuring a good heat exchange with the substrate, and the other part in PEEK (to ensure a good thermal insulation) and its temperature controlled thanks to a circulating cryostat *Julabo F32-ME* ($-35\,°C < T_a < 200\,°C$). The copper substrate is screwed in the cold plate to ensure a good thermal contact and has received a surface treatment described in sec. II B. Both the cold plate and copper substrate are put inside a climatic chamber *Weiss WKL 100/40* which allows to control the air temperature ($-40\,°C < T_a < 180\,°C$) and humidity (10%< ϕ <95% for $10\,°C < T_a < 95\,°C$). Then, a drop of deionized water is gently deposited on the centre of the copper substrate and the icing process is recorded thank to a high sensitivity camera (*PCO SensiCam QE*) at low frequency (between 1 and 2 Hz).

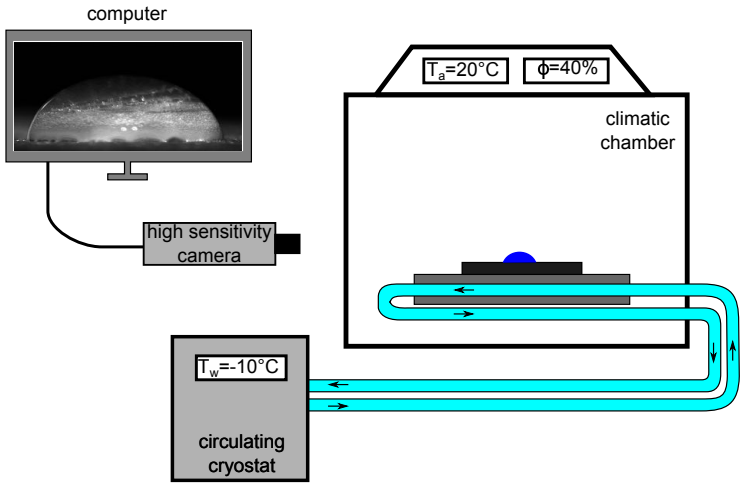


FIG. 1: Sketch of the experimental setup.

B. Substrates treatment

The copper substrates have been oxidized with a procedure already used by [6, 13] to change their wettability. First, the substrate is cleaned during 10 min in 30% HCl solution

and rinsed with deionized water. Then the substrate is oxidized in a NaOH ($1\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$) and $K_2S_2O_8$ ($0.05\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$) aqueous solution maintained at 60 °C during 10 or 20 minutes. After oxidation, the substrate is rinsed again with deionized water and put in an oven at 200 °C for half a day for dehydration. This oxidation process creates a black layer of copper oxide (CuO) whose structure and thickness depend on the oxidation time. To probe the influence of this oxide layer on the wettability of the substrate, we perform advancing and receding contact angles measurements thank to a *Krüss DSA 100* tensiometer. It appears that this oxide layer increases the advancing contact angle θ_a up to 140° but, contrary to[6, 13] we do not observe a significant influence of the oxidation time. The receding contact angle θ_r appears to be very low (less than 5°). The very large hysteresis observed implies that the drop deposited on the surface will be in the contact line pinned mode and that the contact angle at the beginning of the icing process can be any value between θ_r and θ_a.

C. Temperature control

As the cold plate is put inside a climatic chamber, if one imposes a constant cold temperature (typically −10°) significant condensation occurs before the deposition of the drop which induces a spreading of the drop on the copper substrate by coalescence with the condensed drops or to very fast icing if the condensed drops have already been iced. To avoid this unwanted phenomenon, the drop is first deposited on the substrate at the air temperature imposed by the chamber and thus the cryostat is used to reduce the substrate temperature to T=−15 °C. Typical evolutions of the cryostat temperature are given in Fig. 2. As one can see, the cryostat temperature evolution is quite reproducible and relatively slow (about $1\,^\circ\mathrm{C.min^{-1}}$). The typical time to conduct heat in the substrate thickness can be estimated as $\tau_{\mathrm{Cu}} = h_{\mathrm{Cu}}/\alpha_{Cu} \simeq 0.9$ s where $\alpha_{\mathrm{Cu}}=115.10^{-4}\mathrm{m^2.s^{-1}}$ is the copper thermal diffusivity and h_{Cu}=1 cm is the substrate thickness (which is small compared to the other dimensions). This time appears to be sufficiently short compared to the experimental solidification time larger than 10s to assimilate the substrate temperature to the cryostat one.

With this type of temperature control of the substrate, the icing process appears before any condensation on the substrate (at least for moderate air humidity) and as the icing process last less than 1 minute. Thus, one can expect the substrate temperature variation of order of 1 °C during the icing of the drop. In fact, during the icing process, one can observe

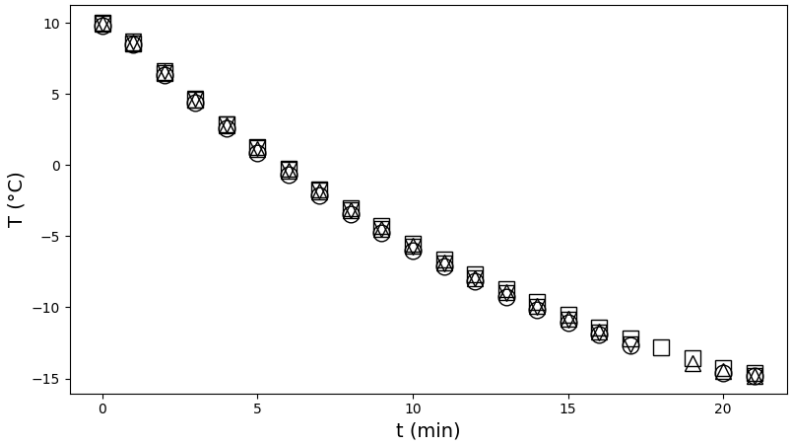


FIG. 2: Temperature evolution in the cryostat from $T_{ini} = 10\,°\text{C}$ to $T_{set-point} = -15\,°\text{C}$ without icing drop. Different series are reported to show the repeatability of the temperature control.

a plateau of the cryostat temperature (around $-13\,°\text{C}$) and thus the substrate temperature during the icing can be considered as constant.

D. Solidification front detection

A typical time sequence of the icing of a droplet of initial volume $\mathcal{V}_0 = 8.5\,\mu\text{L}$ and initial contact angle $\theta_0 = 50°$ in controlled air ($T_a = 20\,°\text{C}$, $\phi = 40\,\%$) is given in Fig. 3. As one can observe, the beginning of the icing process corresponds to a large change of the drop's illumination. Then a front propagates from the cold substrate to the top and a tip is formed at the end of the icing process.

Due to the change of illumination during the icing process and as the front appears to be fuzzy, classical contour detection algorithms appears to be difficult to use. Then a dedicated image processing tool has been developed. It is based on spatio-temporal representation of a specific vertical line inside the drop. Such a spatio-temporal representation for the centre of the drop is given on the left part of Fig. 4. On such representation one can retrieve the height and front evolutions as depicted on the right part of Fig. 4.

Using this type of detection for several position inside the drop and interpolating the results allows to determine the contour and front on images as depicted on the bottom of Fig. 3. As significant change of illumination appears during the icing process (specially

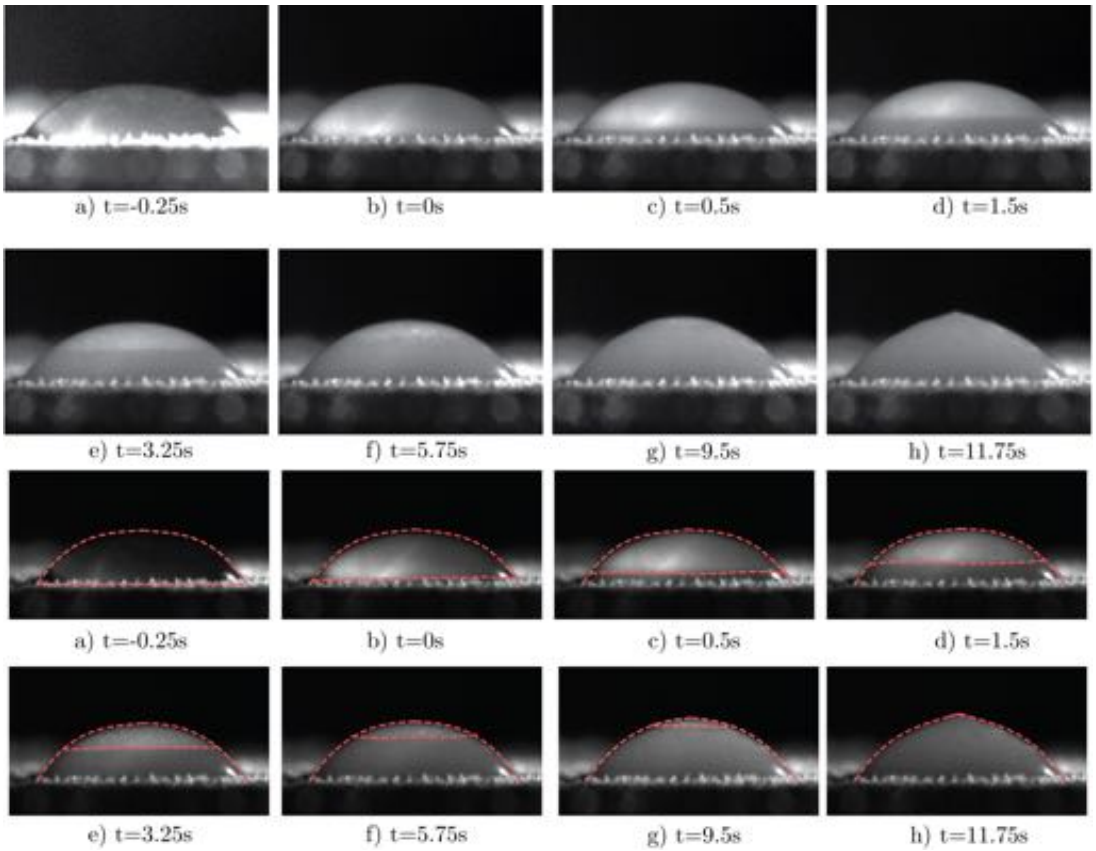


FIG. 3: top: sequential images of a freezing drop. ($T_a = 20\,°\text{C}$, $\phi = 40\,\%$ $T_w = -15\,°\text{C}$, $\mathcal{V}_0 = 8.5\,\mu\text{L}$, $\theta_0 = 50°$). bottom: sequential images of a freezing drop with superimposed detected front and contour.

at the early beginning), one has to ensure the apparent front observed in the snapshots corresponds really to the icing front. To do it, we perform an icing experiment and suck the remaining liquid thank to a syringe to observe the actual solidification front. Such an experiment is depicted in Fig. 5 and confirm that the front observed inside the drop clearly corresponds to the actual solidification front.

E. Initial drop temperature

The typical conduction time in the droplet height is estimated is $\tau_\text{l} = l_c^2/\alpha_l \simeq 55.2$ s where α_l=1.32^{-7}m^2.s^{-1} is the water thermal diffusivity and l_c=2.7 mm is the capillary length. Then according to the cooling procedure (see Fig. 2) one can expect that the temperature drop before the beginning of the icing process to be close to the wall temperature ($T_w = -15\,°\text{C}$ for

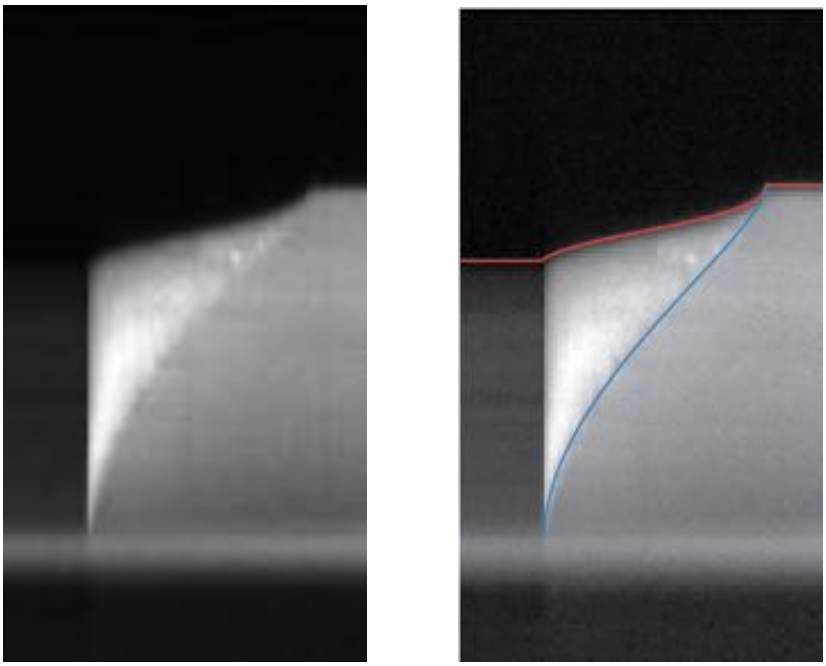


FIG. 4: Right: spatio-temporal evolution of the centre line of the drop. Left : spatio-temporal evolution with front (in blue) and height (in red) detection.

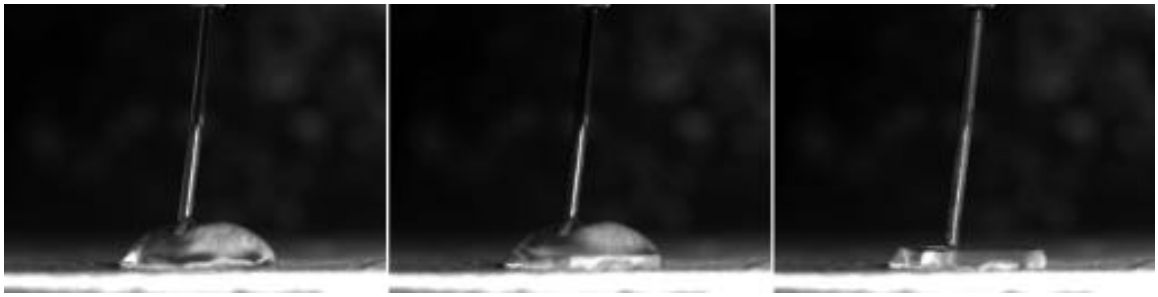


FIG. 5: Typical icing experiment where the remaining water is suck thanks to a syringe.

this experiment) meaning that the water is under a metastable state and recalescence [10] can be expected. As recalescence is a fast process, it cannot be clearly recorded with the typical frame rate used in this study. Nevertheless, this process can explain the large illumination change observed at the beginning of freezing (see Fig. 3), meaning that the initial liquid temperature at the beginning of the icing process should be T_m. In this study all the icing drops have been experienced this large illumination change before the icing front propagation so that we will consider in the following that the initial temperature of the liquid drop at the onset of icing is T_m.

III. FRONT SHAPE AND PROPAGATION

A. Front shape

A typical time sequence of the icing of a droplet (the one presented in section (II D): initial volume $\mathcal{V}_0 = 8.5\,\mu\text{L}$ and initial contact angle $\theta_0 = 50°$ in controlled air with $T_a = 20\,°\text{C}$, $\phi = 40\,\%$) is given in Fig. 3. As one can see the icing front propagate through the height of the drop and appears to be relatively flat. When this front reaches the apex of the drop, a tip is formed. From this experiment, one can extract the front for every recorded images and the result is presented in Fig. 6.

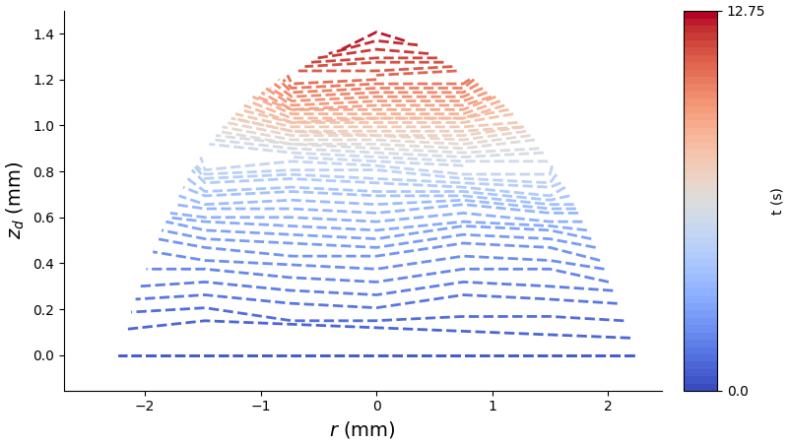


FIG. 6: Superposition of the fronts detected from the recorded images. The colour bar from blue to red indicates increasing time.

As one can see, the front appears to be flat during the icing process excepted at the latest stage (tips formation). This can be confirmed by plotting the front kinetics for different radius as depicted in Fig. 7. As one can see the kinetics is very close for each radius location (r=0 mm being the centre of the drop) which is also in agreement with a flat icing front.

Finally making the assumption of a flat icing front, one can determine the icing drop volume evolution with time:

$$\mathcal{V}_d(t) = \mathcal{V}_0 + \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_l}\right)\mathcal{V}_i(t) \tag{1}$$

where $\mathcal{V}_d$, $\mathcal{V}_0$ and $\mathcal{V}_i$ are respectively the total volume of the icing drop, the initial volume and the volume of ice. This evolution is compared to the one directly derived from the icing

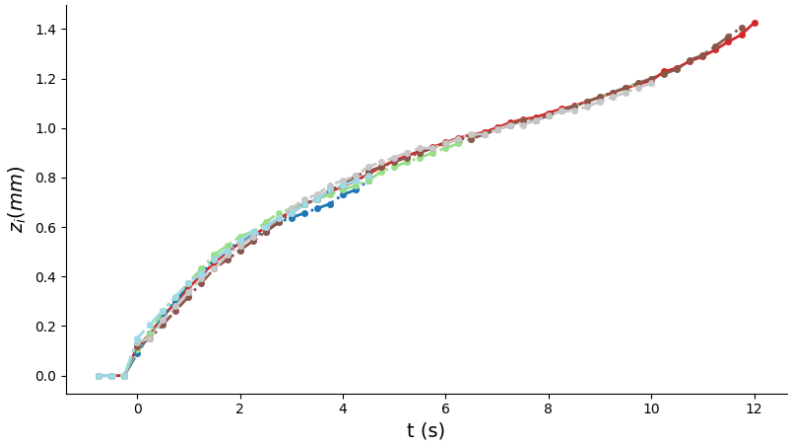


FIG. 7: Comparison of the front evolution along the z-direction at different radial position from the drop centre. Reported radial distance from the centre of the drop are -1.5mm, -0.7mm, 0mm, 0.7mm and 1.5mm.

drop contour evolution shown in Fig. 8 and, as one can see, a good agreement is found.

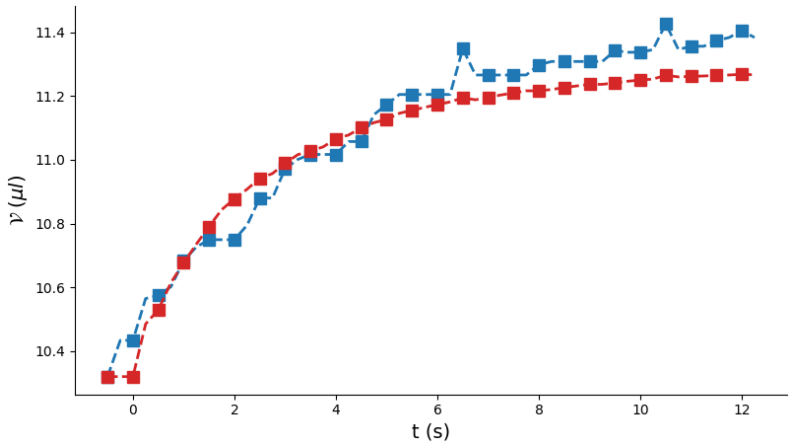


FIG. 8: Comparison of volume from contour measurement (in blue) and mean front location (in red).

In all experiments presented hereafter, the icing front appears to be flat during the icing process (excepted at that latest stage that corresponds to the tip formation) similarly as in [17] which is different for the result for freezing in confined geometry (Hele-Shaw cell) [16].

B. Front propagation

From the extracted front evolution (Fig. 7), one can observe that the front presents a square root of time like evolution that is typical from diffusive process. This typical evolution is highlighted in the insert of Fig. 9 where a log-log plot is used.

Thus, as the front appears to be flat during most of the icing process, it can be first compared to the classical 1D Stefan model [3] that is based on stationary heat conduction on the ice, the substrate being at constant temperature T_w and the liquid being at the melting temperature T_m. Thus, the flux between the ice and the liquid is given by:

$$\rho_i L_f \frac{dz_i}{dt} = \lambda_i \frac{T_m - T_w}{z_i} \tag{2}$$

where $z_i(t)$ is the icing front position, ρ_i the density of the ice (solid phase), L_f is the latent heat of fusion (and thus is positive), λ_i the thermal conductivity of the ice. In the following we note $q_i = \lambda_i(T_m - T_w)/z_i$ the heat flux transferred through the ice. Solving this equation leads to

$$z_i(t) = \sqrt{2\,St}\sqrt{\alpha_i\, t} \tag{3}$$

where $St = c_{p_i}(T_m - T_w)/L_f$ is the Stefan number and α_i the thermal diffusivity of the ice. The corresponding 1D model for the evolution of the top of the drop due to the density difference between water and ice writes

$$z_d(t) = z_0 + \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_l}\right) z_i(t) \tag{4}$$

resulting in an increase of the final position of the top of the drop $z_f = z_0\,\rho_l/\rho_i$. This is the 1D dilatation model.

The heat flux balance 2 at the icing front can be improved to take into account unsteady conduction in the solid [8]. Such an approach leads to:

$$z_i(t) = \Lambda_i \sqrt{\alpha_i t} \tag{5}$$

where Λ_i is given by:

$$\sqrt{\pi}\Lambda_i = St \frac{e^{-\Lambda_i^2}}{\mathrm{erf}(\Lambda_i)} \tag{6}$$

with $\mathrm{erf}(x)$ the error function.

To compare these 1D predictions to our experimental results, we take the temperature read on the cryostat at the beginning of the icing process for T_w and the initial temperature

in the ice as the melting temperature T_m. This comparison is given in Fig. 9. As one can see, these two models given by Eq. 3 and 5 are very close showing that unsteady effects in the ice are not important for the icing situation considered here in agreement with the value of the Stefan number considered ($St = 0.091$). Eq. 3 and 5 both predict a faster icing process than the one observed experimentally and a smaller final iced drop. As discussed in section III, we have checked that the front propagation is consistent with the volume conservation given by Eq. 1 so that the difference between the experiments and the 1D models is obviously attributed to 2D effects.

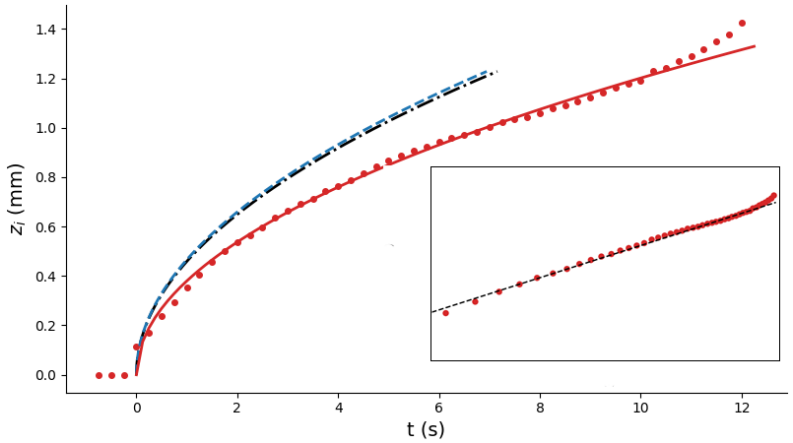


FIG. 9: Comparison of experiments ($T_a = 20\,°\text{C}$, $\phi = 40\,\%$ $T_w = -15\,°\text{C}$, $\mathcal{V}_0 = 8.5\,\mu\text{L}$, $\theta_0 = 50°$) with the Stefan models. Experiments are shown using red circle, the 1D models are reported using dashed lines: Eq. 3 and Eq. 5 in black and blue, respectively. Eq. 5 combined with the 2D dilatation model is shown using the red line. The insert shows a log-log plot of the experimental evolution to enlighten the square root evolution shown using the dashed line.

At this stage both the drop dilatation and icing front propagation are not satisfactorily described with the 1D modelling described above. In order to improve the description of the drop icing we propose to integrate both a 2D geometry correction and the liquid contribution to the enthalpy balance at the icing front.

First, the geometry correction consists in considering that surface tension effects are much faster than the diffusion. Indeed, the characteristic capillary time $t_\sigma = \sqrt{\rho_l z_0^3/\sigma} \approx 5 \times 10^{-3}\,\text{s}$ is much faster than the Stefan time to ice the drop $t_{St} = z_0^2/2St\alpha_i \approx 5.7\,\text{s}$ so that the liquid drop shape is controlled by the balance between surface tension and gravity. The maximum

value of the Bond number $Bo = \rho_l g z_l^2/\sigma$ during the drop solidification is $Bo = 0.17$ so that the shape of the remaining liquid volume V_l to ice is always a spherical cap of radius a_l and base radius r_i. The total height of the drop is $z_d = z_i + z_l$ where z_l is the height of the liquid spherical cap that can be determined from r_i and $\mathcal{V}_l$ as $\mathcal{V}_l = \pi z_l(2r_i^2 + z_l^2)/6$. The calculation of the evolution of z_d is conducted as follows. Starting from the initial drop shape, the initial liquid height and base radius are determined. Then, the ice front and the liquid height are incremented in time as from time t to time $t + dt$ as:

Step 1: the new front advance is $z_i + dz_i$ where dz_i is given by the enthalpy balance at the ice front,

Step 2: the base radius for the new liquid spherical cap is then $(r_i^2 - dz_i^2 - 2(a_l - z_l))^{1/2}$,

Step 3: the remaining volume of liquid is $\mathcal{V}_l - \rho_l/\rho_i \pi r_i^2 dz_i$,

Step 4: the new value of the liquid height z_l is obtained by solving $\mathcal{V}_l = \pi z_l(2r_i^2 + z_l^2)/6$,

Step 5: the radius of the spherical cap a_l is determined using $a_l = (z_l^2 + r_i^2)/2z_l$,

Step 6: the new spherical cap of liquid is then ready to be icing by returning to Step 1.

This 2D geometrical construction of the drop needs to be coupled with an enthalpy balance at the ice front (Step 2). If the enthalpy balance given by Eq. 2 is used, the icing front propagation follows the same evolution as obtained with Eq. 3 but the final value of z_f is increased to 1.3 mm a value closer to the experimental one.

We now consider the heat flux transferred from the liquid to the ice front. The enthalpy balance at the ice is then corrected as

$$\rho_i L_f \frac{dz_i}{dt} = \lambda_i \frac{T_m - T_w}{z_i} + q_l \tag{7}$$

where q_l is the heat flux contribution coming from the liquid. Eq. 7 is used to deduce the evolution of q_l from the evolution of the icing front shown in Fig. 9. The experimental values of z_i are used to determine dz_i/dt and the heat flux $q_i = \lambda_i(T_m - T_w)/z_i$. The evolution of $q_l = \rho_i L_f dz_i/dt - q_i$ is reported in Fig. 11 and compared to $\rho_i L_f dz_i/dt$ and q_i. As shown in the insert of Fig. 9 the evolution of the ice front follows a $t^{1/2}$ power law so that the flux exchanged by the liquid is searched under the form

$$q_l = -\frac{Q_l z_0}{\sqrt{\alpha_l t}} \tag{8}$$

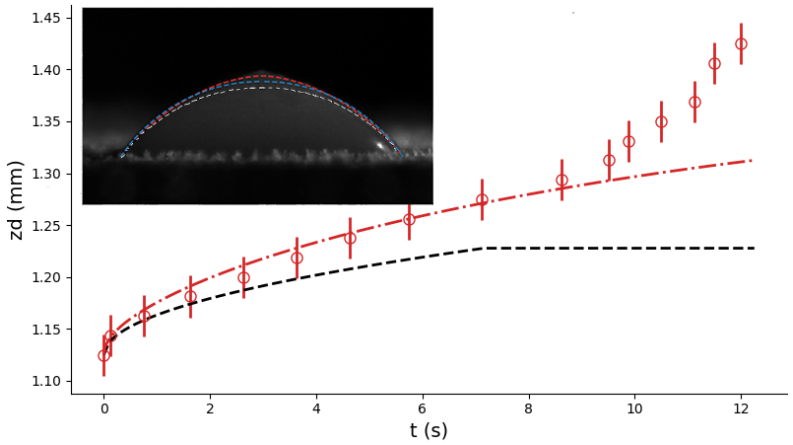


FIG. 10: Evolution of the position of the normalized position of the top of the drop $z_d(t)/z_0$ as a function of time. Experiments are reported using red circle. The black dash line represents the 1D dilatation model and the red dotted dash line is the 2D dilation model proposed in this work. The insert shows the final drop shape with in dashed white line the initial shape, in blue dashed line the 1D model and in red dashed line the 2D model.

The quantity $q_l\sqrt{\alpha_l t}/z_0$ is reported in Fig. 11. As shown $q_l\sqrt{\alpha_l t}$ is almost constant and the value of $Q_l = 10.2\text{kW/m}^2$ can be deduced from the plot.

The 2D geometrical method is now coupled to the enthalpy balance 7. The corresponding evolution of the drop dilatation is reported in figure 10. As shown this model provide now a better description of the drop dilatation except at the final stage of solidification where the assumption of a horizontal front is no more valid and the front deformation approached following the one proposed in [16] can to be considered to improve the description of the final tip formation.

Combining relations 8 and 7 the front evolution is now

$$z_i(t) = \Lambda\sqrt{\alpha_i t} \tag{9}$$

where Λ is given by the positive root of:

$$\Lambda^2 + 2\frac{Q_l z_0}{\rho_i L\sqrt{\alpha_l \alpha_i}}\Lambda = 2St \tag{10}$$

Considering the value of $Q_l = 10.2\text{kW/m}^2$ we get $\Lambda = 0.344$. The corresponding evolution for $z_i(t)$ is reported in Fig. 9 using a red dashed line. As shown the icing front propagation

is now correctly described, except the final acceleration of the front due to the tip formation. An adapted geometrical tip description needs to be included in the 2D geometrical modelling. This point is discussed in section V.

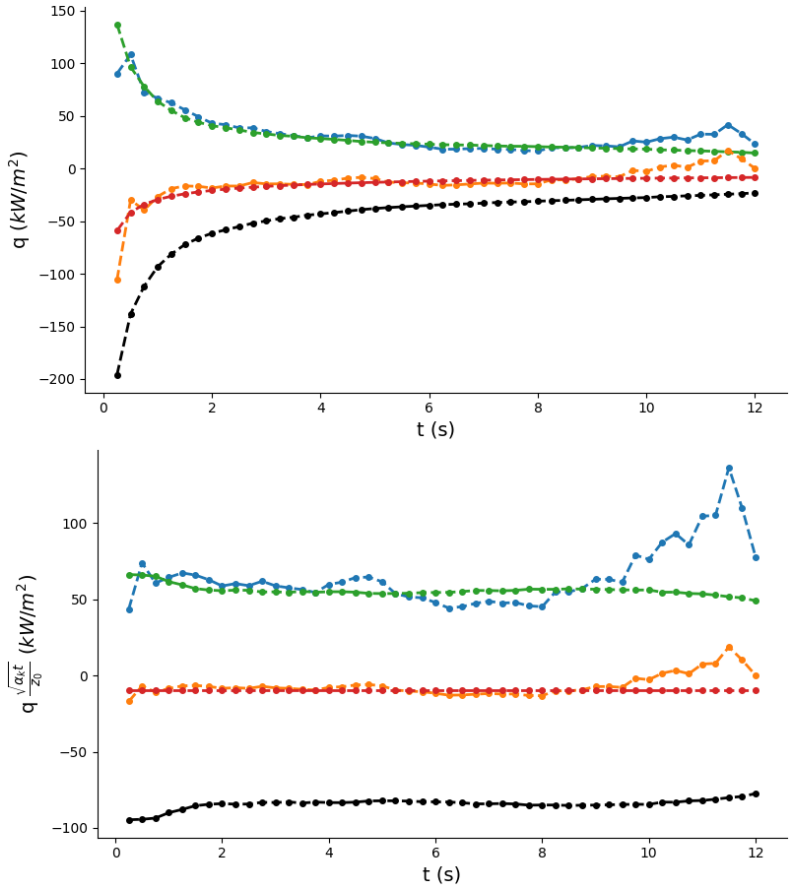


FIG. 11: Heat fluxes at the icing front. (Top) Green dotted line is the total heat flux $\rho_i L_f dz_i/dt$ measured from the experimental front z_i, black line is the ice heat flux q_i, orange dotted line is the liquid heat flux q_l, red line is the liquid heat flux q_l given by 8 for the value $Q_l = -10.2kW/m^2$ and blue line is the total heat flux by adding red line and black line. (Bottom) Same fluxes normalized using $\frac{\sqrt{\alpha_i t}}{z_0}$ for $\rho_i L_f dz_i/dt$ and q_i, and $\frac{\sqrt{\alpha_l t}}{z_0}$ for the liquid heat flux contribution q_l.

IV. EFFECT OF AIR HUMIDITY

To consider the effect of air humidity on the icing process, several experiments were performed with the same initial drop volume of $\mathcal{V}_0$= 20 μL $\pm$ 3μL, air temperature T_a = 20 °C

and cooling procedure with relative humidity ϕ ranging from 40 to 70 %. Some frozen drops reported in Fig. 12. The corresponding drop shapes at the onset of icing are reported using white dashed line. As one can see, it seems that higher the humidity is, smaller is the initial drop size z_0. However, a general trend was not identified because the differences in initial height result from a subtle coupling of a large hysteresis of our substrates combined with some liquid condensation on the wall. It results a dispersion of the initial drop height z_0 between 0.94 to 1.34 mm.

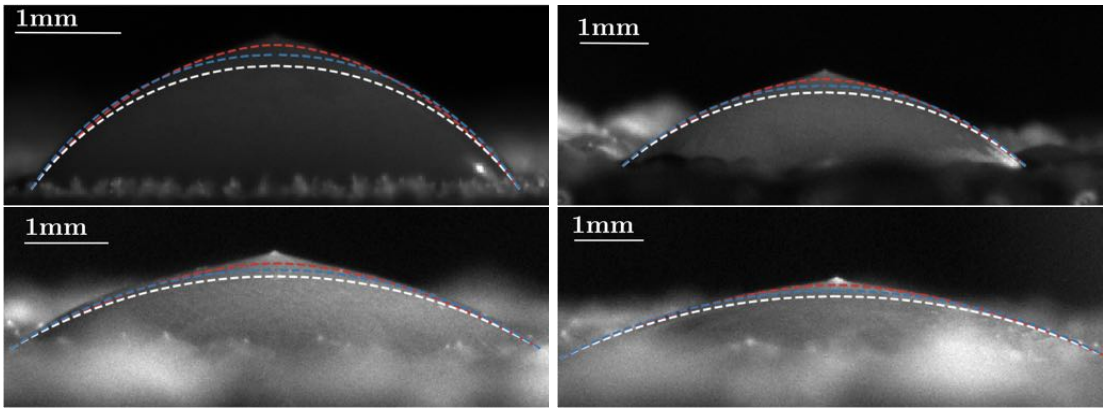


FIG. 12: Final drop shape description compared to the 2D dilatation model. The dashed white line shows the initial shape, the blue dashed line is the 1D dilatation model and in red dashed line the new 2D dilatation model. From left to right and top to bottom : $\phi = 40\%$, $\phi = 50\%$, $\phi = 60\%$ and $\phi = 70\%$.

The corresponding mean icing front kinetics extracted from different experiments conducted for different humidity are given in Fig. 13 (top). As one can see, a clear effect of both the initial drop height z_0 and humidity ϕ is reported. Surprisingly, it seems that higher the humidity is, longer the solidification is, even for the smaller drops under the larger humidity condition ($\phi = 70\%$). In order to focus on the effect of humidity, we rescale the data in Fig. 13 (middle) using the initial drop height z_0 and the Stefan time t_{Ste}. As shown a similar evolution of the solidification front is observed for all the humidity conditions. It is now clarified that the time to froze the drop increases with the humidity. In order to compare the evolution observed for different humidities, the front evolution is reported in Fig. 13 (bottom) as function of the time normalized by the time t_{z0} necessary to froze the initial height z_0 of the drop. As shown all the plots are now collapsing on a single curve. The time evolution follows for all the humidity conditions the power law $t^{1/2}$ discussed in the previous

section for our case of reference at $\phi = 40\%$. This confirms that the frozen process described in this section is relevant for all the humidity conditions considered. Thus, for any humidity condition, the icing front propagation is controlled by the enthalpy balance given by Eq. 7 where the heat flux contribution from the liquid is under the form $q_l = -Q_l(\Phi)z_0/\sqrt{\alpha_l t}$ resulting in a front propagation $z_i \sim t^{1/2}$ given by Eq. 9.

The evolution of the corresponding value of Q_l that characterizes the necessary flux q_l to slow down the solidification is reported in Fig. 14 as a function of ϕ. As shown Q_l is clearly increasing with the humidity of the surrounding air. A linear trend seems to emerge from our experiments. In view of the effect of humidity on the icing process, one can expect that heat exchange from humid air to the icing drop occurs through condensation of water vapor. This heat exchange will delay the icing process through the diffusion in the liquid. Higher the humidity is, higher the flux q_l is and longer the solidification is in agreement with the evolution shown in Fig. 14.

We finally focus on the final drop shape for different humidity conditions. The new 2D model is considered using the enthalpy balance 7 with the value of $Q_l(\phi)$ reported in Fig. 14. It is compared to the cases shown in Fig. 12. As shown, the proposed 2D dilatation model is able to describe the final drop shape for the different humidity conditions and different drop size up to a time close to the tip formation. This outline that the surface tension has an important role in the final drop shape formation. The next section makes a focus on the tip observed on the frozen drop.

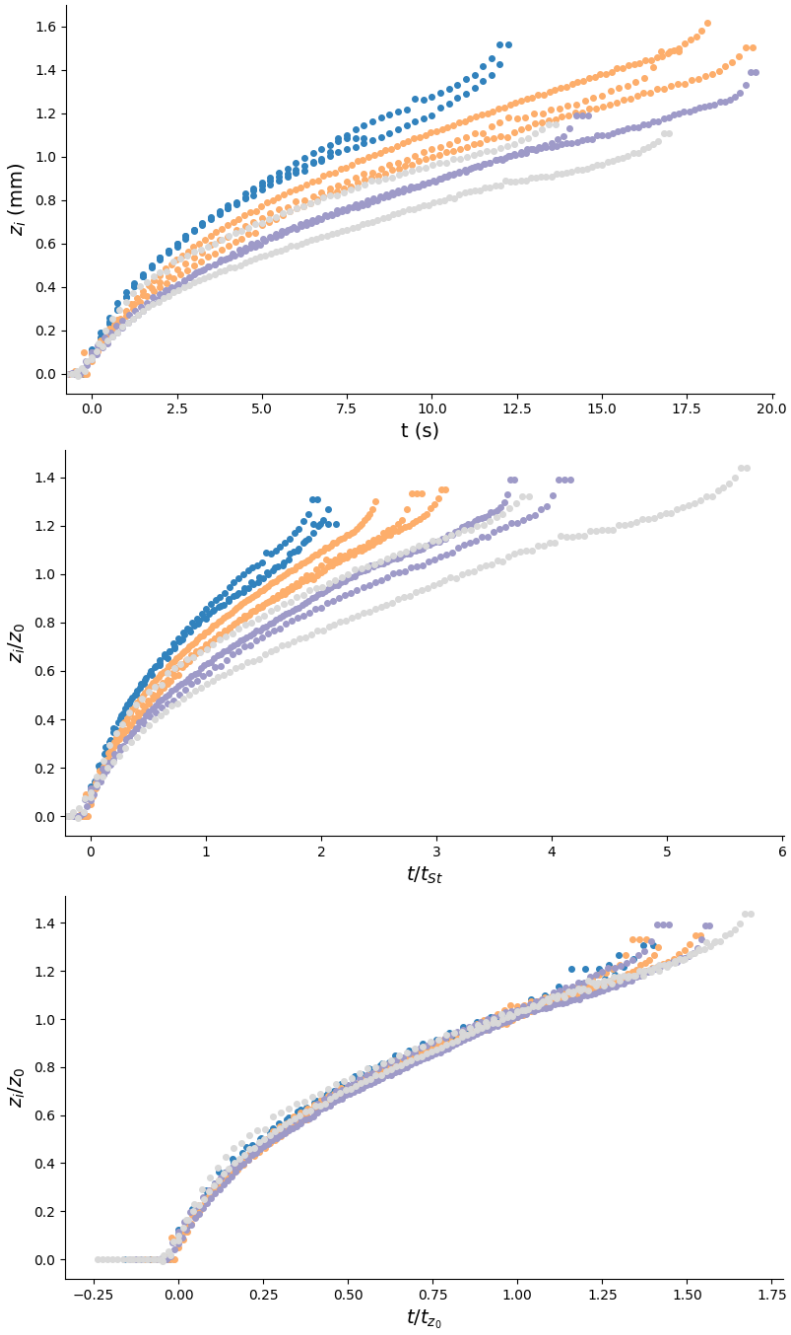


FIG. 13: Time evolution of the icing front z_i for different air relative humidity from 40 to 70 % at $T_a = 20\,°C$. (top) z_i in mm as a function of time t in s. (middle). z_i and t normalized by z_0 is the initial height of the drop and $t_{ste} = \frac{z_0}{2St\alpha_i}$ the Stefan time, respectively. (Bottom) z_i and t normalized by z_0 and by t_{z0} the time necessary to froze z_0.

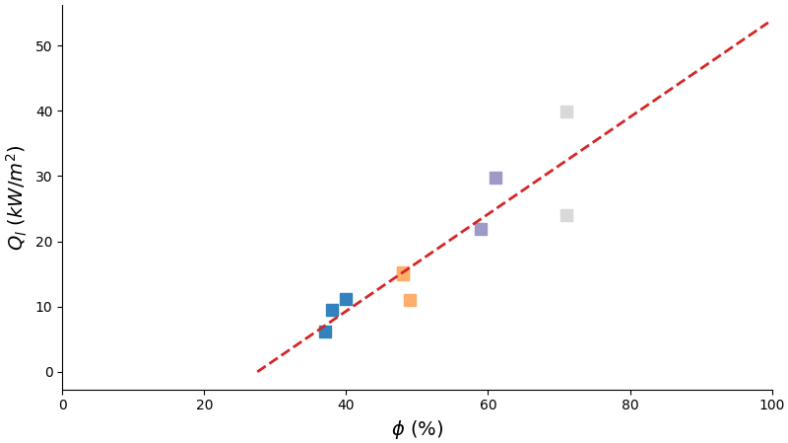


FIG. 14: Heat flux from the liquid expressed using Q_l defined by Eq. 8 for different humidity conditions ϕ.

V. TIPS OF THE ICED DROP

The drop starts to froze with a spherical shape. Because of the change in density between the water and the ice, the liquid is pushed by the ice front during the front propagation. Combined with the effect of surface tension that acts to minimize the liquid interface it results the deformation of the drop with a final shape characterized by the formation of a tip of angle α at the top, the so called tip angle. We note γ the angle between the icing front and the drop surface as shown in Fig. 15.

The values of the angle γ for a $\mathcal{V}_0 = 8.5\,\mu\text{L}$ droplet under the conditions $T_a = 20\,^\circ\text{C}$, $\phi = 40\,\%$ and $T_w = -15\,^\circ\text{C}$, are shown in Fig. 16 at three different times during the icing process. The value of γ is decreasing with the front propagation. It is around 50° at the beginning of icing and γ is around 30° close to the end of icing, a value significantly smaller than the value of 90° corresponding to an insulated droplet and reported by [16]. In these experiments, tips angles were measured for sessile drops whereas γ was measured for droplets sandwiched in a Hele-Shaw cell. In this last situation, one can expect the influence of air humidity to be largely reduced due to a large reduction of the drop/air interface leading to a confined insulated droplet. However, their corresponding tip angles are dispersed in the range 130° - 150° in agreement with our experiment that reports 145° for the case shown in Fig. 16 for $\Phi = 40\%$. This will be clarified in the following.

The value of the tip angle α has been measured for the different humidity conditions. It

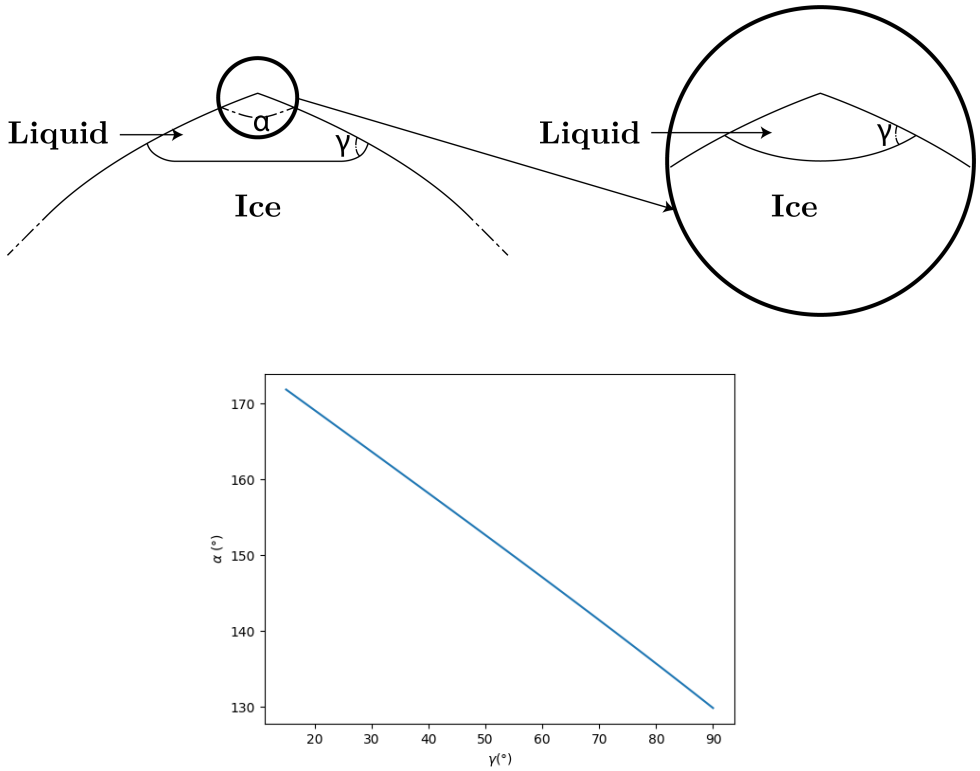


FIG. 15: (top) Angle definition : α is the tip angle and γ is the angle between the icing front and the drop surface. In the figure $\gamma = 90^o$ corresponding to situation where no exchange is considered between the drop and the air. (bottom) relationship between α and γ according to the model proposed by [16] (set of equation 11- 14).

is plotted as a function of the humidity Φ in Fig. 17. As observed, a significant effect of humidity is also clearly observed on the tip angle, so that the latest stage of icing is humidity dependent. A clear increase of the tip angle with relative humidity is observed.

In their experiments, [16] reported value of tips angle α in the range 130° - 150° and a value for $\gamma \sim 90^o$. They compared their result to a model based on volume conservation and spherical cap geometry where the tip angle is given by solving the set of equations for the final stages of the drop icing:

$$\frac{d}{dz}(V_l + \frac{\rho_i}{\rho_l} V_i) = 0, \tag{11}$$

$$V_l = r^3 f(\theta) + V_d\,; \quad V_i = -V_d + \int_0^z \pi r(z')^2 dz\prime\,; \quad V_d = r^3 f(\gamma - \theta) \tag{12}$$

$$f(\gamma - \theta) + f(\theta) = \frac{\rho_i}{\rho_l}\left[f(\gamma - \theta) + \frac{\pi}{3}\tan\theta\right] \tag{13}$$

$$\alpha = \pi - 2\theta \tag{14}$$

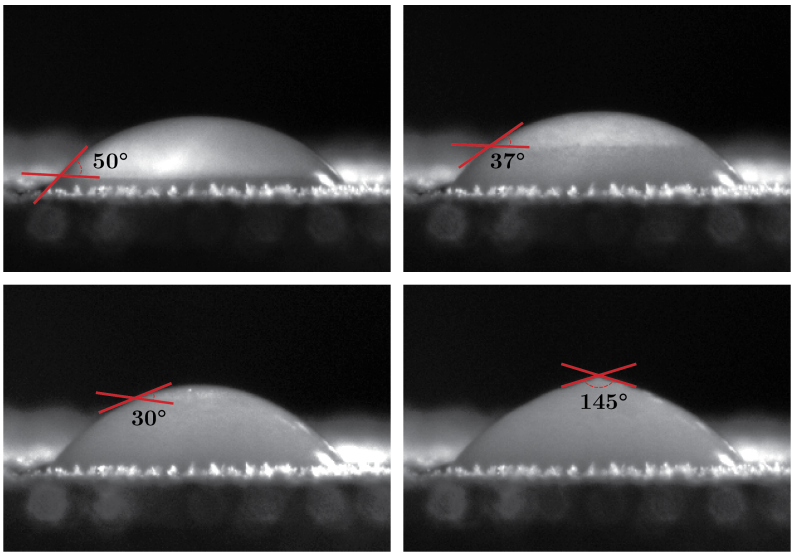


FIG. 16: Value of the angle γ reported at different time and final shape with the corresponding tip angle. ($T_a = 20\,°\text{C}$, $\phi = 40\,\%$ $T_w = -15\,°\text{C}$, $\mathcal{V}_0 = 8.5\,\mu\text{L}$, $\theta_0 = 50°$).

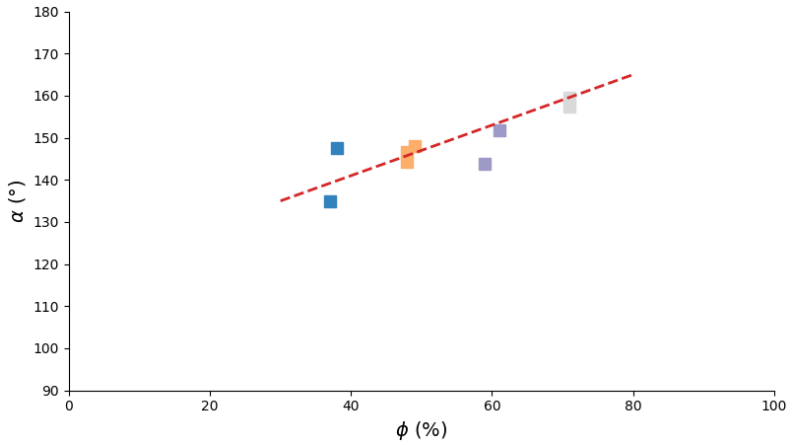


FIG. 17: Tip angle for different air relative humidity from 40 to 70 %. At $T_a = 20\,°\text{C}$. The dash line is used to show the linear evolution with humidity.

The corresponding evolution of γ as a function of α is reported in Fig. 15. For the value $\gamma = 90^o$ corresponding to an insulated drop, this system of equation gives $\alpha = 131^o$ while for $\gamma = 30^o$ the tip angle is then $\alpha \sim 165^o$ a value significantly increased compared to 131° in agreement with the trend observed in our experiments and the dispersion in the tip angle values reported by [16].

The proposed mechanism is as follows. Condensation is observed at the drop surface resulting in a flux q_a transmitted to the drop. The temperature is then increased close

to the drop interface and the icing front propagation is then slower close to the interface resulting in a decrease of the angle γ. Considering the geometrical model proposed by [16] (Eq. 11- 14) plotted in Fig. 15 the tip angle α is then decreased. When the humidity Φ is increased, the condensation at the drop surface is increased and the value of γ is decreased resulting in the increase of α. Thus when the humidity is not controlled, the value of the tip angle can be dispersed depending on the local value of the humidity of the air surrounding the drop. Tipically, a dispersion in the range 130° - 150° as reported by [16] corresponds to a variation of humidity from 40% to 60% according to Fig. 14, a range that can be observed in normal air conditions.

The variation $\Delta\gamma$ of the angle γ with respect to the value 90° corresponding to an insulated drop can be connected to the external heat transfer q_a. Considering the change of slope of the isotherm $T = T_m$ close to the drop surface, $\Delta\gamma$ can be estimated as

$$\tan \Delta\gamma \approx -\frac{q_a}{q_i} \tag{15}$$

This relation shows that due to the condensation at the drop surface, γ is reduced due to heat transfer at the interface in agreement with our experiments. Based on Eq. 15 the flux q_a can be estimated from the experimental value of α combined with the geometrical tip model given by the set of equation 11- 14. The corresponding evolution of q_a as a function of Φ is reported in Fig. 18. As shown, q_a is increasing with the humidity is accordance with an increase of condensation at the drop surface. This behavior as well as the condensation heat flux order of magnitude is in accordance with studies of condensation of humid air [19, 20] where the reported condensation heat fluxes varies from 5 kW.m−2 to 32 kW.m^{-2} depending on the relative humidity as well as the surface properties. In addition, q_a and Q_l have the same order of magnitude confirming that the two effects are both resulting from the condensation at the drop surface.

VI. CONCLUSION

Experiments of icing drop have been performed in a climatic chamber in order to control the air temperature and humidity. The icing process is characterized by the drop recalescence at the onset of the front propagation. This allows a clear definition of the icing start and the initial temperature of the liquid phase.

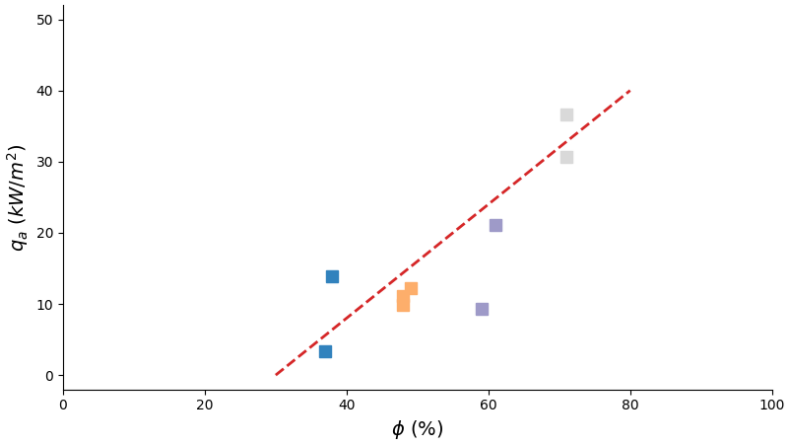


FIG. 18: Variation of q_a as a function of Φ. The dash line is used to show the linear evolution with humidity.

The air humidity has been varied and the induced effect on the drop icing has been analyzed. Our results show that the icing front is controlled by a diffusive process with a significant contribution from the liquid side with a flux under the form $q_l = -Q_l(\Phi)z_0/\sqrt{\alpha_l t}$. The condensation at the drop surface clearly slow down the front propagation, the shape of the icing front and the final drop shape with a tip angle larger than observed for insulated drops. The increase of the tip angle with humidity has been directly connect to the heat flux induced by the condensation at the drop surface. We demonstrate that the air humidity is an important parameter in the icing process of a cessible drop and can explain dispersion observed in previous works on the subject.

---

[1] A. G. Kraj and E. L. Bibeau, Renewable Energy **35**, 966 (2010).

[2] R. W. Gent, N. P. Dart, and J. T. Cansdale, Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **358**, 2873 (2000).

[3] J. Stefan, Annalen der Physik **278**, 269 (1891), https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.1891278

[4] M. C. Flemings, Metallurgical Transactions **5**, 2121 (1974).

[5] W. Kurz and D. Fisher, *Fundamentals of Solidification* (Trans Tech Publications, 1998).

[6] H. Hou, Y. Xie, and Q. Li, Crystal growth & design **5**, 201 (2005).

[7] S. H. Davis, *Theory of solidification* (Cambridge University Press, 2001).

[8] S. C. Gupta, *The Classical Stefan Problem (Second Edition)* (Elsevier, 2018).

[9] S. Schiaffino and A. A. Sonin, Physics of Fluids **9**, 2217 (1997), https://doi.org/10.1063/1.869344.

[10] J. Hindmarsh, D. Wilson, and M. Johns, International journal of heat and mass transfer **48**, 1017 (2005).

[11] S. Suzuki, A. Nakajima, N. Yoshida, M. Sakai, A. Hashimoto, Y. Kameshima, and K. Okada, Chemical Physics Letters **445**, 37 (2007).

[12] C. Gurganus, A. B. Kostinski, and R. A. Shaw, The Journal of Physical Chemistry Letters **2**, 1449 (2011).

[13] L. Huang, Z. Liu, Y. Liu, Y. Gou, and L. Wang, Experimental Thermal and Fluid Science **40**, 74 (2012).

[14] C. Gurganus, A. B. Kostinski, and R. A. Shaw, The Journal of Physical Chemistry C **117**, 6195 (2013).

[15] F. Tavakoli, S. H. Davis, and H. P. Kavehpour, Langmuir **30**, 10151 (2014), pMID: 25115185, https://doi.org/10.1021/la5017998.

[16] A. G. Marin, O. R. Enriquez, P. Brunet, P. Colinet, and J. H. Snoeijer, Physical review letters **113**, 054301 (2014).

[17] M. Nauenberg, European Journal of Physics **37**, 045102 (2016).

[18] P. G. Debenedetti, Journal of Physics: Condensed Matter **15**, R1669 (2003).

[19] L. Wang, P. Chen, Y. Zhou, W. Li, C. Tang, Y. Miao, and Z. Meng, Frontiers in Energy Research **6**, 32 (2018).

[20] Y. Gu, Y. Ding, Q. Liao, Q. Fu, X. Zhu, and H. Wang, Chemical Engineering Transactions **76**, 283 (2019).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre on démontre que le processus de condensation peut affecter la vitesse de solidification. On constate une augmentation de la condensation avec l'humidité, ce qui se traduit par un bilan thermique à l'interface liquide-glace moins favorable pour la solidification.

On met aussi en évidence l'effet de la condensation sur l'effet de pointe en fin de solidification. Plus l'humidité est importante, plus le transfert thermique sur l'extérieur de la goutte est important. Ce qui a tendance à augmenter l'angle au sommet formé par la pointe.

Sous ces conditions la prédiction de $\alpha = 131°$ faite par Marin et al. [16] est le cas limite sans transfert de chaleur avec l'extérieur. Dans ce cas l'angle γ à l'interface liquide-glace prend bien une valeur de 90°. L'augmentation de l'humidité, et donc du transfert de chaleur, fait diminuer la valeur de γ et donc augmente l'angle au sommet. D'ailleurs dans leur étude Marin et al. [16] trouvent des angles d'environ 139°, soit une valeur au-dessus de la prédiction, pouvant s'expliquer par l'humidité.

C'est la première étude sur l'effet concret de l'humidité sur la solidification. Il reste à construire un modèle prédisant l'angle γ avec ϕ, et donc la prédiction de l'angle α en fonction de l'humidité.

De même une modélisation est nécessaire afin de relier le flux q_l réchauffant le front de solidification avec l'humidité de l'air ϕ par condensation.

Chapitre 5

Solidification et mouillage

Sommaire

5.1 Introduction 128
5.2 Givrage sur plan incliné 128
5.2.1 Description du givrage 128
5.2.2 Propagation du front de solidification 131
5.2.3 Décalage de la pointe 135
5.2.4 Angle au sommet 138
5.3 Géométrie des lignes de contacts complexes 139
5.3.1 Propagation du front 140
5.3.2 Angle au sommet 143
5.4 Conclusion 144

5.1 Introduction

On a rappelé dans le chapitre d'introduction que le lien qu'il existe entre mouillage et la solidification n'est pas encore parfaitement connu. Il existe notamment un débat sur la localisation de la nucléation entre la ligne triple ou de manière aléatoire à la surface du substrat.

Au cours de ce chapitre on va regarder l'interaction qu'il existe entre le mouillage d'une goutte et sa solidification.

Dans un premier temps on étudiera l'effet de l'inclinaison du substrat sur la solidification d'une goutte (Sec. 5.2). Dans un second temps on regardera l'influence de la forme de la ligne de contact sur la solidification (Sec. 5.3).

5.2 Givrage sur plan incliné

5.2.1 Description du givrage

Le système d'inclinaison du substrat a été présenté dans la section 2.3.

Dans cette section, on va ainsi regarder la solidification d'une goutte en faisant varier l'angle d'inclinaison du substrat, β, entre 0 et 45°.

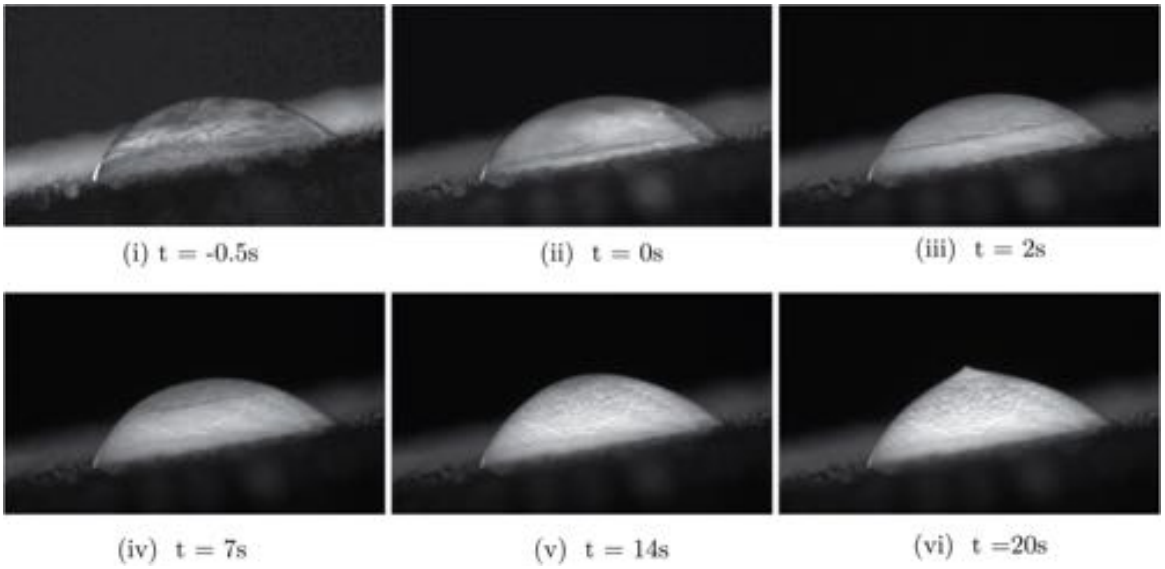


FIGURE 5.1 – Séquence d'images d'une goutte en train de se solidifier sur un plan incliné $\beta = 10°$

Comme le nombre de Bond B_o est petit et que l'hystérésis d'angle des substrats est importante pour de l'eau, les gouttes s'accrochent facilement. Les gouttes s'étalent rapidement vers une position d'équilibre lors de la dépose. Elles ne glissent pas sur le substrat. Cette observation est vraie au-delà de la gamme d'inclinaison étudiée ici (cf. Fig. 5.5).

Sur les figures 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4 on peut voir des séquences d'images de goutte en train de se solidifier pour différents angles d'inclinaison β.

À cause de l'encombrement ces expériences sont réalisées hors de la chambre climatique. On ne régule donc plus l'humidité et la température de l'environnement. Ces deux paramètres sont mesurés à l'aide d'une sonde de température et d'un hygromètre. Ces données sont relevées au moment de la nucléation. De même les angles d'avancé θ_a et de reculé θ_r sont mesurés sur les images juste avant la nucléation.

Les expériences sont réalisées en imposant une rampe de température au substrat.

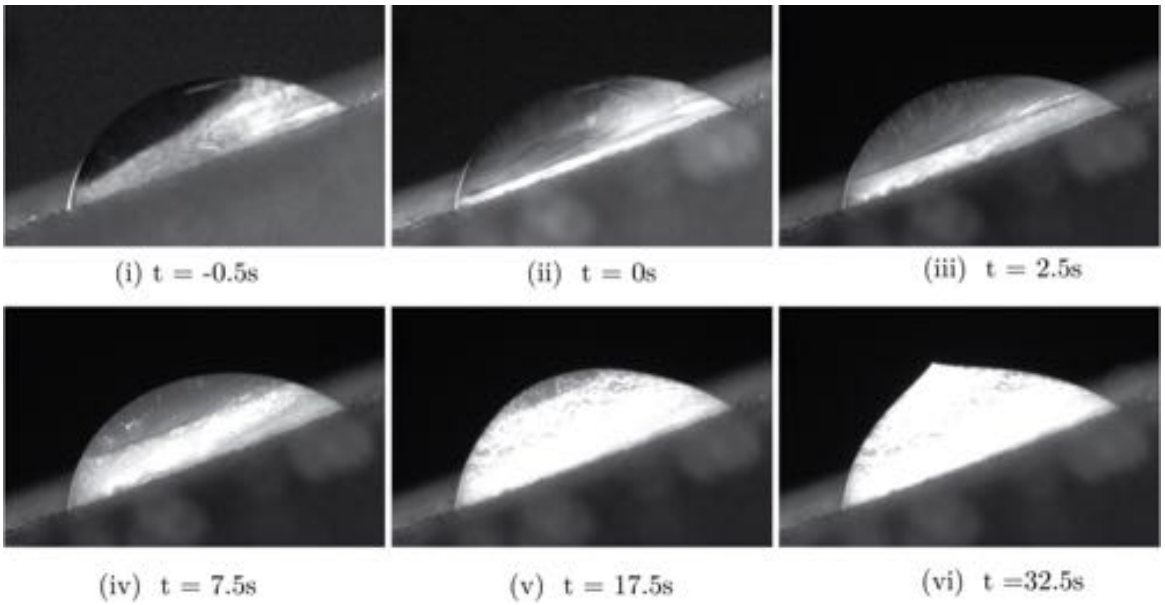


FIGURE 5.2 – Séquence d'images d'une goutte en train de se solidifier sur un plan incliné $\beta = 20°$

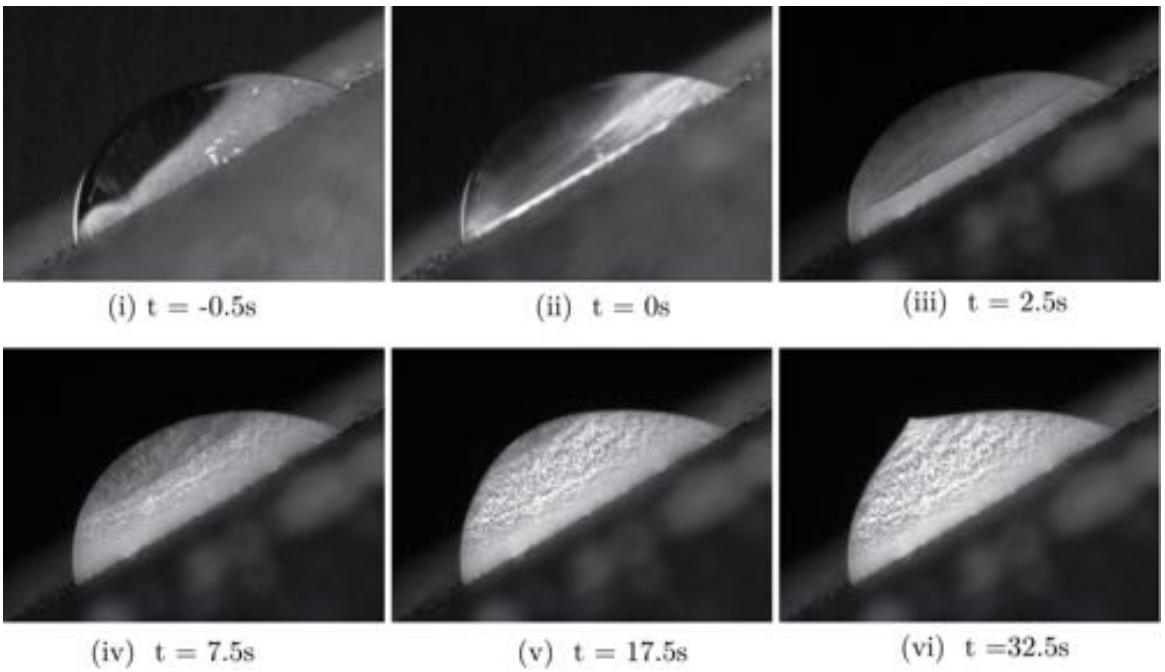


FIGURE 5.3 – Séquence d'images d'une goutte en train de se solidifier sur un plan incliné $\beta = 30°$

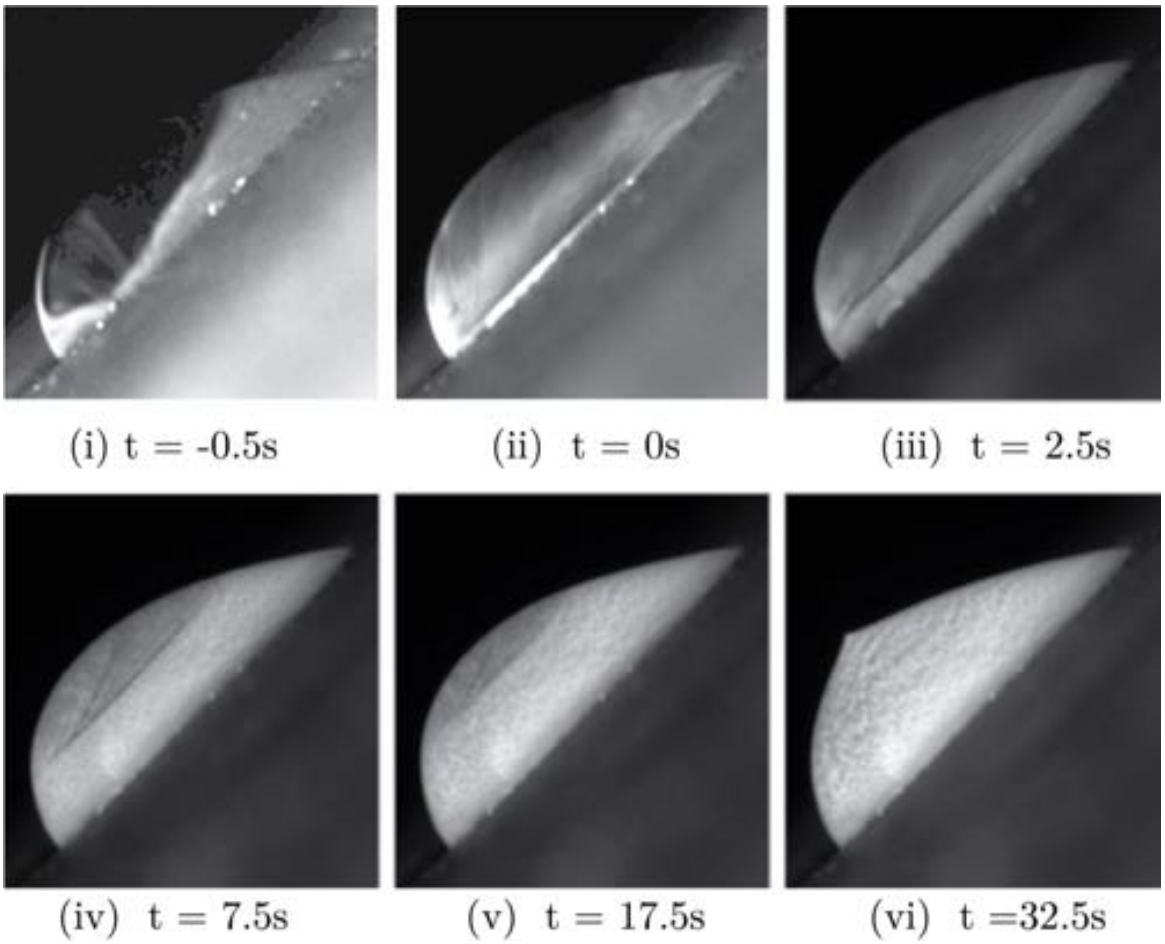


FIGURE 5.4 – Séquence d'images d'une goutte en train de se solidifier sur un plan incliné $\beta = 45°$



FIGURE 5.5 – Goutte qui adhère sur un substrat incliné $\beta = 90°$.

En résumé les expériences sur substrats inclinés sont réalisées avec la gamme de paramètres donnés dans le tableau 5.1.

ΔT_{nuc} (°C)	β (°)	θ_a (°)	θ_r (°)	T_a (°C)	ϕ (%)	z_0 (mm)
$-12{,}1 \pm 1{,}5$	10 à 45	35 à 90	7 à 61	$26{,}1 \pm 1{,}2$	$35{,}5 \pm 3{,}0$	$1{,}5 \pm 0{,}3$

TABLEAU 5.1 – Données expérimentales des expériences réalisées sur substrats inclinés

L'observation de la solidification pour un angle d'inclinaison faible (Fig. 5.1) ne montre pas de différence fondamentale avec les expériences réalisées sur un substrat horizontal. Au début de la solidification on observe une première étape de nucléation/recalescence caractérisée par le blanchiment de la goutte (cf. section 3.2). Ensuite le front se propage depuis le substrat jusqu'au sommet et y forme une pointe.

L'augmentation de l'inclinaison du substrat jusqu'à un angle 45° sur la figure 5.4 ne montre pas de différence sur la solidification de la goutte. Après l'étape de nucléation/recalescence, le front se propage jusqu'au sommet de la goutte. La propagation du front pour les différentes inclinaisons sera étudiée dans la section 5.2.2.

Pour de faibles angles d'inclinaison (Fig. 5.1) la goutte semble conserver une symétrie avant-arrière. La pointe paraît ainsi se former au centre de la goutte. En réalité on a un léger décalage de la pointe dans le sens de la pente. La distance entre la normale au substrat passant par le centre de la goutte et la normale au substrat passant par la pointe est de 0,25 mm, donc très peu perceptible. Un schéma disponible sur la figure 5.11 définit les principales notations.

En augmentant l'inclinaison (Fig. 5.4) la déformation de la goutte avant solidification devient évidente. On a une perte de symétrie entre l'avant et l'arrière de la goutte.

Les angles d'avancés augmentent avec l'inclinaison et les angles de reculé diminuent.

La déformation géométrique est visible au travers de la position de la pointe formée en fin de solidification. Plus l'inclinaison est importante, plus la pointe est décalée vers l'avant de la goutte.

Une seconde caméra placée au-dessus, permet de visualiser les gouttes depuis le haut. Sur la figure 5.6 une séquence d'image montre la forme de la goutte sur un substrat incliné de $\beta = 10°$.

La caméra donnant la vue latérale est positionnée sur la gauche de l'image en vue de dessus. Donc la caméra qui donne la vue latérale montre la partie gauche de la goutte en vue de dessus. De plus, la pente est descendante vers le haut de l'image.

Cette vue de dessus permet d'observer la forme de la goutte dans le plan (r, θ). Malgré l' asymétrie entre l'avant et l'arrière de la goutte c'est à dire par rapport au plan (O, θ, z) observée précédemment, on conserve une symétrie par rapport au plan (O, r, z). On peut également voir sur cette visualisation la position de la ligne tripe air-glace-liquide remonter le long de la goutte jusqu'au sommet au cours de la solidification.

5.2.2 Propagation du front de solidification

Sur les différentes séquences d'images présentées dans la section précédente (Fig. 5.1 à 5.4), on a observé que le front de solidification se propage depuis le substrat vers le sommet de la goutte. On peut même ajouter que l'observation semble indiquer que le front semble remonter parallèlement au substrat.

Sur la figure 5.7 on a tracé la superposition du front à différents instants. Le front a été tourné d'un angle β pour le ramener à l'horizontale.

On constate que le front monte de manière plane. En revanche, il n'est pas symétrique puisqu'il suit la forme de la goutte qui est non symétrique entre l'avant et l'arrière.

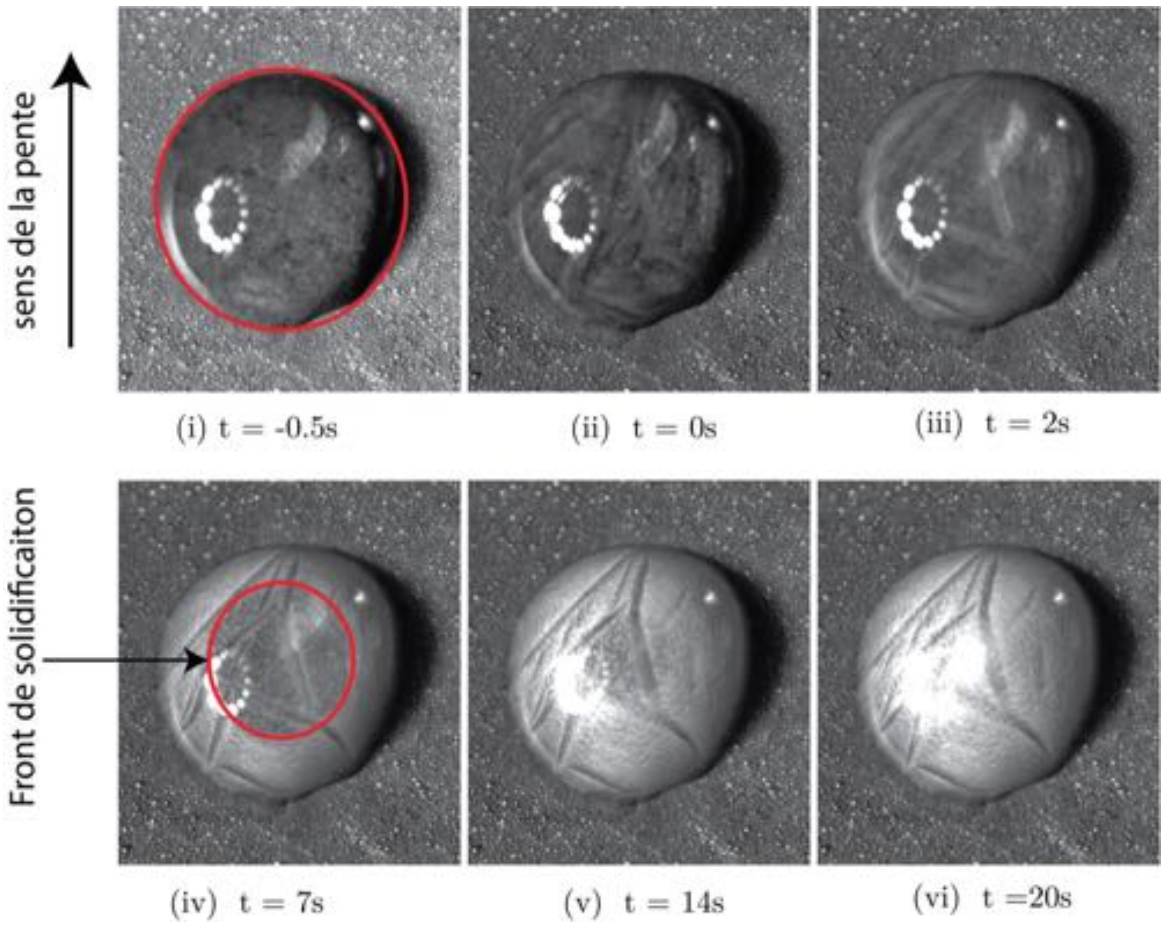


FIGURE 5.6 – Séquence d'images caractéristique d'une goutte en train de givrer sur un plan incliné en vue de dessus. La séquence d'images correspond à la même expérience que la vue latérale présentée sur la figure 5.1. La pente est descendante vers le haut de l'image. Une ellipse rouge représente la forme de la goutte avant la nucléation (image (i)), et la forme que prend le front de solidification au cours du givrage (image (iv)).

Malgré tout, il semble que le front soit parallèle au substrat. Lorsqu'on approche de la fin de la solidification, comme pour le cas horizontal (cf. §3.3), le front parait se déformer, et n'est plus plan. Le nombre de pixels disponibles dans cette zone, et le faible contraste entre le liquide et la glace, ne permet pas d'obtenir une idée précise du front. Il semblerait tout de même que celui-ci devienne relativement sphérique.

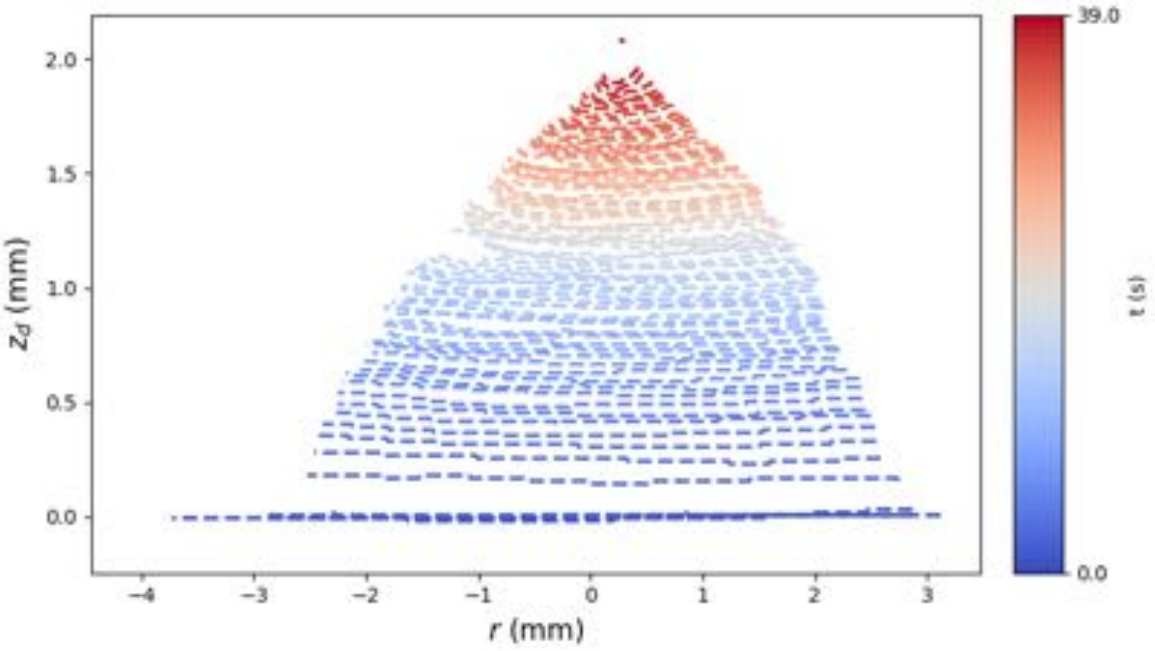


FIGURE 5.7 – Superposition de la représentation du front pour un substrat incliné de $\beta = 20°$

Le tracé de la position du front pour diverses position radiale r dans la goutte (fig. 5.8) semble montrer une cinétique commune.

Le front se propage donc de manière plane comme c'était le cas pour une goutte posée sur un plan horizontal.

On a alors montré que le front se propage de manière plane et semble parallèle au substrat. Sur la figure 5.9 on trace l'inclinaison du front de solidification β_i au cours du temps normalisé par t_f pour différentes inclinaisons du substrat. La normalisation par t_f permet de s'affranchir des effets géométriques et thermiques sur la cinétique du front de solidification afin de comparer facilement les cas entre eux.

L'inclinaison β_i est calculée comme la pente du front à chaque instant. En pratique on trace la meilleure estimation du front par une droite de coefficient directeur a. Ce qui permet alors d'en déduire l'angle du front $\beta_i = \arctan a$.

Par exemple pour β égal à 10° (carrés rouge) l'évolution de l'inclinaison du front β_i correspond quasiment parfaitement à l'inclinaison du substrat comme c'est le cas pour une goutte solidifiant sur un substrat non incliné (points noir). En fin de solidification des fluctuations semblent apparaitre. Ces fluctuations proviennent du fait que le nombre de pixels au sommet de la goutte devient faible, et que la détection du front devient complexe. Donc la mesure de l'inclinaison n'est pas forcément correcte, et il apparait une erreur de mesure. Qui plus est, lors des chapitres précédents, on a expliqué que la formation de la pointe était surement due à l'incurvation du front dans les derniers instants. Si le front devient sphérique, il n'est plus possible de mesurer l'inclinaison avec une estimation linéaire. Cette estimation devient fausse, et cela implique des erreurs.

Bien que la mesure de l'inclinaison dans les derniers instants ne soit pas extrêmement fiable, celle-ci l'est sur le reste de la solidification. Avec comme résultat que le front a la même inclinaison que le substrat.

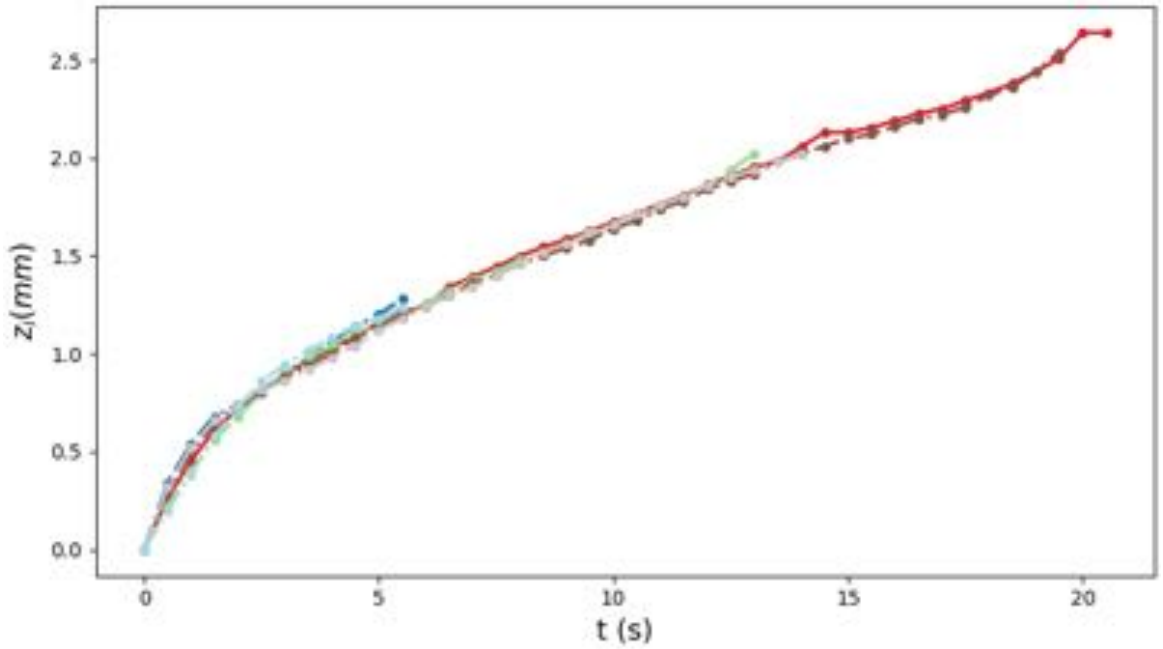


FIGURE 5.8 – Position du front de solidification pour différentes positions radiales dans la goutte.

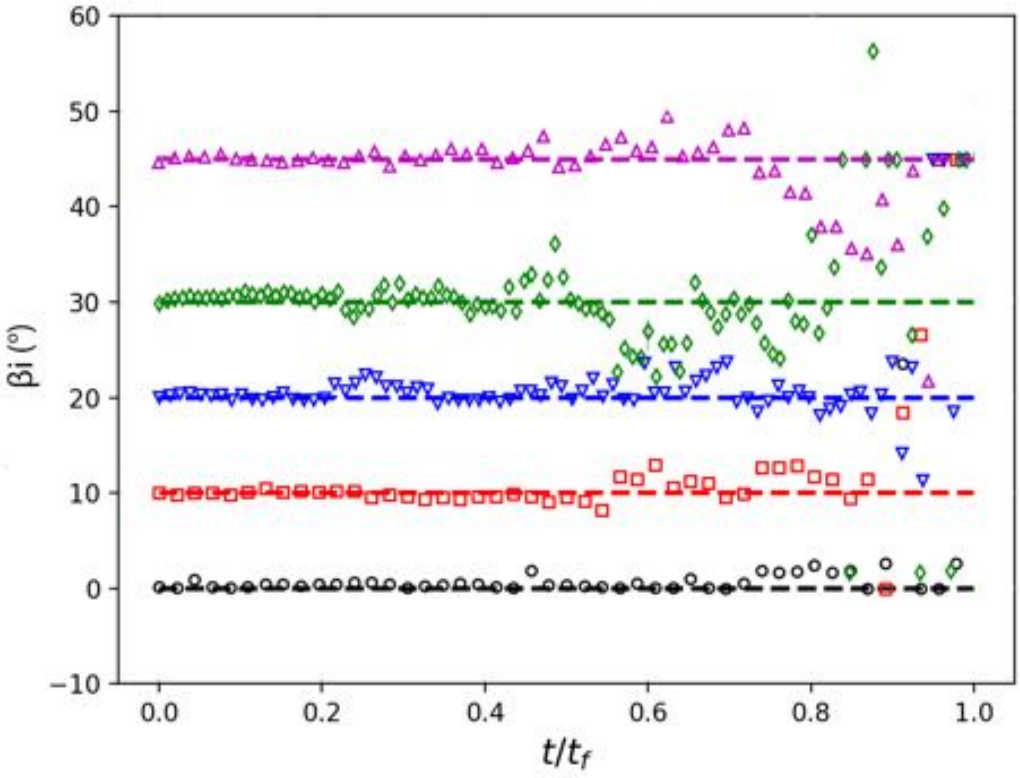


FIGURE 5.9 – Mesure de l'inclinaison du front de solidification au cours du temps pour différentes incidences du substrat. Chaque couleur correspond à une incidence différente du substrat. Les lignes en pointillés représentent l'inclinaison du substrat.

Si l'on augmente l'inclinaison du substrat (points bleus, verts et violets) sur la figure 5.9, on retrouve un résultat similaire. Pendant une grande partie de la solidification on a égalité entre l'inclinaison du front et l'inclinaison du substrat. En fin de solidification des fluctuations apparaissent. Ces fluctuations sont d'ailleurs de plus en plus importantes avec l'augmentation de β.

On montre donc expérimentalement que quelle que soit l'inclinaison du substrat β, l'inclinaison du front de solidification au cours du temps β_i est égale à β. Ceci tend à montrer que l'inclinaison du substrat n'a pas d'influence sur la forme du front lors de la solidification. En effet le champ thermique dans la goutte est principalement piloté par l'apport de froid par le substrat, c'est à dire par un flux perpendiculaire au substrat. Les effets des mouvements fluides dans la goutte sont donc faibles.

Pour s'en convaincre on calcule le nombre de Rayleigh R_a pour une goutte :

$$R_a = \frac{g\beta_{\text{dil}}\Delta T L^3}{\mu_l \alpha_l} \tag{5.1}$$

$$= 903 \tag{5.2}$$

où β_{dil} est le coefficient de dilatation thermique volumétrique, μ est la viscosité cinématique de l'eau et L une dimension caractéristique du système. Ici, on se place dans le cas où L = 2 mm, la plus grande valeur qu'on puisse rencontrer. Le nombre de Rayleigh compare les effets de conduction thermique aux effets de convection thermique. Si R_a est grand c'est principalement la convection thermique qui imposera le champ de température, sinon c'est la conduction.

Pour le système d'une goutte refroidie, on a calculé le Rayleigh maximum. On trouve une valeur assez grande, mais plus faible que le Rayleigh critique estimé à 1100 dans le cas d'une surface libre. Qui plus est, cette valeur correspond aux premiers instants de la solidification lorsque la vitesse commence à s'établir. Et au fur et à mesure de la solidification la hauteur de liquide restant à solidifiée diminue, faisant diminuer R_a, et donc l'effet de la convection sur la conduction.

En revanche il est possible que pour des gouttes plus grosses, ou des écarts de température plus importants ce champ soit fortement modifié par des effets convectifs. Dans le cas de petites gouttes (par exemple des gouttes de condensation), la position et la forme du front de solidification sont principalement pilotées par le refroidissement au substrat.

Enfin, sur la figure 5.10 on trace la position du front de solidification normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste} pour différentes inclinaisons. Cette normalisation permet de s'affranchir des problèmes géométriques et de la température imposée au substrat comme vu précédemment (cf. §3.8). La comparaison montre avec évidence que sous les mêmes conditions, les courbes se superposent pratiquement parfaitement quelle que soit l'inclinaison du substrat.

On peut alors être complètement convaincu que l'inclinaison n'a pas d'effet sur la propagation et la forme du front de solidification hormis lors de la formation de la pointe ce qui fait l'objet des sections suivantes.

5.2.3 Décalage de la pointe

Lorsque le substrat s'incline, on remarque que la pointe est de plus en plus décalée dans le sens de la pente (voir section 5.2.1).

On note dr la distance séparant la normale au substrat passant le centre de la goutte et la normale au substrat passant par la pointe comme représenté sur le schéma de la figure 5.11.

On appelle centre de la goutte le point tel que le pied de goutte soit divisé en deux parts égales, comme dans le cas d'une goutte symétrique. Ce point correspond au point O sur la figure 5.11. On note toujours le rayon au pied de goutte r_0.

Ismail and Waghmare [21] propose une loi d'évolution du décalage de la pointe en fonction de l'hystérésis d'angle sous la forme :

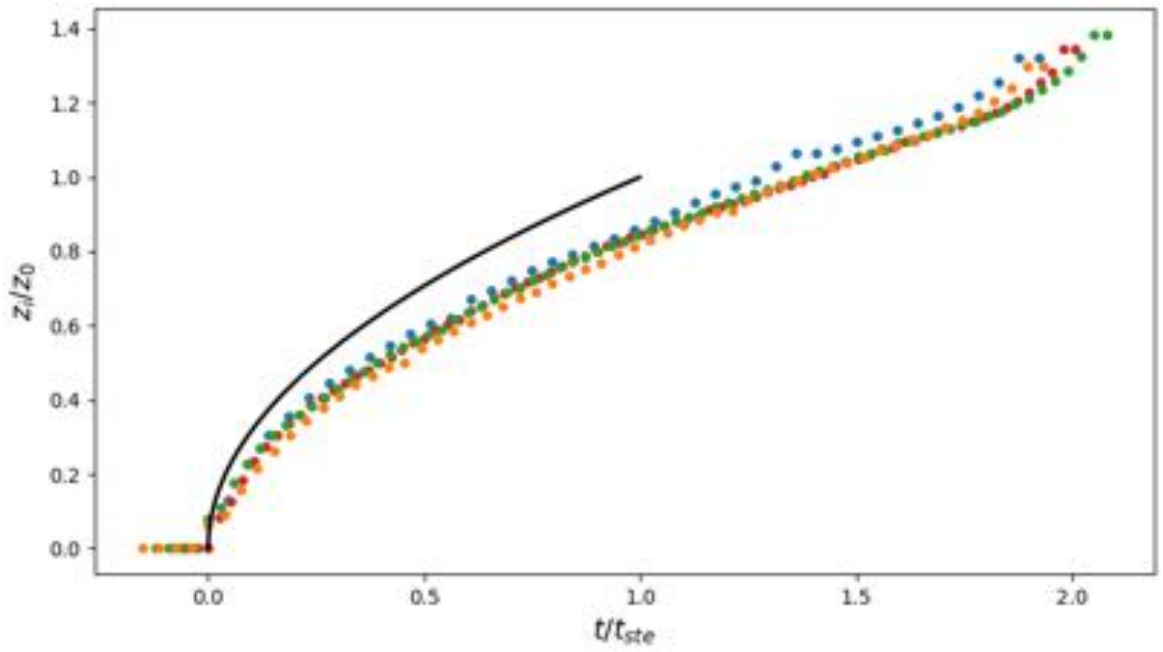


FIGURE 5.10 – Position du front de solidification normalisée par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste} pour une goutte inclinée au cours du temps. La courbe noire (—) correspond au modèle de *Stefan* tel que $\delta = \sqrt{\frac{S_{te}}{2}}$. Chaque couleur correspond à une inclinaison différente. En bleu (●) $\beta = 10°$, en rouge (●) $\beta = 20°$, en vert (●) $\beta = 30°$ et en orange (●) $\beta = 45°$.

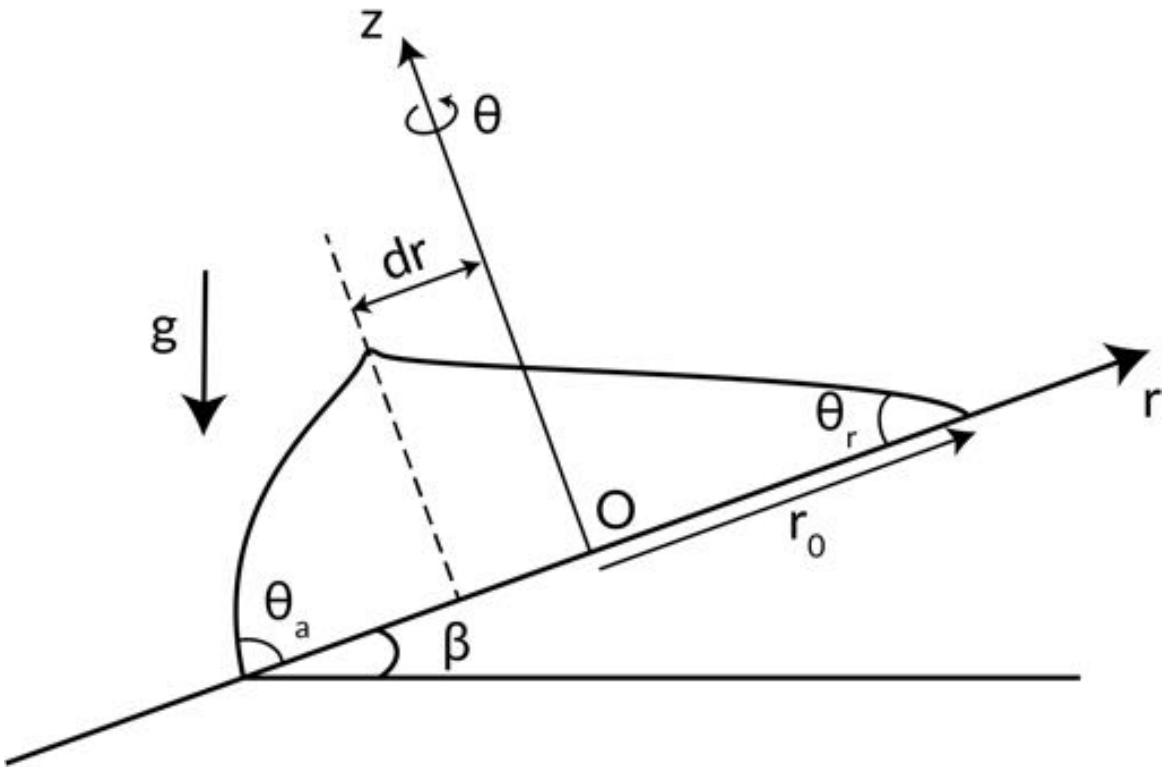


FIGURE 5.11 – Schéma du décalage formé par la pointe sur un substrat incliné.

$$dr \sim r_0 \left(1 - e^{\frac{-\Delta\theta}{c\Delta\theta_{max}}}\right) \tag{5.3}$$

où $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ est l'hystérésis d'angle, $\Delta\theta_{max}$ l'hystérésis maximale du matériau et c un paramètre de fit.

Sur la figure 5.12 on présente le décalage de pointe normalisé par r_0 en fonction de l'hystérésis $\Delta\theta$. On trace sur la droite en pointillé noir la meilleure prédiction selon le modèle Ismail and Waghmare [21]. Pour les substrats de cuivre on a vu au chapitre 2 qu'on a une hystérésis maximale de $\Delta\theta_{max} = 140°$. La meilleure prédiction donne alors un paramètre de fit $c = 1{,}03$. Les mesures faites sont donc en accord avec le modèle de Ismail and Waghmare [21].

Le fait que c est une valeur proche de 1 indique que pour une déformation maximale de la goutte, c'est-à-dire un cas où $\Delta\theta$ serait égale à $\Delta\theta_{max}$, on aurait un décalage de la pointe dr correspondant à $0{,}64 r_0$. La pointe ne peut pas se décaler plus que deux 2/3 du rayon au pied de goutte.

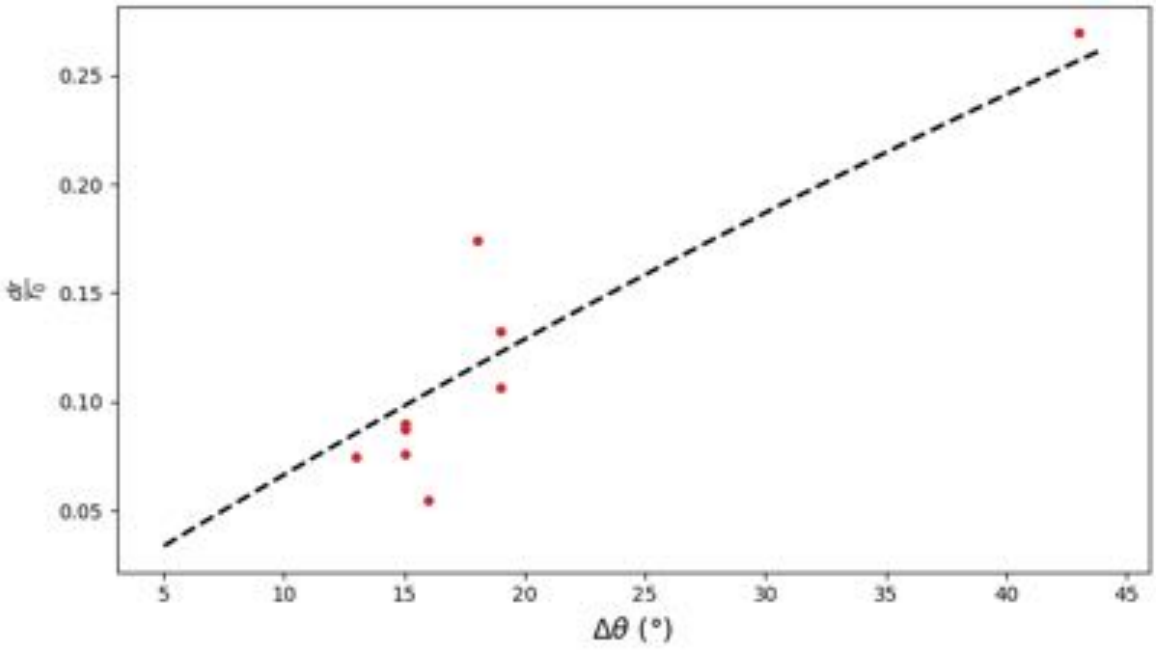


FIGURE 5.12 – Décalage de la pointe normalisé par r_0 en fonction de l'hystérésis d'angle $\Delta\theta$. La courbe en noir correspond au modèle proposé par Ismail and Waghmare [21].

Le paramètre $\Delta\theta$ prend en compte les effets de l'inclinaison (c'est-à-dire de la gravité), et aussi des déformations de la goutte par la compétition entre les forces capillaires et la gravité. On propose ainsi de regarder sur la figure 5.13 l'évolution de l'hystérésis $\Delta\theta$ en fonction du nombre de Bond B_o multiplié par l'inclinaison $\sin\beta$.

On définit B_o ainsi :

$$Bo = \frac{\rho g r_0^2}{\sigma} \tag{5.4}$$

où l'on a utilisé le rayon au pied de goutte comme dimension caractéristique. On appelle le nombre de Bond multiplié par le sinus de l'inclinaison le "Bond incliné".

Sur la figure 5.13 on observe que pour des petites valeurs du Bond incliné ($Bo \sin\beta < 0{,}6$) l'hystérésis reste relativement constante proche d'une valeur $\Delta\theta = 16{,}5°$. On pourrait tout de même noter que l'hystérésis semble légèrement augmenter sur cette plage.

On a une seule mesure qui correspond à un Bond incliné plus important et qui a une hystérésis beaucoup plus importante. Il pourrait exister une transition entre quand le nombre Bond incliné se rapproche de 1 tel que l'hystérésis croit très rapidement dans un régime différent que pour les

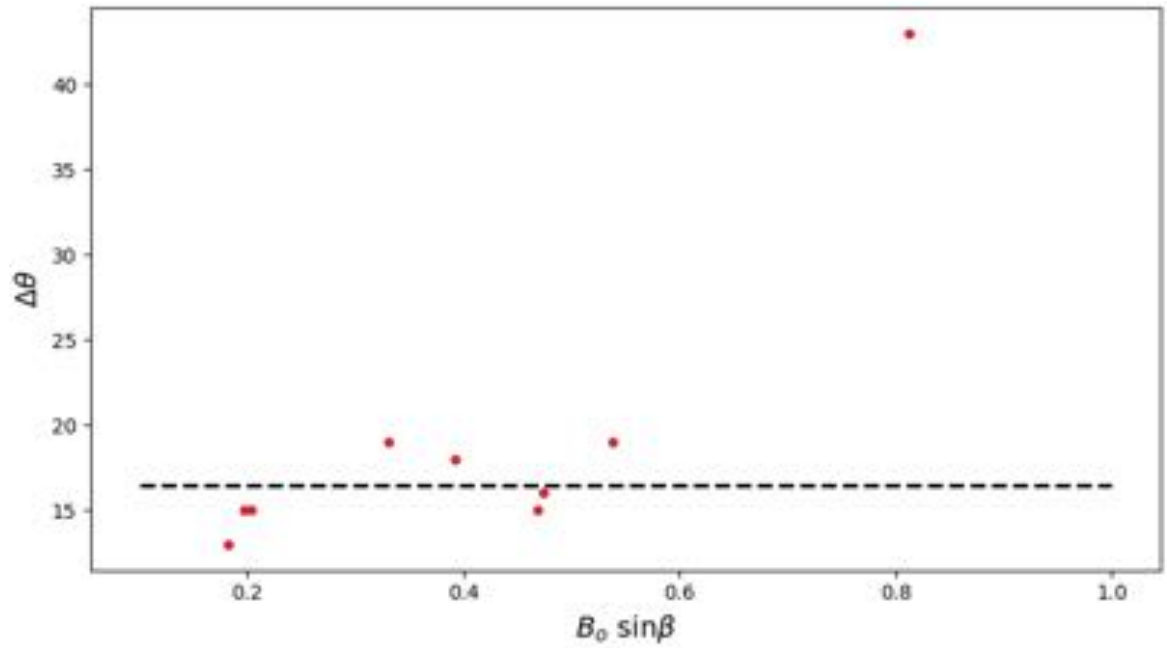


FIGURE 5.13 – Hystérésis d'angle $\Delta\theta$ en fonction du nombre de B_o multiplié par l'inclinaison. La droite en pointillé noir correspond à évolution constante de l'hystérésis en fonction du B_o avec l'inclinaison pour une valeur de $\Delta\theta = 16{,}5°$.

faibles nombres de Bond incliné. Cependant avec un seul point de mesure, il n'est pas possible de conclure.

On peut également noter que ce point correspond au cas le plus incliné. Ainsi peut-être que la dimension caractéristique qu'on a choisie pour calculer le nombre de Bond B_o n'est pas la plus adaptée.

Des mesures complémentaires pour des hystérésis plus importantes seraient nécessaires afin de pouvoir conclure.

5.2.4 Angle au sommet

On a montré que l'inclinaison n'avait pas d'effet sur le front de solidification (cf. section. 5.2.2). On peut en revanche se demander, s'il ne persiste pas un effet sur la formation de la pointe. Surtout vu les variations de l'inclinaison du front β_i observées en fin de solidification (cf. Fig. 5.9) et du décalage de la pointe.

Le front remonte depuis le substrat vers le sommet de la goutte. Mais on vient de voir que sous l'effet de l'inclinaison la goutte se déforme, la masse de la goutte étant entrainée dans le sens de la pente (sans qu'il y ait étalement). Le sommet n'est alors plus centré au milieu de la goutte.

Sur la figure 5.14 on trace l'angle au sommet en fonction de l'inclinaison β.

Pour les cas inclinés l'angle mesuré se situe aux alentours de 125° tandis qu'on trouvait une valeur 135° pour les cas non inclinés hors de la chambre. L'humidité des diverses expériences est relativement proche dans les environs de 35 %.

Donc l'angle mesuré sur les substrats inclinés semble inférieur à la mesure de l'angle sur des substrats horizontaux et à la prédiction de Marin et al. [31]. Ainsi il semble exister une différence entre le cas incliné et le cas horizontal.

De plus on semble observer une décroissance de l'angle au sommet α lorsqu'on incline la goutte.

En plus de la mesure par détection de contour, les angles mesurés au sommet ont été vérifier

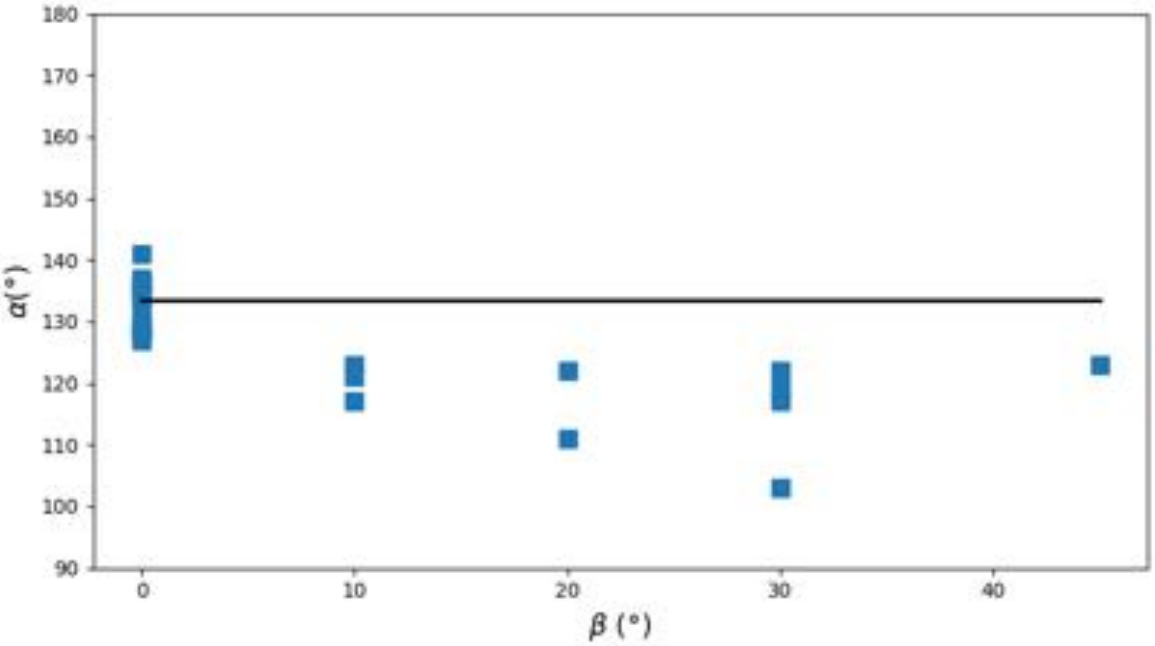


FIGURE 5.14 – Angle formé au sommet en fonction de l'inclinaison. Chaque point correspond à une expérience différente. La droite noire est la prédiction théorique de Marin et al. [31].

dans ce cas à l'aide du logiciel d'image ©ImageJ. L'angle mesuré à l'aide de ce logiciel est en accord avec la mesure faite par notre programme à quelques degrés près.

Une première explication de l'effet de l'inclinaison sur l'angle au sommet est la suivante. Pendant la solidification le front remonte jusqu'au sommet de de la goutte de manière non symétrique. Une conséquence de cette dissymétrie est une différence de courbure de part et d'autre du sommet. Or la forme que prend la pointe est déterminée par l'angle γ à l'intersection entre l'interface glace-liquide et l'interface air-liquide (cf. §1.4.5). Est-ce suffisant pour modifier l'angle α au sommet?

Une incertitude sur la mesure permettrait de faire correspondre les points. Mais elle n'explique pas pourquoi on a que des valeurs inférieures pour les cas inclinés.

La mesure de chaque l'angle γ de chaque côté de la pointe permettrait de vérifier si le front devient sphérique dans les derniers instants. Et si oui dans quelle mesure, la variation de γ ferait-elle varier l'angle au sommet? Et ainsi de vérifier si le modèle proposé par Marin et al. [31] est toujours valide.

De plus, seules des visualisations latérales et de dessus de la solidification ont été réalisées. Une visualisation de face montrerait peut-être un angle au sommet plus proche de la prédiction de Marin et al. [31]. Vue de face la goutte serait symétrique. L'angle au sommet dans cette direction ne serait-il donc pas affecté par l'inclinaison? L'angle au sommet dépend-t-il de la position de laquelle on observe la goutte ou est-ce un angle unique qui est formé au sommet?

5.3 Géométrie des lignes de contacts complexes

Au cours des différentes expériences qu'on a menées, certaines expériences ont laissé apparaitre des gouttes à la géométrie complexe (Fig. 5.15). Ces géométries peuvent apparaitre suite à une mauvaise dépose de la goutte, à de la condensation suivie de coalescence, ou encore à des séries de givrage successifs.

Ces expériences permettent alors de comparer la solidification pour un cas où la forme de la goutte est symétrique et des cas où la ligne triple possède une géométrie de la ligne de contact

complexe.

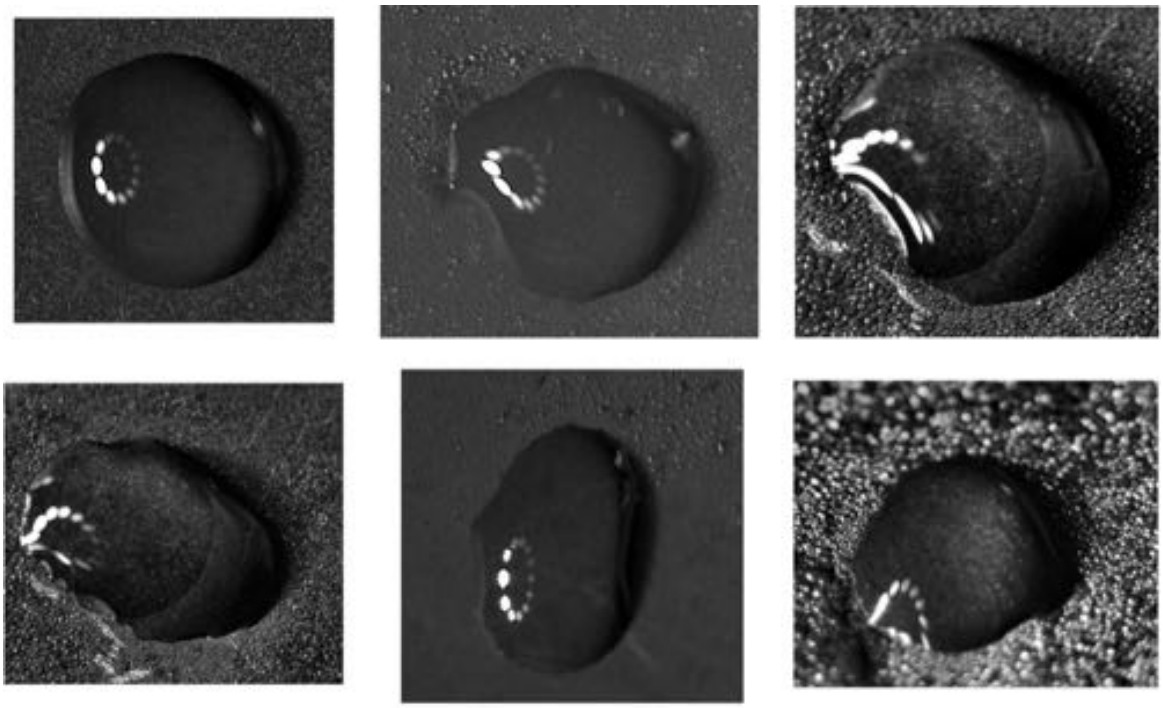


FIGURE 5.15 – Vue de dessus de diverses expériences de goutte à la géométrie complexe. Le cas en haut à gauche correspond à une goutte axisymétrique, quand tous les autres cas sont des exemples de goutte à la forme complexe sur substrat horizontal ou incliné.

5.3.1 Propagation du front

Sur la figure 5.16 on propose une séquence d'image de la solidification d'une goutte en vue latérale et de dessus.

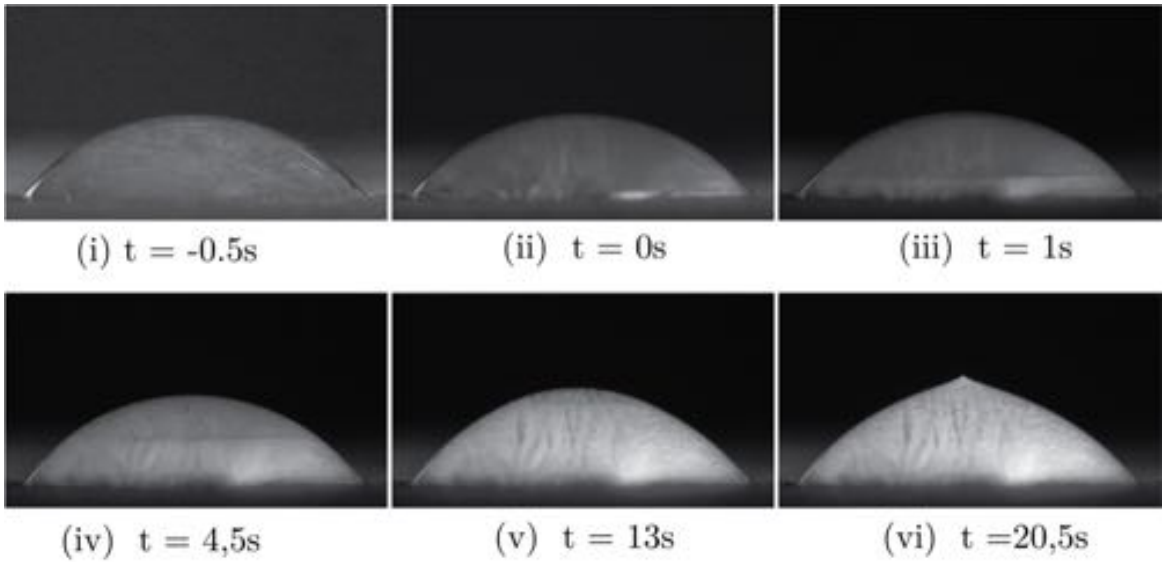
Qualitativement la solidification d'une goutte avec une interface complexe semble se dérouler de manière identique au cas axisymétrique. Après l'étape de nucléation/recalescence, un front solide se forme au niveau du substrat. Il se propage alors jusqu'au sommet de la goutte pour y former une pointe.

La figure 5.17 montre la superposition des fronts observés lors du givrage de la goutte présentée sur la figure 5.16.

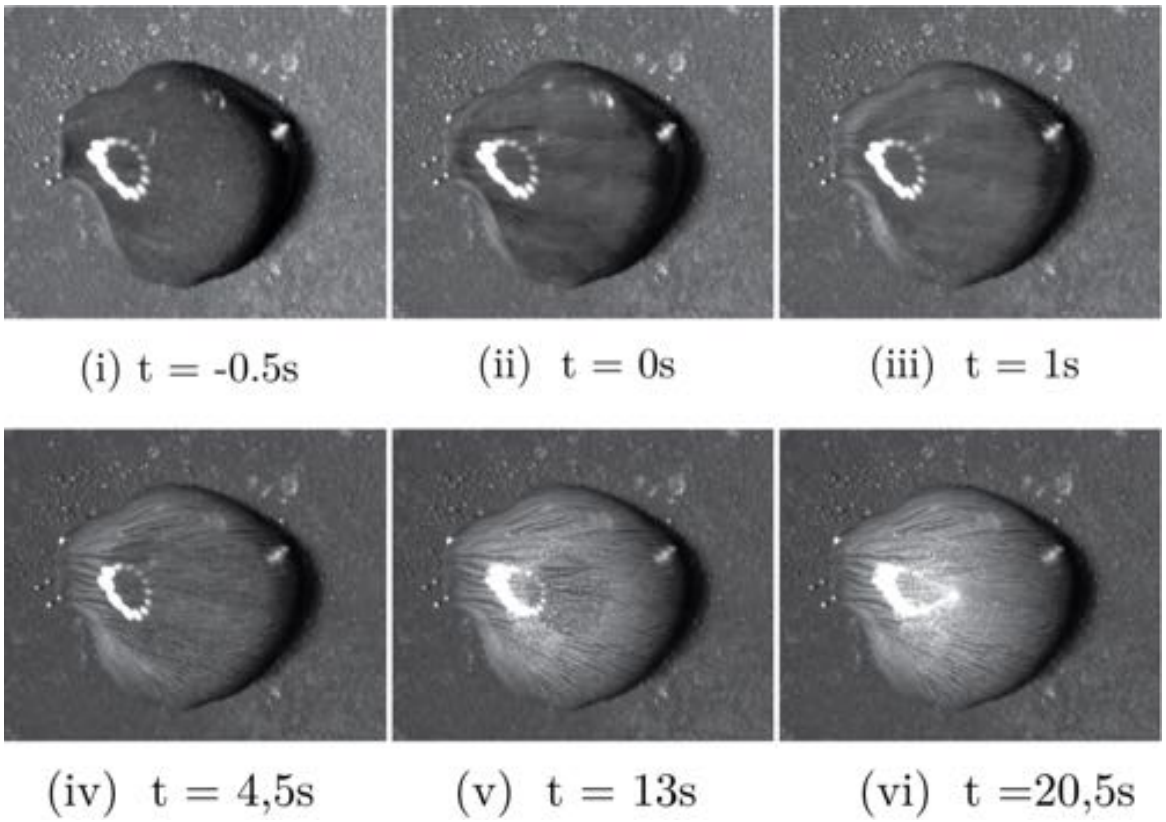
On constate que le front semble conserver une forme relativement plate au cours de la solidification. Ceci peut être confirmé en traçant z_i en fonction du temps pour différentes positions radiales dans la goutte (Fig. 5.18). La cinétique est quasiment identique quelle que soit la position radiale, ce qui montre que le front se propage à la même vitesse, et donc de manière plane.

Ainsi on a observé le même déroulement lorsque la goutte possède une interface complexe avec le substrat. En effet le temps caractéristique capillaire étant très faible devant le temps de changement de phase et de conduction thermique, la partie supérieure de la goutte n'est que peu affectée par la forme initiale. Le volume restant au-dessus du front de solidification s'adapte ainsi rapidement en une calotte sphérique. On s'est servi de cette hypothèse pour reconstruire la forme de la calotte sphérique (Chap. 4).

Sur la figure 5.19 on trace z_i normalisé par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste} pour trois expériences différentes. Les trois expériences sont réalisées avec des paramètres similaires,



(a) Vue de côté.



(b) Vue de dessus.

FIGURE 5.16 – Séquence d'images en vue de côté et vue de dessus d'une goutte avec une ligne de contact complexe en train de se solidifier.

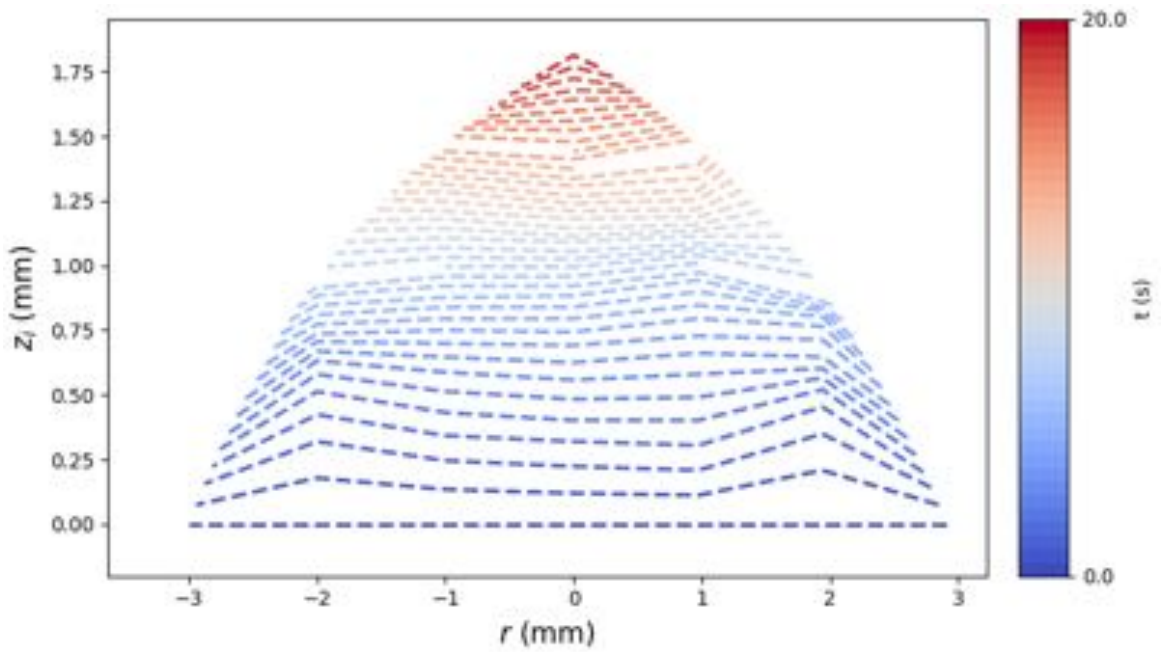


FIGURE 5.17 – Superposition de la représentation du front de solidification au cours du temps pour une goutte à la ligne de contact complexe.

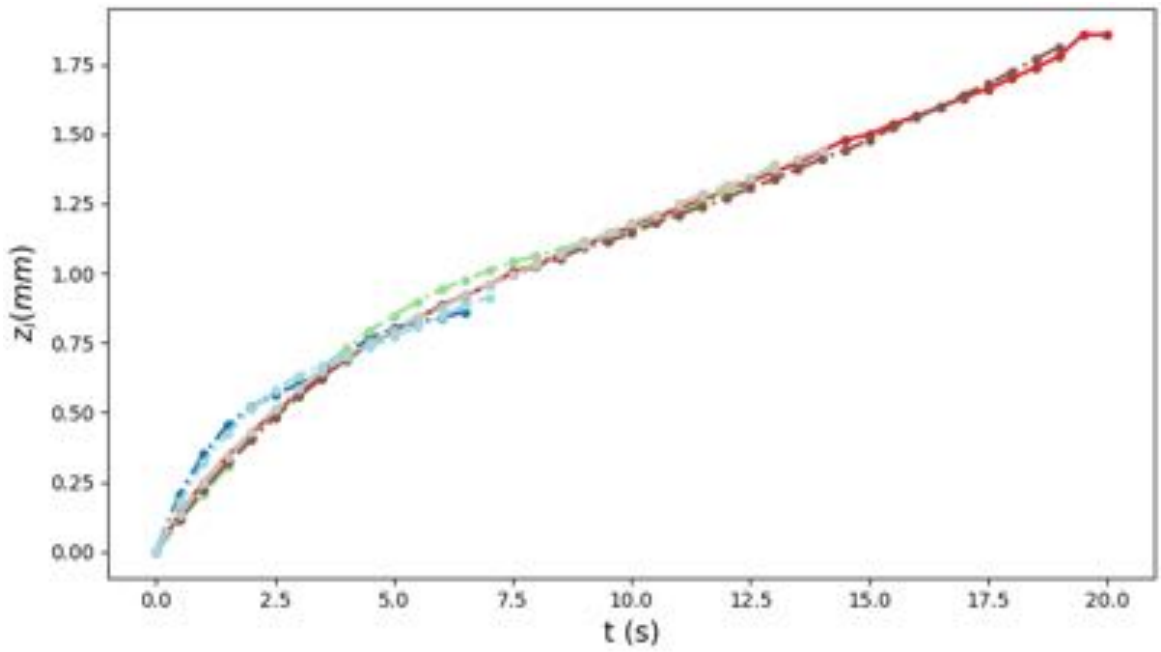


FIGURE 5.18 – z_i en fonction du temps pour différentes position radiale dans la goutte.

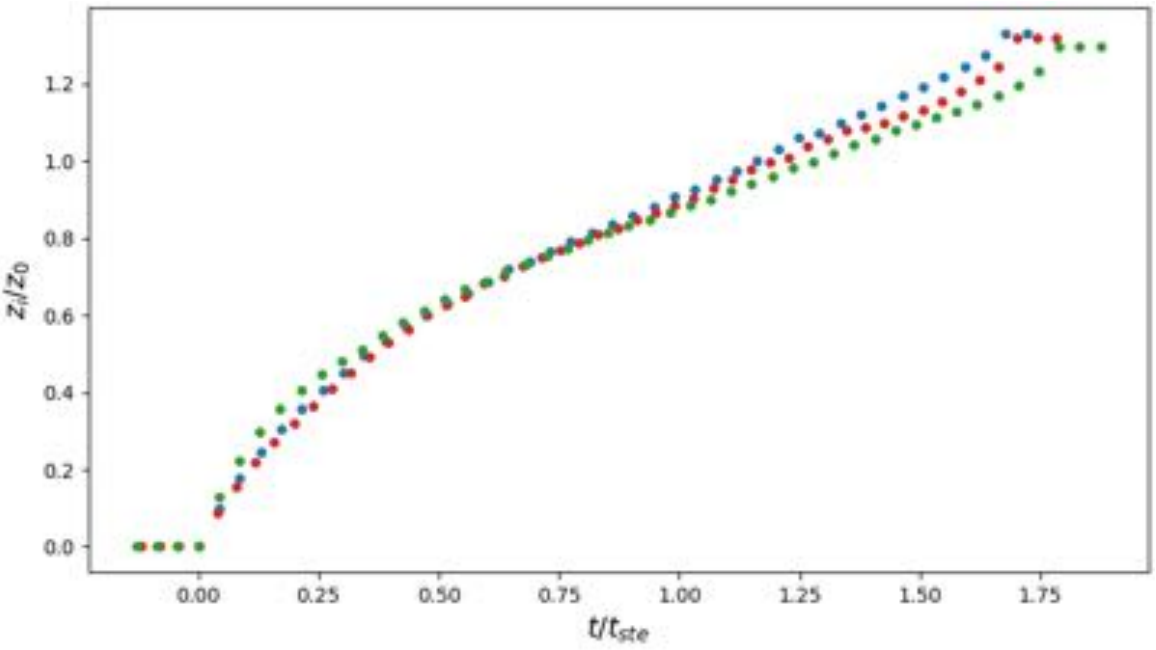


FIGURE 5.19 – Position du front de solidification normalisé par z_0 en fonction du temps normalisé par t_{ste} pour différentes expériences de gouttes avec une ligne de contact complexe. Les points bleus (●) et rouge (●) correspondent à des expériences horizontales, les points verts (●) correspondent à une expérience inclinée de 10°. Les trois expériences sont réalisés dans des conditions similaires : $\Delta T_{nuc} = (-9{,}5 \pm 0{,}1)\,°C$, $T_a = (23{,}7 \pm 0{,}1)\,°C$, $\phi = (32 \pm 1)\,\%$ et $z_0 = (1{,}25 \pm 0{,}05)\,mm$.

incliné ou non. La normalisation par z_0 et t_{ste} permet de s'affranchir des différences géométriques et de la température au substrat.

On constate alors que les trois expériences se regroupent pour ne former pratiquement plus qu'une seule courbe. Seul un petit écart peut être noté dans les premiers instants de la solidification.

La cinétique de solidification n'est donc que peu sensible à la forme de la ligne de contact formée par la goutte avec le substrat dans le cas où le nombre de Bond B_o est petit.

En effet même si la goutte a une géométrie complexe, le temps caractéristique capillaire étant faible et le B_o petit la goutte est capable de reformer assez rapidement une calotte sphérique. C'est pour cela que de petits écarts peuvent apparaitre dans les premiers instants, mais ils sont vite atténués.

5.3.2 Angle au sommet

Compte tenu des observations précédentes, on s'attend à ne pas observer d'effet d'une goutte avec une ligne de contact complexe sur la phase finale de solidification.

Sur la figure 5.20 on trace l'angle au sommet pour différentes expériences. Les points bleus correspondent à des expériences où la goutte est symétrique, tandis que les points rouges sont des expériences avec des formes complexes.

Les angles α mesurés pour les cas de formes complexes sont dans la même gamme de valeur que les données précédentes dans les cas inclinés ou plan. Comme expliqué précédemment, La goutte prend rapidement une forme sphérique sous l'effet de la tension de surface. Ainsi loin de la nucléation, la formation de la pointe, n'est plus influencée par la forme initiale de la goutte. Quand le front de solidification remonte, le volume du liquide restant se rééquilibre pour former une sphère tronquée. Ainsi les modèles théoriques précédemment discutés restent valables.

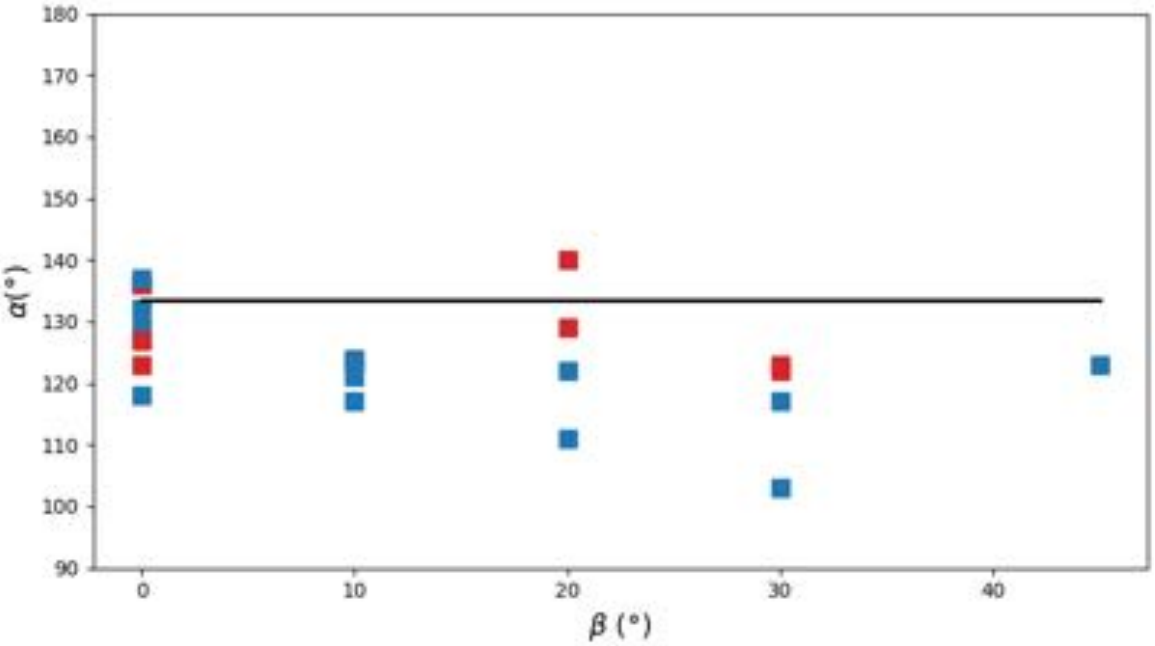


FIGURE 5.20 – Inclinaison du front de solidification en fonction de l'inclinaison du substrat. Les carrés bleus correspondent aux expériences de gouttes axisymétriques ou symétriques et les carrés rouges aux cas de gouttes avec une ligne de contact complexe.

La valeur moyenne mesurée 128° est légèrement en dessous de la prédiction de Marin et al. [31], mais à l'erreur de mesure on est proche de cette valeur.

Dans le chapitre précédent on a vu le rôle de l'humidité sur l'angle formé au sommet. Plus l'humidité est importante plus l'angle formé au sommet est important. Dans le cas des expériences présentées ici, l'humidité n'est pas contrôlée mais seulement mesurée loin de l'expérience.

On sait ainsi que l'humidité moins bien contrôlée peut expliquer la dispersion des résultats observés.

5.4 Conclusion

Au travers de ce chapitre on a étudié la solidification sur un plan incliné puis pour des gouttes avec une ligne de contact complexe.

On a ainsi pu montrer que le front de solidification se propage de manière équivalente que le substrat soit incliné ou non dans le cas de gouttes millimétriques. Ainsi des gouttes formées sur une surface froide par condensation gèle de la même manière quelle que soit l'inclinaison. Les effets de la gravité sont donc négligeables sur la solidification.

D'autre part l'étude de goutte à la géométrie complexe, n'a pas non plus montré de différence d'un point de vue de la solidification par rapport à des gouttes symétriques. Ainsi pour des nombres de Bond petits, la forme de la goutte n'a pas d'importance sur l'étude réalisée, et on peut ainsi travailler sur des gouttes n'ayant pas une ligne de contact avec le substrat parfaite.

Conclusion et perspectives

L'objectif de la thèse était de mettre en place un dispositif expérimental afin de réaliser dans expérience de solidification en condition réaliste. Et d'utiliser ce dispositif afin de d'étudier la solidification de goutte en interaction avec son environnement et le substrat.

Dans le premier chapitre, on a rappelé les différentes études réalisées sur la compréhension du givrage statique, et plus particulièrement dans le cas d'une goutte reposant sur un substrat froid. Les études passées montrent un accord sur le déroulement des événements. On retrouve ainsi dans tous les cas les étapes successives de descente en température de la goutte suivie de la recalescence et de la nucléation. À partir de là un front de solidification apparait au substrat et remonte jusqu'au sommet de la goutte pour y former une pointe sous l'effet de la dilatation.

Des interrogations persistent sur la forme que prend le front au cours du temps. Bien que certaines études semblent montrer un front plan, d'autres présentent des fronts de forme sphérique notamment en fin de solidification.

On a aussi constaté que des études de la solidification sur plans inclinés ou dans des conditions de mouillages complexes manquaient à la littérature.

Dans ce chapitre on a également permis d'écrire les équations régissant le problème de la solidification d'une goutte sur un substrat et les principales solutions qu'il existe dans la littérature.

Dans le second chapitre de la thèse on a présenté le dispositif expérimental utilisé pour explorer la solidification de goutte sur un substrat refroidi.

Le dispositif est notamment composé d'une chambre climatique permettant de maitriser l'environnement autour de la goutte en température et humidité.

De plus, l'échangeur thermique permet d'imposer une température constante ou une rampe au substrat à l'aide d'un cryostat. Sur l'échangeur on peut placer un substrat de notre choix. L'ensemble échangeur thermique et substrat est inclinable.

L'analyse de la solidification est faite à l'aide de visualisations directes par caméra basse fréquence. Ce type de caméra permet d'observer tout le phénomène de solidification mais ne permet pas, en revanche, de visualiser des événements très rapides comme la nucléation ou la recalescence qui sont mis en évidence par d'autres moyens.

A la fin du second chapitre, on a détaillé la procédure d'analyse d'image qui permet de récupérer le contour de la goutte au cours du temps ainsi que la position du front. On ainsi pu montrer que l'hypothèse d'un front plan, le volume calculé à partir du contour de la goutte permettait de connaître la position moyenne du front de solidification au cours du temps. Cette technique peut être pratique pour s'affranchir des problèmes de détection du front. La connaissance du contour de la goutte au cours du temps permettant de connaitre la position du font, on peut réaliser des expériences par ombroscopie où il est plus facile de récupérer le contour de la goutte (mais on perd l'information sur la position du front) .

Dans le chapitre 3 on a pu montrer qu'on retrouve qualitativement quelles que soient les conditions de solidification le même scénario. Un front plan se développe depuis le substrat pour

remonter parallèlement à celui-ci jusqu'au sommet de la goutte. De plus, bien que la nucléation soit stochastique, la solidification est un phénomène relativement reproductible à condition d'être capable de bien contrôler les paramètres expérimentaux.

On a aussi montré que le modèle de *Stefan* ne permettait pas de prédire la cinétique de solidification. À partir de là on a constaté qu'il était possible que l'air ait une influence sur la solidification.

C'est pourquoi dans le chapitre 4 on a travaillé en atmosphère bien contrôlée afin de comprendre le rôle de l'environnement sur la solidification.

Dans ce chapitre on démontre que le processus de condensation peut affecter la vitesse de solidification. On constate une augmentation de la condensation avec l'humidité, ce qui se traduit par un transfert thermique moindre dans la goutte.

On a mis aussi en évidence l'effet de la condensation sur l'effet de pointe en fin de solidification. Plus l'humidité est importante, plus le transfert thermique sur l'extérieur de la goutte est important. Ce qui a tendance à augmenter l'angle au sommet formé par la pointe.

Sous ces conditions la prédiction de $\alpha = 131°$ faite par Marin et al. [31] est le cas limite sans transfert entre la goutte et l'extérieur. Dans ce cas l'angle γ à l'interface liquide-glace prend bien une valeur de 90°. L'augmentation de l'humidité, et donc du transfert de chaleur, fait diminuer la valeur de γ et donc augmente l'angle au sommet.

C'est la première étude sur l'effet concret de l'humidité sur la solidification. Il reste à construire un modèle prédisant l'angle γ avec l'humidité relative ϕ, et donc la prédiction de l'angle α en fonction de l'humidité.

De même une modélisation est nécessaire afin de relier le flux q_l réchauffant le front de solidification avec l'humidité de l'air ϕ par condensation.

On court de ce même chapitre on a également construit un modèle 2D afin de mieux prédire la forme de la goutte au cours de la solidification. Ce modèle repose sur le fait que la partie liquide qui reste à solidifier prend une forme sphérique au cours du temps sous l'effet de la tension de surface. Cela entraine que la dilatation converge vers le centre de la goutte. Le modèle proposé permet de mieux décrire la hauteur finale de la goutte sans pour autant être parfaitement prédictif car il manque dans ce modèle la description finale associée à la formation de la pointe.

Au travers du chapitre 5 on a étudié la solidification sur un plan incliné puis pour des gouttes avec une ligne de contact complexe.

On a ainsi pu montrer que le front de solidification se propage de manière équivalente que le substrat soit incliné ou non dans le cas de gouttes millimétriques. Ainsi des gouttes formées sur une surface froide par condensation gèle de la même manière quel que soit l'inclinaison. Les effets de la gravité sont donc négligeables sur la solidification.

D'autre part l'étude de goutte avec une ligne de contact complexe, n'a pas non plus montré de différence d'un point de vue de la solidification par rapport à des gouttes symétriques. Ainsi pour des nombres de Bond petits, la forme de la goutte n'a pas d'importance sur l'étude réalisée, et on peut ainsi travailler sur des gouttes n'ayant pas une symétrie parfaite.

Cette étude s'est limitée aux cas de goutte millimétriques. Mais que ce passe-t-il pour des gouttes plus importantes ? Si le nombre de Bond B_o n'est plus petit devant 1, les effets de gravité sont dominants sur la tension de surface. Au-delà de déformer la goutte, est-ce que cela modifie la cinétique et l'ange au sommet α ?

Et que peut-on dire de la solidification de flaque, notamment un film de faible épaisseur ? La cinétique est-elle toujours verticale ? La dilatation se retrouve-t-elle au sommet sous la forme d'une pointe ? Si oui, ou se situe la pointe ? Quelle est la transition entre la diffusion verticale et radiale du front de solidification ?

Il est possible de répondre à ces question à l'aide du dispositif expérimental développé et utilisé dans ce travail pour étudier la solidification d'une goutte. Comme la chambre est régulée en température et en humidité, ce dispositif est également opérationnel pour réaliser des expériences

de condensation givrante sur un substrat froid en faisant notamment varier l'humidité, la température de l'air et la température du substrat.

Des premières expériences de condensation givrantes ont été réalisées. La figure 5.21 montre une séquence d'images d'une expérience réalisée avec une température de l'air T_a = 20 °C, une humidité relative ϕ = 40 % et une température imposée au substrat T_w = −10 °C.

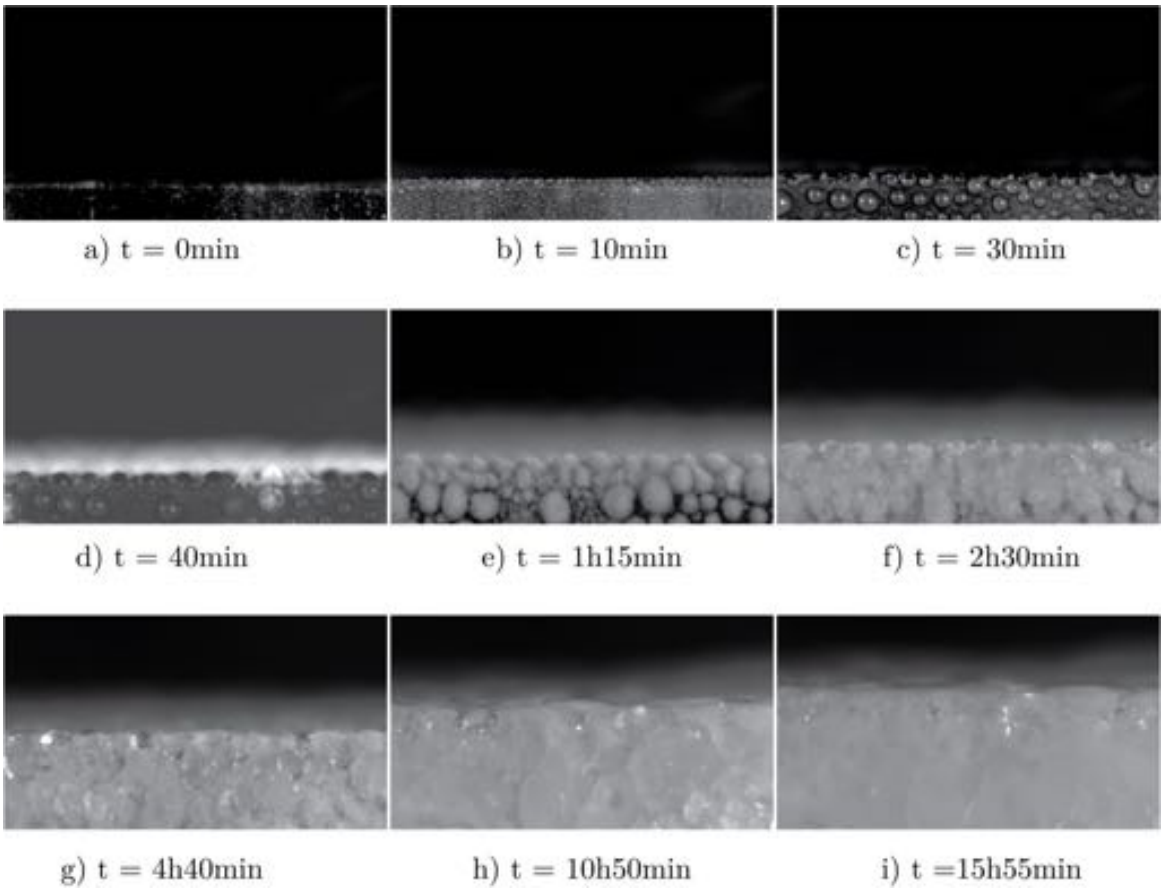


FIGURE 5.21 – Séquence d'image du givrage d'un substrat par condensation givrante.

La séquence d'image montre plusieurs étapes successives jusqu'au givrage du substrat. L'image (a) montre le substrat nu, puis sur l'image (b) on peut distinguer de toutes petites gouttes de condensation se former qui grossissent par condensation/coalescence comme on peut le voir sur l'image (c).

L'image (d) montre le début de la solidification. On y aperçoit certaines gouttes qui sont déjà complètement solidifiées tandis que d'autres sont encore liquides. On constate ici un effet du retard au givrage lié à la nucléation. Sur l'image (e) toutes les gouttes ont alors givré, et la condensation sur la glace commence à "combler" les espaces entre les gouttes (image(f)). Ensuite on observe une couche de glace relativement plate qui se propage principalement perpendiculairement au substrat. La compréhension de la condition givrante et notamment de l'influence des paramètres environnementaux est une perspective de recherche importante puisqu'il se rapproche au plus près de conditions réelles de solidification.

Dans cette thèse, on a uniquement travaillé sur des substrats "modèles" décrivant des conditions de mouillage diverses. Une perspective intéressante serait de prolonger cette étude a différents types de substrat notamment à des surfaces aéronautiques réelles et/ou des prototypes de surface antigivre. On a réalisé quelques expériences sur des surfaces réelles comme on peut le voir sur la figure 5.22.

On constate que le front de solidification remonte depuis le substrat jusqu'au sommet de la

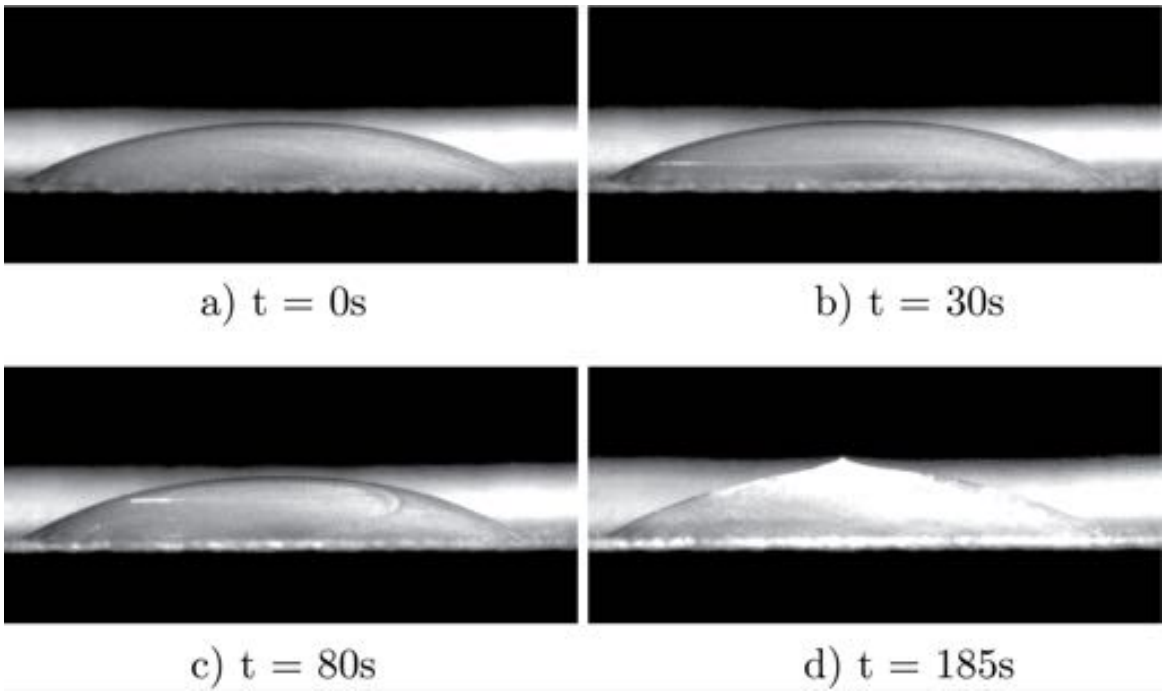


FIGURE 5.22 – Solidification d'une goutte sur un morceau d'un airbus A320 transmis par le partenaire AIRBUS innovation pendant l'ANR ICEWET.

goutte et y forme une pointe comme on a pu le constater au cours de cette thèse. Une étude de l'effet de l'environ permettrait d'étendre la gamme de validité des résultats relevés au cours de cette thèse, mais aussi de mieux comprendre la solidification sur des surfaces réelles.

Bibliographie

[1] Database of the aviation safety network. URL https://aviation-safety.net/. 2

[2] *Rapport final sur "Accident survenu le 25 janvier 2007 sur l'aérodrome de Pau Pyrénées au Fokker F28 Ml0100 immatriculé F-GMPG.* URL https://reports.aviation-safety.net/2007/20070125-0_F100_F-GMPG.pdf. 2

[3] R. T. Balmer. *Modern engineering thermodynamics-textbook with tables booklet.* Academic Press, 2011.

[4] B. C. Bernstein, C. A. Wolff, and F. McDonough. An inferred climatology of icing conditions aloft, including supercooled large drops. part i : Canada and the continental united states. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46(11) :1857–1878, 2007. 2

[5] M. Bragg, G. Gregorek, and J. Lee. Airfoil aerodynamics in icing conditions. *Journal of aircraft*, 23(1) :76–81, 1986.

[6] A. K. Chesters. Modes of bubble growth in the slow-formation regime of nucleate pool boiling. *International Journal of Multiphase Flow*, 4(3) :279–302, 1978. 20

[7] P.-G. De Gennes and F. Brochard-Wyart. *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Belin, 2015. 51

[8] R. de Ruiter, P. Colinet, P. Brunet, J. H. Snoeijer, and H. Gelderblom. Contact line arrest in solidifying spreading drops. *Phys. Rev. Fluids*, 2 :043602, Apr 2017. doi : 10.1103/PhysRevFluids.2.043602. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevFluids.2.043602. 8

[9] J. Dean. Lange's handbook of chemistry. *Material and manufacturing process*, 5(4) :687–688, 1990. 15

[10] Y. Djikaev and E. Ruckenstein. Thermodynamics of heterogeneous crystal nucleation in contact and immersion modes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(46) :11677–11687, 2008. 5

[11] G. Fortin, J.-L. Laforte, and A. Ilinca. Heat and mass transfer during ice accretion on aircraft wings with an improved roughness model. *International Journal of Thermal Sciences*, 45(6) : 595–606, 2006. 2

[12] L. Gao, Y. Liu, and H. Hu. An experimental investigation of dynamic ice accretion process on a wind turbine airfoil model considering various icing conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 133 :930–939, 2019. 2

[13] M. Gosset and H. Sauvageot. A dual-wavelength radar method for ice-water characterization in mixed-phase clouds. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 9(5) :538–547, 1992. 2

[14] C. Gurganus, A. B. Kostinski, and R. A. Shaw. Fast imaging of freezing drops : No preference for nucleation at the contact line. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(12) :1449–1454, 2011. 6, 69

[15] C. Gurganus, A. B. Kostinski, and R. A. Shaw. High-speed imaging of freezing drops : still no preference for the contact line. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(12) :6195–6200, 2013. 6, 8, 69

[16] D. Hare and C. Sorensen. The density of supercooled water. ii. bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit. *The Journal of chemical physics*, 87(8) :4840–4845, 1987. 15

[17] R. Herbaut, P. Brunet, L. Limat, and L. Royon. Liquid spreading on cold surfaces : Solidification-induced stick-slip dynamics. *Physical Review Fluids*, 4(3) :033603, 2019. 8, 39

[18] J. Hindmarsh, D. Wilson, and M. Johns. Using magnetic resonance to validate predictions of the solid fraction formed during recalescence of freezing drops. *International journal of heat and mass transfer*, 48(5) :1017–1021, 2005. 7

[19] H. Hou, Y. Xie, and Q. Li. Large-scale synthesis of single-crystalline quasi-aligned submicrometer cuo ribbons. *Crystal growth & design*, 5(1) :201–205, 2005. 47, 48, 49

[20] L. Huang, Z. Liu, Y. Liu, Y. Gou, and L. Wang. Effect of contact angle on water droplet freezing process on a cold flat surface. *Experimental thermal and fluid science*, 40 :74–80, 2012. 47, 48, 50, 51

[21] M. F. Ismail and P. R. Waghmare. Universality in freezing of an asymmetric drop. *Applied Physics Letters*, 109(23) :234105, 2016. 7, 9, 135, 137

[22] Z. Jin, Z. Wang, D. Sui, and Z. Yang. The impact and freezing processes of a water droplet on different inclined cold surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 97 :211–223, 2016. 9

[23] S. Jung, M. K. Tiwari, N. V. Doan, and D. Poulikakos. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces. *Nature communications*, 3 :615, 2012. 6, 19, 69

[24] P. Kavehpour, S. Davis, and F. Tavakoli. When a water drop freezes before it solidifies. In *APS Division of Fluid Dynamics Meeting Abstracts*, 2012. 7

[25] M. R. Kumjian. Principles and applications of dual-polarization weather radar. part i : Description of the polarimetric radar variables. *Journal of Operational Meteorology*, 1, 2013. 2

[26] S. Lasher-Trapp, S. Anderson-Bereznicki, A. Shackelford, C. H. Twohy, and J. G. Hudson. An investigation of the influence of droplet number concentration and giant aerosol particles upon supercooled large drop formation in wintertime stratiform clouds. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 47(10) :2659–2678, 2008. 2

[27] M. Lebon et al. *Etude de la dynamique de bulles formées en paroi par injection ou ébullition : effet de la gravité et des forces hydrodynamiques*. PhD thesis, 2016. 55

[28] V. Lehtomäki and I. W. Task. Wind energy in cold climates available technologies-report. 2016. 2

[29] R. M. Lhermitte. Cloud and precipitation remote sensing at 94 ghz. *IEEE transactions on geoscience and remote sensing*, 26(3) :207–216, 1988. 2

[30] Y. Liu and H. Hu. An experimental investigation on the unsteady heat transfer process over an ice accreting airfoil surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122 :707–718, 2018. 2

[31] 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*, 113(5) :054301, 2014. 7, 8, 9, 62, 71, 138, 139, 144, 146

[32] A. Sanz, J. Meseguer, and L. Mayo. The influence of gravity on the solidification of a drop. *Journal of Crystal Growth*, 82(1-2) :81–88, 1987. 7

[33] A. Schetnikov, V. Matiunin, and V. Chernov. Conical shape of frozen water droplets. *American Journal of Physics*, 83(1) :36–38, 2015. 7

[34] S. Schiaffino and A. A. Sonin. Molten droplet deposition and solidification at low weber numbers. *Physics of fluids*, 9(11) :3172–3187, 1997. 8

[35] S. Schiaffino and A. A. Sonin. Motion and arrest of a molten contact line on a cold surface : an experimental study. *Physics of fluids*, 9(8) :2217–2226, 1997. 8

[36] S. Schiaffino and A. A. Sonin. On the theory for the arrest of an advancing molten contact line on a cold solid of the same material. *Physics of fluids*, 9(8) :2227–2233, 1997. 8

[37] R. P. Sear. Nucleation at contact lines where fluid–fluid interfaces meet solid surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(46) :466106, 2007. 5

[38] R. P. Sear. The non-classical nucleation of crystals : microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate. *International Materials Reviews*, 57 (6) :328–356, 2012. 5

[39] R. A. Shaw, A. J. Durant, and Y. Mi. Heterogeneous surface crystallization observed in undercooled water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(20) :9865–9868, 2005. 5

[40] J. H. Snoeijer and P. Brunet. Pointy ice-drops : How water freezes into a singular shape. *American journal of physics*, 80(9) :764–771, 2012.

[41] J. H. Snoeijer and P. Brunet. Pointy ice-drops : How water freezes into a singular shape. *American journal of physics*, 80(9) :764–771, 2012. 7

[42] J. Stefan. Über die theorie der eisbildung, insbesondere über die eisbildung im polarmeere. *Annalen der Physik*, 278(2) :269–286, 1891. 3, 16

[43] S. Suzuki, A. Nakajima, N. Yoshida, M. Sakai, A. Hashimoto, Y. Kameshima, and K. Okada. Freezing of water droplets on silicon surfaces coated with various silanes. *Chemical Physics Letters*, 445(1) :37–41, 2007. 6, 8, 69

[44] F. Tavakoli, A. Sarkissians, and P. Kavehpour. When water freezes before it solidifies. *arXiv preprint arXiv :1210.3759*, 2012. 4

[45] F. Tavakoli, S. H. Davis, and H. P. Kavehpour. Spreading and arrest of a molten liquid on cold substrates. *Langmuir*, 30(34) :10151–10155, 2014. 8

[46] F. Tavakoli, S. H. Davis, and H. P. Kavehpour. Freezing of supercooled water drops on cold solid substrates : initiation and mechanism. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12 (5) :869–875, 2015. 7

[47] V. Thiévenaz, T. Séon, and C. Josserand. Solidification dynamics of an impacted drop. *Journal of Fluid Mechanics*, 874 :756–773, 2019. 10, 38

[48] X. Zhang, X. Wu, J. Min, and X. Liu. Modelling of sessile water droplet shape evolution during freezing with consideration of supercooling effect. *Applied Thermal Engineering*, 125 :644–651, 2017. 7

[49] X. Zhang, X. Liu, X. Wu, and J. Min. Simulation and experiment on supercooled sessile water droplet freezing with special attention to supercooling and volume expansion effects. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 127 :975–985, 2018. 7

[50] X. Zhang, X. Liu, J. Min, and X. Wu. Shape variation and unique tip formation of a sessile water droplet during freezing. *Applied Thermal Engineering*, 147 :927–934, 2019. 7