

# Amélioration de la transmission des ultrasons dans les métaux liquides dans un environnement à haute température

par

Thibault DOASSANS-CARRÈRE

MÉMOIRE PAR ARTICLE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE  
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE  
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE LA MÉCANIQUE  
M. SC. A.

MONTRÉAL, LE 08 OCTOBRE 2024

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Thibault Doassans-Carrère, 2024



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

**PRÉSENTATION DU JURY**

CE RAPPORT DE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Pierre Bélanger, directeur de mémoire  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Mohammad Jahazi, président du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Elmira Moosavi, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 23 SEPTEMBRE 2024

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE



## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche, Pierre Bélanger, pour son accompagnement tout au long du mémoire. Ses remarques, ses conseils et son expérience dans le domaine ultrasonore ont été d'une aide très précieuse. La confiance qu'il a placée en moi m'a permis de grandir personnellement et de donner le meilleur de moi-même pour réaliser ce projet. Ensuite, je voudrais remercier Sévan Bouchy et Baptiste Gauthier, fondateurs de Matrius Technologies, pour m'avoir confié ce projet. Leur regard critique et leurs conseils m'ont fortement aidé tout au long du mémoire. Merci aux diverses personnes du laboratoire PulETS, étudiants, doctorants et stagiaires de m'avoir accompagné dans la réalisation des expériences menées. Merci aux 219 (Adrien, Hugo H-C., Hugo M.) et aux 221 (Paul, Antoine) pour leur soutien précieux et l'ambiance de travail qu'ils ont apporté lors de ses 2 ans.

Je remercie tous mes amis que j'ai rencontré à l'ETS sans qui je n'aurais pu vivre d'aussi belles années de maîtrise. Merci à Marie-Alice, Baptiste, Clément, Marion, Justin, Julianne pour tous les bons moments passés ensemble le midi ou lors des pauses à l'ETS. Un grand merci à mes colocataire, Sami et Mathieu, pour leurs encouragements et leur soutien pendant ces deux années.

Je voudrais remercier, tout particulièrement, Maxime, mon acolyte de travail breton, pour m'avoir écouté, conseillé, et encouragé pendant mon mémoire. Les moments passés ensembles au laboratoire ou en dehors ont beaucoup compté pour moi. De collègue de travail nous sommes devenus meilleurs amis, et si notre séjour à Montréal touche bientôt à sa fin, j'espère que notre amitié perdurera dans le temps.

Je voudrais également remercier Mathilde, ma copine, à qui je dois en partie la réussite de ce mémoire. Son affection, ses encouragements, sa positivité et son soutien m'ont été très précieux pendant ces derniers mois de travail. Merci à elle d'avoir été là dans les moments difficiles, de m'avoir donné confiance et de me rendre heureux.

Pour finir, je souhaite remercier mes parents qui, même à l'autre bout de la planète, n'ont cessé de me soutenir et d'être présents pour moi. Merci à eux, d'avoir tout fait pour que je puisse grandir et réaliser mes rêves. C'est pourquoi, je leur dédie la réussite de ce mémoire et de l'article scientifique qui marquent la fin de 20 ans d'études.

# **Amélioration de la transmission des ultrasons dans les métaux liquides dans un environnement à haute température**

THIBAUT DOASSANS-CARRÈRE

## **RÉSUMÉ**

Pour assurer l'inspection des réacteurs à neutrons rapides de 4<sup>ème</sup> génération, l'immersion de sondes ultrasonores dans les métaux liquides représente un enjeu majeur du domaine de l'énergie atomique. Le sodium fondu est le métal liquide envisagé pour le refroidissement des futurs réacteurs nucléaires. Diverses expériences menées sur ce métal liquide ont été réalisées et ont montré les difficultés à obtenir de bonnes transmissions ultrasonores à cause d'un couplage acoustique instable. De plus, la propagation des ondes acoustiques dans les métaux liquides demeure un sujet peu détaillé dans la littérature et les résultats acquis sont encore trop peu nombreux. Par ailleurs, réaliser des expériences avec du sodium liquide est très contraignant car il est hautement réactif à l'air ambiant, dangereux pour l'homme et nécessite donc un environnement neutre pour être utilisé. La découverte de nouveaux métaux liquides non toxiques aux propriétés intéressantes offre ainsi de nouvelles alternatives plus sécuritaires pour l'homme. C'est dans cette optique que se place cette étude menée sur le galinstan. Cet alliage de gallium, indium et étain présente d'excellentes caractéristiques dont une bonne stabilité chimique et une aptitude à être facilement manipulable à l'air ambiant. Étant liquide à température ambiante, il a été possible de réaliser des expériences sur une large gamme de températures. Néanmoins, le galinstan a le défaut de s'oxyder en présence d'oxygène formant ainsi une fine couche solide d'oxyde de gallium à sa surface afin de l'isoler de l'air ambiant. Améliorer la transmission des ultrasons dans les métaux liquides dans un environnement à haute température, tout en contrant les effets de l'oxydation, sont les enjeux de ce projet. Pour y parvenir, un protocole expérimental visant à identifier puis optimiser des paramètres améliorant le couplage acoustique entre la sonde et le galinstan, a été utilisé. À la suite de cela, différentes expériences ont été réalisées en immergeant des sondes ultrasonores dans le galinstan à des températures allant de 22°C jusqu'à 200°C. Les résultats montrent qu'il s'agit des propriétés viscoélastiques de la couche d'oxyde du galinstan qui limitent la propagation des ultrasons dans le métal liquide en favorisant la formation de bulles d'air à l'interface. En effet, la rugosité de surface du film facilite le piégeage de bulles d'air entre la sonde et la couche d'oxyde. Le dépôt de flux de soudage sur la surface immergée de la sonde a permis d'améliorer drastiquement les résultats de 72% à température ambiante et de 50% à 200°C. L'utilisation de flux s'est révélée être une méthode robuste lors de diverses immersions successives bien qu'elle puisse réduire la pureté du galinstan. Finalement, cette étude a montré que l'optimisation de paramètres clés (matériau et rugosité de la couche adaptative, flux de soudure, présence de la couche d'oxyde, vitesse d'immersion) pour le couplage acoustique permettait d'améliorer la transmission des ultrasons de manière significative dans le galinstan tant à température ambiante qu'à haute température (200°C).

**Mots-clés :** ondes ultrasonores, réflexion et transmission, haute température, métal liquide, galinstan, oxydation





# **Improving ultrasonic waves transmission through liquid metals in a high temperature environment**

Thibault DOASSANS-CARRÈRE

## **ABSTRACT**

To ensure the integrity of fast neutron reactor, the immersion of ultrasonic probes in liquid metals stands as a major challenge in this field of energy. Molten sodium is the liquid metal envisaged for cooling new 4th generation nuclear reactors. Numerous experiments have been performed with this liquid metal, demonstrating the difficulty of obtaining good ultrasonic transmissions due to unstable acoustic coupling. Moreover, the propagation of acoustic waves in liquid metals is still a poorly covered topic in the literature, and the results obtained are still too few. Furthermore, conducting experiments with liquid sodium is very restrictive, as it is highly reactive in air and therefore requires a neutral environment to be used. The discovery of new, non-toxic liquid metals with interesting properties is relevant as they can replace most common human-dangerous liquid metals (sodium, mercury). It is in this perspective that this study using galinstan has been carried out. This gallium-based alloy has excellent characteristics, including good chemical stability and the ability to be easily handled in ambient air. Being liquid at room temperature, it was possible to conduct experiments over a wide temperature range. However, galinstan has the drawback of oxidizing in the presence of oxygen, forming a thin passivation layer on its surface to isolate it from ambient air. The challenge of this project is to improve ultrasound transmission in liquid metals in a high-temperature environment, while handling the effects of oxidation. To achieve this, an experimental protocol was used to identify and optimize parameters that improve the acoustic coupling between the probe and the galinstan. This was followed by experiments immersing ultrasonic probes in galinstan at temperatures ranging from 22°C to 200°C. The results show that it is the viscoelastic properties of the galinstan's oxide layer that limit ultrasound propagation in the liquid metal by promoting the formation of air bubbles at the interface. Depositing soldering flux on the immersed surface of the probe drastically improved results by 72% at room temperature and 50% at 200°C. The use of flux proved to be a robust method during successive immersions. Finally, this study showed that optimizing key parameters for acoustic coupling significantly improved ultrasound transmission in galinstan at both room temperature and high temperature (200°C).

**Key words:** ultrasonic waves, reflection and transmission, high temperature, liquid metal, galinstan, oxidation



## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1    REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1    Introduction à la physique des ondes ultrasonores .....	5
1.1.1    Propagation des ondes ultrasonores.....	6
1.1.1.1    Propagation dans un solide .....	6
1.1.1.2    Propagation dans un liquide.....	12
1.1.2    Réflexion et transmission à une interface .....	17
1.1.2.1    Impédance acoustique.....	17
1.1.2.2    Coefficients de réflexion et de transmission.....	18
1.1.3    Phénomène d'absorption.....	20
1.1.4    Phénomène de diffusion.....	21
1.1.5    A-Scan.....	22
1.2    Introduction d'un métal liquide émergent : le galinstan.....	24
1.2.1    Propriétés du galinstan.....	25
1.2.2    Oxydation du galinstan.....	26
1.2.3    Propriétés mécaniques de la couche d'oxydes.....	29
1.2.4    Solutions pour contrer l'oxydation .....	29
1.3    Principe de mouillage .....	30
1.3.1    Introduction.....	30
1.3.2    Définition du mouillage.....	31
1.3.3    Mouillage sur une surface idéale .....	31
1.3.4    Mouillage à une interface composite.....	32
1.3.5    Paramètres influençant la mouillabilité .....	35
1.3.6    Mouillage de métaux liquides.....	37
1.3.6.1    Le sodium.....	37
1.3.6.2    Le lithium.....	38
1.3.6.3    Le galinstan.....	39
1.4    Transmission des ultrasons dans les métaux liquides.....	40
1.4.1    Étude de la transmission ultrasonore dans le sodium .....	40
1.4.2    Étude de la transmission ultrasonore dans le gallium.....	43
1.4.3    Conclusion .....	43
CHAPITRE 2    IMPROVING ULTRASONIC WAVES TRANSMISSION THROUGH GALINSTAN IN A HIGH-TEMPERATURE ENVIRONMENT .....	45
2.1    Abstract.....	45
2.2    Introduction.....	46
2.3    Material and methods.....	48
2.3.1    Galinstan properties .....	48
2.3.1.1    Liquid metal properties.....	48
2.3.1.2    Oxide film formation .....	50

2.3.1.3	Oxide film composition .....	50
2.3.1.4	Oxide film thickness .....	51
2.3.1.5	Oxide viscoelastic properties .....	52
2.3.1.6	Oxide chemical properties .....	53
2.3.2	Ultrasonic transducers characteristics.....	54
2.3.2.1	Matching layer material .....	54
2.3.2.2	Matching layer roughness.....	56
2.3.2.3	Ultrasonic probes .....	56
2.3.2.4	Acquisition features .....	57
2.3.3	Transmission modeling.....	57
2.3.4	Experimental protocol.....	58
2.3.4.1	Successive immersions while oxidation process .....	59
2.3.4.2	Short-term immersions at room temperature .....	60
2.3.4.3	Successive immersions under optimal conditions .....	61
2.3.4.4	Short-term immersions at elevated temperatures.....	61
2.4	Results.....	62
2.4.1.1	Successive immersions while oxidation process .....	62
2.4.1.2	Short-term immersions at room temperature .....	63
2.4.1.3	Successive immersions under optimal conditions .....	65
2.4.1.4	Short-term immersions at elevated temperatures.....	66
2.5	Discussion .....	67
2.5.1	Wettability and transmission.....	67
2.5.2	Oxide layer surface roughness.....	68
2.5.3	Flux action .....	71
2.5.4	Effect of temperature .....	72
2.5.5	Optimal transmission conditions.....	72
2.6	Conclusion .....	73
2.7	Acknowledgements.....	74
CHAPITRE 3	COMMENTAIRES SUPPLÉMENTAIRES .....	75
3.1	Modélisation de la transmission.....	75
3.1.1	Hypothèses et conservation de l'énergie.....	75
3.1.2	Modèle de transmission .....	76
3.1.3	Limites du modèle.....	82
3.2	Problèmes rencontrés lors des immersions .....	83
3.3	Altération du Galinstan.....	85
CONCLUSION	.....	87
ANNEXE I	Montage expérimental lors des tests à haute température.....	89
BIBLIOGRAPHIE	.....	91

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Impédances acoustiques de divers liquides et solides (Cheeke 2017).....18
Tableau 1.2	Angle de contact $\theta^*$ moyen et écart-type mesurés pour chacun des échantillons épais.....38
Tableau 2.1	Detailing of the physical properties of galinstan (Wang et al. 2021; Yan et al. 2018; Yu et Kaviany 2014; Zuraiqi et al. 2020) .....49
Tableau 2.2	Behavior of galinstan droplet at different oxygen trace levels (Liu et al. 2012) .....53
Tableau 2.3	Acoustic impedance of different materials. The acoustic impedance of PZT4 is provided only for reference as the probe used in this study did not use this material as an active element (Anon s. d.-b) .....55
Tableau 2.4	Maximum ultrasonic transmission coefficients based on equation (2.6)...56
Tableau 2.5	Features of Evident and Matrius Technologies transducers .....57
Tableau 2.6	Acquisition features .....57
Tableau 2.7	Standard deviations of all amplitudes at different temperatures.....67



## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Illustration des ondes de compression (a) et des ondes de cisaillement (b).....12
Figure 1.2	Schéma du plan d'incidence dans le cas d'une interface solide-liquide .....20
Figure 1.3	Illustration du phénomène de dispersion dû à la rugosité.....22
Figure 1.4	Schéma simplifié d'un contrôle à l'aide d'une sonde ultrasonore - A-scan d'un signal ultrasonore de fréquence 2.25Mhz .....24
Figure 1.5	Schéma d'oxydation de la surface du galinstan avant l'oxydation (a) et après la passivation (b).....27
Figure 1.6	Schéma d'un système solide-liquide mouillant ( $\theta Y < 90^\circ$ ) .....32
Figure 1.7	Schéma d'un système solide-liquide non mouillant ( $\theta Y > 90^\circ$ ) .....32
Figure 1.8	Schéma du modèle de Wenzel .....33
Figure 1.9	Schéma d'une interface composite .....34
Figure 1.10	Schéma du montage expérimental : section carrée de test avec la sonde ultrasonore installée .....41
Figure 2.1	Comparison between an oxidized galinstan surface (left) and non-oxidized galinstan surface (right).....50
Figure 2.2	Schema of transducer immersion in galinstan, with the presence of the oxide film at the outer surface of galinstan (dark blue) .....60
Figure 2.3	Schema of the four short-term immersion scenarios .....61
Figure 2.4	Mean signal amplitudes and standard deviations assessed over consecutive immersions during oxidation .....62
Figure 2.5	Mean signal amplitudes and standard deviations at room temperature assessed across four distinct scenarios - A (oxide layer, no flux), B (oxide layer, flux), C (oxide free, no flux), D (oxide free, flux).....63
Figure 2.6	Mean signal amplitudes with standard deviations evaluated over ten consecutive immersions under optimal conditions .....65

Figure 2.7	Mean amplitudes of transmitted signals at different temperatures assessed across four distinct scenarios - A (oxide layer, no flux), B (oxide layer, flux), C (oxide free, no flux), D (oxide free, flux).....	66
Figure 2.8	Adhesion of the smooth oxide layer on titanium matching layer, the film is distributed over almost the entire surface.....	69
Figure 2.9	Mismatch at the oxide layer-matching layer interface – the “wrinkles” involve air pocket formation.....	69
Figure 2.10	Evolution of the surface of the oxide layer over time during the first experiment.....	70
Figure 2.11	Disruption of the oxide film after an immersion of the matching layer with a flux layer applied – a tear zone separates the rough oxide layer (upper zone) and the immersion zone (lower zone).....	71
Figure 3.1	Schéma des chemins de propagation d'onde dans le cas d'émersion (a) et d'immersion (b) de la sonde, avec $E_0$ l'énergie émise, $E_R$ l'énergie réfléchie et $E_T$ l'énergie transmise .....	77
Figure 3.2	Comparaison de l'enveloppe de Hilbert d'un signal en émersion (a) et en immersion (b), avec $E_R$ l'énergie réfléchie et $E_T$ l'énergie transmise.....	79
Figure 3.3	A-scan enregistré lors d'une immersion - l'écho de l'onde réfléchie est isolé pour réaliser une transformée de Fourier plus précise (barres rouges).....	81
Figure 3.4	Comparaison des amplitudes normalisées de l'énergie réfléchie en immersion et en émersion en fonction de la fréquence - Les signaux sont normalisés par rapport à l'amplitude max du signal en émersion .....	82
Figure 3.5	Schéma de la position de la couche adaptative dans le plan de la surface du galinstan oxydé .....	84
Figure 3.6	Schéma de la répartition des immersions de la couche adaptative lors des scénarios A et B des expériences 2 et 4.....	85



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CND / NDT    Contrôle Non Destructif (*Non-Destructive Testing*)

LM            *Liquid Metal*

RNR           Réacteur à Neutrons Rapides



## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$\theta^*$	Angle apparent
$\theta_Y$	Angle d'Young
$v$	Célérité d'une onde
$a$	Coefficient d'absorption
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\hat{T}$	Coefficient de transmission
$\hat{R}$	Coefficient de réflexion
$\chi$	Compressibilité
$\sigma$	Contrainte
$\varepsilon$	Déformation
$u$	Déplacement
$D$	Dilatation
$\vec{x}$	Direction unidimensionnelle
$F$	Force
$f$	Fréquence d'acquisition
$Z$	Impédance acoustique
$Hz$	Hertz
$\lambda$	Longueur d'onde
$\rho$	Masse volumique
$mm$	Millimètre
$E$	Module d'Young
$k$	Nombre d'onde

$r$	Paramètre de rugosité du modèle de Wenzel
$\varphi$	Potentiel scalaire
$\vec{\psi}$	Potentiel vecteur
$P$	Pression instantanée
$p$	Pression acoustique
$\omega$	Pulsation
$S$	Surface
$dx$	Taille d'un élément infinitésimal
$\sigma_{ij}$	Tenseur de contrainte
$\varepsilon_{ij}$	Tenseur de deformation
$C_{ijkl}$	Tenseur de raideur
$t$	Temps
$v_L$	Vitesse des ondes longitudinales
$v_T$	Vitesse des ondes transverses
$V$	Volume

## INTRODUCTION

Les métaux liquides sont largement utilisés dans de nombreux secteurs de l'industrie allant de l'énergie nucléaire à l'ingénierie biomédicale, en passant par l'électronique et la robotique (Morley et al. 2008; Wang, Wang, et Rao 2021). Le sodium fondu a notamment été employé dans le réacteur à neutrons rapides (RNR) du programme SUPERPHÉNIX en 1987 (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives 2014). Ce métal est de nouveau à l'étude dans le développement des réacteurs nucléaires de 4<sup>ème</sup> génération en tant que fluide caloporteur. Afin d'assurer l'intégrité et la sécurité des réacteurs, il est indispensable de planifier de nombreux contrôles des structures présentes dans les réacteurs. Certaines de ces structures sont entourées de sodium liquide, nécessitant l'immersion des dispositifs de contrôle dans le métal liquide. Cependant, les contraintes liées au sodium (toxicité, réactivité avec l'air, opacité) rendent plus difficile les contrôles périodiques. De plus, la haute température présente dans les réacteurs, même à l'arrêt, limite les technologies d'inspection utilisées (Paumel 2008; Paumel, Moysan, et Baqué 2008).

Le Contrôle Non Destructif (CND) apparaît comme la solution la plus pertinente pour effectuer des inspections compte tenu de l'ensemble des contraintes imposées. En effet, le CND réunit un ensemble de méthodes permettant de caractériser l'intégrité des structures et des matériaux, sans les endommager. L'éventail de ces techniques d'inspection est large : le simple contrôle visuel, l'émission d'ultrasons, l'émission de rayons X, l'imagerie à résonance magnétique, ainsi que l'application de courants de Foucault. De toutes ces techniques, le CND par ultrasons est la technique d'inspection la plus adaptée pour la surveillance de réacteurs nucléaires. Elle est simple d'utilisation, peu onéreuse et permet notamment de s'astreindre à l'opacité du sodium et de la haute température présente dans le réacteur (Paumel 2008).

Comme évoqué précédemment, l'inspection des futurs RNR nécessite des dispositifs de contrôle (sondes ultrasonores) immergeables dans le métal liquide, capables de résister aux conditions environnantes difficiles. La transmission des ultrasons dans le sodium fondu dépend notamment du couplage acoustique entre le traducteur et le métal liquide. Cette condition expérimentale, difficile à obtenir, amène à des signaux ultrasonores souvent

faibles, variables, et non répétables. C'est pourquoi des études ont été menées afin d'améliorer le couplage acoustique entre la technologie ultrasonore et certains métaux liquides dont le sodium, le gallium ou le mercure (Brito et al. 2001; Paumel 2008; Paumel et al. 2008; Takeda et Kikura 2002).

Dans le but d'éviter les contraintes liées à l'emploi de sodium, le galinstan, alliage à base de gallium, a été utilisé lors des différentes expériences menées dans ce mémoire pour les raisons suivantes : il est liquide à température ambiante, non-toxique pour l'homme, et non réactif à l'air ambiant. Grâce à l'utilisation du galinstan, il n'est pas nécessaire d'effectuer les mesures dans un environnement neutre ; ce procédé pouvant se révéler être très onéreux et difficile d'utilisation. Toutefois, il faut noter que le galinstan s'oxyde instantanément en présence d'oxygène formant une couche protectrice à sa surface ce qui complique l'obtention d'un couplage optimal entre le traducteur et le galinstan.

## **0.1 Objectifs**

L'objectif principal est d'améliorer la transmission des ultrasons dans le galinstan aussi bien à température ambiante qu'à haute température, dans une atmosphère non contrôlée. De plus, compte tenu de la difficulté posée par l'oxydation, il se révèle être indispensable de développer une solution pour détruire la couche d'oxydes à la surface du métal liquide pour faciliter la transmission des ultrasons.

Par conséquent, le premier chapitre de ce mémoire présente les notions liées à la connaissance du sujet : la physique des ondes ultrasonores, la théorie sur le couplage acoustique, puis les expériences conduites dans le cadre de mesures ultrasonores dans les métaux liquides. Le deuxième chapitre introduit l'article soumis au journal Ultrasonics. Ce dernier décrit le protocole expérimental réalisé pour répondre aux différents objectifs du mémoire, les résultats obtenus ainsi que les commentaires qui en découlent. Le dernier chapitre apporte des informations complémentaires sur la modélisation de la transmission et décrit les difficultés rencontrées lors des expériences conduites durant ce mémoire.

Il est important de noter que cette étude semble être la toute première à réaliser des mesures ultrasonores dans le galinstan puisque notre veille de littérature n'en a identifié aucune. De plus, j'ai personnellement eu l'opportunité de présenter ce projet lors de la 20<sup>ème</sup> édition de la World Conference of Non-Destructive Testing (WCNDT) à Séoul, le 27 mai 2024.





## **CHAPITRE 1**

### **REVUE DE LITTÉRATURE**

L'immersion de sonde ultrasonore dans les métaux liquides est une approche assez récente. En effet, peu de notions théoriques sont à disposition et le nombre d'expériences menées est relativement réduit. Tout d'abord, ce chapitre présentera les principes fondamentaux de la physique des ondes ultrasonores qui serviront à mener à bien notre étude. Par la suite, les propriétés du galinstan seront présentées ainsi que les difficultés posées par l'oxydation du métal liquide. Ensuite, le principe de mouillage d'un liquide sera introduit puisqu'il est une condition nécessaire à la bonne transmission des ondes ultrasonores dans ce milieu. Une présentation des diverses expériences de propagation d'ultrasons dans des métaux liquides conclura ce chapitre.

#### **1.1 Introduction à la physique des ondes ultrasonores**

Le Contrôle Non Destructif (CND) a pris une place de plus en plus importante dans l'industrie d'aujourd'hui grâce à la sécurité qu'il assure. Il est devenu, avec le temps, un élément indispensable de la maintenance prédictive qui a pour objectif de détecter des défauts dans les structures et d'éviter ainsi de graves accidents humains. Les découvertes progressives relatives à la physique des ondes ont permis au CND de se diversifier et de s'appliquer à un large éventail de cas d'études. L'une des techniques les plus utilisées est le contrôle par ultrasons. La théorie des ultrasons a été détaillée dans de nombreux ouvrages (Cheeke 2017; Schmerr 2016; Shull 2016). Cette connaissance de la physique des ondes ultrasonores est indispensable pour établir le protocole expérimental, comprendre, analyser et justifier les résultats obtenus à partir des signaux mesurés.

### 1.1.1 Propagation des ondes ultrasonores

Les ultrasons sont des ondes mécaniques se propageant dans un milieu matériel (solide ou liquide) à une fréquence supérieure au domaine audible, soit 20 kHz. Il existe trois principaux types d'ondes ultrasonores qui diffèrent en fonction de leur manière de propagation : les ondes de volume (longitudinale, transversale), les ondes de surface (aussi appelées ondes de Rayleigh), et les ondes guidées. Dans cette étude, seules les ondes de volume seront étudiées car les deux autres formes d'ondes se déplacent seulement dans un plan parallèle à une surface, et sur une faible épaisseur. Elles ne sont donc pas adaptées à la problématique de l'étude qui requiert une propagation perpendiculaire à une interface.

Les ondes de volume correspondent à une déformation locale en 3 dimensions de la matière. Si le déplacement des particules est dans le même sens que la direction de propagation de l'onde, on parle d'onde longitudinale ou de compression. Dans le cas où le déplacement des particules est compris dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation, les ondes sont dites transversales ou de cisaillement. Ces dernières ont la particularité de ne pas se propager dans les liquides. Dans la mesure où les ondes doivent être transmises dans le métal liquide, il est donc judicieux de se focaliser sur la propagation des ondes de compression pour cette étude.

Dans cette étude, les ondes ultrasonores émises se déplacent dans un solide avant d'atteindre le métal liquide. La compréhension de la propagation ultrasonique dans ces milieux est donc essentielle. Pour cela, la théorie développée par (Cheeke 2017) permettra une meilleure compréhension des équations régissant le comportement des ondes.

#### 1.1.1.1 Propagation dans un solide

Dans un milieu homogène, isotrope et unidimensionnel (suivant l'axe  $x$ ), on considère un élément infinitésimal de longueur  $\partial x$ , soumis à un allongement  $\partial u$  dû à l'application d'une force  $F$ , orientée suivant l'axe  $\vec{x}$ . La déformation  $\varepsilon$  de l'élément qui en résulte est définie par l'Équation 1.1 :

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (1.1)$$

Par la suite, le physicien Hooke relie la contrainte à la déformation en écrivant :

$$\sigma \equiv c\varepsilon \quad (1.2)$$

avec  $c$  la constante d'élasticité. Au XVII<sup>ème</sup> siècle, Newton établit le principe fondamental de la dynamique de la manière suivante :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (1.3)$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du milieu. La propagation d'une onde suit l'équation différentielle de d'Alembert, en combinant l'Équation (1.1), la loi de Hooke (Équation 1.2) et la deuxième loi de Newton (Équation 1.3). Ainsi, dans un milieu unidimensionnel, homogène et isotrope, l'équation de propagation s'écrit alors :

$$v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (1.4)$$

Toutes les solutions générales de cette équation amènent à l'expression suivante du déplacement :

$$u = A_1 \exp j(\omega t - kx) + A_2 \exp j(\omega t + kx) \quad (1.5)$$

avec la pulsation d'onde  $\omega$ , le nombre d'onde  $k = \frac{\omega}{v}$  et la célérité de l'onde  $v = \sqrt{c/\rho}$ ,  $A_1$  et  $A_2$  deux constantes. Le premier terme correspond à une propagation suivant les  $x$  positifs, alors que le second membre représente une propagation suivant les  $x$  négatifs.

Dans la réalité les ondes évoluent dans l'espace, ainsi pour un solide homogène, isotrope et élastique en trois dimensions, on obtient l'Équation (1.6) en appliquant la sommation d'Einstein :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (1.6)$$

Pour un solide de l'espace, la loi de Hooke devient :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.7)$$

avec  $\sigma_{ij}$  le tenseur de contrainte,  $c_{ijkl}$  le tenseur de raideur, et  $\varepsilon_{kl}$  le tenseur de déformation.

Deux écritures sont possibles pour exprimer la loi Hooke en fonction de paramètres mécaniques. La première utilise les coefficients de Lamé,  $\lambda$  et  $\mu$ , la seconde s'exprime en fonction des paramètres de raideur,  $c_{11}$  et  $c_{44}$ . Les équations (1.8) et (1.9) lient ces différents paramètres.

$$\mu = c_{44} \quad (1.8)$$

$$\lambda = c_{11} - c_{44} \quad (1.9)$$

La loi de Hooke se réécrit de la manière suivante en utilisant les coefficients de Lamé:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \lambda \varepsilon_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \\ &= \lambda \varepsilon_{ij} + \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Puisqu'un solide est un élément de l'espace, une déformation de ce dernier s'effectue dans toutes les directions. On note  $D$  la dilatation du solide :

$$D = \text{div}(\vec{u}) = \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \quad (1.11)$$

En remplaçant dans la loi de propagation, on obtient :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \lambda \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right] + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} + \mu \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (1.12)$$

En mettant sous forme vectorielle, l'expression devient :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \Delta \vec{u} \quad (1.13)$$

Avec  $\Delta \vec{u}$  le laplacien du vecteur  $\vec{u}$  qui est défini par l'Équation (1.14) :

$$\Delta \vec{u} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) \quad (1.14)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \mu \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) \quad (1.15)$$

On admet que tout vecteur peut se décomposer selon la décomposition de Helmholtz. En posant  $\phi$  un potentiel scalaire et  $\vec{\psi}$  un potentiel vecteur, on obtient :

$$\vec{u} = \vec{\nabla} \phi + \vec{\nabla} \wedge \vec{\psi} \quad (1.16)$$

On pose  $a$  un scalaire et  $\vec{b}$  un vecteur. D'après les propriétés des opérateurs vectoriels, il est possible d'écrire les relations suivantes :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} a \equiv 0 \quad (1.17)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \wedge \vec{b} \equiv 0 \quad (1.18)$$

On intègre l'Équation (1.16) dans l'équation de mouvement (1.15) :

$$\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \rho \frac{\partial^2 (\vec{\nabla} \wedge \vec{\Psi})}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \varphi) - \mu \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{\Psi})) \quad (1.19)$$

En appliquant les définitions des différents opérateurs vectoriels, il est possible de dissocier une partie scalaire et une partie vectorielle. Cela amène aux 2 équations suivantes :

$$\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \Delta(\vec{\nabla} \varphi) \quad (1.20)$$

$$\rho \frac{\partial^2 (\vec{\nabla} \wedge \vec{\Psi})}{\partial t^2} = \mu \Delta(\vec{\nabla} \wedge \vec{\Psi}) \quad (1.21)$$

En posant  $\vec{u}_L = \vec{\nabla} \varphi$  et  $\vec{u}_T = \vec{\nabla} \wedge \vec{\Psi}$ , les équations de propagation des deux types d'ondes longitudinales (Équation 1.22) et transversales (Équation 1.23) sont identifiables :

$$\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \Delta \vec{u}_L \quad (1.22)$$

$$\rho \frac{\partial^2 (\vec{\nabla} \wedge \vec{\Psi})}{\partial t^2} = \mu \Delta \vec{u}_T \quad (1.23)$$

À partir des équations (1.22) et (1.23), les vitesses de l'onde longitudinale et de l'onde transversale sont définies par :

$$v_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \text{ et } v_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (1.24)$$

D'après l'Équation (1.17), la condition vectorielle  $\vec{\nabla} \cdot \vec{u}_L \equiv 0$  (champ irrotationnel) amène à la propriété intrinsèque de l'onde longitudinale qui ne peut que se déplacer suivant son axe de propagation. De plus la condition vectorielle  $\vec{\nabla} \cdot \vec{u}_T \equiv 0$  (divergence nulle) conduit à la

caractéristique de l'onde transversale qui ne peut faire varier son volume (compression ou dilatation). Une illustration de ces ondes est donnée par la Figure 1.1.

Les vitesses peuvent être aussi exprimées en fonction du module d'Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  à partir des coefficients de Lamé. Ces deux caractéristiques sont des paramètres mécaniques essentielles pour décrire les solides élastiques :

$$\lambda = \frac{E \nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \text{ et } \mu = \frac{E\nu}{2(1+\nu)} \quad (1.25)$$

En réinjectant dans l'Équation (1.24), on obtient l'expression des vitesses longitudinales et transversales en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson :

$$v_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \text{ et } v_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad (1.26)$$

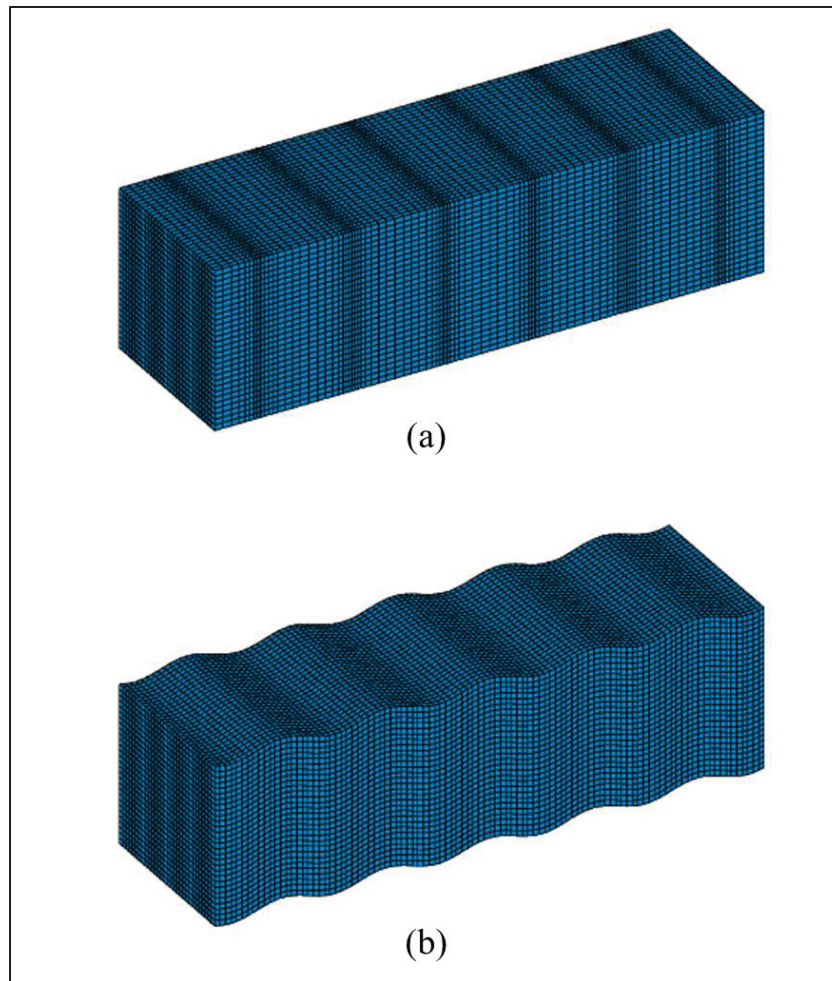


Figure 1.1 Illustration des ondes de compression (a) et des ondes de cisaillement (b)

#### 1.1.1.2 Propagation dans un liquide

Maintenant que le comportement des ondes de volume dans un solide est connu, la propagation dans les liquides est à développer. À l'instar de la section précédente, la théorie développée par (Cheeke 2017) servira pour détailler les équations de propagation.

Soit un liquide homogène isotrope et compressible avec une pression à l'équilibre  $P_0$  et une masse volumique  $\rho$ . Le déplacement d'une onde dans un fluide repose alors sur la capacité du fluide à se comprimer et à se dilater lorsqu'il est soumis à une pression.



En prenant un élément infinitésimal orienté suivant l'axe  $\vec{x}$ , de volume compris entre  $x$  et  $x + dx$ , il est possible d'écrire l'équation suivante :

$$dF_x = \left[ P(x) - \left( P(x) + \frac{\partial P}{\partial x} dx \right) \right] S = - \frac{\partial P}{\partial x} dx S \quad (1.27)$$

Avec  $dF_x$  la force appliquée à l'élément suivant  $\vec{x}$ ,  $P$  la pression instantanée et  $S$  la surface de l'élément. On définit la pression acoustique de la manière suivante :

$$p = P - P_0 \quad (1.28)$$

En appliquant la loi de Newton à l'élément de masse  $\rho dx S$ , on aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (1.29)$$

Afin de relier la pression à la compressibilité du fluide, on établit les équations (1.30) et (1.31) définissant, respectivement, la compressibilité  $\chi$  et la dilation  $D$  du liquide :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right) \quad (1.30)$$

$$D \equiv \frac{\Delta V}{V} \quad (1.31)$$

Pendant une compression de l'élément, le volume  $dV = dx S$  à la pression  $p$  en  $x$ , jusqu'à un volume  $dV = S \left( 1 + \frac{\partial u}{\partial x} \right) dx$  à la pression  $p + dp$ , on obtient l'expression de la dilation :

$$D = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (1.32)$$

Puis, en utilisant l'expression de la compressibilité, la pression acoustique devient :

$$p = -\frac{D}{\chi} = -\frac{1}{\chi} \frac{\partial u}{\partial x} \quad (1.33)$$

Ainsi, il est possible d'écrire l'équation de mouvement suivante :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = V_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1.34)$$

Avec  $V_0^2 \equiv \frac{1}{\rho \chi}$ . La compressibilité peut se réécrire de la manière suivante :

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \quad (1.35)$$

Une nouvelle expression de  $V_0^2$  est possible :

$$V_0^2 = \frac{\partial P}{\partial \rho} \quad (1.36)$$

À partir des équations (1.29) et (1.36), il est possible de réécrire l'équation de propagation en fonction de la pression (Équation 1.37) et de la vitesse (Équation 1.38) :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = V_0^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (1.37)$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = V_0^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (1.38)$$

avec  $v$  la vitesse d'une particule de fluide lors du passage de l'onde acoustique. Il est désormais possible de déterminer l'expression du déplacement  $u$ . La solution générale s'écrit alors :

$$u = U_1 \exp j(\omega t - kx) + U_2 \exp j(\omega t + kx) = u_+ + u_- \quad (1.39)$$

avec  $U_1$  l'amplitude de l'onde  $u_+$  qui se déplace dans le sens des  $x$  positifs,  $U_2$  l'amplitude de l'onde  $u_-$  qui se déplace dans le sens des  $x$  négatifs,  $\omega = 2\pi f$ , la pulsation de l'onde et  $k = 2\pi\lambda$ , son nombre d'onde.

Il est possible de réécrire l'expression de la pression acoustique (Équation 1.40), de la dilatation (Équation 1.41) et de la vitesse (Équation 1.42) :

$$p = -\rho V_0^2 \frac{\partial u}{\partial x} = j\rho\omega V_0(u_+ - u_-) \quad (1.40)$$

$$D = \frac{\partial u}{\partial x} = jk(u_- - u_+) \quad (1.41)$$

$$v = \frac{\partial u}{\partial t} = j\omega(u_+ + u_-) \quad (1.42)$$

Il est à noter que la pression et le déplacement sont déphasés de  $\frac{\pi}{2}$ . Dans le sens de propagation, la pression est en avance de  $\frac{\pi}{2}$  sur la vitesse, alors que dans le sens opposé, c'est l'inverse.

Toujours selon la théorie détaillée par (Cheeke 2017), il est possible de généraliser le déplacement unidimensionnelle d'une onde dans l'espace, avec le théorème de Gauss appliqué à un élément de volume infinitésimal  $dV = \vec{u} \cdot \vec{dS}$  :

$$\Delta V = \oint_S \vec{u} \cdot \vec{dS} = \int_V (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) dV \equiv \int_V E(\vec{r}) dV \quad (1.43)$$

où  $\vec{u}$  est le déplacement,  $\overrightarrow{dS}$  la surface de l'élément et  $D(\vec{r})$  sa dilatation. La dilatation dans l'espace s'écrit :

$$D(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \equiv \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (1.44)$$

La loi de Newton en trois dimensions est :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = -\vec{\nabla} p \quad (1.45)$$

En combinant les équations (1.41) et (1.33) dans la formule précédente, on obtient :

$$\rho \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = -\Delta(p) \quad (1.46)$$

où  $\Delta(p) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$  est le laplacien appliqué à la pression acoustique. L'équation d'onde, en fonction de la pression, s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta(p) = \frac{1}{V_0^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (1.47)$$

avec  $V_0^2 \equiv \frac{1}{\rho \chi}$ .

Par analogie avec l'équation précédente, on peut déterminer les équations de mouvement du déplacement  $\vec{u}$  et de vitesse  $\vec{v}$  :

$$\nabla^2 \vec{u} = \frac{1}{V_0^2} \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} \quad (1.48)$$

$$\nabla^2 \vec{v} = \frac{1}{V_0^2} \frac{\partial^2 \vec{v}}{\partial t^2} \quad (1.49)$$

La solution de l'équation différentielle du déplacement permet alors de déterminer l'expression générale de  $\vec{u}$  :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.50)$$

Où le vecteur d'onde  $\vec{k}$  indique la direction de propagation et dont l'amplitude vaut :

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.51)$$

### 1.1.2 Réflexion et transmission à une interface

Maintenant que la propagation des ondes ultrasonores est connue, la connaissance du milieu dans lequel elles évoluent est tout aussi indispensable. De plus, la prédiction du comportement d'une onde à l'interface entre deux milieux est également essentielle pour notre étude.

#### 1.1.2.1 Impédance acoustique

Tout milieu liquide ou solide possède une capacité à résister à la propagation d'une onde ultrasonore qui le traverse (Shull 2016). Cette grandeur, nommée impédance acoustique, dépend de la pression acoustique  $p$  et de la vitesse de l'onde longitudinale  $v_L$  :

$$Z = \frac{p}{v_L} \quad (1.52)$$

Il est possible de modifier cette équation en faisant apparaître la masse volumique du milieu  $\rho$ , grandeur intrinsèque au milieu. L'expression plus largement utilisée de l'impédance acoustique est :

$$Z = \rho v_L \quad (1.53)$$

Le Tableau 1.1 présente les valeurs d'impédances acoustiques de plusieurs matériaux. L'impédance acoustique joue un rôle majeur lorsque l'onde rencontre une discontinuité de la matière. En effet, de la différence d'impédances acoustiques entre deux milieux découlent divers phénomènes physiques décrits par la suite.

Tableau 1.1 Impédances acoustiques de divers liquides et solides. Tiré de (Cheeke 2017)

Milieu	$v_L$ (m/s)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Z(MRayls)
Eau	1480	1000	1.48
Mercury	1450	13.53	19.6
Gallium (30K)	2870	6100	17.5
Fer	5900	7900	46
Aluminium	6420	2700	17.33
Verre	5650	2250	13.1

#### 1.1.2.2 Coefficients de réflexion et de transmission

Le comportement d'une onde ultrasonore rencontrant une frontière entre deux milieux est fondamental pour le contrôle de pièces par ultrasons. Différents phénomènes peuvent se produire lorsqu'une onde rencontre une interface : une réflexion et/ou transmission, une propagation de l'onde le long de l'interface, un changement de direction (réfraction), une conversion de modes (Shull 2016). Les conditions aux frontières pour assurer la propagation d'ondes acoustique sont :

- La continuité de la vitesse de particule
- La continuité de la pression acoustique
- La continuité de la phase de l'onde

Lorsqu'une onde acoustique se déplace suivant la normale d'une surface plane séparant un milieu 1 d'un milieu 2, elle se décompose en une onde réfléchie et/ou une onde transmise. Pour connaître les proportions d'énergie de chacune d'elles, on définit des coefficients de transmission et de réflexion en énergie. Ces coefficients dépendent directement de l'impédance acoustique des deux milieux, comme défini dans les équations (1.54) et (1.55) :

$$\hat{R} = \frac{(Z_2 - Z_1)^2}{(Z_1 + Z_2)^2} \quad (1.54)$$

$$\hat{T} = 1 - \hat{R} = \frac{4Z_1Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \quad (1.55)$$

Dans notre cas d'étude, l'onde se propagera d'abord dans un solide puis rencontrera une interface solide-liquide. Il est à noter que seules les ondes longitudinales se propagent dans les liquides. Ainsi, les ondes transversales seront négligées.

Dans le cas d'une incidence oblique, l'onde acoustique rencontre la surface avec un angle d'incidence calculé par rapport à la normale de la surface, voir Figure 1.2. Connaissant la vitesse de l'onde incidente et son angle de contact à l'interface, il est possible de déterminer les propriétés des ondes résultantes à l'aide de la loi de Snell-Descartes :

$$\frac{\sin \theta_i}{v_{i1}} = \frac{\sin \theta_r}{v_{r1}} = \frac{\sin \theta_t}{v_{t2}} \quad (1.56)$$

où  $\theta_j$  correspond à l'angle par rapport à la normale de l'onde  $j$  et  $v_j$  sa vitesse longitudinale, avec pour l'onde incidente ( $j=i$ ), l'onde réfléchie ( $j=r$ ) et l'onde transmise ( $j=t$ ). À noter que dans notre cas  $\theta_i = \theta_r$  et  $v_{i1} = v_{r1}$  puisque les ondes incidente et réfléchie évoluent dans le même milieu matériel.

Dans le cas particulier d'une interface solide-vide, aucune onde n'est transmise à la frontière. Par ailleurs, dans le cas d'une interface solide-gaz, l'énergie émise est quasiment réfléchie

$\hat{T} \approx 0$ ) à l'interface puisque l'impédance acoustique de l'air est négligeable devant celle d'un milieu solide ou liquide.

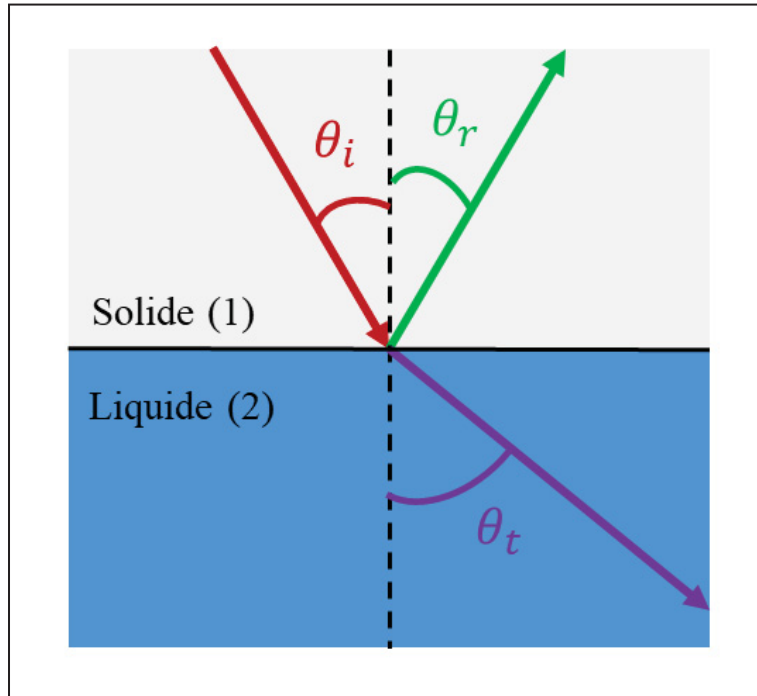


Figure 1.2 Schéma du plan d'incidence dans le cas d'une interface solide-liquide

### 1.1.3 Phénomène d'absorption

Lors de sa propagation dans un milieu, l'onde perd progressivement de l'énergie sous diverses formes. L'une des sources de dissipation d'énergie réside dans le phénomène d'absorption. Cette atténuation est due à une conversion d'énergie mécanique vibratoire en chaleur. La viscosité du milieu est également un facteur favorisant l'absorption acoustique. L'absorption est définie par la loi de Lambert (Gasquet, Ericher, et Chiffaudel s. d.) (Équation 1.57), et est dépendante de la fréquence (Équation 1.58) :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.57)$$



avec  $I_0$  l'intensité ultrasonore initiale,  $a$  le coefficient d'absorption,  $x$  la distance parcourue par l'onde.

$$a = Kf^2 \quad (1.58)$$

avec  $K$  une constante et  $f$  la fréquence de l'onde. Ce phénomène peut s'expliquer par la nature des hautes fréquences qui génèrent de grandes vibrations à l'échelle atomique favorisant le transfert d'énergie vibratoire en chaleur.

#### 1.1.4 Phénomène de diffusion

Lors d'un phénomène de diffusion (ou dispersion), l'onde incidente est divisée en plusieurs ondes réfléchies. Il existe deux origines à la dispersion : la première est liée à l'hétérogénéité du milieu, alors que la seconde est associée à la rugosité de surface d'un solide.

Tout d'abord, la diffusion est liée à l'hétérogénéité du milieu. Dans le cas d'un solide, ces défauts peuvent être des inclusions, des porosités, des joints de grains (Ploix 2006). Cette forme d'atténuation est particulièrement présente dans les métaux polycristallins. À l'instar de l'absorption, l'atténuation due à la diffusion suit une loi exponentielle décroissante.

La dispersion due à la rugosité intervient lorsque l'onde rencontre une surface rugueuse. L'amplitude du signal diminue et l'énergie acoustique est redistribuée dans un champ diffus, voir Figure 1.3. Plus la taille de la microstructure de surface est proche de la longueur d'onde, plus la diffusion est importante. C'est pourquoi, il est essentiel de travailler avec une faible rugosité lors de la transmission d'ondes hautes fréquences à la surface d'un solide. Comme pour l'absorption, la dispersion suit une loi exponentielle décroissante.

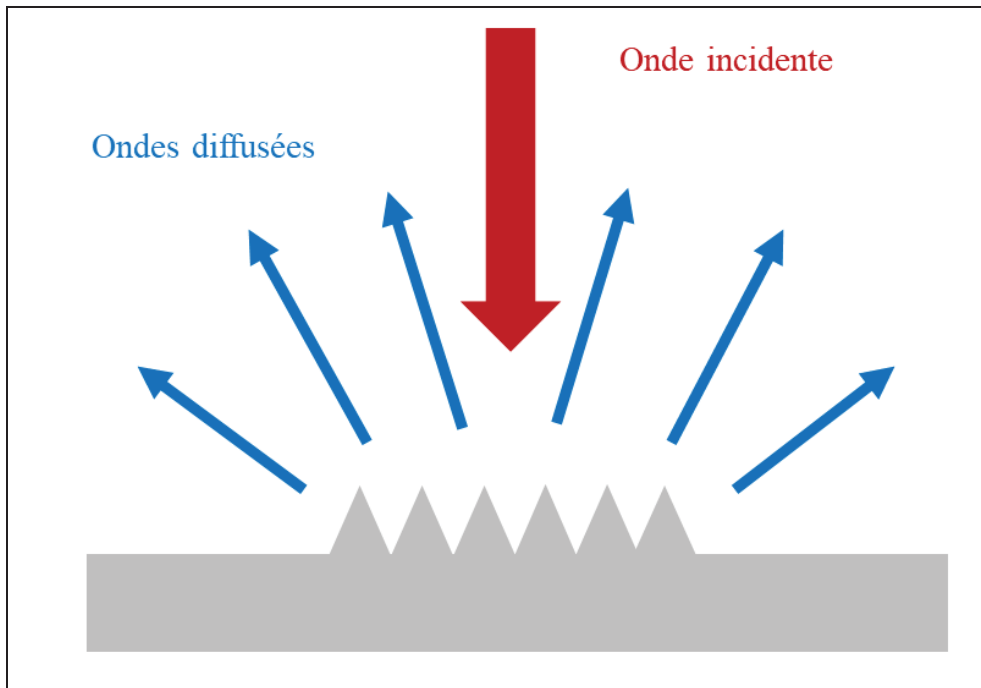


Figure 1.3 Illustration du phénomène de dispersion dû à la rugosité

### 1.1.5 A-Scan

Le CND par ultrason permet de vérifier l'intégrité d'une pièce à inspecter. Pour ce faire, différents moyens de visualisation sont à notre disposition : les méthodes A-scan, B-scan et S-Scan fournissent toutes des informations diverses. Le A-scan est la représentation temporelle ou spatiale de l'amplitude du signal reçu par la sonde. Le B-scan est la superposition de plusieurs A-Scan régulièrement décalés permettant d'obtenir une image en profondeur de la pièce inspectée. L'échographie médicale est un exemple courant de B-scan permettant de visualiser l'intérieur du corps humain. Enfin, le S-scan est obtenu à l'aide d'une sonde multi-éléments. Chaque élément émet avec un délai par rapport au précédent. L'objectif de cette méthode est de focaliser les faisceaux vers une zone précise de la pièce (Le Jeune et al. 2016). Le S-scan permet notamment de repérer des défauts dans une pièce ayant un nombre de faces accessible limité, contrairement aux deux autres méthodes.

Dans notre étude, seul le A-scan sera utile car il n'est pas nécessaire d'obtenir une image en profondeur du métal liquide ou de focaliser sur une zone précise. Notre objectif est seulement de quantifier les énergies transmises et réfléchies à l'interface entre la sonde et le métal liquide. Pour cela, l'amplitude du signal ultrasonore reçu par la sonde, en immersion et en émergence, sera l'information essentielle pour mener à bien notre étude. Comme évoqué précédemment, le A-scan est une représentation temporelle de l'amplitude du signal ultrasonore (Mountford et Wells 1972). Cette représentation est basée sur le temps de vol de l'onde à traverser le milieu inspecté pour atteindre la sonde en réception, comme le montre la Figure 1.4. Ainsi, les échos présents sur le A-scan permettent de rendre compte des réflexions et transmissions qui ont lieu dans la pièce. Il est possible de changer l'abscisse temporel du signal en abscisse spatiale (position) grâce à la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu inspecté.

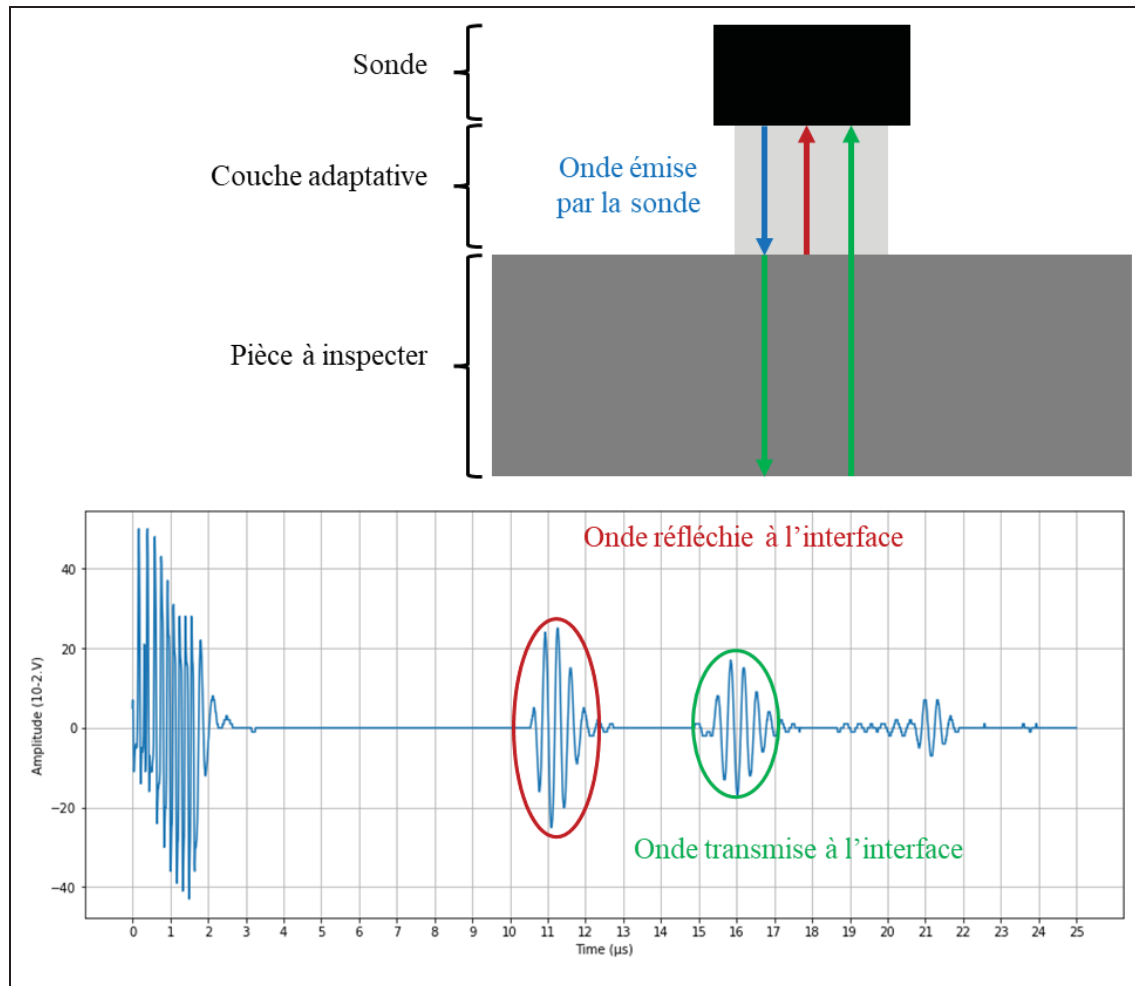


Figure 1.4 Schéma simplifié d'un contrôle à l'aide d'une sonde ultrasonore  
- A-scan d'un signal ultrasonore de fréquence 2.25Mhz

## 1.2 Introduction d'un métal liquide émergent : le galinstan

L'étude porte sur la transmission des ultrasons dans les métaux liquides dans un environnement à haute température. Le sodium, lithium ou encore le mercure, sont les métaux liquides les plus utilisés depuis plusieurs centaines d'années. Néanmoins ces métaux demandent d'importantes précautions d'utilisation car soit ils réagissent à l'air ambiant (lithium, sodium) soit ils sont dangereux pour la santé (mercure). Le choix du métal liquide sélectionné pour cette étude s'est porté sur le galinstan, alliage de gallium, indium et étain. En effet, ce métal possède des qualités très avantageuses qui font de lui l'un des métaux liquides les plus prometteurs. À titre d'exemple, il est possible de conduire facilement des

expériences dans une atmosphère non contrôlée, autrement dit à l'air ambiant. Tout d'abord, les propriétés du galinstan seront présentées, puis les conséquences de l'oxydation rapide de ce métal seront décrites, pour finir, différentes solutions pour pallier le processus de passivation seront développées. Il est à noter que des informations complémentaires seront également données dans le chapitre suivant.

### 1.2.1 Propriétés du galinstan

Le galinstan est un alliage à base de gallium (68.5% de gallium, 21.5% d'indium et 10% d'étain) (Liu, Sen, et Kim 2012; Shentu et al. 2023; Wang et al. 2021). Ce métal possède de nombreuses propriétés intéressantes comme son point de fusion très bas ( $-19^{\circ}\text{C}$ ) le rendant ainsi liquide à température ambiante ; il est biocompatible et peut être manipulé à la main contrairement au mercure qui, lui, est toxique. Cette propriété le rend particulièrement intéressant pour remplacer le mercure, notamment dans les applications médicales (Liu, Sen, et Kim 2010). De plus, le galinstan dispose d'excellentes conductivités thermiques ( $25.4 \text{ J/mK}$ ) et électriques ( $3.46 \times 10^6 \text{ S/m}$ ), d'une forte densité ( $6.44 \text{ kg/m}^3$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ), ainsi que d'une viscosité relativement faible, seulement deux fois supérieure à celle de l'eau ( $2.4 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ) (Anwar, Ehlers, et Bangert 2022; Daeneke et al. 2018; Kim et al. 2013; Shentu et al. 2023). À l'image de la majeure partie des métaux liquides, il présente une forte tension de surface ( $718 \text{ mN/m}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ) qui peut être utile en électronique, robotique ou biomédical. Un autre avantage du galinstan est sa compatibilité avec certains métaux, tels que les aciers inoxydables 316 et 304L, les alliages E-725 (à base d'inconel) et C2000 (alliage à base de cuivre) (Geddis et al. 2020). En d'autres termes, ces matériaux ne sont pas corrodés par le galinstan jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ . De plus, il n'implique pas de réaction explosive lors de son exposition à l'air ambiant contrairement au sodium et au lithium. Cependant, ce métal liquide récemment découvert, est encore peu documenté dans la littérature. C'est pourquoi peu d'articles permettent de confirmer les valeurs données précédemment. De plus, il existe diverses versions de galinstan possédant toutes, des proportions de gallium, indium et étain, différentes.

Par conséquent, le galinstan est un matériau avec des propriétés très intéressantes pour un large éventail de procédés industriels. Pour mener à bien cette étude de recherche et développement, le galinstan a été sélectionné pour les caractéristiques suivantes : liquide à température ambiante, non toxique, facilement manipulable et ne nécessitant pas d'effectuer des expériences dans une atmosphère contrôlée.

### 1.2.2 Oxydation du galinstan

Bien que le galinstan présente beaucoup d'avantages, son principal inconvénient est son oxydation instantanée ( $t < 10^{-5}$ s) en contact avec l'oxygène (Plech et al. 1998). En effet, lorsque le métal liquide est en contact avec de l'oxygène, une fine couche imperméable se forme à sa surface afin d'isoler le matériau brut de l'air ambiant, voir Figure 1.5. Ce phénomène s'appelle la passivation. La réaction d'oxydation débute à partir d'un très faible taux d'oxygène égal à 1 partie par million (ppm) (Kim et al. 2013; Liu et al. 2012; Wang et al. 2021). L'humidité favorise à la fois l'épaississement de la couche de passivation ainsi que sa viscosité (Scharmann et al. 2004). Par ailleurs, la température catalyse la réaction d'oxydation et augmente l'épaisseur du film d'oxydes, en favorisant l'absorption de l'oxygène dans la couche d'oxydes (Daeneke et al. 2018; Plech et al. 1998). La très haute température modifie également la composition de la couche d'oxydes en favorisant d'autres réactions.

Bien que le galinstan soit un alliage de 3 métaux, le film de passivation est principalement formé d'oxydes de gallium  $Ga_2O_3$ . Cette prédominance s'explique par la différence d'énergie libre (énergie de Gibbs) des 3 réactions d'oxydation des métaux constituant le galinstan ( $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ). L'énergie de Gibbs est une grandeur thermodynamique qui représente la propension d'une réaction à se produire, plus l'énergie de Gibbs est négative, plus la réaction est favorisée. Parmi les trois réactions possible, l'oxydation de gallium est la réaction qui possède la plus faible énergie libre (Ding, Zeng, et Fu 2020). Ainsi, la réaction de formation d'oxydes de gallium est prédominante sur les autres, ce qui implique que la

couche d'oxydes soit principalement formée de  $Ga_2O_3$ , comme illustrée sur la Figure 1.5b (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020; Wang et al. 2021).

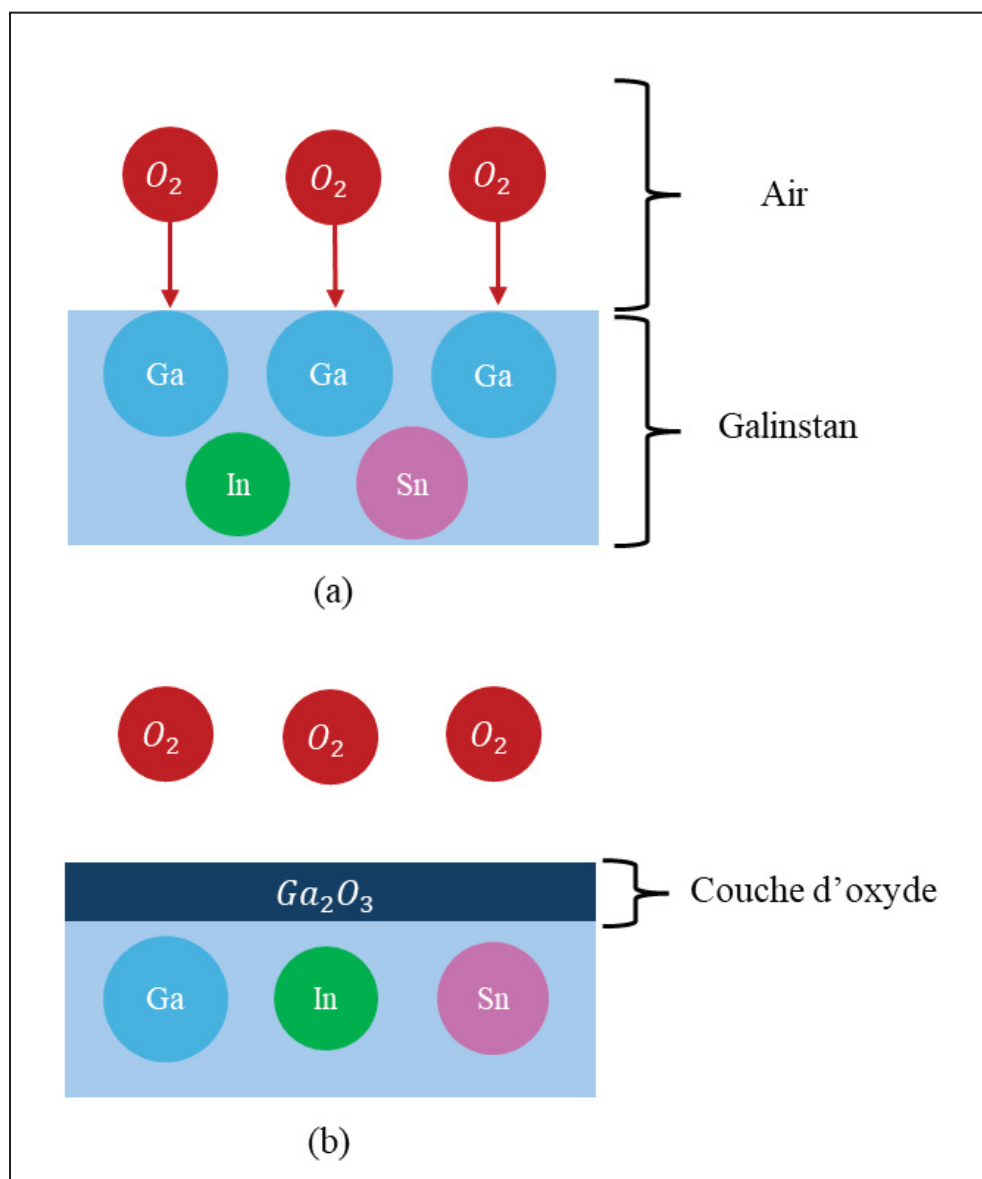


Figure 1.5 Schéma d'oxydation de la surface du galinstan avant l'oxydation (a) et après la passivation (b)

Le processus d'oxydation repose sur l'existence d'un potentiel électrostatique aux interfaces de la couche d'oxyde. Tout d'abord, un film, appelé couche de Langmuir, se forme instantanément à la surface du galinstan créant une isolation électrique entre le métal et l'air.

Les électrons du gallium se déplacent à travers la fine couche de Langmuir pour ioniser l'oxygène. Il apparaît alors un différentiel de potentiel électrostatique aux interfaces du film d'oxydes, nommé potentiel de Mott (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020). Ce champ électrique transporte les ions d'oxygène jusqu'aux ions de gallium pour former l'oxyde de gallium  $Ga_2O_3$ , suivant l'Équation (1.62) :



Ce mécanisme est responsable de la croissance de la couche d'oxyde. Néanmoins, une fois qu'une épaisseur critique est atteinte, le champ électrostatique n'est plus assez puissant pour assurer le transport des ions, et l'oxydation s'arrête alors. La croissance du film de passivation suit une loi logarithmique, jusqu'à une épaisseur finale comprise entre 0.5 et 3 nm, dépendamment des conditions de formation (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020; Plech et al. 1998). Si la loi cinétique d'oxydation est connue, aucune information n'indique la durée nécessaire pour atteindre l'épaisseur critique. Selon Plech et al., la couche d'oxydes de l'alliage  $Ga_{0.93}Hg_{0.07}$ , constituée d'oxydes de gallium comme le galinstan, atteint son épaisseur finale après 1000 minutes. On peut donc supposer que le film de passivation du galinstan se forme en un jour.

L'omniprésence de la couche d'oxydes de gallium à la surface du galinstan n'est valable qu'à température ambiante car un changement de sa composition a lieu à haute température. Sous l'effet de déformations thermiques, le film se brise et favorise la perméabilité de l'oxygène menant à une oxydation prolongée. L'étain et l'indium commencent à s'oxyder puis les oxydes formés remontent à la surface via les microfissures de la couche d'oxydes de gallium initiale. Cette migration aboutit à une inversion de la composition du film d'oxydes (Martin et al. 2020; Wang et al. 2021). Ainsi les sous-couches d'oxydes d'étain et d'indium se retrouvent au-dessus de la sous-couche d'oxydes de gallium. Ce phénomène débute à partir de 500°C et s'intensifie avec la hausse de la température. Par conséquent, l'accroissement de la température mène à un épaississement du film de passivation et à un changement de composition de ce dernier, à partir de 500°C.



Néanmoins, aucun impact de la température sur la composition du film d'oxydes n'est attendu dans cette étude car la température maximale atteinte est 200°C.

### **1.2.3 Propriétés mécaniques de la couche d'oxydes**

La formation du film d'oxydes modifie totalement les propriétés surfaciques du galinstan. Tout d'abord, l'enveloppe imperméable est principalement amorphe et poreuse. Sa densité est plus faible que celle du galinstan (5.95kg/m<sup>3</sup>) (Stepanov et al. 2016). L'absorption d'atomes d'oxygène a pour conséquence de diminuer sa tension de surface, passant de 714 mN/m pour le galinstan à 350-365mN/m pour l'oxyde de gallium (Handschuh-Wang et al. 2021). La couverture oxydée a la caractéristique d'être très adhésive et s'accroche facilement à toutes les surfaces qu'elle touche (Daeneke et al. 2018; Kim et al. 2013; Liu et al. 2012; Wang et al. 2021). Liu et al. soulignent que le galinstan donne « l'illusion » de mouiller une surface alors qu'il s'agit de sa peau d'oxydes qui adhère à la surface (Liu et al. 2012).

La couche de passivation présente également un comportement viscoélastique avec une grande résistance mécanique ; autrement dit elle se déforme lorsqu'elle subit des contraintes et conserve un historique de déformations (Larsen et al. 2009). La couche passe alors d'un aspect réfléchissant (avant déformation) à un état non-réfléchissant marqué par des « plis » (après avoir subi des déformations). Ce changement de propriétés mécaniques est remarqué dès 1 ppm d'oxygène dans un environnement contrôlé. Pour finir, ses caractéristiques électriques et thermiques diffèrent de celles du galinstan non oxydé.

Le changement de propriétés peut être utile en fonction de l'objectif de l'étude. Dans certains projets en électronique ou biomédical, les attributs de la couche d'oxydes sont pertinents et particulièrement recherchés. Néanmoins dans ce projet, la présence du film d'oxydes représente un obstacle à la propagation des ultrasons et nécessite donc de le détruire.

### **1.2.4 Solutions pour contrer l'oxydation**

Dans le but de lutter contre l'oxydation instantanée du galinstan en présence d'oxygène, diverses solutions sont proposées dans la littérature.

La plus évidente est de réguler le taux d'oxygène dans une atmosphère contrôlée. À partir d'1 ppm d'oxygène, le galinstan commence à s'oxyder et à se comporter comme un gel à cause de ses propriétés viscoélastiques. Il est donc primordial d'abaisser le taux d'oxygène en dessous d'1 ppm en saturant l'atmosphère en azote ou argon (Liu et al. 2012; Morley et al. 2008). Toutefois, ce procédé peut se révéler onéreux et difficile à mettre en place en fonction de l'expérience réalisée.

Une autre alternative consiste à utiliser les qualités amphotères de la couche d'oxydes qui réagit aussi bien avec les solutions acides (Handschuh-Wang et al. 2018; Kim et al. 2013; J. Wang et al. 2018) qu'avec les solutions basiques (Anwar et al. 2022; Handschuh-Wang et al. 2018; Wang et al. 2021). Dans les deux cas, le film se dissout et permet au galinstan de retrouver ses propriétés intrinsèques : une bonne fluidité, une forte tension de surface, d'excellentes conductivités électriques et thermiques. À noter que la tension de surface du galinstan dans une solution acide ou basique est différente de celle dans une atmosphère régulée et saturée en argon. Ainsi, une alternative simple pour éliminer ou empêcher la formation d'oxydes est de plonger le galinstan dans une solution acide ou basique. Néanmoins, il est à souligner que dans le cas d'une solution d'acide chlorhydrique, une couche de trichlorure de gallium  $GaCl_3$  remplace l'oxyde de gallium à la surface du galinstan. Cette nouvelle couche conserve les propriétés non mouillantes, non adhérentes et de fluidité du galinstan (Handschuh-Wang et al. 2018; Kim et al. 2013).

Il est important de rappeler que des réactions chimiques ont lieu et peuvent, à long terme, affecter les caractéristiques du galinstan. Il est donc essentiel d'étudier les interactions chimiques mises en jeu pour ne pas altérer les résultats.

### **1.3 Principe de mouillage**

#### **1.3.1 Introduction**

L'inspection d'une pièce ou d'un matériau par un transducteur ultrasonore passe par l'obtention d'un couplage acoustique efficient pour assurer la transmission des ultrasons dans l'objet d'étude. Dans le cas présent, le couplage a lieu entre un solide (transducteur) et un liquide (galinstan). Obtenir un couplage optimal entre ces deux éléments revient à assurer le

mouillage du galinstan sur le transducteur. Dans un premier temps, la définition du concept de mouillabilité sera faite, puis les théories du mouillage d'un liquide sur une surface idéale et composite seront présentées. Enfin, des résultats de tests de mouillabilité de métaux liquides sur diverses surfaces seront commentés.

### 1.3.2 Définition du mouillage

Le mouillage d'un liquide correspond à sa capacité à se répandre sur une surface solide. Concrètement, plus l'interface liquide / solide est importante, plus le mouillage est efficace. Dans le cas particulier de l'eau, si une goutte d'eau s'étale sur un substrat, le solide est dit hydrophile ; dans le cas contraire, le solide est hydrophobe.

### 1.3.3 Mouillage sur une surface idéale

Le mouillage est défini par l'angle de contact  $\theta$  calculé à l'interface des trois phases (appelée ligne de contact) liquide, solide et gaz. Dans le cas d'une surface idéale (solide parfaitement lisse et chimiquement homogène), l'équilibre thermodynamique relie l'angle de contact aux tensions interfaciales des trois interfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur :  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ . L'angle mesuré dans le cas d'une surface idéale, est défini par l'équation d'Young (Paumel 2008; Wang et al. 2020; Xiao et al. 2022):

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.63)$$

Le mouillage d'un liquide sur un substrat amène à deux cas de figures dépendamment de la valeur de l'angle d'Young. Dans le premier cas, le liquide mouille la surface si  $\theta_Y < 90^\circ$ , voir Figure 1.6, alors que dans le second cas, le liquide ne mouille pas la surface si  $\theta_Y > 90^\circ$ , voir Figure 1.7.

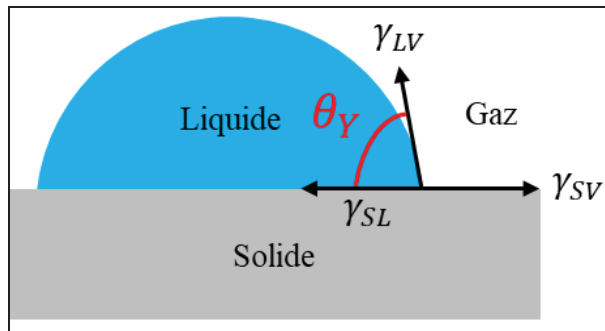


Figure 1.6 Schéma d'un système solide-liquide mouillant ( $\theta_Y < 90^\circ$ )

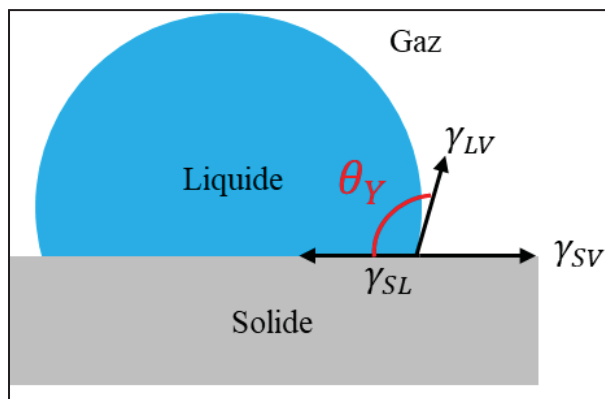


Figure 1.7 Schéma d'un système solide-liquide non mouillant ( $\theta_Y > 90^\circ$ )

#### 1.3.4 Mouillage à une interface composite

Cependant dans la réalité, aucun solide n'est parfaitement lisse, il est toujours accompagné d'une rugosité de surface. Suivant la méthode d'usinage utilisée et le type de matériau qui la constitue, une surface présente un état de surface avec des défauts plus ou moins prononcés. Cette microstructure représente la rugosité de surface du solide.

Il est possible de quantifier cette grandeur à l'aide de paramètres normalisés tel que la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts à la moyenne,  $R_a$ , ou la moyenne quadratique des valeurs absolues des écarts à la moyenne,  $R_q$ .

Il est donc nécessaire d'adapter le modèle d'Young à une surface réelle. Le modèle de Wenzel (Wenzel 1936) se place dans le cas d'une surface rugueuse et chimiquement homogène où le liquide épouse parfaitement la géométrie, voir Figure 1.8. L'échelle de la rugosité a été grossie mais la taille des défauts (micromètre) est négligeable devant la taille d'une goutte de liquide (millimètre).

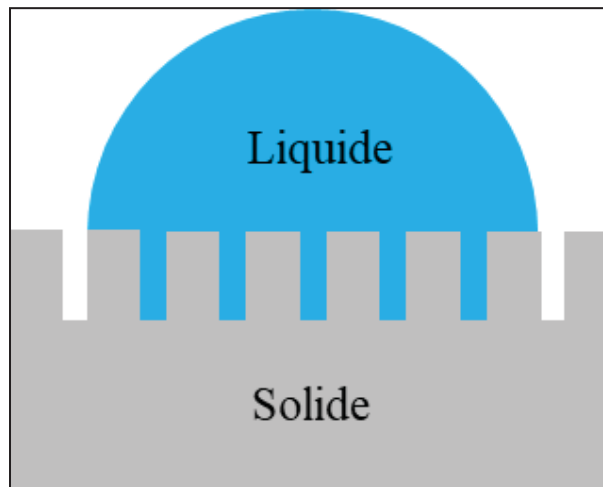


Figure 1.8 Schéma du modèle de Wenzel

Le modèle prend en compte la rugosité en définissant le paramètre  $r$  comme étant le rapport entre la surface réelle  $S_A$ , et la surface projetée  $S_P$  (Équation 1.64). L'angle de Wenzel s'obtient alors avec l'Équation (1.65).

$$r = \frac{S_A}{S_P} \quad (1.64)$$

$$\cos\theta_W = r \cos\theta_Y \quad (1.65)$$

On remarque que le paramètre de rugosité est supérieur ou égal à 1 (cas idéal). Ainsi, si le système est mouillant, une augmentation de la rugosité diminue l'angle de contact apparent et favorise la mouillabilité ; dans un système non mouillant, une augmentation de la rugosité augmente l'angle de contact apparent et diminue la mouillabilité.

Dans le cas où le liquide ne parvient pas à rentrer dans la microstructure, des poches de gaz sont bloquées entre le liquide et le solide. On parle alors d'interface composite, voir Figure 1.9.

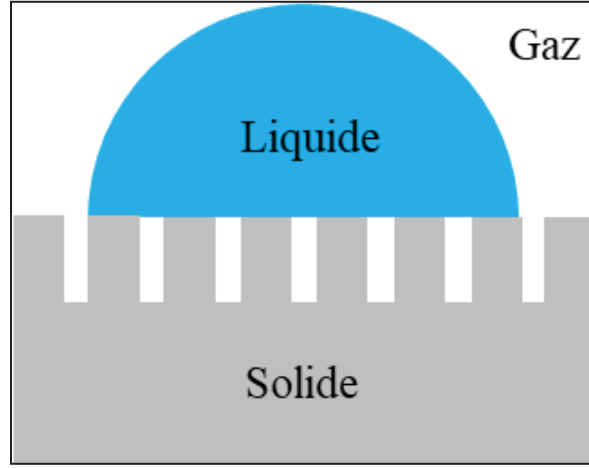


Figure 1.9 Schéma d'une interface composite

L'angle de contact apparent  $\theta^*$  dépend ainsi de la fraction surfacique de l'interface solide-liquide  $\varphi_{SL}$  et de l'angle de contact du liquide sur le solide.  $\theta^*$  est obtenu grâce à l'équation de Cassie-Baxter (Équation 1.66) (Paumel 2008; Xiao et al. 2022).

$$\cos\theta^* = \varphi_{SL}(\cos\theta_{SL} + 1) - 1 \quad (1.66)$$

De même que pour l'angle de Wenzel dans le cas d'un système non mouillant ( $\theta_Y > 90^\circ$ ), l'angle apparent  $\theta^*$  est supérieur à l'angle d'Young qui aurait été obtenu sur une surface lisse. Néanmoins, l'augmentation des angles de contact apparents n'est pas la même. Dans le régime de Wenzel, l'angle apparent varie de manière continue de  $90^\circ$  vers  $180^\circ$  pour un angle d'Young allant de  $90^\circ$  jusqu'à un angle max défini par l'Équation (1.67). Dans le régime de Cassie-Baxter, pour un angle d'Young de  $90^\circ$ , l'angle apparent est plus élevé et égal à  $\theta_{min}^*$  (Éq. 1.68).

$$\theta_{max}^* = \cos^{-1}\left(-\frac{1}{r}\right) \quad (1.67)$$

$$\theta_{min}^* = \cos^{-1}(\varphi_{SL} - 1) \quad (1.68)$$

La formation d'une interface composite repose sur l'incapacité du liquide à pénétrer la microstructure. Cette condition est atteinte lorsque la longueur capillaire  $l_c$  du liquide est plus grande que la largeur des cavités de la surface. La longueur capillaire est définie par la relation suivant (Lesueur 2004):

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad (1.69)$$

avec  $\gamma_{LV}$  : la tension interfaciale liquide-gaz,  $\rho$  : la masse volumique du liquide,  $g$  : l'accélération de la pesanteur. Plus la longueur capillaire est petite, plus le liquide tend à pénétrer dans de petites cavités et épouser la surface rugueuse.

Expérimentalement, Paumel reporte qu'il est difficile de connaître exactement la géométrie de la microstructure d'une surface rugueuse, ainsi que sa propension à piéger du gaz et à former une surface composite (Paumel 2008). Cependant, il précise que les surfaces peu rugueuses faciliteraient l'imbibition du liquide dans la microstructure, ce qui correspondrait au régime de Wenzel. Il ajoute que les surfaces très rugueuses seraient plus enclines à former des interfaces composites. Plus précisément, si les pentes des défauts surfaciques sont faibles, l'air ne peut être piégé. Il recommande, alors, d'effectuer des traitements surfaciques amenant à des faibles variations de pente de la microstructure.

### 1.3.5 Paramètres influençant la mouillabilité

Comme vu précédemment, la rugosité constitue un paramètre majeur influençant la mouillabilité : cependant plusieurs autres facteurs peuvent également modifier le mouillage d'un liquide sur une surface solide. La tension de surface du liquide, l'énergie et la chimie de

surface du solide, et la capillarité sont également des paramètres importants dans l'obtention d'un système mouillant (Jothi Prakash et Prasanth 2021).

La tension de surface est étroitement liée aux forces de cohésion et d'adhésion d'un liquide. Elle a pour effet de minimiser l'interface du liquide avec une autre phase. Par exemple, une goutte prend la forme d'une sphère car il s'agit de la forme qui minimise le plus sa surface. Lors d'un contact entre un solide et un liquide, une forte tension de surface s'exprime par une importante force de cohésion et une faible force d'adhésion du liquide, qui tend à minimiser l'interface entre les deux phases.

L'énergie de surface d'un solide représente sa force d'adhésion. Contrairement à un liquide, si une surface présente une forte énergie de surface, elle aura tendance à favoriser le mouillage. Il est possible de modifier l'énergie de surface et sa porosité par des procédés chimiques. Un dépôt de nanotubes d'oxydes de titane sur une feuille de titane a été réalisé par un procédé d'anodisation. L'augmentation de l'énergie de surface et de la porosité ont permis de diminuer l'angle de contact de l'eau sur la surface, passant de  $86.49^\circ \pm 1.2^\circ$  à  $3.25^\circ \pm 1^\circ$  (Jothi Prakash, Clement Raj, et Prasanth 2017). De plus, l'irradiation UV des nanotubes de  $TiO_2$  a encore plus amélioré le mouillage sur la surface en atteignant un angle de  $0^\circ$ .

Une autre démarche est proposée afin de modifier chimiquement la mouillabilité d'une surface solide : réaliser un dépôt de matière sur la surface dont l'interaction avec le liquide favorisera son étalement (Paumel 2008). Dans le but d'assurer le mouillage du sodium sur l'acier inoxydable 304, un dépôt d'or est réalisé sur la surface de l'acier préalablement polie (Paumel 2008). L'excellente affinité chimique entre l'or et le sodium a permis d'obtenir aussitôt un mouillage optimal du sodium sur la surface en acier. Il est également précisé que la couche d'or remplirait la microstructure de la surface empêchant la génération de bulles d'air lors du mouillage. Néanmoins ce procédé est relativement coûteux et n'est efficace que lors de la première immersion dans le sodium, puisque la couche d'or se dissout dans le métal liquide par la suite.

La température est le dernier facteur altérant la mouillabilité. En effet, la variation de température affecte la tension de surface et la fluidité du liquide, ainsi que l'énergie de surface du solide. Il est donc à noter qu'une augmentation de la température sur une certaine plage de température peut favoriser le mouillage d'un liquide sur une surface. Par exemple, le



couplage acoustique entre le sodium et l'acier inoxydable est obtenu à partir de 350°C (Paumel 2008).

### **1.3.6 Mouillage de métaux liquides**

#### **1.3.6.1 Le sodium**

Le sodium est le métal fondu employé pour jouer le rôle de fluide caloporteur dans les réacteurs à neutrons rapides grâce à sa bonne conductivité thermique. Comme mentionné précédemment, il est indispensable que le liquide mouille le solide afin d'assurer un bon couplage acoustique à l'interface des deux éléments. Différents paramètres influençant le mouillage du sodium sur de l'acier inoxydable austénitique ont été identifiés (Paumel 2008): la rugosité de surface de l'acier, la température du système sodium – acier, la présence de gaz à l'interface (interface composite), la présence d'un film d'oxydes à la surface de l'acier (composition, teneur en chrome, épaisseur), ainsi que la teneur en oxygène dissous dans le métal fondu. Des tests de mouillabilité ont été effectués par Paumel pour évaluer le mouillage du métal fondu sur l'acier 304L. Afin de pallier les contraintes expérimentales imposées par l'utilisation du sodium (réactivité avec l'air, température), un système équivalent eau-silicium a été développé pour mener les différents tests. Cette analogie n'a pour but que l'étude du caractère non mouillant du sodium sur l'acier inoxydable 304L pour des températures inférieures à 350°C. Le silicium est choisi comme matériau car il est possible de fabriquer une microstructure précise et connue à sa surface. Ainsi lorsque l'interface sera composite, la fraction surfacique eau-silicium sera connue et permettra de réaliser les calculs d'angle de contact. Le caractère non mouillant du silicium pour l'expérience est obtenu à la suite d'un traitement hydrophobe de sa surface. Quatorze échantillons dont la rugosité se traduit par un réseau hexagonal de trous cylindriques ont été fabriqués. Ces échantillons possèdent des caractéristiques différentes (5, 10 et 15µm pour le rayon et 10 et 30 µm pour la profondeur), et l'écartement des trous est aussi variable. Le test de mouillabilité a été effectué grâce à une mesure d'angle de contact par la méthode de la « goutte posée » (Paumel 2008). Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 Angle de contact  $\theta^*$  moyen et écart-type mesurés pour chacun des échantillons épais  
Tiré de Paumel (2014, p. 61)

	Eréf	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E7bis	E8	E9	E10	E11	E12
$\theta^*(^\circ)$ moyen	107,5	120,8	127,2	128,4	122,6	118,2	118,6	116,9	115,5	108,5	116,8	115,2	105,2	104,4
Ecart type ( $^\circ$ )	2,9	1,7	4,3	1,8	1,9	1,9	2,4	3,0	2,2	4,1	3,0	2,8	4,6	1,6

On remarque que tous les angles de contact sont supérieurs à  $90^\circ$  ce qui est en accord avec le caractère non mouillant du système eau-silicium. L'interface composite, via la présence de gaz dans les trous, est bien à l'origine du caractère non mouillant.

Dans le cas du système sodium-acier 304L, le mouillage irréversible n'est obtenu qu'à partir de  $350^\circ\text{C}$  ou bien de manière instantanée à la suite d'un dépôt d'or. Une fois le transducteur enlevé du sodium fondu, le maintien du mouillage est assuré si le traducteur est maintenu dans une atmosphère contrôlée (argon), un bon couplage sera établi lors d'une nouvelle immersion. Cependant cette méthode contraignante est relativement difficile à mettre en place. De même, l'or déposé est dissout lors de la première immersion, ainsi, si le traducteur est retiré du sodium fondu, il doit être placé dans une atmosphère neutre ou bien un nouveau dépôt d'or doit être réalisé afin d'obtenir un mouillage efficace lors d'une immersion future.

### 1.3.6.2 Le lithium

Un autre métal alcalin particulièrement étudié est le lithium, notamment pour son rôle prépondérant dans les batteries au lithium (J. Wang et al. 2018). Wang et al. ont notamment étudié, sous atmosphère contrôlée, les effets de la température, de la chimie de surface et de la porosité sur le mouillage du lithium sur divers matériaux. Tout d'abord, les résultats montrent qu'une augmentation de la température diminue à la fois, la viscosité et la tension de surface du métal liquide ce qui amène à une amélioration de sa mouillabilité. En effet, les angles de contact des gouttes de lithium sur du titane et de l'acier inoxydable sont supérieurs à  $120^\circ$  à  $215^\circ\text{C}$  puis inférieurs à  $75^\circ$  à  $350^\circ\text{C}$ . De plus, l'étude met en évidence l'influence de matériaux réagissant chimiquement avec le lithium. À la suite des divers dépôts d'or,

d'argent d'aluminium, d'oxyde de zinc, d'oxyde de titane et d'alumine, les angles de contact des gouttes de lithium liquide ont tous diminué avec l'augmentation de l'épaisseur de dépôt. Il est à noter que pour une même épaisseur de dépôt, l'or est le matériau qui permet d'obtenir la meilleure mouillabilité. Pour finir, l'étude montre qu'une augmentation de la porosité favorise l'émergence d'interfaces composites. La mobilité des gouttes est alors limitée et leur angle de contact augmente.

### 1.3.6.3 Le galinstan

Le galinstan est un métal liquide en pleine émergence pour ces diverses propriétés. Des tests de mouillabilité ont également été réalisés avec ce métal liquide sur différentes surfaces métalliques ou non. Shentu et al. ont déposé des gouttes de galinstan sur du cuivre, de l'aluminium, de la silice et du téflon (Shentu et al. 2023). Tous les résultats montrent que le galinstan ne mouille aucune des surfaces. En effet, les angles de contact mesurés sont importants pour tous les solides : le cuivre ( $142,4^\circ$ ), l'aluminium ( $135,0^\circ$ ), le dioxyde de silicium ( $129,8^\circ$ ), et le téflon ( $143,0^\circ$ ). L'origine de ce caractère non mouillant réside dans la tension de surface élevée du galinstan.

Une autre étude, portée sur la caractérisation du galinstan, a calculé les angles d'avance et de recul d'une goutte de galinstan sur différentes surfaces et dans une atmosphère contrôlée (Liu et al. 2012). Les expériences menées confirment le comportement non mouillant du galinstan sur toutes les surfaces (tungstène, verre, téflon).

Enfin, Kim et al. ont également effectué des mesures d'angle de contact de gouttes de galinstan sur trois surfaces différentes (verre, verre recouvert de Cytop, verre recouvert de téflon), suivant la méthode de la « goutte posée » (Kim et al. 2013). L'étude compare les angles de contact de gouttes de galinstan oxydées, avant et après leur traitement à base de vapeur d'acide chlorhydrique (HCl). En effet, comme mentionné dans la section 1.2.4, l'acide chlorhydrique réagit avec l'oxyde de gallium et permet au galinstan de perdre ses propriétés viscoélastiques. Ainsi, le métal liquide retrouve sa fluidité et son caractère non mouillant, mis en lumière par une augmentation de l'angle de contact à la suite du traitement à base de HCl.

Par conséquent, le caractère non mouillant du galinstan pourrait poser problème dans le couplage acoustique lors des expériences. Néanmoins, il est à noter que la forte tension de surface du galinstan n'est obtenue que dans un environnement neutre ou en présence d'agent antioxydant (HCl, NaOH). En effet, à l'air ambiant, le processus d'oxydation diminue la tension de surface du métal liquide et modifie ses propriétés mécaniques de surface (adhérence, viscosité, élasticité). Les expériences menées dans cette étude s'effectuent dans une atmosphère non contrôlée, donc la forte tension de surface du galinstan ne sera pas un problème.

#### **1.4 Transmission des ultrasons dans les métaux liquides**

Afin de mener à bien notre étude, il est important de se baser sur la littérature et les expériences menées auparavant. Cependant aucune expérience de propagation d'ondes ultrasonores dans le galinstan n'a été réalisée. Cette section se concentrera sur l'étude des expériences ultrasonores menées sur divers métaux liquides tels que le sodium et le gallium. Une conclusion sera donnée sur l'ensemble des éléments théoriques indispensables à une bonne transmission ultrasonore dans les métaux liquides.

##### **1.4.1 Étude de la transmission ultrasonore dans le sodium**

Le sodium est l'un des métaux liquides le plus utilisé dans l'industrie mais nécessite des précautions d'utilisation majeures. Deux expériences ultrasonores ont été réalisées avec du sodium liquide, respectivement par (Eckert et Gerbeth 2002) et (Gasquet et al. s. d.) dont le but est de représenter des profils de vitesses par vélocimétrie ultrasonore. La technique utilisée repose sur l'effet Doppler. Dans ces expériences, les choix technologiques réalisés sont d'un intérêt particulier pour ce mémoire.

Dans l'expérience de (Eckert et Gerbeth 2002), un flux de sodium porté à 145°C se déplace dans un conduit carré, et est exposé à un champ magnétique transversal. La présence du champ magnétique affecte la structure dynamique du flux. La mesure de vitesse de

déplacement du métal liquide est mesurée à l'aide d'une sonde ultrasonore, voir Figure 1.10. Le transducteur n'est pas directement mis en contact avec le sodium. Une pièce intermédiaire sert d'intermédiaire, on parle de « couche adaptative ».

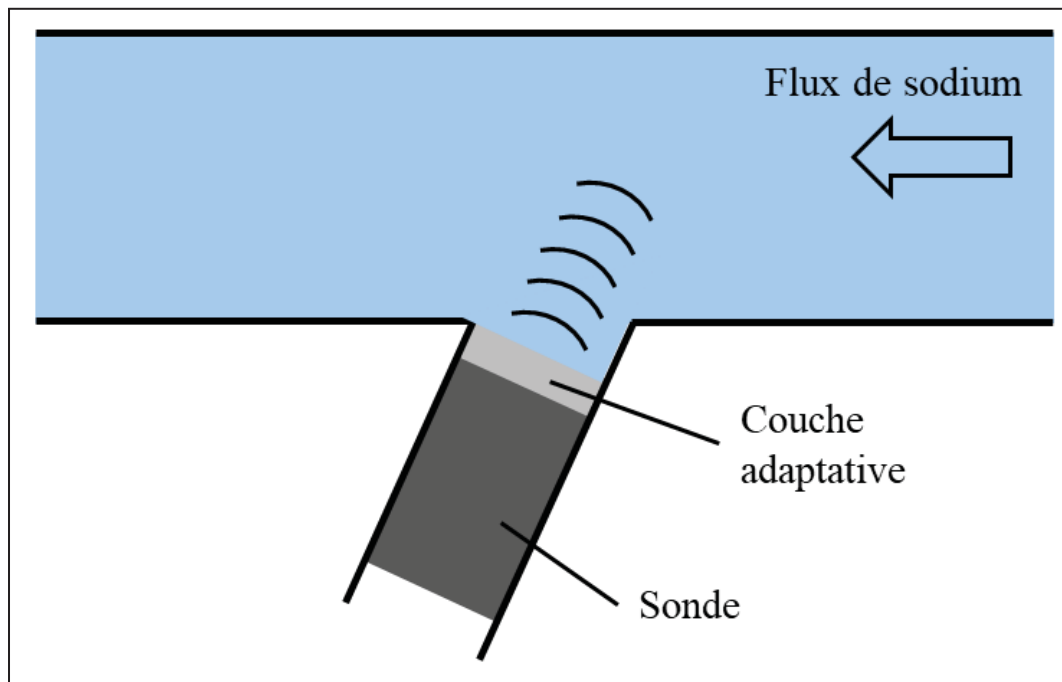


Figure 1.10 Schéma du montage expérimental : section carrée de test avec la sonde ultrasonore installée

Cette couche doit présenter des caractéristiques particulières afin de maximiser la transmission des ultrasons dans le sodium ainsi que leur réception. Pour cela, le choix de l'acier a été réalisé arbitrairement. Les dimensions de la couche sont choisies minutieusement. En effet, l'épaisseur joue un rôle majeur dans la propagation des ultrasons. Pour de faibles épaisseurs de couches d'adaptation, l'Équation (1.70), écrite par Krautkrämer en 1990, permet de déterminer l'épaisseur optimale dans le but d'obtenir la meilleure transmission possible.

$$T = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(m - \frac{1}{m}\right)^2 \sin^2 \frac{2\pi d}{\lambda}}} \quad (1.70)$$

avec  $T$  la transmission ultrasonique,  $m$  le rapport des impédances acoustiques du sodium et de l'acier,  $d$  l'épaisseur de la couche et  $\lambda$  la longueur d'onde. Une couche adaptative de 2.21mm a été dimensionnée pour l'expérience. Cependant, pour obtenir des signaux suffisants, un bon couplage acoustique a dû être réalisé entre la sonde et la couche adaptative puis entre cette dernière et le sodium. Pour la première interface, le couplage a été effectué à l'aide d'une graisse en silicone. Les deux faces de la couche ont été polies, sans précision concernant l'état de surface obtenue. Le couplage à la deuxième interface a été obtenu lors de l'expérience. Avant le début du test, la couche adaptative a préalablement subi un traitement thermique pour éliminer la couche d'oxydes puis la surface en contact avec le sodium a été nettoyée avec de l'acide phosphorique. Suivant ce protocole expérimental, de bons résultats ont été obtenus. Une piste d'amélioration de la transmission a été proposée : le choix du matériau pour la couche adaptative doit posséder une impédance acoustique plus appropriée au sodium. C'est pourquoi le choix du matériau dans notre étude sera déterminant.

Dans l'expérience menée par Gasquet et al., il s'agit de la mise en mouvement de particules réfléchissantes dans le fluide inspecté qui réfléchissent les ondes émises permettant de déterminer leur vitesse de déplacement (Gasquet et al. s. d.). Les particules en question sont des oxydes de sodium. Contrairement à l'expérience précédente, la sonde est directement en contact avec le sodium liquide. Le couplage acoustique entre ces deux éléments a été obtenu à la suite d'une montée en température du sodium fondu jusqu'à 350°C. Durant l'expérience, la température est fixée à 100°C. De ce fait, lors de l'expérience, une couche d'oxydes s'est déposée sur la surface immergée de la sonde à cause de la chute de température. Le couplage s'en est alors retrouvé affecté, ainsi que la transmission ultrasonique. Pour pallier ce problème, un dépôt d'or a été réalisé avant l'immersion de la sonde à basse température. L'or se dissout alors et permet un mouillage à froid de la sonde par le sodium liquide, empêchant la formation d'oxydes à la surface du transducteur. Par ailleurs, le sodium étant hautement réactif avec l'air, les expériences ont dû être conduites dans une atmosphère neutre (azote).

### 1.4.2 Étude de la transmission ultrasonore dans le gallium

À l'instar des expériences menées dans le sodium, les mesures obtenues par (Brito et al. 2001) dans le gallium liquide, ont été réalisées à l'aide de la méthode de vélocimétrie ultrasonore. Le fluide est contenu dans un cylindre de cuivre puis est mis en mouvement à l'aide d'un disque tournant. La rotation du disque crée un vortex dans le gallium liquide. Les mesures ultrasonores ont été effectuées avec des sondes 4MHz réparties à diverses positions sur la paroi extérieure du cylindre. Ainsi, les sondes ne sont pas en contact direct avec le métal liquide contrairement à l'expérience de Gasquet et al. Aucune information concernant le couplage acoustique sonde-cylindre n'est donnée. Tout comme le galinstan, le gallium est sujet à l'oxydation lorsqu'il est en contact avec l'oxygène. Avec le temps, la vitesse mesurée diminuait au fur et à mesure que l'oxydation avait lieu entre le liquide et le cylindre. Cette couche d'oxydation fixée sur la paroi du cylindre a provoqué une dispersion des ondes émises qui n'ont pu être transmises dans le gallium liquide. La solution apportée pour contrer l'oxydation a été de nettoyer le gallium avec une solution acide, puisque les oxydes de gallium sont amphotères, ils se dissolvent en présence d'acides. Donc, avant chaque expérience, le gallium est nettoyé pendant plusieurs heures dans une solution d'acide chlorhydrique. De plus, un dépôt de film cataphorique de  $2\mu\text{m}$  a été réalisé sur la surface interne du cylindre en cuivre pour empêcher la formation d'oxydes de gallium. À la suite de cela, les résultats ont été largement plus précis et de bonne qualité. Ceci souligne l'obstacle que représente la couche d'oxydes de gallium pour la propagation des ondes ultrasonores.

### 1.4.3 Conclusion

Les expériences présentées précédemment ont permis de mettre en lumière qu'un couplage acoustique entre la sonde et le métal liquide ne sera optimal seulement si le liquide mouille correctement la sonde. Le dépôt d'or utilisé par Gasquet et al. est une piste intéressante (Gasquet et al. s. d.). Toutefois, diverses immersions seront effectuées tout au long de l'étude rendant moins pertinent le dépôt d'or, puisqu'il se dissout dans le métal liquide dès la première immersion. De multiples dépôts seront nécessaires ce qui se révèle être une approche relativement onéreuse. Une surface rugueuse peut assurer un bon couplage si elle

n'induit pas une interface composite. Le choix du matériau pour la couche adaptative est également un paramètre important. En effet, dans le cas d'un couplage optimal, la transmission ultrasonore ne dépend que de la différence d'impédance acoustique entre les deux milieux (Paumel 2008). Pour finir, la présence de bulles d'air bloquées à l'interface entre la couche d'oxyde de gallium et la couche adaptative apparaît comme le principal facteur s'opposant à la transmission des ultrasons. Il est donc indispensable de trouver l'origine de ce phénomène et de limiter son influence afin de garantir une transmission ultrasonique maximale.



## CHAPITRE 2

### IMPROVING ULTRASONIC WAVES TRANSMISSION THROUGH GALINSTAN IN A HIGH-TEMPERATURE ENVIRONMENT

Thibault Doassans-Carrère <sup>a</sup>, Pierre Bélanger <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Département de Génie Mécanique, École de technologie supérieure,  
1100, rue Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada, H3C 1K3

Article soumis pour publication à la revue « Ultrasonics », juillet 2024.

#### 2.1 Abstract

To ensure the integrity of 4<sup>th</sup> generation nuclear reactor, the immersion of ultrasonic probes in liquid metals stands a major challenge in the nuclear field. Molten sodium is the liquid metal envisaged for cooling fast neutron reactors. Unfortunately, its use in such reactors render nondestructive inspection difficult, and only limited works in the literature have covered the propagation of ultrasonic waves in liquid metals. Numerous experiments have been performed demonstrating the difficulty of obtaining good ultrasonic transmission due to unstable acoustic coupling. Conducting experiments with liquid sodium is highly restrictive due to its extreme reactivity in air requiring neutral environment for its utilization. To simplify experimental procedures, this paper focuses exclusively on galinstan as it is liquid at room temperature, is chemically compatible with a wide variety of metals, and is safe to handle, thus removing the need for a glove box. Nevertheless, galinstan's surface oxidizes rapidly when in contact with oxygen. The mechanical properties of this passivating layer are the main source of problem when it comes to the transmission of ultrasonic waves. Therefore, this paper presents an experimental investigation on methods to improve the transmission of ultrasonic waves through the oxide layer of galinstan from room temperature

up to 200°C. Multiple parameters, including the matching layer material, the surface roughness, and the use of soldering flux were investigated to improve the acoustic coupling between the transducer and galinstan. Results show that by selecting the optimal parameters, the transmission of ultrasonic waves can be improved by 72% at room temperature and by 50% at 200°C. This experimental protocol may now be adapted to other liquid metal.

## 2.2 Introduction

A diversity of industrial sectors, such as nuclear power generation, electronic manufacturing, and even biomedical engineering, have an interest in leveraging the unique properties of Liquid Metals (LMs) such as lead, lithium, mercury and sodium (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives 2014; Mas De Les Valls et al. 2008; Morley et al. 2008; Paumel 2008). The nuclear power generation industry emerges as the foremost consumer of these materials, particularly sodium. Indeed, 4<sup>th</sup> generation fast-neutron reactors will be cooled with liquid sodium. To ensure the integrity and safety of the reactor, regular inspections will be required. Therefore, ultrasonic transmission in liquid sodium will be paramount. However, a substantial hurdle remains in achieving the efficient transmission of ultrasonic waves through molten sodium or any LM for that matter. Indeed, ensuring a good acoustic coupling between the transducer and molten sodium under elevated temperature is a complex endeavor (Paumel 2008). Multiple studies have been so far performed to investigate this issue. Karasawa et al. (Karasawa et al. 2000) deposited a gold coating on an ultrasound transducer to optimize the acoustic coupling between the probe and molten sodium. The technique is, however expensive, technically challenging, and only works for the first immersion (Paumel 2008). Paumel et al. (Paumel et al. 2008) conducted transmission measurements at a water-silicon interface to recreate experimental conditions analogous to a transducer-sodium interface to circumvent the sodium's reactivity and toxicity of sodium. They demonstrated a dramatic drop in transmission when there is excessive gas present at the interface. A novel strategy to perform ultrasound propagation through sodium involves using other LMs that avoid the drawbacks associated with molten sodium. In this regard, galinstan (68.5% Ga, 21.5% In, 10% Sn), one of the most common gallium-based alloys, has many

benefits, such as having a melting point below room temperature, excellent electrical and thermal properties, and being fluid, non-reactive, and biocompatible (Morley et al. 2008; Shentu et al. 2023; Wang et al. 2021; Zhu et al. 2020). It covers a wide range of applications allowing to replace mercury in particular. Indeed, galinstan is non-toxic and which therefore makes it an interesting alternative to mercury for medical applications (Zhu et al. 2020). In nuclear fusion, galinstan substitutes lithium for experiments aimed at designing liquid metal plasma-facing components that drain high heat flux emitted by the fusion reaction (Sun et al. 2023). In the field of wave physics, galinstan is mainly employed in sonochemistry experiments in which ultrasound waves are generated for the synthesis of galinstan nanoparticles (Karbalaee Akbari, Siraj Lopa, et Zhuiykov 2023). However, acoustic measurements involving galinstan are not common in the literature, where most measurements are conducted using gallium (Ayrinhac et al. 2015; Brito et al. 2001), sodium (Eckert et Gerbeth 2002; Gasquet et al. s. d.) and mercury (Takeda et Kikura 2002). Direct ultrasonic measurements by immersion in galinstan remains unexplored. As with ultrasonic measurements in sodium, it is essential to ensure an optimal coupling between the transducer and galinstan. Unfortunately, one major disadvantage of galinstan is its fast oxidation when exposed to air, as this results in a thin oxide layer being formed around pristine galinstan, which affects this coupling. Two main solutions are currently used to eliminate this oxide film: the first one is to operate in an inert environment filled with argon or nitrogen with a low oxygen concentration (Liu et al. 2012; Morley et al. 2008), while in the second one, galinstan is cleaned with an acidic or basic solution to remove the oxide layer (Anwar et al. 2022; Kim et al. 2013; Liu et al. 2012). Each approach has its own drawbacks. Specifically, working within a highly regulated atmosphere, as is the case in the first approach, may be costly and technically challenging, which effectively eliminates the simplicity provided by using galinstan in research. Meanwhile, with the second approach, using an acidic or basic aqueous solution may alter LMs properties due to chemical reactions, and may provide a non-effective coupling during the immersion. Therefore, exploring an easy-to-implement technique to overcome oxidation and successfully transmit ultrasonic waves through liquid galinstan is crucial.

This paper reports a new method to improve ultrasonic waves transmission through molten galinstan in a high-temperature environment, while handling the fast oxidation of galinstan. First, the properties of galinstan and the characteristics of transducers are detailed. The experimental protocol used as well as the optimization of key parameters are also discussed in detail to ensure the best coupling conditions. Then, results from four ultrasonic experiments conducted in an ambient atmosphere are presented: (1) consecutive immersions during oxidation process for 3 hours at 20°C, (2) short-term immersions under four different scenarios at 20°C, (3) consecutive immersions following the best scenario at 20°C, and finally, (4) short-term immersions under the same four scenarios from 20°C to 200°C. Results are discussed as they are presented. Finally, conclusions are drawn.

## **2.3 Material and methods**

The transmission of ultrasonic waves in LMs is more challenging than is the case in more common liquids such as water or oil. Several factors make it particularly difficult to transmit ultrasonic waves, especially at the interface between the LM and the transducer, such as the formation of an oxide layer, the wettability of galinstan, and the acoustic impedance compatibility between the LM and the transducer's matching layer. The parameters directly impacting ultrasonic waves transmission must therefore be identified and optimized. This section provides details on the properties of galinstan, the characteristics of the ultrasonic probes used, and the experimental protocol.

### **2.3.1 Galinstan properties**

#### **2.3.1.1 Liquid metal properties**

GaInSn is an eutectic alloy made of post-transition metals: Gallium (68.5%w), Indium (21.5%w) and Tin (10%w) (Kim et al. 2013; Liu et al. 2012; Shentu et al. 2023; Wang et al. 2021; Zhang et al. 2014). It is liquid at room temperature (melting temperature of -19°C), and unlike mercury, it is non-toxic and safe to handle. Also, unlike sodium and lithium, galinstan does not explode in contact with air. GaInSn is chemically compatible with a wide

range of solid metals, including SS316, SS304L, and Inconel. These metals show good resistance to galinstan corrosion up to 200°C (Geddis et al. 2020). As displayed in Table 1, galinstan possesses high electrical and thermal conductivities, a low dynamic viscosity and a high surface tension, making it very useful for electronics, soft robotics, computing, and biomedical engineering (Anwar et al. 2022; Daeneke et al. 2018; Kim et al. 2013; Shentu et al. 2023; Wang, Chang, et Rao 2023). In this study, galinstan was selected as the LM of choice for research and development because it is liquid at room temperature, safe to handle, and stable in ambient air.

However, GaInSn quickly oxidizes in contact with oxygen. The passivating layer around bulk galinstan prevents the core metal from further oxidation (Daeneke et al. 2018; Kim et al. 2013; Liu et al. 2012; Wang et al. 2021). Depending on the intended application, oxidized Galinstan can be useful thanks to its viscoelastic properties, or it may represent a significant challenge to be addressed (Ding et al. 2020; Wang et al. 2021). In this paper, the oxidation stands as the major obstacle for the transmission of ultrasonic waves.

Tableau 2.1 Detailing of the physical properties of galinstan  
Tiré de (Wang et al. 2021; Yan et al. 2018; Yu et Kaviany 2014; Zuraiqi et al. 2020)

Characteristics	Values
Melting point (°C)	-19
Boiling point (°C)	~1300
Density (g/cm <sup>3</sup> )	6440 (20°C)
Viscosity (mPa.s)	2.4
Surface tension (mN/m)	718 (20°C)
Electrical conductivity (x10 <sup>6</sup> S/m)	3.46
Thermal conductivity (J/mk)	25.4
Longitudinal wave velocity (m/s)	2730

### 2.3.1.2 Oxide film formation

Like many LMs, galinstan oxidizes in the presence of oxygen forming a protective layer at the outer surface of the bulk material, (Figure 2.1). Oxidation is almost instantaneous ( $t < 10^{-5}$ s), and occurs even at very low oxygen content (Plech et al. 1998). According to (Daeneke et al. 2018; Kim et al. 2013; Liu et al. 2012), if the LM is exposed at an oxygen level above 1 part per million (ppm), galinstan undergoes oxidation. Furthermore, humidity also has an impact on oxide formation, noting that the oxide layer is thicker and more viscous in a high humidity environment (Scharmann et al. 2004). The temperature acts as a catalyst, accelerating the oxidation process and increasing the oxide thickness over time (Plech et al. 1998).

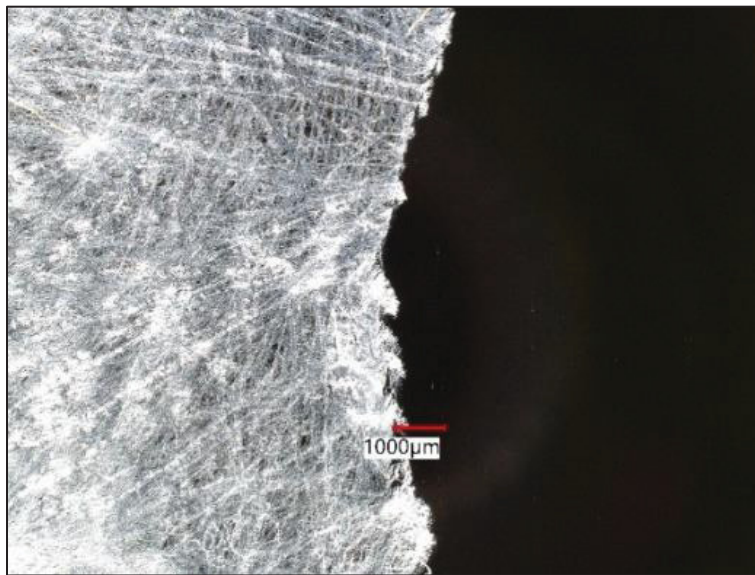


Figure 2.1 Comparison between an oxidized galinstan surface (left) and non-oxidized galinstan surface (right)

### 2.3.1.3 Oxide film composition

GaInSn is a gallium-based alloy incorporating indium and tin. Consequently, the oxide layer is composed of oxides derived from each constituent metal, as indicated by the following reaction equations:



However, the oxidation of metallic alloys is complex and depends on many factors, including the Gibbs free energy. This thermodynamic potential represents the propensity of a reaction. The oxidation reaction with the lowest Gibbs free energy is favored. Among all galinstan oxides, the equation (2.1) has the lowest Gibbs energy formation (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020), and thus, the production of  $Ga_2O_3$  around bulk galinstan is predominant. Consequently, the oxide layer of galinstan at room temperature is mainly composed of gallium oxides (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020; Martin et al. 2020; Scharmann et al. 2004; Wang et al. 2021; Zhang et al. 2014).

#### 2.3.1.4 Oxide film thickness

The oxidation process relies on the formation of an electrostatic potential between the oxide-air and oxide-LM interfaces, named the Mott potential. A native oxide monolayer (Langmuir layer) forms at the surface of galinstan, creating an electrical insulation between air and bulk galinstan. Then, due to the electrical potential difference between both interfaces of the oxide monolayer, electrons from the LM can pass through the thin insulator and ionize oxygen atoms. This mechanism is responsible for the oxygen absorption and the oxide layer growth. Once a critical thickness is obtained, the electrical field will not be strong enough to drive ion diffusion through the oxide layer, and the mechanism stops (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020). The oxidation process follows a logarithmic growth (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020; Plech et al. 1998). The final oxide thickness is estimated between 0.5 and 3 nm according to several papers (Daeneke et al. 2018; Du et al. 2022; Regan et al. 1997; Wang et al. 2021). To date, there is no data available on the oxidation duration of Galinstan.

According to Plech et al., a 1.4 nanometer thick cover of the gallium-based alloy  $Ga_{0.93}Hg_{0.07}$  is reached after 1000 minutes at 88°C (Plech et al. 1998).

When exposed to elevated temperatures (300°C), the film begins to break as it undergoes thermal expansions and contractions. This thus allows a deeper migration of oxygen atoms in the oxide layer and the oxidation process continues. Then, the oxidation of indium and tin occurs and increases with temperature. As surface cracks appear with thermal stresses, the oxide film underlays rise to the surface, leading to an inversion of the oxide film composition. The thermal inversion begins at around 500°C (Martin et al. 2020), while oxidation is still in process and the overall oxide skin becomes thicker with increasing temperature (Ding et al. 2020; Martin et al. 2020; Wang et al. 2021).

### 2.3.1.5 Oxide viscoelastic properties

The formation of the oxide film dramatically changes the properties of the surface of Galinstan. Indeed, the oxide cover is amorphous or poorly crystalline and exhibits mechanical characteristics distinct from those of liquid galinstan. The oxide layer has a lower surface tension than galinstan due to its absorption of oxygen (Daeneke et al. 2018; Ding et al. 2020; Kalantar-Zadeh et al. 2019; Wang et al. 2021). Additionally, the oxide film's viscosity contrasts with the notable fluidity of bulk galinstan and then behaves as a gel rather than as a liquid (Table 2). Moreover, the oxide shell presents a better adhesion to surfaces than molten GaInSn (Daeneke et al. 2018; Kim et al. 2013; Scharmann et al. 2004; Wang et al. 2021). Zhu and al. (Zhu et al. 2020) evidence the good wettability of galinstan on many substrates, contrary to Liu and al. (Liu et al. 2012), who point out that the high adherence of oxide film gives the impression that galinstan wets most materials.

Anwar et al. (Anwar et al. 2022) contribute additional insights by asserting that the protective film is smooth and strongly impermeable. The oxidation of the surface of galinstan also affects its excellent electrical and thermal conductivities (Ding et al. 2020; Wang et al. 2021). Moreover, it is worth noticing the density variation from 6.44 g/cm<sup>3</sup> for GaInSn (Liu et al. 2012; Wang et al. 2021; Zhu et al. 2020) to 5.95 g/cm<sup>3</sup> for  $\beta - Ga_2O_3$  (Stepanov et al. 2016), the most stable form of gallium oxide.



Tableau 2.2 Behavior of galinstan droplet at different oxygen trace levels  
Tiré de (Liu et al. 2012)

Oxygen	Observation
0.2-20.9%	Droplet is distinctively non-spherical by instantaneous surface oxidation even at the moment of dispensing
~ 20 ppm	Droplet is spherical Droplet behaves like gel rather than true liquid
<1 ppm	Droplet behaves like true liquid
<0.5 ppm	Droplet behaves like true liquid The conditions for all data in this report

### 2.3.1.6 Oxide chemical properties

Gallium oxide is amphoteric. Thus, it reacts and dissolves in both alkaline and acidic solutions. Conducting experiments in chemical solutions is the best way to eliminate or prevent the oxidation of Galinstan in an uncontrolled atmosphere. The literature mentions many experiments highlighting the destruction of the gallium oxide layer in NaOH solution (Anwar et al. 2022; Daeneke et al. 2018; Handschuh-Wang et al. 2018; Sipos, Megyes, et Berkesi 2008; Wang et al. 2021; Zhao et al. 2017) and in HCl solution (Daeneke et al. 2018; Handschuh-Wang et al. 2018; Kim et al. 2013; Liu et al. 2012; Morley et al. 2008). Handschuh-Wang et al. describe the fast dissolution of gallium oxide in hydroxide solution. The chemical reaction related to the dissolution leads to the formation of a sodium gallate ions layer (dissolved gallium salt) around pristine galinstan (Handschuh-Wang et al. 2018). The removal of the passivating layer in sodium hydroxide solution restores the non-sticky property, the fluidity, and the high surface tension of GaInSn. However, it is worth noting that the surface tension of NaOH-cleaned galinstan is different from that of pristine galinstan (Anwar et al. 2022; Zhu et al. 2020). As in a basic solution, the oxide layer gradually deteriorates in an HCl solution. Unlike the alkaline solution, a gallium chloride layer replaces  $Ga_2O_3$  on the galinstan outer surface. This layer does not present the same mechanical

properties as gallium oxide. Kim et al. explain that the  $GaCl_3$  shell provides a non-sticky behavior and suppresses the viscoelasticity of oxidized galinstan. In addition, HCl-treated galinstan exhibits a high surface tension slightly lower than pristine galinstan (Daeneke et al. 2018; Kim et al. 2013).

### 2.3.2 Ultrasonic transducers characteristics

In this study, ultrasonic waves were emitted using two different probes obtained from Evident and Matrius Technologies. All the signals were acquired with the Optel OPBOX 2.1. This section reports on the technical choices made with respect to the transducers to optimize ultrasonic waves transmission at the interface between the matching layer and the liquid.

#### 2.3.2.1 Matching layer material

The matching layer corresponds to the material between the transducer and liquid galinstan. It is essential to select this material carefully, as its acoustic impedance will determine the maximum achievable transmission. The acoustic impedance is the product of the density of the medium and the wave's velocity, according to equation (2.4) (Bouchy, Zednik, et Belanger 2023; Shull 2016):

$$Z = \rho \cdot v \quad (2.4)$$

Tableau 2.3 Acoustic impedance of different materials. The acoustic impedance of PZT4 is provided only for reference as the probe used in this study did not use this material as an active element

Tiré de (Anon s. d.-b)

Material	Acoustic impedance (MRayl)
PZT4*	36.2
Galinstan	17.6
Titanium	27.3
Stainless steel 316	45.7

In this study, it is assumed that waves impinge at a normal incidence onto the galinstan surface. Therefore, only transmitted or reflected waves are generated at the interface (Cheeke 2012; Gasquet et al. s. d.; Lesueur 2004; Shull 2016). The coefficients of transmission  $\hat{T}$  and reflection  $\hat{R}$  in terms of energy, at the interface between the matching layer and galinstan, are defined through the following equations (2.5) and (2.6) (Cheeke 2012; Shull 2016):

$$\hat{R} = \left( \frac{Z_{Ga} - Z_i}{Z_{Ga} + Z_i} \right)^2 \quad (2.5)$$

$$\hat{T} = \frac{4Z_{Ga}Z_i}{(Z_{Ga} + Z_i)^2} \quad (2.6)$$

where i is the matching layer material. Equation (2.7) (Cheeke 2012) can then be used to determine the optimal matching layer acoustic impedance in order to transmit acoustic waves into galinstan using the acoustic impedance of the crystal (PZT4 as an example):

$$Z_i = \sqrt{Z_{Ga}Z_{PZT4}} = 25.2 \text{ MRayl} \quad (2.7)$$

Therefore, a material with an acoustic impedance close to 25.2 MRayl is essential to obtain maximum ultrasonic transmission. Considering these conditions, titanium (Protolabs Network, Amsterdam) has the best acoustic impedance to maximize the transmission of

ultrasonic waves into galinstan. The titanium matching layer is only fixed to the Evident probe because the Matrius Technologies transducer has already a matching layer made of SS316. The acoustic impedances of these two materials are shown in Table 2.3 and their respective transmission coefficients in Table 2.4.

Tableau 2.4 Maximum ultrasonic transmission coefficients  
based on Equation (2.6)

Interfaces	Transmission coefficient
Titanium-Galinstan	95.3%
SS316-Galinstan	80.3%

### 2.3.2.2 Matching layer roughness

The surface roughness of a solid leads to two distinct phenomena, both of which can reduce the transmission of ultrasounds. On the one hand, a high rugosity involves the scattering of the acoustic beam at the rough surface. When ultrasonic waves encounter the surface microstructure, they are scattered in various directions resulting in a reduction of energy transmitted (Z. Wang et al. 2018). On the other hand, the formation of air pockets at a solid-liquid interface is favored by a high surface roughness (Paumel 2008; Paumel et al. 2008). The presence of gas at the interface leads to an impedance shortage that increase the reflection at the interface. The surface of the matching layer in contact with liquid galinstan must therefore be smooth. In this study, matching layers were polished to a surface roughness of less than 0.1  $\mu\text{m}$ , preventing acoustic scattering and air pocket formation.

### 2.3.2.3 Ultrasonic probes

The Evident probe was used for the first three tests at room temperature whereas a Matrius Technologies probe was used at elevated temperatures (Bouchy et al. 2023). Both ultrasonic probes features are summarized in Table 2.5.

Tableau 2.5 Features of Evident and Matrius Technologies transducers

Features	Evident	Matrius
Emission method	Piezoelectric	Piezoelectric
Frequency	2.25 MHz	5 MHz
Matching layer material	Titanium	SS316
Matching layer diameter	28.4 mm	14.3 mm
Nominal element size	25 mm	12 mm

#### 2.3.2.4 Acquisition features

Measurements were performed with the Pulse Echo (PE) method using the Optel OPBOX 2.1. Each probe both emitted and received its own ultrasonics waves. All the input acquisition parameters are shown in Table 2.6.

Tableau 2.6 Acquisition features

Features	Values
Voltage [V]	240
Sampling Frequency [MHz]	100
Bandwidth (-3 dB)	[0.5 MHz ; 25 MHz]
Gain (dB)	0
Average	64
Signal duration (us)	25

#### 2.3.3 Transmission modeling

In order to enable the comparison of results, an empirical transmission model was established. Based on the boundary continuity conditions required for ultrasound propagation (continuity of particle velocity, acoustic pressure, and wave phase) (Shull 2016), the emitted energy is either reflected or transmitted at the interface for a wave at normal incidence. The model relies on the energy reflected at the matching layer-galinstan interface. The reference

was the signal measured with the probe in air. The energy transmitted in air was assumed to be negligible due to the large acoustic impedance mismatch. During immersions, a portion of the energy was transmitted in galinstan, thereby reducing the reflected energy at the interface. This variation in reflected energy corresponds to the transmitted energy. In other words, any energy not reflected is transmitted in the galinstan. The Fourier transform was applied to the signal centered on the reflected echo from the matching layer-galinstan interface. The empirical transmission  $\hat{T}_{emp}$  is defined by the following equation:

$$\hat{T}_{emp} = 1 - \frac{A^2_{r,i}(f)}{A^2_{r,e}(f)} \quad (2.8)$$

where  $A^2_{r,e}$  denotes the Fourier transform modulus squared of the reflected wave echo with the probe in emersion and  $A^2_{r,i}$  is the Fourier transform modulus squared of the same echo during immersion. Both moduli were calculated at the same frequency, within the -6 dB bandwidth of each probe. For each experiment, one emersion signal was measured as a reference.

### 2.3.4 Experimental protocol

Attaining an optimal ultrasonic waves transmission requires identifying critical experimental parameters. Any variation of these parameters directly impacts the coupling between the probe and liquid galinstan, with the quality of this coupling significantly influencing the ultrasound transmission. Therefore, optimizing key experimental parameters ensures optimal coupling and ultrasonic wave transmission. This section reports on the decisions regarding the major experimental parameters (temperature, oxide layer, mediator, immersion velocity), the immersion and cleaning processes, and the experiments performed.

All experiments were conducted in ambient air. Galinstan (Luciteria, Gallium metal 99.99%, Indium metal 99.995%, Tin metal 99.99%) was stored in a stainless-steel recipient (59 mL). Both Evident and Matrius transducers were attached to a 6-axis robot (STÄULER TX-90) to accurately immerse the matching layer-probe assembly into liquid galinstan. The immersion

speed was particularly low (1.25 mm/s) to minimize the formation of air bubbles at the interface between the matching layer and the LM. The coupling between the Evident probe and the titanium matching layer was achieved by screw mounting with ultrasonic gel applied at the interface. In an uncontrolled atmosphere, it was important to quickly immerse transducers in galinstan as the LM oxidized rapidly. Therefore, the aim was to immerse the probe within a 30-second interval after the oxide was removed. The following cleaning process was carried out after each immersion: the matching layer was cleaned with a 1M sodium hydroxide solution to remove any oxide residue, followed by sequential washing with water and then acetone.

A series of four experiments were conducted using various parameter configurations. First, the effect of oxide layer on the ultrasonic wave transmission was examined through successive immersions in liquid galinstan during oxidation. Subsequently, short-term immersions were performed at room temperature following four different scenarios. The third experiment consisted of a series of immersions conducted under the best identified scenario. The final test involved high-temperature short-term immersions following the same four scenarios as the second experiment.

#### **2.3.4.1 Successive immersions while oxidation process**

The first test showed the impact of the oxide layer on ultrasonic transmission over time. First, the oxide layer was manually removed from the outer surface of galinstan. Afterward, the robot arm slowly plunged the probe-matching layer assembly into liquid Galinstan. The diving stopped when a reduction in amplitude of the reflected echo from the bottom of the matching layer was detected. Then, the probe was maintained at the same depth for one minute to facilitate the signal stabilization. Once the acquisition was completed, the robot lifted the probe back up to ambient air. This experimental protocol was performed ten times. A 20-minute interval was maintained between two consecutive immersions. Figure 2.2 illustrates the initial experimental set-up. The experiment was conducted three times in order to obtain accurate means and standard deviations for all transmission values.

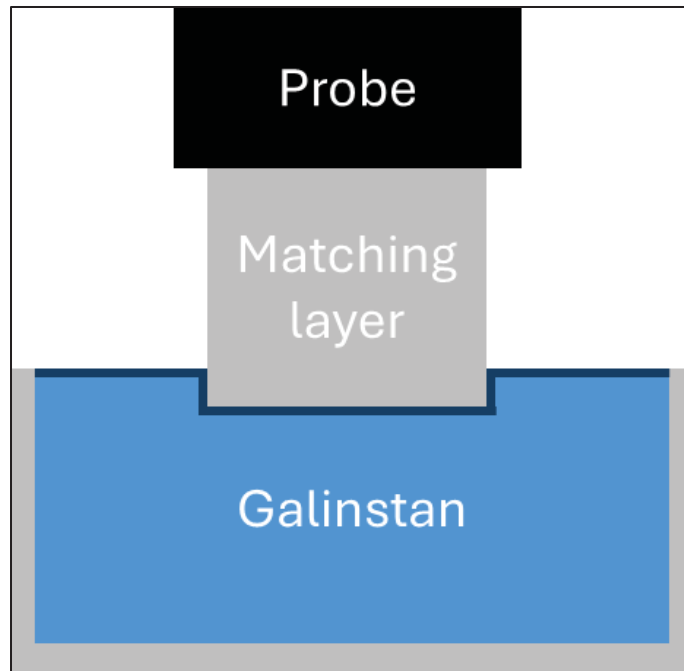


Figure 2.2 Schema of transducer immersion in galinstan, with the presence of the oxide film at the outer surface of galinstan (dark blue)

#### 2.3.4.2 Short-term immersions at room temperature

In this experiment, four scenarios (A, B, C, D) were examined at 20°C by combining two parameters: the presence of oxide layer and the addition of a coupler at the interface between the matching layer and galinstan (Figure 2.3). The coupler is a No-Clean Tack Flux (SMD291, CHIPQUIK) used for soldering applications (Anon s. d.). No-Clean Flux prevents oxidation during soldering and lowers the surface tension of LMs to improve their wetting on surfaces. It does not require a specific cleaning because its low activity with LMs produces non-corrosive residues. The flux activation temperature is around 140°C. In scenarios B and D, a thin layer of flux was applied onto the surface of the matching layer prior to its immersion in galinstan. In scenarios A and B, tests were conducted after at least 12 hours of oxidation. The tests were performed five times for each scenario to ensure a precise determination of means and standard deviations.



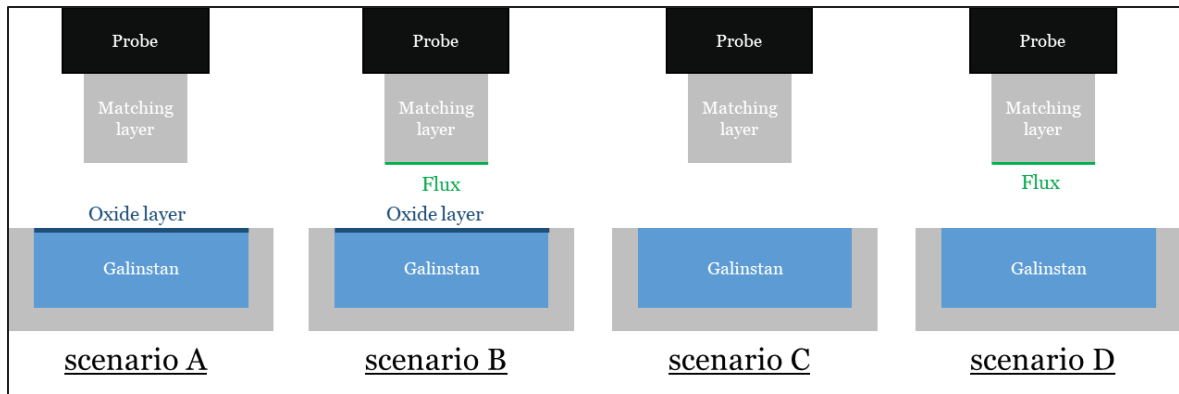


Figure 2.3 Schema of the four short-term immersion scenarios

#### 2.3.4.3 Successive immersions under optimal conditions

The flux applied on the surface of matching layer degrades with immersions like gold coating employed to improve coupling in sodium experiments (Paumel 2008). Therefore, the third test aimed at determining the robustness of the flux action following ten successive immersions in galinstan at room temperature. First the matching layer was cleaned according to the protocol described above. A layer of flux was then deposited on the surface of the matching layer. No cleaning process was carried out between immersions. During each diving, the oxide layer was removed beforehand. The same test was performed three times to ensure a precise determination of means and standard deviations.

#### 2.3.4.4 Short-term immersions at elevated temperatures

In this experiment, ultrasonic transmissions at elevated temperatures were evaluated based on the same four scenarios as in the second experiment (Figure 2.3). Galinstan was heated with a hot plate. Measurements were conducted at various galinstan temperatures: 20°C, 50°C, 100°C, 150°C, and 200°C. The 5MHz Matrius Technologies probe was used for these immersive tests. The experimental protocol was analogous to the second experiment performed at room temperature. Galinstan has excellent thermal conductivity, and thus rapidly transfers heat to its surroundings by conduction. Its temperature therefore dropped with each immersion. Therefore, it was necessary to wait until the temperature of the

galinstan reached the set temperature before immersing it again. The temperature was monitored using a K-type thermocouple (KTSS-HH-3, OMEGA).

2.4 Results

2.4.1.1 Successive immersions while oxidation process

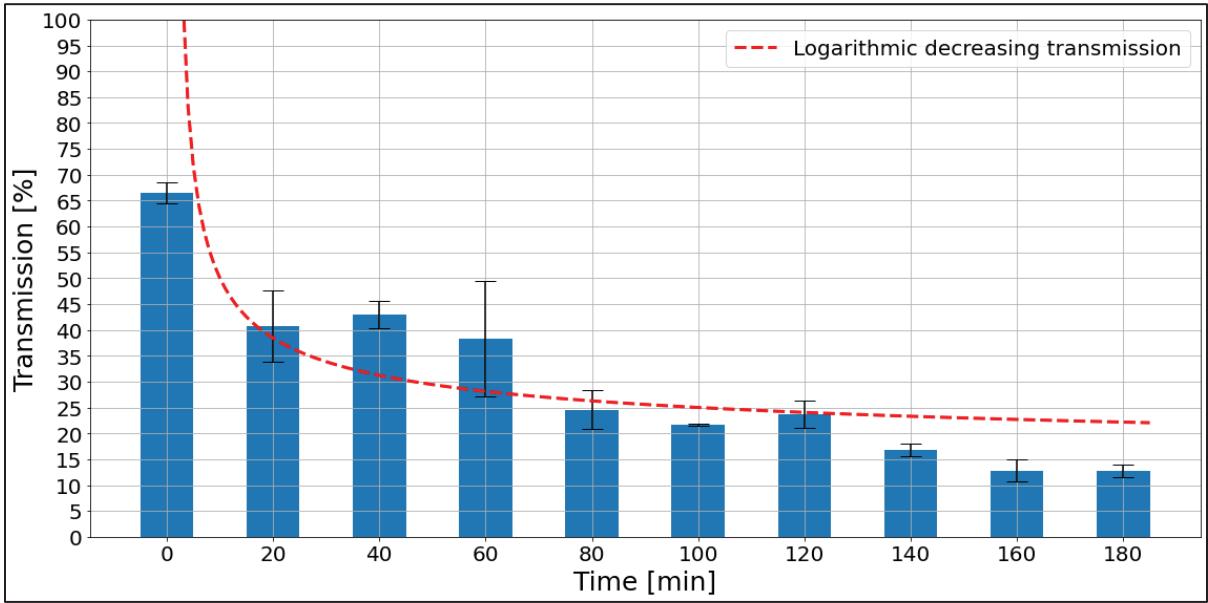


Figure 2.4 Mean signal amplitudes and standard deviations assessed over consecutive immersions during oxidation

Figure 2.4 shows the means and standard deviations of ten transmission values corresponding to the ten successive immersions in liquid galinstan. Three trends can be observed: first, the transmission quickly dropped, then it reached a steady state after 60 minutes, and finally the transmission slowly decreased. The first drop in transmission was significant, falling from 66.5% to 40.6% in the first 20 minutes. In the monotonically decreasing section (from 20 to 60 minutes), the transmission ratio varied between 38.3% and 40.6%. The slow reduction of the transmitted signal started at 24.6% and ended at 12.7% after 3 hours. Finally, the transmission stabilized after 160 minutes. Figure 2.4 shows the critical role of the oxide layer in the transmission of ultrasounds in an uncontrolled atmosphere. The trend in the reduction of the transmission can be explained by two factors: the oxide layer growth over time and the

diving position of the matching layer. Indeed, the oxide cover thickness follows a logarithmic growth (Daeneke et al. 2018; Plech et al. 1998). Thus, the oxide layer gets thicker quickly during the early minutes of the experiment. Therefore, the protective film thickness progressively behaves as a strong barrier to ultrasonic wave propagation. On the other hand, the position of immersions was the same throughout the test. The oxide film surface therefore underwent strains during successive immersions. It is important to note that standard deviations are uncertain, due to the complexity and randomness associated with the formation of the oxide layer. The various oxide layers formed during the three tests all have different properties affecting ultrasound transmission at the interface.

#### 2.4.1.2 Short-term immersions at room temperature

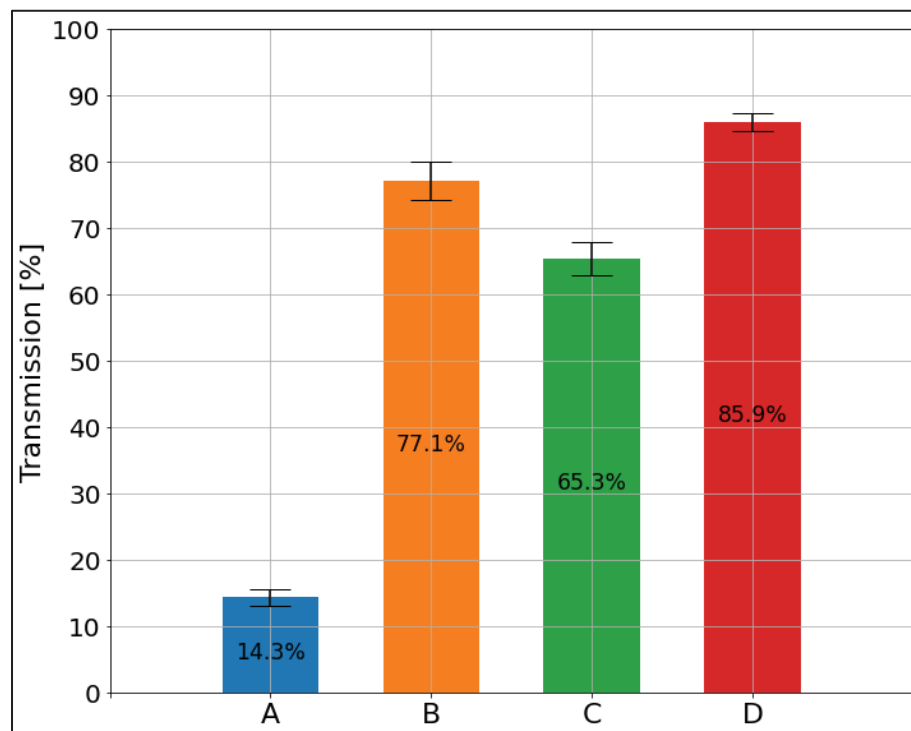


Figure 2.5 Mean signal amplitudes and standard deviations at room temperature assessed across four distinct scenarios - A (oxide layer, no flux), B (oxide layer, flux), C (oxide free, no flux), D (oxide free, flux)

Figure 2.5 shows the ultrasonic transmission under four scenarios. Obviously, scenario A exhibits the weaker ultrasonic transmission percentage (14.3%) whereas scenarios B and C demonstrate high transmission rates, respectively 77.1% and 65.3%, and finally scenario D has the highest transmission percentage (85.9%). The elimination of the thick oxide layer and the addition of flux on the matching layer led to an increase in transmission of nearly 72%. The results of scenario A are consistent with those of the first experiment. As the exposure time was greater than 12 hours, the oxide skin was at its thickest. Hence, the comparison between scenario A and C underscores the significant impediment posed by the mature oxide layer with a 51% reduction in amplitude.

Scenario B highlights the efficiency of flux in improving the coupling at the interface even where the mature oxide layer is present at the surface of galinstan. The influence of the LM's surface tension on the coupling can be observed in a comparison of scenarios C and D. Indeed, the use of flux in scenario D lowers the LM's surface tension, leading to a better coupling between galinstan and the matching layer. The improvement of the coupling entails an optimum ultrasonic transmission at the interface.

Regarding standard deviations, scenarios A and D manifest the lowest values. In scenario A, the oxide layer exhibits enough thickness and elasticity to withstand tearing during immersion, while in scenario D, the thin oxide layer and the application of flux leads to transmission stabilization. During scenario B, a progressive enhancement in ultrasonic transmission took place in the course of successive immersions. The last case emerged as the optimum case, attaining maximal ultrasonic transmission with great precision.

### 2.4.1.3 Successive immersions under optimal conditions

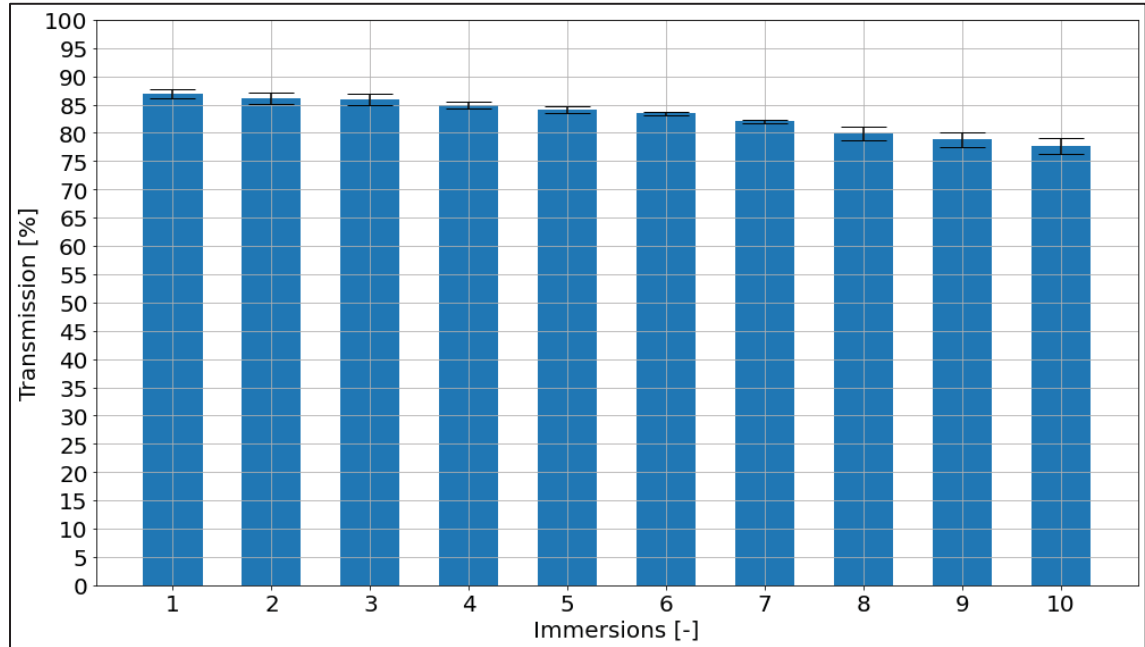


Figure 2.6 Mean signal amplitudes with standard deviations evaluated over ten consecutive immersions under optimal conditions

Figure 2.6 shows the robustness of the flux action. Ultrasonic transmission drops by less than 10% after ten immersions. The deterioration accelerates after the 7th immersion. It is worth noting that the transmission at the 10<sup>th</sup> immersion is better than the transmission without flux of scenario C during the previous experiment. The increase in standard deviations highlights the degradation of the flux. The use of flux is therefore interesting to perform consecutive immersions in addition to spontaneous immersions.

#### 2.4.1.4 Short-term immersions at elevated temperatures

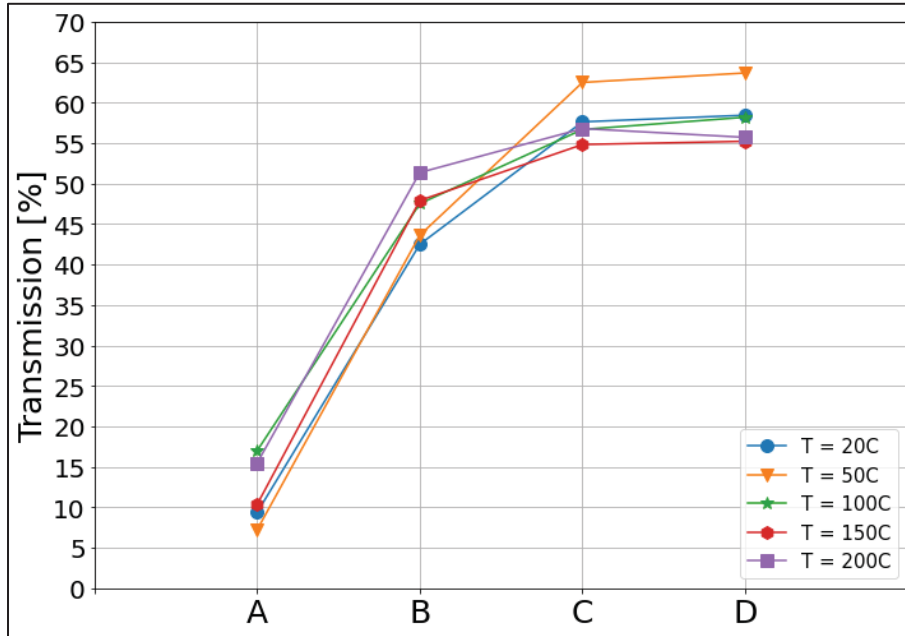


Figure 2.7 Mean amplitudes of transmitted signals at different temperatures assessed across four distinct scenarios - A (oxide layer, no flux), B (oxide layer, flux), C (oxide free, no flux), D (oxide free, flux)

Figure 2.7 shows the ultrasonic transmission under the same four scenarios, but at elevated temperatures. The same trend in transmission with the temperature is observed. Similar to the results of the second experiment, scenario D continues to result in the highest of transmitted signals (>55%), whereas scenario A remains the least effective scenario in terms of transmission with the least effective scenario in terms of transmission (>20%). However, unlike the second experiment, transmissions in scenarios C is higher than scenario D. One observable trend is that the best transmissions in scenarios C and D were achieved at 50°C. The use of flux and the removal of the passivating film improved the transmission by 50% at 200°C. Overall, ultrasonic transmissions are lower than in the second experiment due to the matching layer material. As discussed in section 2, the acoustic impedance of SS316 leads to a deviation from the acoustic impedance goal. Additionally, the effectiveness of flux appears to be reduced with stainless steel as compared to titanium, as the transmissions in scenarios B

and D are lower than anticipated. Standard deviations are summarized in Table 2.7. Transmission uncertainties in scenarios A and B are attributable to the complex interactions between the matching layer and the oxide layer.

Tableau 2.7 Standard deviations of all amplitudes at different temperatures

Temperature	Scenario A	Scenario B	Scenario C	Scenario D
20°C	2.93	8.68	0.46	0.80
50°C	1.4	7.13	1.35	2.04
100°C	5.72	4.15	2.43	2.94
150°C	2.74	2.78	2.31	5.7
200°C	2.16	1.30	3.56	2.71

## 2.5 Discussion

### 2.5.1 Wettability and transmission

Ultrasonic transmission at a solid-liquid interface is correlated with the quality of the coupling between the liquid and the solid. In the literature, several authors have highlighted the importance of ensuring an optimal coupling at the transducer-LM interface, for gallium (Brito et al. 2001), and sodium (Gasquet et al. s. d.; Paumel 2008; Paumel et al. 2008). The quality of coupling essentially depends on the wetting of the liquid on the solid surface. Wettability corresponds to the liquid's ability to spread over the solid surface, with good wetting resulting in a maximum solid-liquid interface. Several parameters influence the wetting process, including the liquid surface tension, solid surface energy and chemistry, and solid surface roughness and porosity. For instance, an increasing temperature, or the addition of a surfactant can reduce the surface tension of LMs, enhancing wettability. In this paper, a reduction in surface tension can be observed in the second experiment as the transmission between scenarios C and D increases (by 20.6%). In fact, the addition of flux reduced the surface tension of galinstan, thereby improving both the coupling and the ultrasonic transmission.

Moreover, the impact of wettability on transmission is all the more visible in the second experiment when comparing scenarios A and C, with a 51% increase in transmission following the removal of the oxide layer. Indeed, the viscoelastic properties of the oxide layer limit the fluidity of galinstan, and as a result, the LM was not able to spread over the matching layer surface. Nevertheless, Liu et al. pointed out that in a controlled environment with low oxygen levels (less than 0.5 ppm), galinstan does not wet tungsten or glass (Liu et al. 2010). Consequently, effective coupling is not guaranteed even for non-oxidized galinstan.

### **2.5.2 Oxide layer surface roughness**

In scenario C, despite the removal of the oxide film, a new oxide layer formed on the surface because oxidation occurred instantaneously. This thin newly formed oxide cover is smooth, elastic, and highly adhesive. During immersion, the oxide layer sticks to the matching layer, resulting in an acoustic continuity between galinstan and the transducer, as illustrated in Figure 2.8. This continuity facilitates ultrasound propagation. Therefore, as long as the oxide film remains smooth and adherent to the matching layer, effective ultrasonic transmission will be achieved. This hypothesis is validated by the high transmissions obtained: first immersion in the initial test (66.5%), scenarios C in the second test (65.3%).





Figure 2.8 Adhesion of the smooth oxide layer on Titanium matching layer, the film is distributed over almost the entire surface

Conversely, the weak transmission in scenario A was not due to the oxidation time or the oxide film thickness as assumed, but rather, on the roughness of the oxide shell. The 12-hour oxide film was rough and subjected to stress fields.

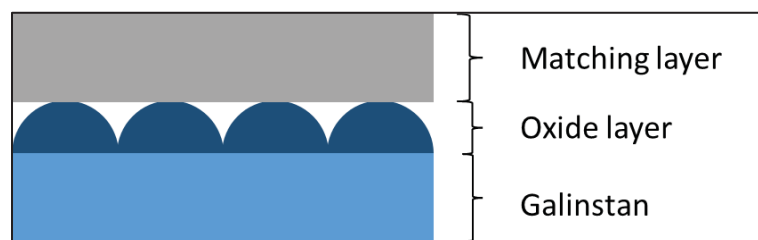


Figure 2.9 Mismatch at the oxide layer-matching layer interface – the “wrinkles” involve air pocket formation

In the first test, successive immersions generate stress fields in the oxide film, creating “wrinkles” at its surface (Figure 2.9). The smooth and elastic layer becomes more viscous and rougher. The newly formed layer appears reflective. Therefore, stress fields can be

observed as they intensify with successive immersions, reducing the reflectivity of the oxide film (Figure 2.10). The surface roughness of the oxide shell is contingent upon its strain history (Larsen et al. 2009; Xu et al. 2012). After 60 minutes, a critical state in the viscoelastic behavior seems to be reached, as the transmission and reflectivity collapse.

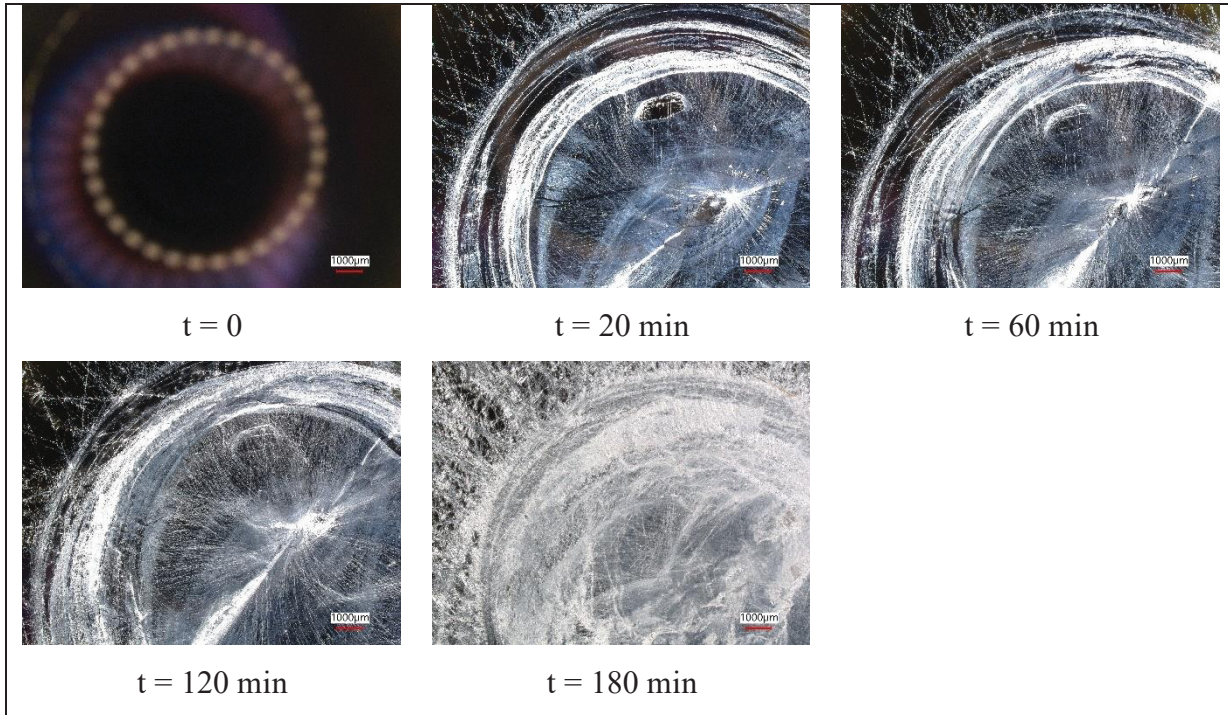


Figure 2.10 Evolution of the surface of the oxide layer over time during the first experiment

The irregularities of the upper surface of the oxide layer leads to the formation of air pockets at the matching layer-oxide film interface (Figure 2.9). Moreover, the rough film does not adhere to the matching layer. Under these conditions, the acoustic continuity usually provided by the smooth layer is no longer ensured. The properties of the rough oxide film results in a non-effective coupling, and then the film acts as a barrier to ultrasonic wave propagation. This increase in roughness correlates with the gradual fall in transmission in the first test (Figure 2.4). The rough passivating cover is also responsible for the low transmission in scenario A. Therefore, ultrasonic transmission is sensitive to the stresses stored in the oxide skin and its strain history.

It is worth noting that the film thickness is not critical for ultrasound transmission, but it amplifies the effect of the stress field. The increase in surface roughness is irreversible, and no improvement is possible without flux.

### 2.5.3 Flux action

The second experiment highlights the major effect of adding soldering flux. In scenario B, the flux partially destroys the oxide film, particularly at the edges of the matching layer, as shown in (Figure 2.11). Moreover, “wrinkles” and deformations at the surface of the oxide film (surface below the tear zone in Figure 2.11) are eliminated. The flux layer ensures the continuity of ultrasound propagation at the interface. Virtually all of the film is still present, but its properties which limited ultrasound transmission are annihilated by the action of flux.

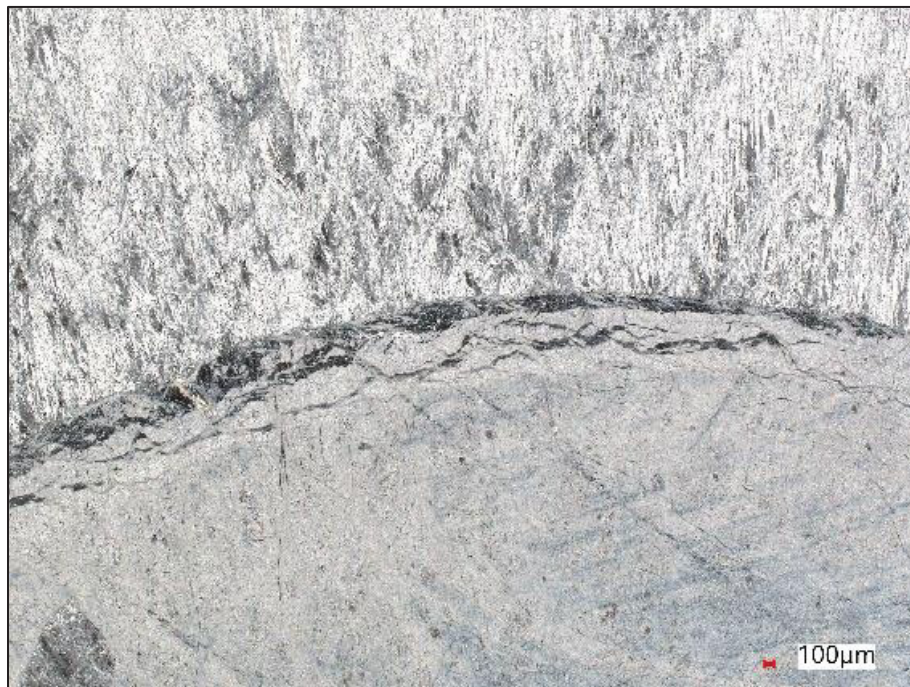


Figure 2.11 Disruption of the oxide film after an immersion of the matching layer with a flux layer applied – a tear zone separates the rough oxide layer (upper zone) and the immersion zone (lower zone)

The flux action seems different in scenario D, as the new oxide layer had different properties from the mature layer. In this case, the flux lowers the surface tension and reduces the stickiness of the new oxide layer. It also acts as an acoustic gel, enabling ultrasound transmission under optimum conditions.

#### **2.5.4 Effect of temperature**

Raising the temperature up to 200°C in the final experiment did not result in a significant change in transmission with respect to the final test results (Figure 2.7). Efficient transmitted signals were obtained in all temperature in scenarios B, C, and D during the last experiment. Nevertheless, as confirmed by Plech et al. (Plech et al. 1998), the oxidation of the LM is faster, leading to a thicker oxide film. In addition, observations were made regarding the fluidity of galinstan and the elasticity of the oxide film. Both phenomena facilitated film deformations and storage of stresses. However, a smooth oxide cover, free from a strain history, enabled an efficient transmission even at elevated temperatures. A noteworthy observation from the high-temperature experiment is the transmission increasing with the temperature in scenario B. The hypothesis proposed suggests that the improved elasticity of the oxide film at higher temperatures, combined with the action of flux, disrupts the oxide layer, thereby improving transmission. However, this trend is not verified in scenario D, despite the application of flux on the matching layer surface.

#### **2.5.5 Optimal transmission conditions**

Finally, achieving optimal wetting is difficult with pristine galinstan due to its inability to wet any surface owing to its high surface tension, and the rough oxide film generate air pockets. Nevertheless, the adhesion of the freshly formed oxide layer to the matching layer ensures an acoustic continuity, free of air bubble, which is essential for ultrasound propagation. Therefore, the critical requirement for efficient coupling at the matching layer-oxide film interface is an oxide layer that is smooth, sticky, and with no strain history and residual stress. Moreover, the selection of titanium for the matching layer material and the addition of soldering flux result in the maximization of ultrasonic transmission through



galinstan, that is close to the theoretical maximum transmission (95.3%). These key parameters must be adapted to the specific liquid metal.

## 2.6 Conclusion

Nondestructive testing of nuclear reactors is essential to ensure their integrity and safety. The use of sodium is technically challenging, and thus, using other liquid metals is an appropriate solution for research and development purposes. Galinstan, a gallium-based alloy, is suitable because it is liquid at room temperature, non-toxic, and does not require a glove box for experiments. However, galinstan oxidizes instantly upon contact with oxygen. Therefore, an experimental protocol was developed to first ensure efficient coupling between the probe and galinstan, and then, to eliminate the oxide layer. Key parameters were selected to optimize coupling at the matching layer-galinstan interface including a titanium matching layer, low surface roughness of the matching layer, low immersion speed, and the use of soldering flux. A series of 10 successive immersions demonstrated the impact of the oxide layer's surface roughness on transmission due to viscoelastic deformation of the film. The second experiment highlighted the significant improvement in transmission following the removal of the rough oxide layer and the addition of flux. By optimizing these parameters, high transmitted signals were measured (85.9%) at room temperature. The addition of flux helps break down the oxide film and improve ultrasonic transmission. The third test confirmed the robustness of the flux action during successive immersions following the deposition of an oxide layer. Ultrasonic transmission was only slightly affected by the increase in temperature up to 200°C. However, high-temperature experiment revealed several phenomena affecting ultrasonic transmission. Firstly, changing the material for the matching layer from titanium to stainless steel resulted in a transmission decrease. The temperature impacts the viscoelastic properties of the oxide cover, promoting the emergence of deformation stresses in the layer, which affects coupling at the interface.

Consequently, a freshly formed, smooth, and adhesive thin oxide layer, combined with the use of flux, ensures efficient coupling and optimal ultrasonic transmission in galinstan. A potential improvement to increase the transmission further is to conduct experiments in a

glove box. Even in a controlled atmosphere, the use of flux is relevant to reduce the surface tension of LMs and ensure the wetting of unoxidized galinstan on the best matching layer. Moreover, employing a titanium delayline for high temperature experiments would be more appropriate to enhance the ultrasonic transmission. Finally, this experimental protocol can be adapted to any liquid metal, but adjustments must be made according to the specific characteristics of the liquid metal.

## **2.7 Acknowledgements**

This work was supported by Mitacs [grant number IT33813] and Matrius Technologies.

## **CHAPITRE 3**

### **COMMENTAIRES SUPPLÉMENTAIRES**

Dans ce dernier chapitre, différents commentaires en lien avec la modélisation de la transmission, l'impact de la couche d'oxydes durant les expériences menées et l'altération du galinstan à long terme, seront énumérés.

#### **3.1 Modélisation de la transmission**

Bien que le modèle de transmission ait été discuté dans le chapitre 2, cette section apportera des informations complémentaires afin de mieux comprendre le modèle utilisé dans cette étude.

##### **3.1.1 Hypothèses et conservation de l'énergie**

La modélisation de la transmission a pour objectif d'évaluer la quantité d'énergie transmise à l'interface couche adaptative-galinstan. Afin de pouvoir établir un modèle physique expérimental, on se base sur les hypothèses qui ont été citées en section 1.1.2.2 par (Shull 2016) :

- La continuité de la vitesse de particule
- La continuité de la pression acoustique
- La continuité de la phase de l'onde

Toutes ces continuités physiques sont assurées grâce à :

- la surface du solide supposée parfaitement lisse, car la rugosité est inférieure à  $0.1\mu\text{m}$
- l'obtention d'un couplage acoustique parfait, aucune bulle d'air n'est supposée être présente

À partir de ces hypothèses, on peut écrire l'équation de conservation de l'énergie à l'interface (Équation 3.1) :

$$E_0 = E_R + E_T \quad (3.1)$$

avec  $E_0$  l'énergie de l'onde émise,  $E_R$  l'énergie réfléchie et  $E_T$  l'énergie transmise.

### 3.1.2 Modèle de transmission

Un modèle simple et empirique a été établi pour pouvoir quantifier simplement et rapidement l'énergie transmise dans le galinstan. La méthode ultrasonore utilisée pour les expériences est la méthode pulse-écho, autrement dit la sonde émettrice est également la sonde réceptrice. La figure 3.1 illustre les chemins de propagation des différentes ondes ultrasonores mises en jeu.



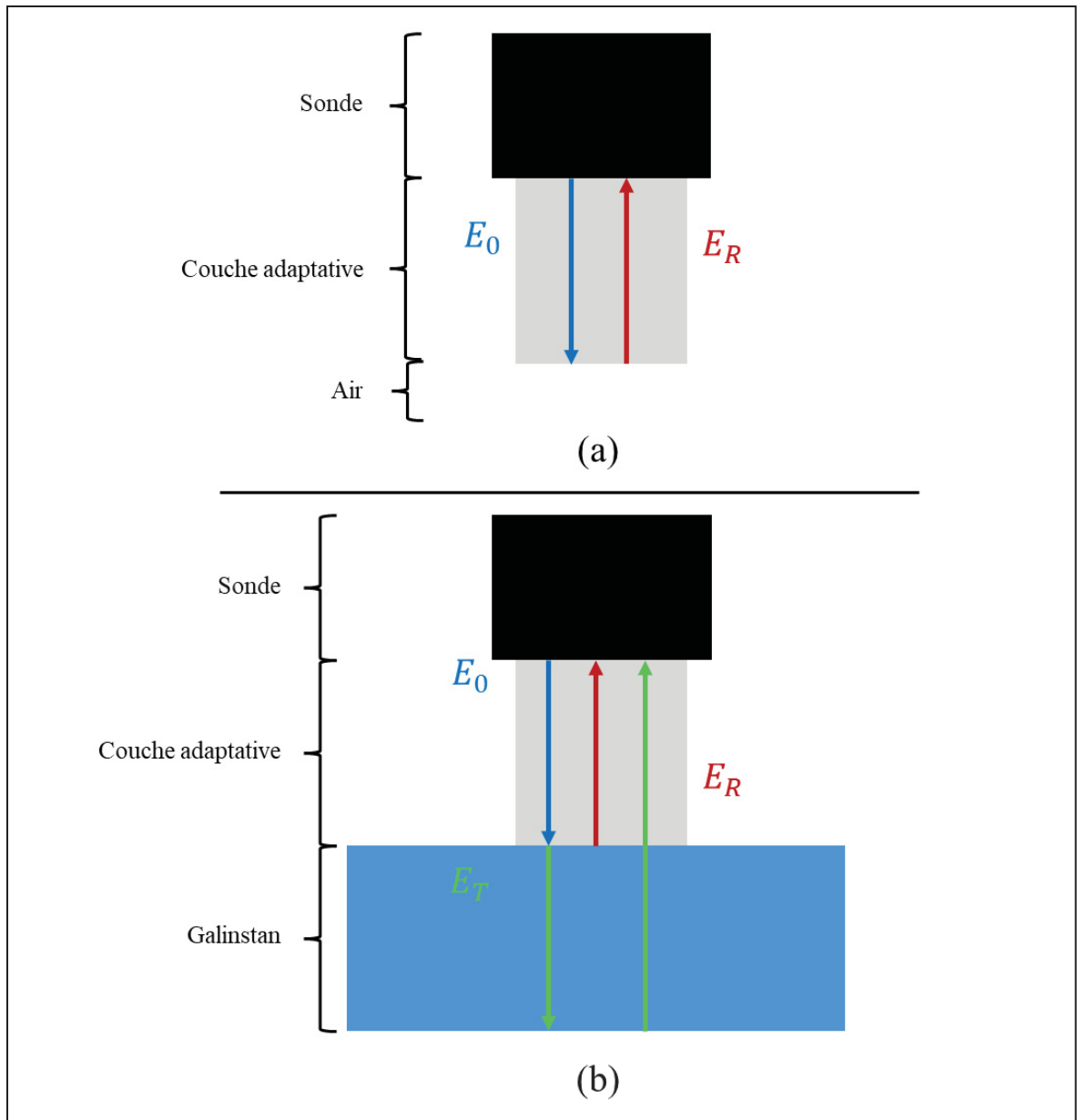


Figure 3.1 Schéma des chemins de propagation d'onde dans le cas d'émersion (a) et d'immersion (b) de la sonde, avec  $E_0$  l'énergie émise,  $E_R$  l'énergie réfléchie et  $E_T$  l'énergie transmise

Comme on peut le voir sur la Figure 3.1, l'énergie émise se divise en une énergie transmise et une énergie réfléchie à l'interface couche adaptative-galinstan. Pour éviter de prendre en compte l'atténuation acoustique dans le galinstan, on se concentre seulement sur l'énergie

réfléchi à l'interface solide-liquide, notée  $E_R$  dans la Figure 3.1. De l'Équation (3.1), il en résulte que toute énergie non réfléchi est transmise au galinstan.

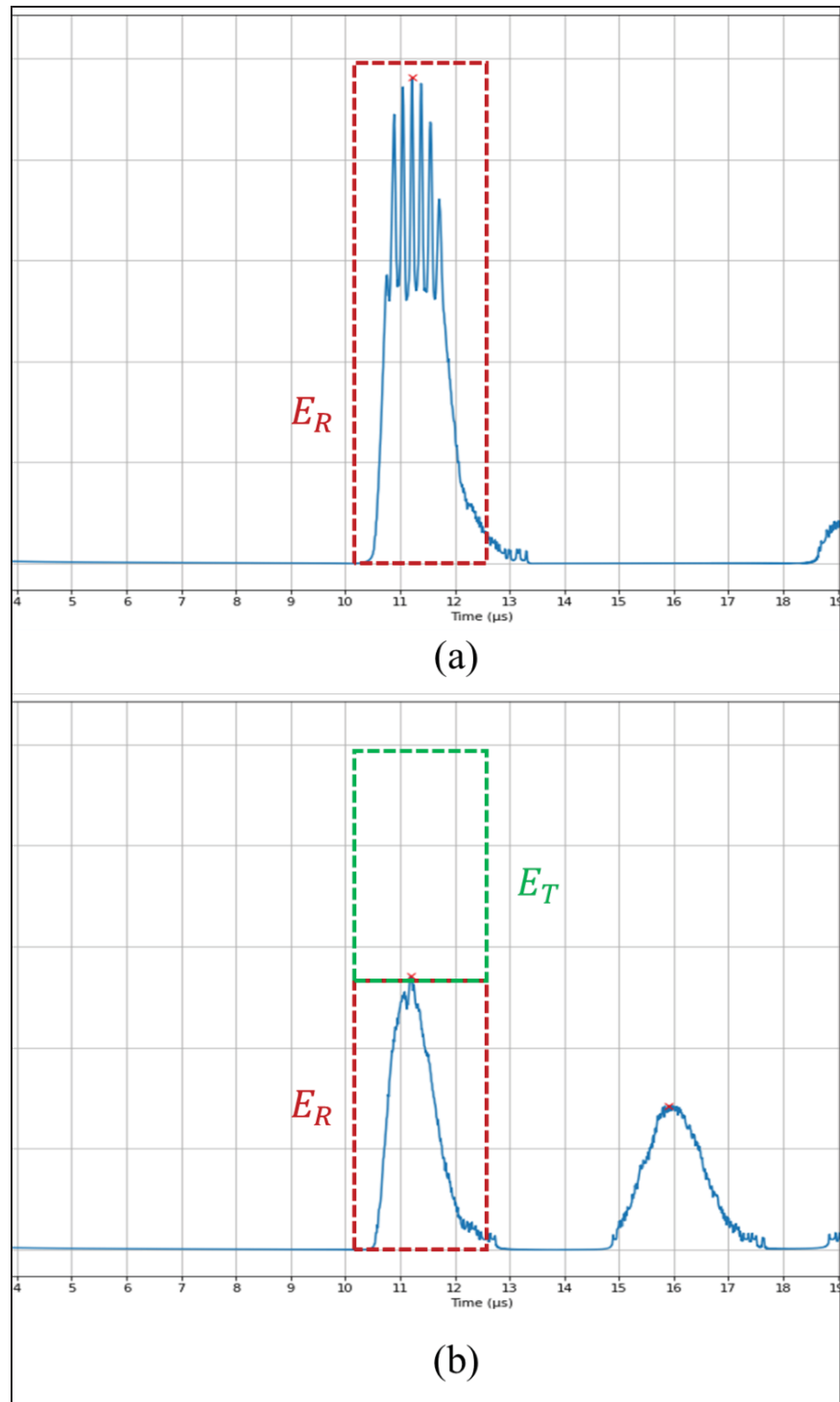


Figure 3.2 Comparaison de l'enveloppe de Hilbert d'un signal en émission (a) et en immersion (b), avec  $E_R$  l'énergie réfléchie et  $E_T$  l'énergie transmise

On visualise sur la Figure 3.2, la variation de l'amplitude de l'écho de réflexion. La baisse d'énergie réfléchie correspond à l'énergie transmise dans le galinstan.

Le coefficient de transmission, défini par l'Équation (3.2), correspond au rapport entre l'énergie émise et l'énergie transmise. Par la suite, en combinant les équations (3.2) et (3.3) (Lesueur 2004), on obtient l'expression du coefficient de transmission en fonction des amplitudes (3.4) :

$$\hat{T} = \frac{E_T}{E_0} = 1 - \frac{E_R}{E_0} \quad (3.2)$$

$$E_i = \frac{1}{2} \rho_i c_i \omega_i^2 A_i^2 \quad (3.3)$$

$$\hat{T} = 1 - \frac{A_R^2}{A_0^2} \quad (3.4)$$

avec  $\rho_i$  la masse volumique du matériau  $i$ ,  $c_i$  la célérité de l'onde  $i$ ,  $\omega_i$  la pulsation de l'onde  $i$ , et  $A_i$  l'amplitude de l'onde  $i$ . L'onde émise et l'onde réfléchie se déplacent dans le même solide et dans la même direction mais dans des sens opposés, on peut affirmer que  $\rho_0 = \rho_R$ ,  $c_0 = c_R$ ,  $\omega_0 = \omega_R$ .

Dans le cas d'une émergence, l'onde est presque totalement réfléchie, soit ( $E_0 \approx E_R$ ) :

$$E_0 = E_R + \delta_R \quad (3.6)$$

Avec  $\delta_R$  les diverses pertes d'énergie lors du trajet de l'onde réfléchie.

Dans la réalité, il n'est pas possible d'obtenir l'amplitude de l'énergie émise pour déterminer le coefficient de transmission. Une alternative à l'énergie émise est de prendre l'énergie réfléchie en émergence comme énergie de référence. En effet, l'énergie réfléchie en émergence sera toujours plus grande que celle en immersion car la transmission est nulle en émergence. En d'autres termes, la quantité d'énergie transmise en immersion correspond à la variation

d'énergie réfléchiée en immersion et en émergence. Le signal de référence est donc le signal mesuré en émergence (transmission nulle). Afin d'obtenir des résultats fiables, on applique la transformée de Fourier à la période du signal centrée sur l'écho de réflexion, comme indiqué sur la Figure 3.3.

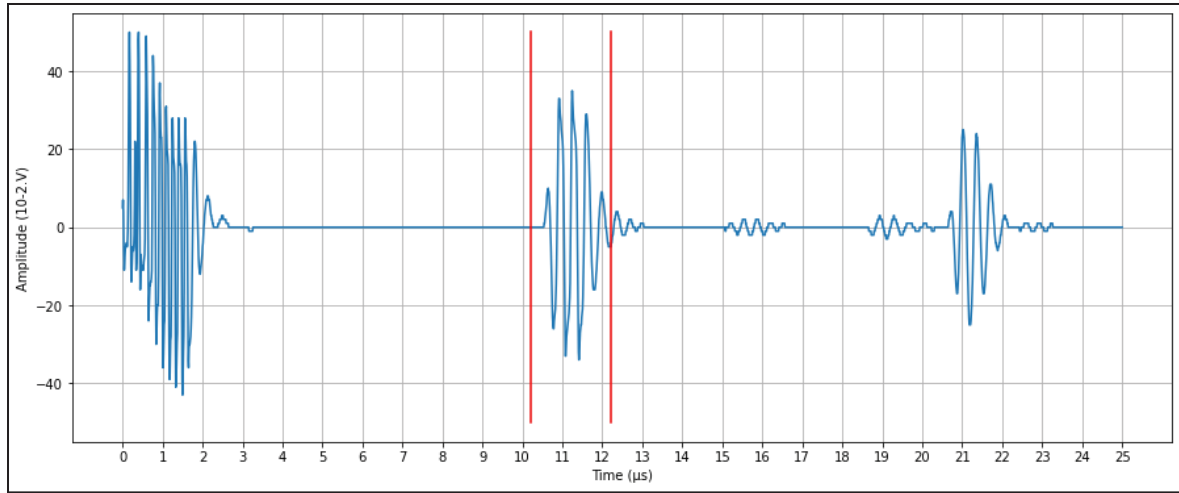


Figure 3.3 A-scan enregistré lors d'une immersion - l'écho de l'onde réfléchiée est isolé pour réaliser une transformée de Fourier plus précise (barres rouges)

À partir de la transformée de Fourier du signal isolé, on récupère l'amplitude à la fréquence centrale. Cette fréquence est comprise dans la bande passante à -6 dB de chaque sonde (bande passante calculée à partir du signal lors de l'émergence de la sonde). Finalement, le coefficient de transmission ne dépend que du module de la transformée de Fourier du signal centré sur l'écho de l'onde réfléchiée.

L'Équation (3.4) peut alors se réécrire de la manière suivante :

$$\hat{T}(f_c) = 1 - \frac{A_{R,i}^2(f_c)}{A_{R,e}^2(f_c)} \quad (3.7)$$

où  $A_{R,e}^2$  est le module au carré de la transformée de Fourier à la fréquence  $f_c$  lors de l'émergence,  $A_{R,i}^2$  est le module au carré de la transformée de Fourier à la fréquence  $f_c$  lors de

l'immersion. Arbitrairement, la fréquence centrale correspond à la fréquence du plus grand module de la transformée de Fourier du signal en émergence. On obtient alors les courbes d'amplitudes, en décibel, en fonction de la fréquence, voir Figure 3.4.

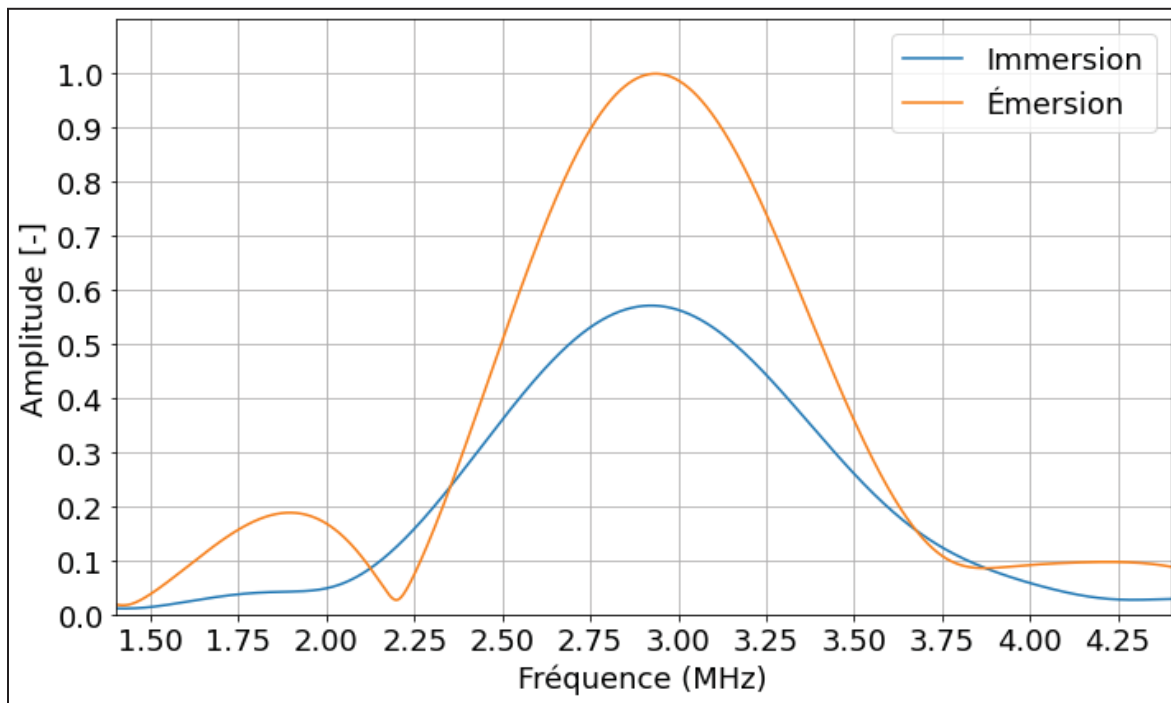


Figure 3.4 Comparaison des amplitudes normalisées de l'énergie réfléchie en immersion et en émergence en fonction de la fréquence - Les signaux sont normalisés par rapport à l'amplitude max du signal en émergence

Il est à noter que les sondes Matrius Technologies et Évident n'ont pas les mêmes fréquences d'excitation et ni les mêmes bandes passantes. Donc, la fréquence centrale choisie pour chacune des sondes est différente. La différence de fréquence des sondes peut également contribuer à la différence de transmission obtenue. Néanmoins, l'influence de la fréquence semble négligeable devant l'impact de la couche d'oxydes rugueuse.

### 3.1.3 Limites du modèle

Bien que le modèle donne de très bons résultats, il existe des approximations qui limitent ce dernier. Premièrement, le modèle de transmission repose sur l'énergie lors de l'émergence de

la sonde et non sur l'énergie émise. De plus, l'hypothèse selon laquelle toute énergie non réfléchiée est transmise, implique que toutes les pertes d'énergie sont incluses dans l'énergie de transmission. Cela a pour effet de maximiser cette dernière.

Parmi les pertes d'énergies probables, l'existence d'ondes « parasites » dans le film d'oxydes semble plausible. En effet, contrairement au galinstan qui est liquide, la couche d'oxydes est visqueuse et pourrait transmettre des ondes, à la fois, transverses et longitudinales. Une conversion de modes aurait donc lieu au niveau de l'interface. La transmission ne serait plus due à la seule propagation d'ondes longitudinales perpendiculaires à l'interface, mais aussi à la propagation d'ondes transverses dans le film d'oxydes. Cependant, notre modèle ne permet pas de visualiser et mettre en évidence cette hypothèse.

### **3.2 Problèmes rencontrés lors des immersions**

De multiples difficultés ont été rencontrées lors des immersions. L'origine des problèmes était commune : la présence du film d'oxydes. En effet, lors des premières immersions réalisées avec la couche de passivation, d'importantes variations de la transmission étaient mesurées. La transmission diminuait ou augmentait aléatoirement en fonction de la position de la sonde dans le récipient contenant le galinstan. Cette disparité des résultats trouvait son origine dans le champ de déformations de la couche d'oxydes. Comme discuté dans le chapitre 2, le contact de la couche adaptative avec la couche d'oxydes crée un champ de contraintes mécaniques qui déforme le film d'oxydes. Le nombre de déformations s'intensifie avec le nombre d'immersions réalisées. Plus le nombre de « plis » formés est important, plus le couplage acoustique à l'interface est mauvais. L'émergence de ces déformations à la surface de la couche de passivation lors de l'immersion est aléatoire et ne peut être anticipée.

Ainsi, une stratégie a été établie pour mener à bien les immersions tout en prenant en compte la présence de la couche de passivation. Pour la première expérience, la position de la sonde dans le plan contenant la surface du galinstan, est constante, comme illustré dans la

Figure 3.5. En effet, la recherche de l'influence de la couche d'oxydes sur la transmission au fur et à mesure des immersions est l'objectif de la première expérience. Pour observer ce phénomène, la position de la sonde doit être fixe dans le plan de la surface du galinstan.

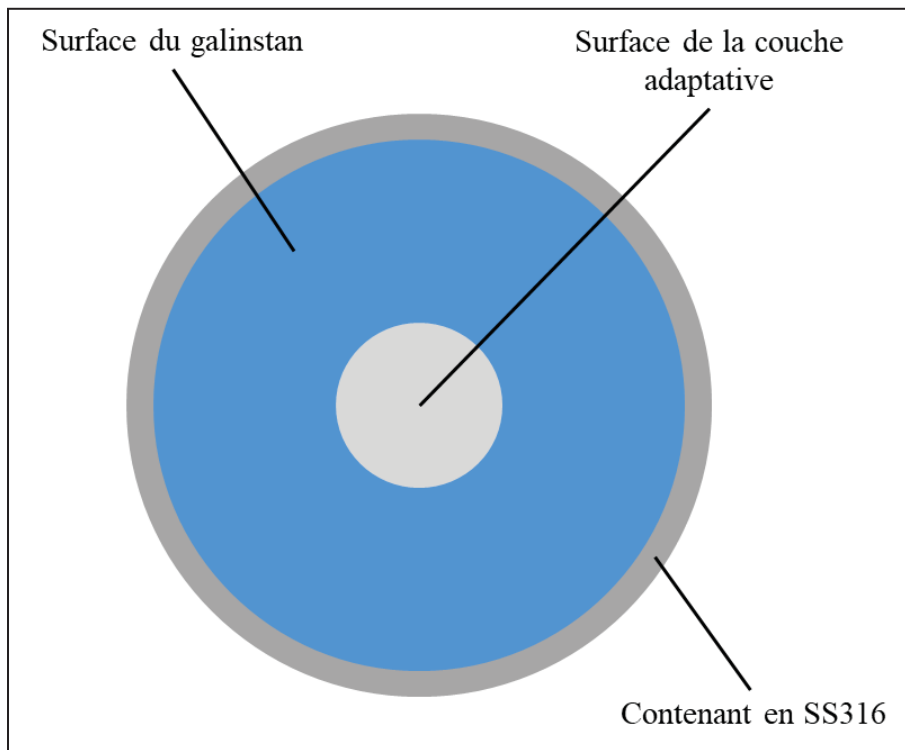


Figure 3.5 Schéma de la position de la couche adaptative dans le plan de la surface du galinstan oxydé

La stratégie pour les scénarios A et B des expériences 2 et 4 est différente. En effet, l'accroissement du champ de contraintes n'est plus recherché durant ces expériences. Pour ce faire, la position de la sonde doit varier durant la réalisation d'un scénario : les 5 immersions réalisées sont réparties sur la surface du galinstan, voir Figure 3.6. Ainsi, le film présente les mêmes propriétés viscoélastiques pour chaque immersion.



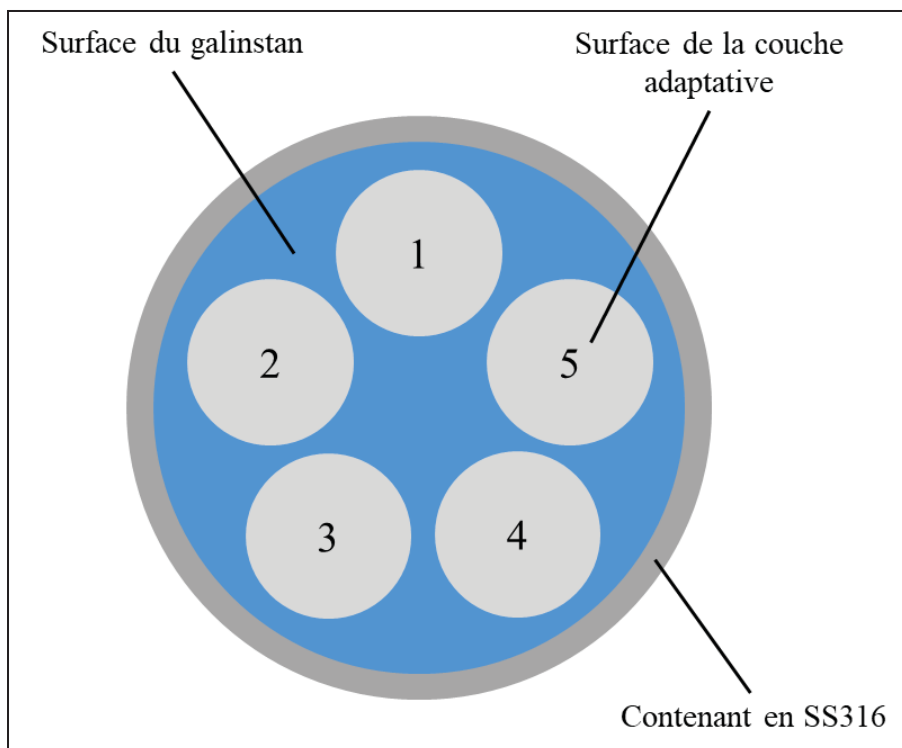


Figure 3.6 Schéma de la répartition des immersions de la couche adaptative lors des scénarios A et B des expériences 2 et 4

Pour les scénarios C et D, aucune précaution n'est demandée puisque le film d'oxydes est enlevé avant chaque immersion.

La mise en place de ces stratégies a permis d'obtenir une meilleure répétabilité des résultats. Néanmoins, il existe toujours des variations dues à l'hétérogénéité du film d'oxydes favorisant des couplages acoustiques imparfaits (rupture d'impédance acoustique à cause de bulles d'air).

### 3.3 Altération du Galinstan

Afin de palier à la couche d'oxydes, différentes solutions ont été testées durant le projet : ajout de flux à la surface de la couche adaptative et traitement avec une solution de NaOH. Après plusieurs mois d'immersions, les résultats en transmission se sont détériorés progressivement alors que les conditions expérimentales étaient toujours les mêmes. Par

exemple, pour le scénario D à température ambiante, certaines transmissions atteignaient plus de 90% (avec flux). Puis après plusieurs semaines, les immersions réalisées amenaient à des transmissions de seulement 70% dans les mêmes conditions.

Les origines du problème semblent être diverses. La première hypothèse est l'accumulation de résidus de flux à la surface du galinstan. Bien que la couche d'oxydes piège les résidus, il est possible que certains résidus se dissolvent dans le galinstan altérant ses propriétés.

La seconde hypothèse, la plus probable, est la modification des propriétés chimiques due à des expériences avec du NaOH. En effet, comme vu dans le chapitre 1, l'oxyde de gallium est amphotère et s'élimine facilement dans une solution acide ou basique. Ainsi, des tests d'immersions dans le galinstan avec la couche adaptative traitée avec du NaOH ont été menées. Durant ces tests, la couche adaptative était, en premier lieu, immergée dans une solution d'hydroxyde de sodium (de concentration 1mol/L), puis elle était immergée dans le galinstan. Ce traitement préalable permettait de détruire entièrement la couche d'oxydes et d'obtenir d'excellentes transmissions (~85%). Cependant, après plusieurs tests suivants ce protocole, la transmission a commencé à chuter quelques soit les conditions expérimentales. La littérature confirme que le traitement chimique du galinstan oxydé restore ses propriétés intrinsèques (fluidité, haute tension de surface). Or, il a été vu dans le chapitre 1, que le galinstan ne mouillait aucune surface à cause de sa forte tension de surface (Liu et al. 2012). Dans le cas d'une interface solide-liquide, le mouillage est indispensable pour obtenir une bonne transmission. Ainsi, l'altération du galinstan, à la suite de l'introduction de NaOH dans le métal liquide, semble être la cause racine de la chute de transmission.

Pour la suite du projet, un nouveau volume de galinstan a été utilisé pour les immersions, ce qui a permis de retrouver les bonnes valeurs de transmission.

## CONCLUSION

L'immersion de sondes ultrasonores dans des métaux liquides est un enjeu majeur pour assurer l'intégrité et la sécurité des futurs réacteurs nucléaires de 4<sup>ème</sup> génération. Le but de cette étude est d'améliorer la transmission des ultrasons dans les métaux liquides dans un environnement à haute température et à l'air ambiant. Pour cela, des paramètres clés ont été identifiés et optimisés afin d'assurer un couplage acoustique optimal pour permettre aux ondes émises par la sonde d'être transmises à l'interface entre cette dernière et le galinstan. La première expérience a mis en évidence la faculté de la couche d'oxydes à s'opposer à la propagation des ultrasons. En effet, le film de passivation présente des propriétés viscoélastiques qui favorisent l'apparition de déformations lorsqu'il est soumis à un champ de contraintes. Ainsi, lorsque le film présente un historique de déformations, sa rugosité de surface augmente et affecte le couplage acoustique, limitant la propagation des ondes ultrasonores. Toutefois, les expériences menées par la suite montrent que l'ajout d'une couche de flux sur la surface de la couche adaptative et la présence d'un film d'oxydes fin, lisse et collant permettent d'améliorer grandement la transmission ultrasonore dans le galinstan de 72%. Les meilleurs résultats mettent en lumière d'excellentes transmissions ultrasonores (85.9%) proche de la transmission maximale atteignable (95.3%). Il a été prouvé que le flux agit mécaniquement et chimiquement sur la couche de passivation, améliorant le couplage à l'interface et ainsi la transmission des ultrasons. L'action du flux s'est également révélée être efficace lors d'une dizaine d'immersions successives justifiant la robustesse de cette solution. L'augmentation de la température jusqu'à 200°C n'a que très peu affecté la transmission des ultrasons. La différence de transmission entre les expériences à température ambiante et températures élevées réside principalement dans le changement de matériau pour la couche adaptative.

Pour conclure cette étude, l'amélioration de la transmission des ultrasons dans les métaux liquides repose sur l'optimisation de paramètres majeurs (matériau de la couche adaptative, ajout de flux, rugosité) et l'obtention de propriétés du métal liquide qui sont favorables à la propagation des ondes ultrasonores. De plus, il est à souligner que la transmission des ondes ultrasonores dans le galinstan est encore mal connue à ce jour d'après nos recherches,

puisque cette étude est la première à être menée dans ce métal liquide. Pour se rapprocher de la limite maximale de transmission, il serait intéressant de travailler dans un environnement contrôlé pour ne plus se préoccuper de la couche d'oxydes, ou de réaliser un dépôt d'or sur la surface de la couche adaptative comme dans les expériences menées dans du sodium liquide. Par ailleurs, il serait pertinent de réaliser des immersions à plus haute température pour voir si les propriétés du galinstan et la température affectent plus significativement la transmission des ultrasons.

## ANNEXE I

### Montage expérimental lors des tests à haute température

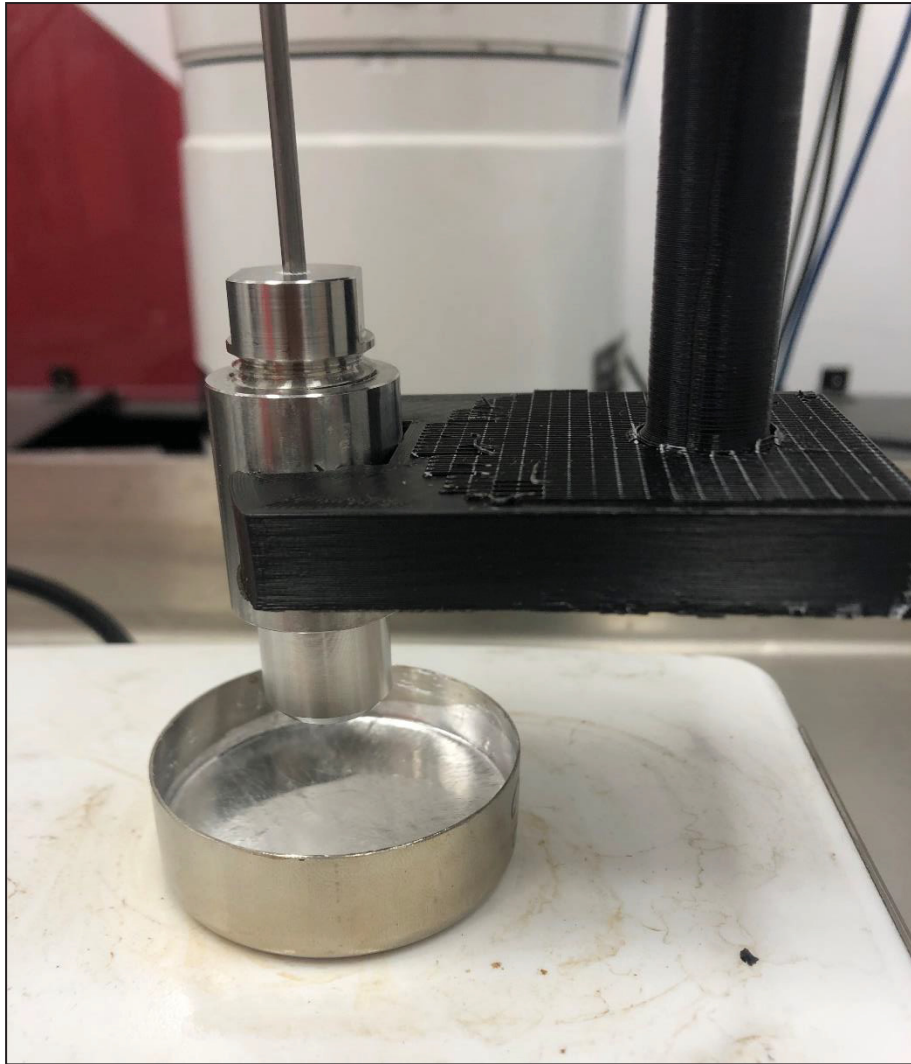


Figure-A I-1 : Photo du montage expérimental lors de la quatrième expérience, avec la sonde Matrius Technologie maintenue au-dessus du galinstan oxydé placé sur la plaque chauffante



## BIBLIOGRAPHIE

Anon. s. d. « SMDST2CC4 ».

Anwar, M. S., F. Ehlers, et A. Bangert. 2022. « Experimental Analysis of Liquid Metal Galinstan for Electronics Actuation ». *Electronics Letters* 58(16):617-19. doi: 10.1049/ell2.12541.

Ayrinhac, S., M. Gauthier, G. Le Marchand, M. Morand, F. Bergame, et F. Decremps. 2015. « Thermodynamic Properties of Liquid Gallium from Picosecond Acoustic Velocity Measurements ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 27(27):275103. doi: 10.1088/0953-8984/27/27/275103.

Bouchy, Sevan, Ricardo J. Zednik, et Pierre Belanger. 2023. « Ultrasonic Transducers for In-Service Inspection and Continuous Monitoring in High-Temperature Environments ». *Sensors* 23(7):3520. doi: 10.3390/s23073520.

Brito, Daniel, Henri-Claude Nataf, Philippe Cardin, Julien Aubert, et Jean-Paul Masson. 2001. « Ultrasonic Doppler Velocimetry in Liquid Gallium ». *Experiments in Fluids* 31(6):653-63. doi: 10.1007/s003480100312.

Cheeke. 2012. « Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves ».

Cheeke, J. David N. 2017. « Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves ». 2<sup>e</sup> éd. Boca Raton: CRC Press.

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, éd. 2014. *Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*. Paris Gif-sur-Yvette: Éditions « Le Moniteur » CEA.

Daeneke, T., K. Khoshmanesh, N. Mahmood, I. A. De Castro, D. Esrafilzadeh, S. J. Barrow, M. D. Dickey, et K. Kalantar-zadeh. 2018. « Liquid Metals: Fundamentals and Applications in Chemistry ». *Chemical Society Reviews* 47(11):4073-4111. doi: 10.1039/C7CS00043J.

Ding, Yiran, Mengqi Zeng, et Lei Fu. 2020. « Surface Chemistry of Gallium-Based Liquid Metals ». *Matter* 3(5):1477-1506. doi: 10.1016/j.matt.2020.08.012.

Du, Jiayu, Xiong Wang, Yanzhi Li, et Qi Min. 2022. « How an Oxide Layer Influences the Impact Dynamics of Galinstan Droplets on a Superhydrophobic Surface ». *Langmuir* 38(18):5645-55. doi: 10.1021/acs.langmuir.2c00225.

Eckert, S., et G. Gerbeth. 2002. « Velocity Measurements in Liquid Sodium by Means of Ultrasound Doppler Velocimetry ». *Experiments in Fluids* 32(5):542-46. doi: 10.1007/s00348-001-0380-9.

- Gasquet, Cécile, Damien Ericher, et Arnaud Chiffaudel. s. d. « Mesure de vitesse dans le sodium par vélocimétrie ultrasonore ».
- Geddis, Philip, Lijun Wu, Andrew McDonald, Steven Chen, et Bruce Clements. 2020. « Effect of Static Liquid Galinstan on Common Metals and Non-Metals at Temperatures up to 200 °C ». *Canadian Journal of Chemistry* 98(12):787-98. doi: 10.1139/cjc-2020-0227.
- Handschuh-Wang, Stephan, Yuzhen Chen, Lifei Zhu, et Xuechang Zhou. 2018. « Analysis and Transformations of Room-Temperature Liquid Metal Interfaces – A Closer Look through Interfacial Tension ». *ChemPhysChem* 19(13):1584-92. doi: 10.1002/cphc.201800129.
- Handschuh-Wang, Stephan, Tiansheng Gan, Tao Wang, Florian J. Stadler, et Xuechang Zhou. 2021. « Surface Tension of the Oxide Skin of Gallium-Based Liquid Metals ». *Langmuir* 37(30):9017-25. doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00966.
- Jothi Prakash, C. G., C. Clement Raj, et R. Prasanth. 2017. « Fabrication of Zero Contact Angle Ultra-Super Hydrophilic Surfaces ». *Journal of Colloid and Interface Science* 496:300-310. doi: 10.1016/j.jcis.2017.01.007.
- Jothi Prakash, C. G., et R. Prasanth. 2021. « Approaches to Design a Surface with Tunable Wettability: A Review on Surface Properties ». *Journal of Materials Science* 56(1):108-35. doi: 10.1007/s10853-020-05116-1.
- Kalantar-Zadeh, Kourosh, Jianbo Tang, Torben Daeneke, Anthony P. O'Mullane, Logan A. Stewart, Jing Liu, Carmel Majidi, Rodney S. Ruoff, Paul S. Weiss, et Michael D. Dickey. 2019. « Emergence of Liquid Metals in Nanotechnology ». *ACS Nano* 13(7):7388-95. doi: 10.1021/acsnano.9b04843.
- Karasawa, Hirokazu, Mamoru Izumi, Takehiko Suzuki, Satoshi Nagai, Masaaki Tamura, et Shyuuichi Fujimori. 2000. « Development of Under-Sodium Three-Dimensional Visual Inspection Technique Using Matrix-Arrayed Ultrasonic Transducer ». *Journal of Nuclear Science and Technology* 37(9):769-79. doi: 10.1080/18811248.2000.9714955.
- Karbalaei Akbari, Mohammad, Nasrin Siraj Lopa, et Serge Zhuiykov. 2023. « Sonochemistry of Liquid-Metal Galinstan toward the Synthesis of Two-Dimensional and Multilayered Gallium-Based Metal–Oxide Photonic Semiconductors ». *Micromachines* 14(6):1214. doi: 10.3390/mi14061214.
- Kim, Daeyoung, Peter Thissen, Gloria Viner, Dong-Weon Lee, Wonjae Choi, Yves J. Chabal, et Jeong-Bong (J. B. ). Lee. 2013. « Recovery of Nonwetting Characteristics by Surface Modification of Gallium-Based Liquid Metal Droplets Using Hydrochloric Acid Vapor ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(1):179-85. doi: 10.1021/am302357t.



- Larsen, Ryan J., Michael D. Dickey, George M. Whitesides, et David A. Weitz. 2009. « Viscoelastic Properties of Oxide-Coated Liquid Metals ». *Journal of Rheology* 53(6):1305-26. doi: 10.1122/1.3236517.
- Le Jeune, Léonard, Sébastien Robert, Eduardo Lopez Villaverde, et Claire Prada. 2016. « Plane Wave Imaging for ultrasonic non-destructive testing: Generalization to multimodal imaging ». *Ultrasonics* 64:128-38. doi: 10.1016/j.ultras.2015.08.008.
- Lesueur, Cécile. 2004. « Contribution à l'étude de la propagation des ultrasons à une interface liquide-solide composite ».
- Liu, Tingyi, Prosenjit Sen, et Chang-Jin Kim. 2010. « Characterization of Liquid-Metal Galinstan for Droplet Applications ». P. 560-63 in *2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*. Wanchai, Hong Kong, China: IEEE.
- Liu, Tingyi, Prosenjit Sen, et Chang-Jin Kim. 2012. « Characterization of Nontoxic Liquid-Metal Alloy Galinstan for Applications in Microdevices ». *Journal of Microelectromechanical Systems* 21(2):443-50. doi: 10.1109/JMEMS.2011.2174421.
- Martin, Andrew, Winnie Kiarie, Boyce Chang, et Martin Thuo. 2020. « Chameleon Metals: Autonomous Nano-Texturing and Composition Inversion on Liquid Metals Surfaces ». *Angewandte Chemie International Edition* 59(1):352-57. doi: 10.1002/anie.201912639.
- Mas De Les Valls, E., L. A. Sedano, L. Batet, I. Ricapito, A. Aiello, O. Gastaldi, et F. Gabriel. 2008. « Lead-Lithium Eutectic Material Database for Nuclear Fusion Technology ». *Journal of Nuclear Materials* 376(3):353-57. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.02.016.
- Morley, N. B., J. Burris, L. C. Cadwallader, et M. D. Nornberg. 2008. « GaInSn Usage in the Research Laboratory ». *Review of Scientific Instruments* 79(5):056107. doi: 10.1063/1.2930813.
- Mountford, R. A., et P. N. T. Wells. 1972. « Ultrasonic Liver Scanning: The A-Scan in the Normal and Cirrhosis ». *Physics in Medicine & Biology* 17(2):261. doi: 10.1088/0031-9155/17/2/012.
- Paumel, K., J. Moysan, et François Baqué. 2008. « Étude de la transmission des ultrasons à une interface solide-sodium liquide en présence de gaz ».
- Paumel, Kevin. 2008. « Contribution à l'étude de la transmission des ultrasons à une interface solide – gaz – liquide. Application au contrôle non destructif des réacteurs de quatrième génération refroidis par du sodium liquide ».
- Plech, Anton, Uwe Klemradt, Hartmut Metzger, et Johann Peisl. 1998. « *In Situ* x-Ray Reflectivity Study of the Oxidation Kinetics of Liquid Gallium and the Liquid

- Alloy ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 10(5):971-82. doi: 10.1088/0953-8984/10/5/007.
- Ploix, Marie-Aude M. A. 2006. « Étude de l'atténuation des ondes ultrasonores. Application au contrôle non destructif des soudures en acier inoxydable austénitique ».
- Regan, M. J., H. Tostmann, P. S. Pershan, O. M. Magnussen, E. DiMasi, B. M. Ocko, et M. Deutsch. 1997. « X-Ray Study of the Oxidation of Liquid-Gallium Surfaces ». *Physical Review B* 55(16):10786-90. doi: 10.1103/PhysRevB.55.10786.
- Scharmann, F., G. Cherkashinin, V. Breternitz, Ch. Knedlik, G. Hartung, Th. Weber, et J. A. Schaefer. 2004. « Viscosity Effect on GaInSn Studied by XPS ». *Surface and Interface Analysis* 36(8):981-85. doi: 10.1002/sia.1817.
- Schmerr, Lester W. 2016. *Fundamentals of Ultrasonic Nondestructive Evaluation: A Modeling Approach*. Cham: Springer International Publishing.
- Shentu, Jianfei, Jiatong Pan, Hao Chen, Chunlin He, Youbin Wang, Gjergj Dodbiba, et Toyohisa Fujita. 2023. « Characteristics for Gallium-Based Liquid Alloys of Low Melting Temperature ». *Metals* 13(3):615. doi: 10.3390/met13030615.
- Shull, Peter J. 2016. *Nondestructive Evaluation: Theory, Techniques, and Applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Sipos, Pál, Tünde Megyes, et Ottó Berkesi. 2008. « The Structure of Gallium in Strongly Alkaline, Highly Concentrated Gallate Solutions—a Raman and <sup>71</sup>Ga-NMR Spectroscopic Study ». *Journal of Solution Chemistry* 37(10):1411-18. doi: 10.1007/s10953-008-9314-y.
- Stepanov, S. I., V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, et A. E. Romanov. 2016. « Gallium Oxide : properties and application - a review ».
- Sun, Z., J. Al Salami, A. Khodak, F. Saenz, B. Wynne, R. Maingi, K. Hanada, C. H. Hu, et E. Kolemen. 2023. « Magnetohydrodynamics in Free Surface Liquid Metal Flow Relevant to Plasma-Facing Components ». *Nuclear Fusion* 63(7):076022. doi: 10.1088/1741-4326/acd864.
- Takeda, Y., et H. Kikura. 2002. « Flow Mapping of the Mercury Flow ». *Experiments in Fluids* 32(2):161-69. doi: 10.1007/s003480100296.
- Wang, Dawei, Xiaohong Wang, et Wei Rao. 2021. « Precise Regulation of Ga-Based Liquid Metal Oxidation ». *Accounts of Materials Research* 2(11):1093-1103. doi: 10.1021/accountsmr.1c00173.
- Wang, Jiangyan, Hansen Wang, Jin Xie, Ankun Yang, Allen Pei, Chun-Lan Wu, Feifei Shi, Yayuan Liu, Dingchang Lin, Yongji Gong, et Yi Cui. 2018. « Fundamental Study on

- the Wetting Property of Liquid Lithium ». *Energy Storage Materials* 14:345-50. doi: 10.1016/j.ensm.2018.05.021.
- Wang, Junchao, Yankun Wu, Yijun Cao, Guosheng Li, et Yinfei Liao. 2020. « Influence of Surface Roughness on Contact Angle Hysteresis and Spreading Work ». *Colloid and Polymer Science* 298(8):1107-12. doi: 10.1007/s00396-020-04680-x.
- Wang, Yushu, Hao Chang, et Wei Rao. 2023. « Surface Oxidation and Wetting Synergistic Effect of Liquid Metals ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 15(19):24003-12. doi: 10.1021/acsami.3c04202.
- Wang, Zhe, Ximing Cui, Hongbao Ma, Yihua Kang, et Zhiyang Deng. 2018. « Effect of Surface Roughness on Ultrasonic Testing of Back-Surface Micro-Cracks ». *Applied Sciences* 8(8):1233. doi: 10.3390/app8081233.
- Wenzel, Robert N. 1936. « Resistance of solid surface to wetting by water ». *Industrial & Engineering Chemistry* 28(8):988-94. doi: 10.1021/ie50320a024.
- Xiao, Yihang, Jun Zheng, Yongming He, et Lei Wang. 2022. « Droplet and Bubble Wetting Behaviors: The Roles of Surface Wettability and Roughness ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 653:130008. doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.130008.
- Xu, Qin, Nikolai Oudalov, Qiti Guo, Heinrich M. Jaeger, et Eric Brown. 2012. « Effect of Oxidation on the Mechanical Properties of Liquid Gallium and Eutectic Gallium-Indium ». *Physics of Fluids* 24(6):063101. doi: 10.1063/1.4724313.
- Zhang, Wei, Jian Zhen Ou, Shi-Yang Tang, Vijay Sivan, David D. Yao, Kay Latham, Khashayar Khoshmanesh, Arnan Mitchell, Anthony P. O'Mullane, et Kourosh Kalantar-zadeh. 2014. « Liquid Metal/Metal Oxide Frameworks ». *Advanced Functional Materials* 24(24):3799-3807. doi: 10.1002/adfm.201304064.
- Zhao, Ruiqi, Hongzhang Wang, Jianbo Tang, Wei Rao, et Jing Liu. 2017. « Gas Eruption Phenomenon Happening from Ga-In Alloy in NaOH Electrolyte ». *Applied Physics Letters* 111(24):241906. doi: 10.1063/1.5017949.
- Zhu, Lifei, Ben Wang, Stephan Handschuh-Wang, et Xuechang Zhou. 2020. « Liquid Metal-Based Soft Microfluidics ». *Small* 16(9):1903841. doi: 10.1002/sml.201903841.