



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 21/01/2015 par :

FELIPE MIGUEL MANCIO REIS

**Dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène :
Application à l'intensification des transferts de chaleur avec
changement d'état**

JURY

JOËL D E CONINCK

LOUNÈS TADRIST

PHILIPPE MARTY

RICHARD FOURNIER

PASCAL LAVIEILLE

MARC MISCEVIC

Prof. LPSI, Mons

Prof. IUSTI, Aix-Marseille

Prof. LEGI, Grenoble

Prof. LAPLACE, Toulouse

MCF LAPLACE, Toulouse

MCF LAPLACE, Toulouse

Président du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Membre du Jury

Directeur de thèse

Directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Énergétique et transferts

Unité de Recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (UMR 5213)

Directeur(s) de Thèse :

Marc MISCEVIC et Pascal LAVIEILLE

Rapporteurs :

Lounès TADRIST et Philippe MARTY

À ma famille, à notre ange, à « mi princesa » Emilie.

REMERCIEMENTS

Tout doctorant en fin de thèse se demande si à la fin il aura le courage voire le temps de rédiger ces remerciements. Néanmoins, ce passage est symbolique de la fin d'une étape très importante et intense de la vie d'un chercheur, en tout cas de la mienne. Par ailleurs, c'est sans doute grâce à une multitude de personnes que ce manuscrit a abouti à quelque chose. Ce chapitre de remerciements est là, à mon sens, pour montrer qu'un projet tel qu'une thèse est la conjugaison d'un ensemble de savoirs et savoirs-faire de plusieurs individus orchestré par le doctorant. N'étant pas très à l'aise dans l'écriture j'ai opté pour une rédaction des remerciements de ces différents individus en liste et j'espère d'ailleurs n'oublier personne en tout cas je m'en excuse d'avance au cas où cela arriverait.

Je souhaite ainsi commencer les remerciements par Marc Miscevic et Pascal Lavieille, mes directeurs de thèse. Je ne sais pas si j'aurais pu faire une thèse autrement que sous votre encadrement. Vous m'avez donné la chance et surtout fait confiance dans cette longue aventure. Grâce à vous j'ai appris ce qu'est la recherche et tout au long de ces trois années vous avez toujours été présents même dans les moments de doutes. Merci de m'avoir si bien guidé et d'avoir renforcé mon goût pour la recherche. Je pense que ce qui me manquera le plus c'est sans doute les longues discussions sur ces fameuses gouttes posées sur une surface. Merci à Lounès Tadrist et Philippe Marty d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse car ce n'est vraiment pas un cadeau que de lire consciencieusement une thèse de 200 pages. Vos commentaires et critiques ont été très instructives et très motivantes pour moi et je vous en remercie encore une fois. Je n'oublie pas les deux autres membres du jury Richard Fournier et Joël De Conninck dont les questions et remarques ont apporté de nouvelles pistes à la suite de ce projet. Je vous suis sincèrement reconnaissant d'avoir accepté et contribué à cette discussion scientifique.

Je tiens à remercier le laboratoire LAPLACE de m'avoir accueilli au cours de ma thèse. Merci à chacune des personnes qui ont participé à ce projet scientifique, autant pour la partie expérimentale que théorique. Bien entendu, un grand merci à toute l'équipe du service mécanique du LAPLACE. Je remercie particulièrement Alain Boulanger (qui profite je l'espère d'une retraite bien méritée) et Thierry Berger de s'être autant investis dans la conception et réalisation du banc expérimental. Je remercie également Thierry Delmas et Sébastien Dallava d'avoir contribué à la réalisation des différentes pièces mécaniques. Merci à Jacques Lluc pour m'avoir aidé au montage et l'instrumentation du banc expérimental, sans toi cette étape aurait pu être extrêmement fastidieuse et compliquée pour moi.

Je suis également très reconnaissant à Benoît Lantin de m'avoir formé sur les différents appareils de caractérisation disponibles dans le laboratoire. Un très grand merci à Benoît Schlegel pour son immense patience, merci de m'avoir formé sur les différentes procédures chimiques de nettoyage ainsi que de t'être investi sur la réalisation d'un banc expérimental concernant le

dépôt chimique. Merci aussi pour tous ces matchs de badminton entre midi et deux, pour moi cela a été un moyen de me défouler et m'a permis de tenir jusqu'à la fin.

Je tiens également à remercier Patrice Raynaud et toute l'équipe de MPP du laboratoire de m'avoir accueilli chez eux pour la réalisation de dépôts par décharge plasma. Merci aussi au LPSI de Mons de nous avoir fourni des échantillons traités.

Un grand merci à Sébastien Dutour, Stéphane Blanco et Richard Fournier avec qui travailler est facile, ils sont toujours à l'écoute et disponibles pour discuter et leurs conseils sont souvent précieux. Pendant ces trois années plusieurs stagiaires ont ajouté leur pierre à l'édifice. Oscar Gimeno Lopez avec qui j'ai pu revoir mon espagnol et qui a effectué un travail formidable pendant les cinq mois passés dans le laboratoire et Gracia Kizamina qui a effectué une campagne expérimentale très exhaustive. Je n'oublie pas tous les autres stagiaires et doctorants qui ont fait en sorte que se lever le matin pour qu'aller travailler soit moins dur (surtout pour un dormeur comme moi). Un grand merci à Sébastien, Jérémi, Ahmed, Georges, Laetitia, Xavier, Sandra, Cécilia, Patrice, Mathieu, Phuong, Baptiste...

Enfin je remercie mes proches. Je remercie ma maman qui m'a toujours soutenu dans mes études, je ne pourrais jamais te remercier assez pour tout ce que tu as fait et continue de faire pour moi. Je remercie aussi mon frère, ma soeur, mon beau-frère, mon petit neveu et sa petite soeur (devenue un petit ange qui veille sur nous tous) et toute ma belle-famille sans qui toute cette aventure n'aurait pas été possible, leur soutien permanent et inconditionnel est sans doute la plus grande source d'énergie. Merci de m'avoir soutenue jusqu'au bout. Un merci tout particulier à ma femme Emilie. Je ne sais pas comment j'aurais pu faire tout ça sans toi. Les années passent, des choses changent mais tu restes toujours là pour moi, tu es une référence pour moi et je te remercie de tout coeur « mi princesita ».

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	iii
Table des matières	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xvi
Nomenclature	xviii
Introduction Générale	1
1 État de l'art	5
1.1 Capillarité	7
1.1.1 Tension de surface	7
1.1.2 Loi de Laplace	9
1.1.3 Nombres sans dimension dans la microfluidique	10
1.1.3.1 Le nombre de Reynolds	10
1.1.3.2 Le nombre capillaire	10
1.1.3.3 Le nombre de Bond	11
1.2 Mouillabilité	11
1.2.1 Angle de contact apparent ou angle de mouillage	11
1.2.2 Paramètre d'étalement	13
1.2.3 Hystérésis d'angle de contact	13
1.3 Hydrodynamique au voisinage d'une ligne de contact	15
1.4 Mouvement induit par gradient de mouillabilité	19
1.4.1 Théorie	19
1.4.2 Expériences avec des gradients de mouillabilité	22
1.5 Conclusions	26
2 Préparation du substrat et caractérisation des propriétés de mouillage	29
2.1 Techniques de préparation de gradient de mouillabilité	31
2.1.1 Adsorption	31
2.1.2 Décharge plasma	31
2.1.3 Décharge corona	32

2.1.4	Surface composite avec gradient	32
2.1.5	Gradient induit par photodégradation	34
2.2	Techniques de réalisation de gradient de mouillabilité développées	34
2.2.1	Préparation et nettoyage du substrat	34
2.2.2	Gradient de mouillabilité par méthode chimique : silanization	35
2.2.2.1	Dispositif et protocole expérimental	35
2.2.2.2	Procédé chimique	36
2.2.3	Traitement par plasma froid basse pression de type RCE	38
2.2.3.1	Fonctionnement d'un plasma RCE	38
2.2.3.2	Dispositif et protocole expérimental	39
2.3	Détection et caractérisation des angles de contact	42
2.3.1	Outil de diagnostic des angles de mouillage : DIGIDROP	42
2.3.2	Traitement de l'image pour la mesure des angles de contact	43
2.3.2.1	Détection des points triples	43
2.3.2.2	Caractérisation des angles de contact	45
2.3.3	Développement d'outils d'analyse d'incertitude de la mesure d'angle de mouillage	47
2.3.3.1	Équation de l'interface d'une goutte soumise au champ gravitationnel	48
2.3.3.2	Étude sur l'effet de la discrétisation spatiale et de l'angle α	50
2.4	Resultats	55
2.4.1	Mesures d'angles de contacts statiques	55
2.4.1.1	Comparaison des gradients de mouillabilité obtenues avec des temps d'exposition différents	55
2.4.1.2	Mesures d'angles de mouillage avec le <i>DIGIDROP</i> et avec le code Matlab	56
2.4.1.3	Vieillissement du gradient de mouillabilité	60
2.4.2	Mesures d'angles de contacts dynamiques	61
2.5	Conclusions	63
3	Dynamique d'une goutte sur un gradient de mouillabilité	65
3.1	Description générale du mouvement	66
3.2	Cas d'une goutte cylindrique	68
3.3	Dynamique d'une goutte sphérique	75
3.3.1	Expression de la force motrice avec hystérésis d'angle de contact	76
3.3.2	Minimisation de l'énergie libre de surface	79
3.3.3	Expression de la force visqueuse	80
3.3.4	Résultats	81
3.3.4.1	Détermination de l'hystérésis d'angle de contact à partir des données de Moumen et al. (2006)	81
3.3.4.2	Détermination de l'hystérésis d'angle de contact pour des expériences réalisées avec de l'eau	88
3.4	Analyse du modèle	89
3.4.1	Estimation de l'hystérésis d'angle de contact issu du modèle de Moumen et al.	90
3.4.2	Estimation du rayon critique d'une goutte posée sur une surface inclinée avec gradient de mouillabilité	91
3.4.3	Études paramétriques	98
3.4.3.1	Sensibilité à l'hystérésis d'angle de contact	98

3.4.3.2	Sensibilité à la tension de surface liquide-vapeur et à la viscosité dynamique du liquide	99
3.5	Effet d'une variation de la masse	100
3.6	Conclusions	103
4	Application à l'intensification des transferts de chaleur avec changement d'état	105
4.1	Condensation sur une surface à mouillabilité hétérogène	106
4.1.1	Condensation	106
4.1.2	Théories sur la condensation en gouttes	109
4.1.3	Résistances thermiques dans le processus de condensation	110
4.1.3.1	Résistance thermique d'interface	111
4.1.3.2	Saut de température due à la courbure de l'interface liquide-vapeur	111
4.1.3.3	Résistance thermique de conduction dans la gouttelette	112
4.1.4	Flux de chaleur à travers une goutte liquide	115
4.1.5	Modélisation de la dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène avec transferts de chaleur par condensation	115
4.1.5.1	Modèle thermodynamique	115
4.1.5.2	Résultats	117
4.2	Validation qualitative de l'intensification des transferts de chaleur	129
4.2.1	Expérience de Daniel et al. (2001) [58]	129
4.2.2	Dispositif expérimental	129
4.2.2.1	Enceinte thermo-régulée	129
4.2.2.2	Porte-échantillon et système d'aspiration de l'échantillon	135
4.2.2.3	Système d'acquisition et de visualisation	138
4.2.2.4	Modes de fonctionnement	138
4.2.3	Premières expériences	139
4.3	Conclusion	144
	Conclusion Générale et Perspectives	145
	Annexes	149
	Résumé - Abstract	157
	Références bibliographiques	160

TABLE DES FIGURES

1	<i>Schéma représentant le déséquilibre des forces sur une ligne de contact d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité.</i>	2
1.1	<i>Représentation de la variation de la densité et de l'énergie interne au passage de l'interface.</i>	7
1.2	<i>Schéma montrant le déficit d'interactions d'une molécule se trouvant à l'interface.</i>	7
1.3	<i>Illustration du phénomène de tension superficielle.</i>	8
1.4	<i>Représentation d'une surface sphérique soumise à une augmentation de dR du rayon.</i>	9
1.5	<i>Equilibre mécanique d'une interface courbe.</i>	10
1.6	<i>Bilan des forces de tension de surface au niveau de la ligne de contact triple pour une goutte sessile.</i>	11
1.7	<i>Détermination des angles d'avancée et de recul par deux méthodes.</i>	14
1.8	<i>Schéma du mouvement d'une région voisine de la ligne de contact entre la vapeur, le liquide et une paroi solide.</i>	15
1.9	<i>Angle de contact apparent dynamique en fonction du nombre capillaire pour des huiles silicone de PDMS sur des substrats fluorés. La figure est extraite de [42]. Les données expérimentales (\square) proviennent de [43] et (\circ, \triangle, \diamond) de [44].</i>	16
1.10	<i>Schéma de l'écoulement d'un coin de liquide à la vitesse U. (a) Représentation dans le cadre de la dynamique classique. La vitesse relative entre le liquide et le solide à l'interface liquide-solide est nulle et le gradient de vitesse augmente à l'approche de la ligne de contact. (b) Représentation du coin de liquide en prenant en compte la longueur de glissement pour éviter la singularité de l'énergie dissipée.</i>	17
1.11	<i>Schéma d'une goutte posée sur une surface solide et représentation du modèle de cinétique moléculaire.</i>	17
1.12	<i>Expression de la force visqueuse sans dimension $-F_\mu/(\mu UR)$ tracée en fonction de l'angle de contact pour différentes valeurs de ϵ. Figure extraite de [55].</i>	21
1.13	<i>Graphique extrait de [56]. Simulation effectuée par Das et Das [56]</i>	21
1.14	<i>Photographies extraites de [2] montrant une goutte qui se déplace vers le haut sur une surface inclinée possédant un gradient de mouillabilité.</i>	22
1.15	<i>Photographie de la formation de gouttes par condensation sur un gradient de mouillabilité [58].</i>	23
1.16	<i>Montage de photographies de gouttes posées sur le gradient de mouillabilité obtenu par Yu et al. [61].</i>	23
1.17	<i>Schéma représentant une goutte sur un plan incliné dont la base est une ellipse. Schéma repris de A. M. Jacobi et A. I. ElSherbini [64]</i>	24

2.1	<i>Technique d'adsorption pour modifier la tension de surface d'un échantillon en utilisant la phase vapeur d'une solution d'adsorbé [2, 58, 59]. L'évaporation de l'adsorbant crée un gradient de concentration en phase vapeur. Les variations de mouillabilité de l'échantillon étant fonction du degré d'exposition de l'échantillon à l'adsorbant, le gradient de mouillabilité est ainsi obtenu.</i>	31
2.2	<i>Technique d'adsorption pour modifier la tension de surface d'un échantillon avec un adsorbé liquide [72]</i>	32
2.3	<i>Schéma représentant la préparation d'un gradient de surface en utilisant un réacteur à décharge plasma avec un masque mobile. Schéma inspiré de Kim et al. [74]</i>	33
2.4	<i>Images extraites de [75, 76] illustrant la préparation du gradient sur une surface composite et les géométries étudiées.</i>	33
2.5	<i>Allure d'une goutte d'eau dé-ionisée posée sur une surface nettoyée chimiquement.</i>	35
2.6	<i>Photographie du dispositif expérimental de dépôt chimique.</i>	36
2.7	<i>Photographie de la section d'essai chimique.</i>	36
2.8	<i>Réaction de silanisation. Les vapeurs de silane viennent se greffer sur les groupements OH créant ainsi une surface présentant des chaînes carbonées. Ce type de surface organique a beaucoup moins d'affinité avec les fluides que les groupements OH. La surface est ainsi rendue hydrophobe.</i>	37
2.9	<i>Schéma du réacteur matriciel RCE.</i>	38
2.10	<i>Mécanisme collisionnel produisant le plasma.</i>	39
2.11	<i>Schéma d'une source élémentaire micro-onde. Le réacteur plasma RCE matriciel présenté dans ce travail contient douze sources comme celle-ci.</i>	39
2.12	<i>Formule chimique du précurseur organosilicié utilisé dans le réacteur plasma à RCE.</i>	40
2.13	<i>Spectres IR des films hydrophobe et hydrophile sur des substrats de silicium.</i>	40
2.14	<i>Photographies du moteur pas à pas et du masque utilisé pour obtenir un gradient de tension de surface par méthode plasma à RCE.</i>	41
2.15	<i>Dispositif expérimental de caractérisation des angles de mouillage.</i>	42
2.16	<i>Schéma représentant le dispositif expérimental lié au Digidrop.</i>	43
2.17	<i>Présentation des différentes étapes du traitement de l'image d'une goutte par le code développé avec le logiciel MATLAB.</i>	44
2.18	<i>Détection d'un coin de goutte.</i>	45
2.19	<i>Procédure de détection d'un coin de goutte à partir de l'image binarisée et dont le profil a été extrait.</i>	45
2.20	<i>Résidus des régressions circulaires sur l'ensemble de la goutte (rouge), le coin droit de la goutte (cyan) et coin gauche de la goutte (vert).</i>	46
2.21	<i>Méthode de régression circulaire sur les deux coins de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte avec un $Bo \simeq 1$.</i>	46
2.22	<i>Méthode de régression conique sur l'ensemble de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte avec un $Bo \simeq 1$.</i>	47
2.23	<i>Méthode de régression polynomiale à l'ordre 2 au coin droit de la goutte avec la tangente à l'intersection avec le support ($Bo \simeq 1$).</i>	47
2.24	<i>Schéma d'une goutte de liquide posée sur une surface plane.</i>	48
2.25	<i>Influence du nombre de Bond sur la forme de la goutte lorsque $\theta = 180^\circ$.</i>	49
2.26	<i>Simulation de la forme de la goutte avec un angle θ et un nombre de Bond imposés.</i>	49
2.27	<i>Schéma représentant l'influence de la pixélisation : en + une résolution de 10^{-4} pxl/μm et en + une résolution de 10^{-5} pxl/μm. On peut observer que la détermination de l'angle de mouillage dépend fortement de la résolution.</i>	50

2.28	<i>Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression polynomiale compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle alpha pour une goutte donnée avec un $Bo = 0,1960$. La résolution imposée est de 120 pxl par rayon de courbure au sommet.</i>	51
2.29	<i>Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression polynomiale compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle alpha pour une goutte avec un $Bo = 0,1960$. La résolution imposée est de 1200 pxl par rayon de courbure au sommet.</i>	52
2.30	<i>Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression circulaire compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle alpha pour une goutte avec un $Bo = 0,1960$. La résolution imposée est de 120 pxl par rayon de courbure au sommet.</i>	52
2.31	<i>Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression circulaire compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle alpha pour une goutte avec un $Bo = 0,1960$. La résolution imposée est de 1200 pxl par rayon de courbure au sommet.</i>	53
2.32	<i>Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression conique compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle α pour une goutte avec un $Bo = 0,1960$. Les résolutions imposées sont 120 pxl (haut) et 1200 pxl (bas) par rayon de courbure au sommet.</i>	54
2.33	<i>Erreur de mesure retenue sur l'ensemble des méthodes de régression.</i>	55
2.34	<i>Caractérisation des angles de contact statiques sur deux échantillons traités par une méthode chimique de silanization. La caractérisation s'est faite sur les deux axes x et y avec le dépôt au centre de l'échantillon (origine du repère). Les losanges pleins correspondent à un dépôt avec un temps d'exposition de 4 minutes tandis que les losanges vides correspondent à un dépôt avec un temps d'exposition de 2 minutes. La détection des angles a été effectué avec l'appareil de mesure DIGIDROP.</i>	56
2.35	<i>Cartographies de la mouillabilité sur deux substrats effectués par la méthode de silanization. La détection des angles a été effectuée avec l'appareil de mesure DIGIDROP.</i>	57
2.36	<i>Comparaison des angles de contact détectés avec l'appareil DIGIDROP et par le code de détection développé dans le laboratoire avec le logiciel MATLAB. Les losanges pleins représentent les angles de contact détectés avec le DIGIDROP et les losanges vides représentent ceux détectés avec le code MATLAB.</i>	58
2.37	<i>Comparaison des deux méthodes de détection des angles de contact.</i>	59
2.38	<i>Graphique représentant un vieillissement du gradient de mouillabilité lorsque ce dernier a subit plusieurs cycles de condensation de vapeur d'eau. Mesures des angles de contact effectuées avec le DIGIDROP avec les écart-types de mesures respectifs.</i>	60
2.39	<i>Exemple de détermination de l'hystérésis d'angle de contact.</i>	61
2.40	<i>Graphiques représentant les angles de contact d'avancée et de recul et l'hystérésis d'angle de contact en fonction de la position avec comme fluide de l'eau dé-ionisée. Les mesures d'angles ont été réalisé avec le code MATLAB.</i>	62
3.1	<i>Goutte d'eau montant une surface traitée chimiquement pour avoir un gradient de mouillabilité [2].</i>	67
3.2	<i>Schéma expliquant le déséquilibre d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité. (a) Lorsque la goutte est posée sur le gradient, la différence des angles sur les deux lignes de contact provoque un déséquilibre. (b) L'angle de contact est égal à l'angle de contact dynamique sur toute la ligne de contact si la goutte est petite.</i>	67

3.3	<i>Schémas d'une goutte imaginaire cylindrique en mouvement sur une surface modifié chimiquement.</i>	68
3.4	<i>Évolution de l'angle de contact dynamique (haut) et du cosinus de l'angle dynamique (bas) pour une goutte cylindrique. Les courbes rouges correspondent à l'angle statique à l'arrière de la goutte (au point A), les courbes bleues correspondent à l'angle statique à l'avant de la goutte (point B) et les courbes noires représentent l'angle dynamique de la goutte.</i>	73
3.5	<i>Évolution de la largeur et du déplacement de la goutte cylindrique d'eau posée sur un gradient de mouillabilité en cosinus linéaire.</i>	74
3.6	<i>Évolution des vitesses des lignes de contact de la goutte cylindrique de 1 μL de volume posée sur un gradient de mouillabilité linéaire en cosinus.</i>	74
3.7	<i>Profils des nombres sans dimension pour la goutte de 500 nL et $L_s = 0,5 \times 10^{-9} \text{m}$.</i>	76
3.8	<i>Schémas montrant les différentes façons de surmonter l'effet d'hystérésis. Les aires hachurées représentent la gamme d'angles dynamiques permettant le mouvement de la ligne triple.</i>	77
3.9	<i>Variation linéaire du cosinus de l'angle de mouillage statique entre le cosinus de l'angle d'avancée et le cosinus de l'angle de recul de la goutte.</i>	79
3.10	<i>Fonction sigmoïde représentant le cosinus de l'angle de contact statique θ_s des trois intensités de gradients de mouillabilité en fonction de la position sur la surface [71]. Le fluide d'étude utilisé par les auteurs est le tétraéthylène glycol</i>	82
3.11	<i>Algorigramme de la résolution numérique du modèle dynamique.</i>	83
3.12	<i>Exemple de convergence de la résolution numérique pour la goutte de tétraéthylène glycol de volume 500 nL. L'hystérésis de départ est de 6° et le maillage compte 50 points équidistants les uns des autres.</i>	84
3.13	<i>Comparaison entre les vitesses expérimentales de Moumen et al. et les vitesses obtenues avec le modèle développé dans le cadre de ce travail pour une goutte de 500 nL placée sur le gradient dit « intermédiaire » et $L_s = 0,5 \times 10^{-9} \text{m}$. Les losanges rouges représentent les données expérimentales extraites de [71], les courbes en pointillées représentent les résultats du modèle en utilisant des hystérésis d'angle de contact constantes tandis que la courbe en noir montre les résultats obtenus en ajustant l'hystérésis d'angle de contact à chaque position. Le graphique à l'intérieur montre le rayon du pied de la goutte en fonction de la position du centre de masse.</i>	85
3.14	<i>La courbe noire représente le cosinus de l'angle d'équilibre définie par Moumen et al. [71] par une fonction de type sigmoïde logistique. Les croix rouges représentent les cosinus des angles d'avancée et de recul qui permettent le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle et finalement la courbe en pointillée bleue représente la fonction hystérésis d'angle de contact. Le volume de la goutte est 500 nL, le gradient est celui dit « intermédiaire » et $L_s = 0,5 \times 10^{-9} \text{m}$.</i>	85
3.15	<i>Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales extraites de [71] pour différents volumes de goutte et $L_s = 0,5 \times 10^{-9} \text{m}$ sur un gradient de mouillabilité d'intensité intermédiaire. Pour chaque volume de goutte correspond un profil d'hystérésis d'angle de contact $\text{CAH}(x)$ représenté sur la même figure. Les résultats correspondant à des volumes de 50, 140, 200, 500 et 1000 nL sont représentés en rouge, bleu, vert foncé, rose et vert clair respectivement.</i>	86
3.16	<i>Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales extraites de [71] pour différents volumes de goutte et $L_s = 0,5 \times 10^{-9} \text{m}$ sur un gradient de mouillabilité d'intensité faible. A chaque volume de goutte correspond un profil d'hystérésis d'angle de contact $\text{CAH}(x)$ représenté sur la même figure.</i>	87

3.17	<i>Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales extraites de [71] pour différents volumes de goutte et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m sur un gradient de mouillabilité d'intensité forte. A chaque volume de goutte correspond un profil d'hystérésis d'angle de contact CAH (x) représenté sur la même figure.</i>	87
3.18	<i>Valeurs moyennes de l'hystérésis d'angle de contact en fonction de la longueur de glissement L_s pour la goutte de volume 500 nL et le gradient dit intermédiaire (à gauche). Les valeurs moyennes sont calculées sur un profil d'hystérésis d'angle de contact et sont représentées avec leurs écart-types respectifs. Graphique représentant le critère (3.38) pour une goutte de 500 nL et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m posée sur un gradient de mouillabilité intermédiaire en fonction de la position sur le substrat (à droite).</i>	88
3.19	<i>Caractérisation des angles de contact en rouge (ordonnées de gauche), et cosinus des angles de contact en bleu (ordonnées de droite) en fonction de la position sur le substrat. Les mesures d'angles de contact ont été effectuées avec le DIGIDROP.</i>	89
3.20	<i>Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales pour une goutte d'eau de volume 500 nL et une longueur de glissement de $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m. Le profil de CAH qui correspond à cette modélisation est également représenté en fonction de la position.</i>	90
3.21	<i>Considérations géométriques de Moumen et al. [71]. Ce schéma montre, selon les auteurs, comment l'effet de l'hystérésis peut être ajusté en évaluant la différence des cosinus entre les angles statiques à l'avant et à l'arrière d'une goutte imaginaire de rayon $R - R^*$.</i>	91
3.22	<i>Comparaison des hystérésis d'angle de contact évaluées avec le modèle présenté dans ce travail et celui déduit de Moumen et al. [71].</i>	92
3.23	<i>Comparaison du profil de vitesse prédit par Moumen et al. [71] (courbe bleu en pointillés) et ce même profil de vitesse reconstruit à partir de l'hystérésis d'angle de contact (courbe bleue en trait plein). Les croix rouges représentent les résultats expérimentaux.</i>	92
3.24	<i>Détermination du rayon critique du pied de la goutte permettant la mise en mouvement de la goutte entière. La parabole correspond au polynôme du second degré (3.55) pour un gradient de mouillabilité dont la pente en cosinus égale $a = 0.12 \text{ mm}^{-1}$, le plan est incliné de $\alpha = 15^\circ$ et l'hystérésis d'angle de contact est constante et égale à $\text{CAH} = 5^\circ$.</i>	93
3.25	<i>Effet de l'inclinaison d'angle α de la surface sur le rayon critique de la goutte. Le gradient est supposé linéaire en cosinus avec une pente $a = 0.12 \text{ mm}^{-1}$ et une hystérésis d'angle de contact $\text{CAH} = 5^\circ$ à la position du centre de masse x_G telle que $\theta(x_G, t) = 67.5^\circ$.</i>	94
3.28	<i>Comparaison du rayon critique pour l'eau et le tétraéthylène glycol.</i>	95
3.26	<i>Effet de l'intensité du gradient de mouillabilité de la surface sur le rayon critique de la goutte. La goutte est posée sur une surface inclinée d'un angle $\alpha = 15^\circ$ et une hystérésis d'angle de contact $\text{CAH} = 5^\circ$ à la position du centre de masse x_G telle que $\theta(x_G, t) = 67.5^\circ$.</i>	96
3.27	<i>Effet de l'hystérésis d'angle de contact de la surface sur le rayon critique de la goutte. La goutte est posée sur une surface inclinée d'un angle $\alpha = 15^\circ$ et le gradient est supposé linéaire en cosinus avec une valeur $a = 0.12 \text{ mm}^{-1}$ à la position du centre de masse x_G telle que $\theta(x_G, t) = 67.5^\circ$.</i>	97
3.29	<i>Courbe représentant le rayon critique R_1 en fonction de la longueur capillaire.</i>	98
3.30	<i>Différents profils de vitesses en utilisant des hystérésis d'angles de contacts variant de 0° à 14°. Influence de l'effet hystérésis pour une goutte de 500 nL de tétraéthylène glycol posée sur une surface à gradient de mouillabilité intermédiaire. La longueur de glissement est choisie égale à $0,5 \times 10^{-9}$ m.</i>	98

3.31	<i>Graphique représentant les vitesses maximales en fonction de l'hystérésis d'angle de contact (CAH) pour une goutte de tétraéthylène glycol de volume 500 nL et une longueur de glissement $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m.</i>	99
3.32	<i>Profil du nombre capillaire pour une goutte de 500 nL posée sur le gradient dit intermédiaire avec une hystérésis constante de 5°.</i>	99
3.33	<i>Rapport $\frac{\gamma_v}{\mu}$ pour différents fluides.</i>	100
3.34	<i>Volume (à gauche) et rayon de la base de la goutte (à droite) en fonction de la position sur la surface avec gradient de mouillabilité d'une goutte de tétraéthylène glycol de volume initial 0,5 μL posée à 2,1 mm du bord. Les courbes rouges et bleues représentent les résultats obtenus avec un taux de décroissance et de croissance du volume de 0,05 μL/mm respectivement. Les courbes noires représentent la même goutte mais sans variation de masse.</i>	101
3.35	<i>Profils des forces motrice et visqueuse pour une goutte de tétraéthylène glycol de volume initial 0,5 μL posée à 2,1 mm de la surface du gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen et al. [71]. Les courbes rouges et bleues représentent les résultats obtenus avec un taux de décroissance et de croissance de 0,05 μL/mm respectivement tandis que les courbes noires correspondent au cas où il n'y a pas de variation du volume.</i>	102
3.36	<i>Profils de vitesses d'une goutte de tétraéthylène glycol de volume initial $V_0 = 0,5 \mu$L posée à 2,1 mm du gradient dit intermédiaire de Moumen et al. [71] à l'instant initial. Les courbes rouges et bleues correspondent aux profils de vitesses en tenant compte d'une décroissance et croissance de 0,05 μL/mm respectivement. La courbe noire représente le profil de cette même goutte en faisant l'hypothèse de conservation de la masse.</i>	103
4.1	<i>Condensation sur une paroi de cuivre de la vapeur d'eau en présence d'oléate de cuivre.</i>	107
4.2	<i>Diagramme des différents modes de condensation.</i>	108
4.3	<i>Comparaison des coefficients d'échange de chaleur en condensation en film et en condensation en gouttes pour de la vapeur d'eau à pression atmosphérique. Graphique extrait de [4].</i>	109
4.4	<i>Condensation en gouttes sur une plaque de verre refroidie rendue hydrophobe par silanisation de la surface effectuée dans notre laboratoire.</i>	109
4.5	<i>Analyse qualitative du transfert de chaleur pour un mécanisme de condensation en goutte. Schéma inspiré de [4].</i>	110
4.6	<i>Schéma des résistances thermiques prises en compte dans le modèle de transfert de chaleur.</i>	111
4.7	<i>Simulation avec le logiciel COMSOL Multiphysics du transferts par conduction thermique pure sur une gouttelette. (a) Champ de température sur une coupe de la goutte. L'écart de température entre l'interface liquide-vapeur et la paroi est de 50°C. (b) Champ du flux de chaleur sur la goutte. On observe qu'au niveau de la ligne triple l'échange thermique est très important.</i>	113
4.8	<i>Comparaison avec la simulation effectuée sur le logiciel COMSOL Multiphysics des deux modèles de résistances thermiques de conduction au travers une goutte tétraéthylène glycol de 500 nL glycol posée sur une surface isotherme. L'écart de température est égal à $\Delta T_i = 50^\circ\text{C}$.</i>	114
4.9	<i>Écart relatif entre les expressions des résistances thermiques de conduction (4.12) et (4.13) et la valeur simulé avec le logiciel COMSOL Multiphysics.</i>	114
4.10	<i>Algorithme de la résolution numérique du modèle physique d'une goutte de volume initial V_0 posée sur un gradient de mouillabilité avec hystérésis et soumise à des transferts de chaleur.</i>	117

4.11	<i>Succession d'images montrant la croissance par condensation et déplacement d'un nucléus de liquide sur une surface avec gradient de mouillabilité.</i>	118
4.12	<i>Evolution du volume d'une micro-gouttelette de tétraéthylène glycol posée sur le gradient de mouillabilité de Moumen et al. [71] avec une hystérésis d'angle de contact égale à 5° en fonction du temps (gauche) et de la position sur le gradient (droite). Trois écarts de températures $T_{\text{paroi}} - T_{\text{sat}}$ sont représentés. L'échelle de couleur correspond à la position verticale de l'interface.</i>	119
4.13	<i>Évolution temporelle de la position du centre de masse, du rayon de la base de la goutte et de l'angle de contact d'une micro-gouttelette de tétraéthylène glycol posée sur le gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen et al. [71] avec une hystérésis d'angle de contact constante de 5°. Trois écarts de températures $T_{\text{paroi}} - T_{\text{sat}}$ sont représentés.</i>	120
4.14	<i>Évolution de la vitesse de croissance et de la vitesse de translation du centre de masse d'une micro-gouttelette de tétraéthylène glycol posée sur le gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen et al. [71] avec une hystérésis d'angle de contact constante de 5° en fonction de la position sur le gradient (gauche) et du temps (droite). Trois écarts de températures $T_{\text{paroi}} - T_{\text{sat}}$ sont représentés.</i>	121
4.15	<i>Graphique représentant les flux absorbés par une goutte de tétraéthylène glycol posée à 1 mm d'un gradient de mouillabilité intermédiaire avec un volume initial de $10^{-6} \mu\text{L}$ et une hystérésis de 5°. À gauche, le flux est fonction du rayon de pied de goutte R et à droite, il est représenté en fonction du temps. Trois sous-refroidissements ont été simulés. Les courbes bleue, noire et rouge représentent des écarts de température de 20, 30 et 50°C respectivement.</i>	122
4.16	<i>Les graphiques de la partie supérieure de la figure représentent les rapports des différentes résistances sur la résistance totale en fonction du rayon de pied de goutte (à gauche) et du temps (à droite). Les graphiques de la partie inférieure correspondent aux évolutions des différentes résistances thermiques en fonction du rayon de pied de goutte R (à gauche) et du temps (à droite). La résistance de conduction est représentée par des (\circ), la résistance d'interface est identifiée par des (+) et enfin la résistance liée à la courbure est représentée en (\diamond). Les couleurs bleue, noire et rouge correspondent aux sous-refroidissements de 20, 30 et 50°C respectivement.</i>	123
4.17	<i>Évolution du coefficient d'échange global calculé pour une surface d'interface liquide-solide. A gauche, le coefficient d'échange global est tracé en fonction du rayon de pied de goutte R et à droite il est représenté en fonction de la variable temporelle. Les couleurs bleue, noire et rouge correspondent aux sous-refroidissements 20, 30 et 50°C respectivement.</i>	124
4.18	<i>Influence du sous-refroidissement sur le coefficient d'échange global dans la phase de déplacement de la goutte sur le gradient dit « intermédiaire » de mouillabilité. Les autres paramètres de simulations sont $V_0 = 10^{-6} \mu\text{L}$, $x_0 = 1 \text{ mm}$, $\text{CAH} = 5^\circ$ et $T_{\text{sat}} = 200^\circ\text{C}$.</i>	125
4.19	<i>Influence de la valeur du gradient de mouillabilité sur le coefficient d'échange global. Le volume initial de la goutte de tétraéthylène glycol est $V_0 = 10^{-6} \mu\text{L}$ et la position initiale varie en fonction des valeurs du gradient de façon à ce que l'angle de contact initial soit le même pour les trois simulations. L'hystérésis d'angle de contact est constante et égale à 5°. L'écart de température est de 5°C et la température de saturation est égale à 200°C.</i>	126
4.20	<i>Vidéo obtenue à partir du modèle thermodynamique décrit. La vidéo montre la croissance par condensation et le déplacement grâce au gradient de mouillabilité d'une goutte de tétraéthylène glycol posée sur un gradient de mouillabilité. La vidéo est disponible à l'adresse suivante : http://youtu.be/SEbyBnV5WaU.</i>	126

4.21	<i>Graphique représentant le terme sans dimension $2Ca/\Delta \cos \theta_{a,r}$ en fonction de l'angle de contact θ.</i>	128
4.22	<i>Images extraites de Daniel et al. [58] illustrant l'expérience effectuée et les résultats obtenus.</i>	130
4.23	<i>Dessin assisté par ordinateur de l'enceinte thermique réalisé avec le logiciel de conception et modélisation 3D Autodesk Inventor.</i>	132
4.25	<i>Schéma d'une cartouche chauffante Vulstar haute charge avec thermocouple intégré.</i>	133
4.24	<i>Photographie de l'enceinte fabriquée avec l'instrumentation associée.</i>	134
4.26	<i>Schéma du système d'aspiration au niveau du porte-échantillon et de l'échantillon traité.</i>	135
4.27	<i>Dessin assisté par ordinateur du cylindre de rotation avec système d'aspiration de l'échantillon réalisé avec le logiciel de conception et modélisation 3D Autodesk Inventor.</i>	136
4.28	<i>Dessin assisté par ordinateur du porte-échantillon réalisé avec le logiciel de conception et modélisation 3D Autodesk Inventor.</i>	137
4.29	<i>Schéma de la chaîne d'acquisition.</i>	138
4.30	<i>Schéma du porte-échantillon en mode condensation.</i>	139
4.31	<i>Schéma du porte-échantillon en mode ébullition.</i>	139
4.32	<i>Vidéo de la condensation en gouttes sur un gradient de mouillabilité obtenu par méthode de silanization. La vidéo a été accélérée (~ 5 heures d'enregistrement). La vidéo est disponible à l'adresse suivante : http://youtu.be/y4ARqB3GbIM</i>	140
4.33	<i>Gradient de mouillabilité utilisé pour le premier test de condensation.</i>	140
4.34	<i>Photographies prises à différents intervalles de la condensation de la vapeur d'eau sur une surface avec gradient de mouillabilité. Le cercle rouge représente la zone du gradient d'énergie de surface.</i>	141
4.35	<i>Condensation de vapeur d'eau déminéralisée sur une surface de verre possédant un gradient de mouillabilité effectué par méthode chimique. Les lignes correspondent aux contours des gouttes d'eau au temps t tandis que les pointillés représentent la même goutte à l'instant précédent (photo précédente). Dans la dernière photo ($t = 5,566$ s) la goutte est évacuée en dehors du champ de la caméra.</i>	142
4.36	<i>Évolution de la distribution des rayons de gouttes d'eau condensées sur des surfaces à mouillabilité homogène (rouge) et avec gradient (lilas). Figure extraite de [94].</i>	143
37	<i>Schéma d'une goutte de liquide posée sur une surface plane.</i>	151

LISTE DES TABLEAUX

1.1	<i>Tableau regroupant les différentes valeurs du paramètre k.</i>	25
2.1	<i>Tableau regroupant les paramètres du réacteur plasma RCE pour un dépôt de HMDSO.</i>	41
2.2	<i>Tableau regroupant les paramètres du réacteur plasma RCE pour le post-traitement de la surface du substrat.</i>	42
2.3	<i>Tableau récapitulatif des écarts entre les angles théorique et mesuré par les différentes méthode de caractérisation.</i>	54
3.1	<i>Tableau représentant les valeurs moyennes des hystérésis d'angle de contact ainsi que les écart-types calculées avec la force motrice (3.42) pour les trois gradients de Moumen et al. [71] et différents volumes inférieurs ou égaux à 2000 nL. Le symbole (-) indique que l'essai est non réalisé.</i>	86
3.2	<i>Tableau regroupant les valeurs des propriétés de tension de surface et de viscosité dynamique de quelques fluides usuels.</i>	100
4.1	<i>Tableau regroupant les viscosités dynamiques et les chaleurs latentes de vaporisation pour différents fluides courants.</i>	128
4.2	<i>Tableau regroupant les densités de flux associées à la gamme de $BgRe$ choisie pour un rayon $R_c = 1$ mm.</i>	128

NOMENCLATURE

Lettres latines

A	aire	$[m^2]$
B	champ magnétique	$[kg.s^{-2}.A^{-1}]$
Bo	nombre de Bond	
Bg	nombre d'ébullition	
Ca	nombre capillaire	
CAH	hystérésis d'angle de contact	$[rad]$
D	diamètre	$[m]$
E	champ électrique	$[kg.m.A^{-1}.s^{-3}]$
f	fréquence	$[s^{-1}]$
F_θ	force motrice liée au gradient de mouillabilité	$[N]$
F_μ	force visqueuse	$[N]$
\mathcal{F}	énergie libre d'Helmoltz	$[J]$
G	énergie libre	$[J]$
G_w	énergie libre d'activation moléculaire (MKT)	$[J]$
g	constante gravitationnelle	$[m.s^{-2}]$
H^{global}	coefficient d'échange thermique	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h	hauteur	$[m]$
h_p	constante de Planck	$[J.s]$
h_{lv}	chaleur latente de vaporisation	$[J.kg^{-1}]$
J_q	densité de flux de chaleur surfacique	$[W.m^{-2}]$
$K_{+,-}$	fréquences de déplacement moléculaire	$[s^{-1}]$
K_0	fréquences de déplacement moléculaire d'équilibre	$[s^{-1}]$
k	conductivité thermique	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
k_B	constante de Boltzmann	$[J.K^{-1}]$
L	longueur	$[m]$
L_{cap}	longueur capillaire	$[m]$
\underline{L}_g	longueur de glissement	$[m]$
\bar{M}	masse molaire	$[kg.mol^{-1}]$
m	masse	$[kg]$
N_A	nombre d'Avogadro	$[mol^{-1}]$
n_s	densité de sites (MKT)	$[m^{-2}]$

p	pression	[Pa]
P	puissance	[W]
q	puissance échangée sous forme de chaleur	[W]
R	rayon du pied de la goutte	[m]
R*	rayon critique	[m]
R _c , R ₁ , R ₂	rayon de courbure	[m]
\bar{R}	constante des gaz parfaits	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
Re	nombre de Reynolds	
R ^{cond}	résistance thermique de conduction	[K.W ⁻¹]
R ^{int}	résistance thermique d'interface	[K.W ⁻¹]
R ^{courb}	résistance thermique de courbure	[K.W ⁻¹]
S	paramètre d'étalement	[N.m ⁻¹]
T	température	[K]
t	temps	[s]
u, U	vitesse	[m.s ⁻¹]
\mathcal{U}	énergie interne	[J]
V	volume	[m ³]
w, W	travail	[J]
x, y, z	position	[m]

Lettres grecques

α	angle	[rad]
β	rapport d'aspect	
ΔT	écart de température	[K]
ϕ	angle azimuth	[rad]
γ	tension superficielle	[N.m ⁻¹]
λ	longueur de déplacement (MKT)	[m]
ρ	masse volumique	[Kg.m ⁻³]
$\hat{\sigma}$	facteur d'accommodation	
θ	angle de contact apparent	[rad]
θ_d	angle de contact dynamique	[rad]
θ_e	angle de contact d'équilibre	[rad]
θ_a	angle de contact d'avancée	[rad]
θ_r	angle de contact de recul	[rad]
θ_{CB}	angle de contact apparente de Cassie-Baxter	[rad]
θ_W	angle de contact apparent de Wenzel	[rad]
θ_Y	angle de contact apparent de Young	[rad]
μ	viscosité dynamique	[Pa.s]
ξ	coefficient de friction	[N.m ⁻² .s ⁻¹]
ζ	rayon de l'ellipse	[m]

Indices et exposants

amb	ambient
cap	capillaire
crit	critique
exp	expérimental
ext	extérieur

g	gaz
int	intérieur
l	liquide
LC	ligne de contact
max	maximum
min	minimum
s	solide
sat	saturation
v	vapeur

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les systèmes électroniques deviennent de plus en plus petits et de plus en plus performants. Le flux de chaleur dégagé par ces systèmes augmente sans cesse, et l'étude thermique devient donc un point essentiel lors de la conception. Le développement de ces systèmes électroniques est ainsi conditionné par la capacité à gérer les flux thermiques dissipés. Le refroidissement de systèmes micro-électroniques ou encore d'électronique de puissance, demande des innovations technologiques fiables et performantes tant au niveau du transport de chaleur que de son évacuation.

De nos jours, la plupart des systèmes de refroidissement sont diphasiques ce qui leur permet d'évacuer une densité de flux de chaleur plus importante. Toutefois, mêmes les plus performants de ces systèmes diphasiques peinent à évacuer les densités de flux de chaleur colossales produites par l'électronique moderne. Dans cette optique, le groupe GREPHE (Groupe de Recherche Énergétique, Plasma et Hors-Équilibre) du laboratoire LAPLACE développe des études visant à intensifier les transferts et à mieux comprendre et contrôler ce type de systèmes diphasiques. Dans le cadre de cette thématique, l'étude menée au cours de cette thèse s'est focalisée sur la quantification de l'effet de l'hétérogénéité de mouillabilité d'une paroi sur les transferts de chaleur, tant d'un point de vue expérimental que théorique. Une application particulière de ce travail concerne les systèmes en situation de microgravité, pour laquelle il est crucial de comprendre et de proposer une technique innovante et efficace permettant le transfert d'énergie sous forme de chaleur. C'est dans ce contexte technologique et scientifique qu'un *Microgravity Application Program (MAP) Project* intitulé Micro ANalysis of BOiling (MANBO) de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) est mené par onze laboratoires européens, un laboratoire russe, un laboratoire américain en partenariat avec cinq industriels. L'ensemble des travaux de ce mémoire s'inscrit dans ce projet.

Le travail présenté dans cette thèse se situe dans le domaine de l'étude des phénomènes interfaciaux dans les systèmes thématiques diphasiques (une goutte posée sur une surface). La forme de la goutte, à l'échelle macroscopique, est conditionnée par la présence d'une ligne triple à l'intersection entre les trois milieux (solide-liquide-gaz). Ce phénomène de mouillabilité, et plus particulièrement l'étude d'une goutte posée sur une surface, est un sujet largement étudié depuis plusieurs décennies maintenant. Parmi ces études, certaines portent sur l'analyse et la modélisation des phénomènes physiques qui poussent une goutte posée sur une surface à mouillabilité hétérogène à se déplacer de la partie hydrophobe vers la partie hydrophile. D'un point de vue thermique, ce dernier phénomène est très intéressant lorsqu'on veut dissiper un flux de chaleur car il permet en théorie l'évacuation des gouttes, en condensation ou en évaporation, et des bulles, en ébullition, augmentant ainsi les transferts thermiques. Cependant, il reste encore aujourd'hui beaucoup d'incompréhensions des phénomènes physiques à ce sujet.

Le déplacement induit par un gradient d'énergie de surface est identifié pour la première fois par Greenspan en 1978 [1] mais il faudra attendre jusqu'en 1992 pour que Chaudhury et Whitesides [2] le valident expérimentalement. Depuis, de nombreuses études ont contribué à la compréhension théorique

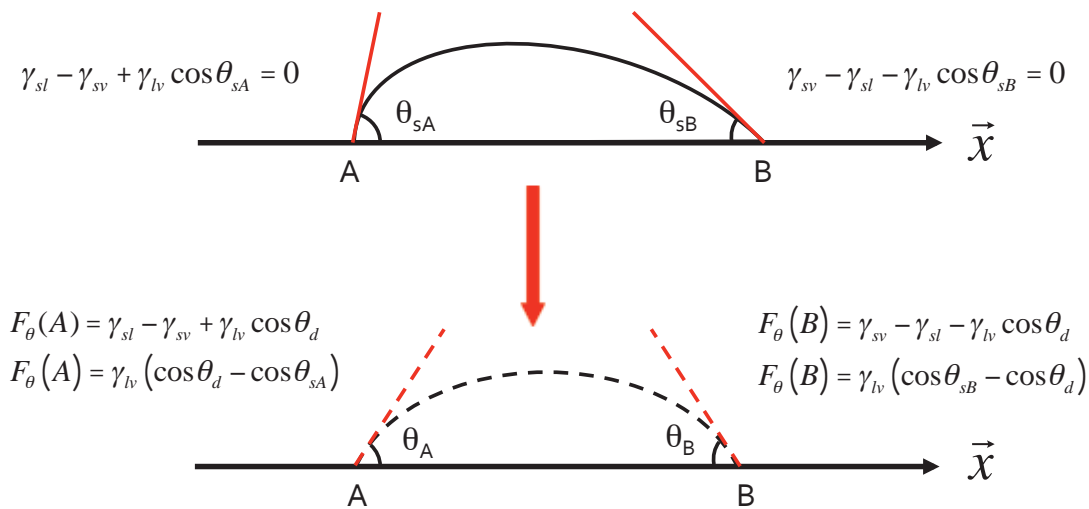


FIGURE 1 – Schéma représentant le déséquilibre des forces sur une ligne de contact d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité.

d'un tel phénomène ainsi qu'au développement de nouvelles techniques permettant la réalisation d'un gradient de mouillabilité. Le mécanisme à l'origine du mouvement sur une surface solide possédant un gradient d'énergie de surface résulte d'un déséquilibre des forces agissant au niveau de la périphérie de la ligne de contact de la goutte. Ce déséquilibre conduit à une force motrice dans la direction de la mouillabilité croissante (angle de contact décroissant). Comme le montre la figure 1, la force exercée par la surface solide par unité de longueur de ligne de contact est égale à la différence entre les tensions superficielles solide-vapeur (γ_{sv}) et solide-liquide (γ_{sl}). Malheureusement, ces tensions de surface sont très difficiles, voire impossibles, à mesurer. Néanmoins, la différence $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ est quant à elle reliée à la tension superficielle liquide-vapeur (γ_{lv}) et le cosinus de l'angle de contact (θ) par l'équation de Young-Dupré. La force motrice liée au gradient de mouillabilité sur un point de la ligne de contact s'écrit donc comme la différence du cosinus de l'angle statique et le cosinus de l'angle dynamique.

Ce phénomène est important puisqu'il se produit indépendamment de la force de gravité d'où le lien avec de nombreuses applications dans le domaine de la microgravité. Toutefois l'utilisation de cette technologie sur des applications terrestres est tout aussi intéressante, en particulier pour l'amélioration des transferts de chaleur et de masse. Les applications possibles sont nombreuses :

- comme nous l'avons déjà dit, la mise en oeuvre d'une surface à mouillabilité hétérogène constitue potentiellement une technique d'intensification des transferts de chaleur de part l'évacuation rapide de la phase dispersée (comme par exemple des gouttes condensées sur une surface froide possédant un gradient de mouillabilité), indépendamment de la gravité ou encore en accélérant la circulation du fluide dans un caloduc classique ;
- le gradient d'énergie de surface peut aussi être utile dans les imprimantes à jet d'encre comme technique auto-nettoyante afin de supprimer les restes d'encre sur la tête d'impression ;
- un gradient d'énergie de surface peut également servir dans des systèmes de contrôle microfluidiques ;
- ou encore en microbiologie, où certaines protéines sont triées par leur degré d'hydrophobicité.

L'objectif de la présente étude est de contribuer au développement d'une technique passive d'intensification des transferts de chaleur performante à l'aide d'un procédé mettant en oeuvre une surface à mouillabilité hétérogène. Ce mémoire est ainsi divisé en quatre chapitres :

- le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique permettant de positionner la thématique scientifique de ce travail et de cibler les objectifs. Un état de l'art englobant les principales études fondamentales et expérimentales menées jusqu'à maintenant sur le comportement dyna-

mique d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité est présenté ;

- le second chapitre se présente en trois volets. Le premier volet permet de décrire les différentes techniques permettant d'obtenir un gradient d'énergie de surface puis de détailler les deux techniques que nous avons retenues avec les bancs expérimentaux associés. Dans un deuxième volet, les techniques de détection et de caractérisation de l'angle de contact, paramètre fondamental dans cette étude, y sont décrites et comparées. Enfin, des résultats sous forme de cartographies des gradients de mouillabilité sont présentés et analysés ;
- le troisième chapitre propose une description physique du comportement dynamique d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité sous forme de deux modèles. Le premier est simplifié et simule une goutte 2D, tandis que le deuxième représente une modélisation complète d'une goutte en forme de calotte sphérique avec la prise en compte explicite de l'hystérésis d'angle de contact. Les résultats obtenus sont comparés à des résultats expérimentaux extraits de la littérature. Une analyse de l'effet de l'hystérésis d'angle de contact sur la dynamique de la trajectoire permet de corroborer l'aspect fondamental de ce paramètre. Enfin, nous abordons à la fin de ce chapitre l'effet de la variation de masse dans le comportement dynamique d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité.
- le dernier chapitre propose une étude des comportements thermique et dynamique d'une goutte liquide posée sur un gradient de mouillabilité. Pour ce faire, en partant du modèle dynamique présenté dans le chapitre précédent, une modélisation incluant les transferts thermiques est développée. Dans une deuxième partie du chapitre, le dispositif expérimental conçu pour comprendre la condensation en goutte sur une surface possédant une mouillabilité variable est décrit. Ce dispositif est conçu pour permettre aussi bien l'étude de la condensation et de l'ébullition.

Finalement, une conclusion générale avec les perspectives principales à ce travail mettent un terme à ce mémoire.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART

Il est presque impossible de déterminer par l'expérience l'intensité de la force attractive des molécules des corps ; nous savons seulement qu'elle est incomparablement supérieure à l'action capillaire, qui n'est qu'une modification de cette force.

PIERRE-SIMON DE LAPLACE,
Exposition du système du monde (1808)



Chapitre 1 : Etat de l'art	↑ Retour à la table des matières
1.1 Capillarité	7
1.1.1 Tension de surface	7
1.1.2 Loi de Laplace	9
1.1.3 Nombres sans dimension dans la microfluidique	10
1.1.3.1 Le nombre de Reynolds	10
1.1.3.2 Le nombre capillaire	10
1.1.3.3 Le nombre de Bond	11
1.2 Mouillabilité	11
1.2.1 Angle de contact apparent ou angle de mouillage	11
1.2.2 Paramètre d'étalement	13
1.2.3 Hystérésis d'angle de contact	13
1.3 Hydrodynamique au voisinage d'une ligne de contact	15
1.4 Mouvement induit par gradient de mouillabilité	19
1.4.1 Théorie	19
1.4.2 Expériences avec des gradients de mouillabilité	22
1.5 Conclusions	26

Le phénomène de gouttes qui se déplacent sur une surface est un phénomène extrêmement banal et observable tous les jours. L'exemple sans doute le plus parlant et le plus fréquent est celui des gouttes de pluie qui tombent sur des parois inclinées et qui glissent à cause de leurs poids. Dans la plupart de ces phénomènes la gravité agit sur la goutte et entraîne le mouvement. Cependant lorsque la paroi est à l'horizontal l'effet de la force de gravitation est limité à la simple déformation de l'interface liquide-vapeur de la goutte et à son étalement. D'autres forces sont susceptibles de faire bouger des gouttes sur une surface horizontale. La force générée par un champ électrique par exemple a depuis quelques années prouvé sa capacité à produire la déformation et le déplacement de l'interface liquide-vapeur. Les forces liées au phénomène de capillarité sont depuis des années le moyen le plus facile et le plus économique de déplacer une interface liquide-vapeur. On se propose dans ce travail d'étudier les forces liées aux gradients d'énergie de surface pour réussir à faire bouger une goutte. Une goutte posée sur une surface avec gradient de mouillabilité possède a priori des affinités différentes avec le solide le long de sa périphérie. De ce fait, il en résulte un déséquilibre des forces agissant sur la ligne de contact qui conduisent à une force motrice résultante, mettant en mouvement la goutte. Ce déplacement s'effectue dans la direction de la mouillabilité croissante, c'est-à-dire dans la direction des angles de contact décroissants.

La mouillabilité est la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. La forme de la goutte (ou de la bulle) est directement liée aux interactions intermoléculaires lorsque les trois phases sont en contact. La mouillabilité est basée sur le phénomène physique qu'est la capillarité. En effet, à une échelle micrométrique, le poids relatif des différentes forces dans un système à trois phases (solide, liquide, gaz) est modifié. C'est pourquoi dans ce premier volet nous décrivons brièvement toutes les notions physiques de base nécessaires à la compréhension de ce phénomène. Dans un deuxième volet nous décrivons les différentes théories liées au déplacement d'une ligne de contact et enfin nous passerons en revue les principales expériences et résultats de la littérature concernant le déplacement de gouttes sur des substrats avec gradient de mouillabilité.

1.1 Capillarité

1.1.1 Tension de surface

La capillarité est étudiée au début du XIX^{ème} siècle avec Pierre-Simon de Laplace (1749 - 1827) et Thomas Young (1773 - 1829). Elle peut facilement s'illustrer avec des exemples comme le café qui monte dans le morceau de sucre, les buvards qui aspirent l'encre, ou encore la sève qui monte dans les arbres. La capillarité est définie comme étant le phénomène d'interaction qui se produit aux interfaces entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et l'air ou entre un liquide et une surface. Elle traduit la nature de l'avancée d'un liquide dans des pores ou canaux de très petites tailles. Ce phénomène fait intervenir différentes notions que nous allons détailler.

Considérons un système composé d'un récipient rempli d'eau dont la surface libre est en contact avec l'air ambiant. L'origine microscopique de la tension de surface est un excès d'énergie des molécules de surface. En effet, à l'intérieur du liquide, la densité moléculaire est nettement plus forte que celle dans l'air ambiant (figure 1.1). L'interface ou zone interfaciale correspond donc à la zone de transition entre le liquide à forte densité moléculaire et l'air ambiant à faible densité moléculaire. A l'intérieur du liquide, chaque molécule est soumise à des forces inter-moléculaires qui rendent la résultante des forces nulle. Or on voit bien que pour une molécule se trouvant à l'interface ces forces inter-moléculaires sont déséquilibrées comme le montre la figure 1.2. Ce déséquilibre se traduit par une résultante des forces dirigée vers le liquide (l'attraction exercée du côté liquide étant beaucoup plus forte). Une interface a donc un coût énergétique proportionnel au nombre de molécules à l'interface : c'est ce qu'on appelle l'énergie de surface.

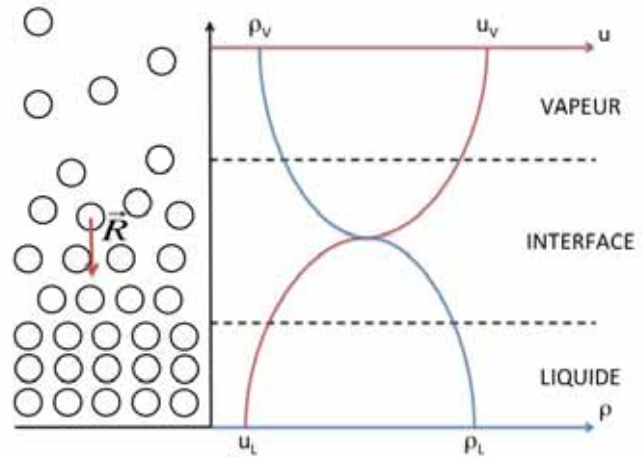


FIGURE 1.1 – Représentation de la variation de la densité et de l'énergie interne au passage de l'interface.

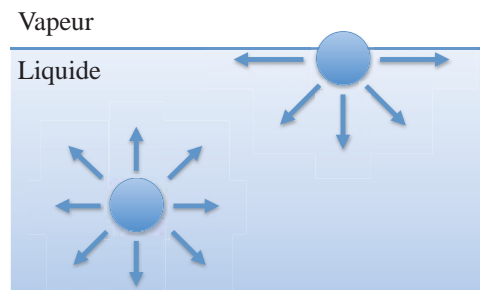


FIGURE 1.2 – Schéma montrant le déficit d'interactions d'une molécule se trouvant à l'interface.

De façon analogue, l'énergie de surface correspond donc à l'énergie qu'il faut fournir pour séparer deux plans d'atomes. La tension superficielle ou tension de surface, notée γ (en $J.m^{-2}$ ou $N.m^{-1}$), correspond donc à l'énergie mécanique nécessaire pour agrandir la surface de l'interface entre deux phases de l'unité de surface par une transformation réversible. On associe donc une énergie proportionnelle à l'aire de cette interface. Cette dernière est donc sous tension afin de minimiser autant que possible sa surface.

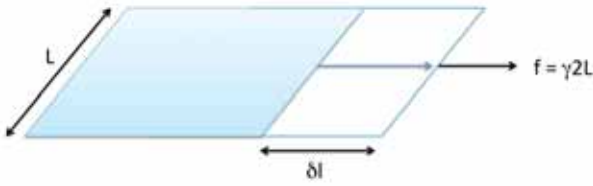


FIGURE 1.3 – Illustration du phénomène de tension superficielle.

Considérons un film de liquide, du savon par exemple, sur un cadre rectangulaire dont un des côtés de longueur L est mobile comme le montre la figure 1.3. Pour écarter de δl la tige mobile, il faut fournir un travail δW qui permet d'augmenter la surface du film liquide de $dA = 2L\delta l$,

$$\delta W = f\delta l = 2\gamma L\delta l = \gamma dA \quad (1.1)$$

le facteur 2 correspond au fait qu'il y a ici deux interfaces (parties supérieure et inférieure du film de savon). Regardons maintenant ce que devient la variation de l'énergie d'Helmholtz :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \mathcal{U} - T\mathcal{S} \\ d\mathcal{F} &= d\mathcal{U} - Td\mathcal{S} - \mathcal{S}dT \\ &= \delta W - \mathcal{S}dT \\ &= -pdV + \gamma dA - \mathcal{S}dT \end{aligned} \quad (1.2)$$

or le volume du film liquide et sa température reste inchangés (transformation isochore et isotherme), d'où l'expression suivante :

$$d\mathcal{F} = \gamma dA = \delta W_{V,T} \quad (1.3)$$

soit,

$$\gamma = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A} \right)_{V,T} \quad (1.4)$$

La tension superficielle, définie par l'équation (1.4), représente donc la variation d'énergie libre par unité de surface associée à la formation de l'interface considérée. Si la phase condensée est un liquide environné de gaz ou d'un autre liquide, l'interface entre les deux fluides est déformable. Afin de minimiser le coût énergétique pour un volume donné, le fluide va opter pour la forme qui minimise sa surface c'est-à-dire la sphère. Ainsi, les gouttelettes d'eau dans les nuages, les bulles dans une boisson pétillante ou encore les gouttes en microgravité sont parfaitement sphériques. Cependant, la forme des interfaces est fortement conditionnée par les contraintes extérieures. Le champ gravitationnel par exemple aplatit la goutte lorsque celle-ci est grosse. On définit la longueur capillaire comme la dimension caractéristique, en dessous de laquelle les forces capillaires dominent les forces de gravité. On la note souvent L_{cap} et elle s'écrit :

$$L_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} \quad (1.5)$$

avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les deux fluides et g l'accélération gravitationnelle. Par exemple, la longueur capillaire pour l'eau à 25°C est égale à $2,7\text{mm}$ et sa tension de surface liquide-vapeur vaut $72\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Pour un liquide donné, la tension de surface diminue lorsque la température augmente, conséquence de la diminution des forces de cohésion au sein du liquide. Dans le cas de nombreux fluides purs, cette décroissance est quasi-linéaire avec la température, et γ s'annule à la température critique :

$$\gamma \simeq \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{crit}} \right). \quad (1.6)$$

1.1.2 Loi de Laplace

Vers 1750 le médecin Johann Gotlob Leidenfrost (1715 - 1794) montre que l'équilibre mécanique de ces interfaces se fait grâce à un saut de pression. En 1805, Laplace [3] réussit à calculer cette valeur de surpression dans le cas d'une goutte sphérique. Si on considère donc une goutte sphérique de rayon R , toute l'interface est sous tension avec p_1 la pression régnant à l'intérieur de la goutte supérieure à la pression atmosphérique p_0 . On suppose qu'on augmente de dR le rayon de la goutte, augmentant ainsi la surface de $8\pi R dR$ (figure 1.4). Nous avons montré que l'énergie de surface correspond au produit de la tension superficielle par la surface, ce qui nous donne :

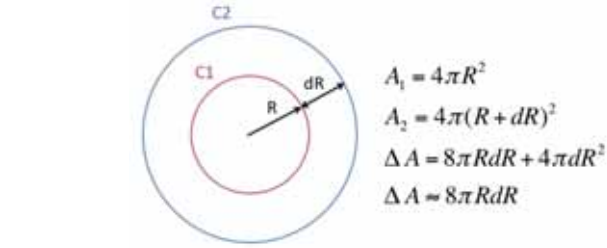


FIGURE 1.4 – Représentation d'une surface sphérique soumise à une augmentation de dR du rayon.

$$dE_s = 8\pi R dR \gamma \quad (1.7)$$

Cette augmentation de l'énergie de surface équivaut à un travail δW de la force de tension $\delta W = f dR$ ce qui nous donne $f = 8\pi R \gamma$. L'équilibre des forces de pression et de tension pour une goutte sphérique conduit finalement à la loi de Laplace suivante :

$$\begin{aligned} 4\pi R^2 (p_1 - p_0) &= 8\pi R \gamma \\ \Delta p = (p_1 - p_0) &= \frac{2\gamma}{R} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Dans la plupart des configurations la courbure n'est pas homogène. Un élément infinitésimal présente alors une courbure quelconque. Supposons maintenant un élément d'interface dont les rayons de courbures principaux dans les deux plans orthogonaux sont R_1 et R_2 comme le montre la figure 1.5.

L'équilibre mécanique de l'interface implique que la résultante des forces de tension superficielle et de pression soient nulles. Le bilan mécanique à l'interface selon la normale \vec{n} donne :

$$\vec{R}_{Tension} + \vec{R}_{Pression} = \vec{0} \quad (1.9)$$

avec,

$$\vec{R}_{Tension} = \left[-2\gamma R_1 d\theta_1 \sin\left(\frac{d\theta_2}{2}\right) - 2\gamma R_2 d\theta_2 \sin\left(\frac{d\theta_1}{2}\right) \right] \vec{n}$$

or au premier ordre, $\sin\left(\frac{d\theta}{2}\right) \simeq \frac{d\theta}{2}$ donc,

$$\vec{R}_{Tension} = -\gamma d\theta_1 d\theta_2 (R_1 + R_2) \vec{n} \quad (1.10)$$

et,

$$\vec{R}_{Pression} = (p_1 - p_2) (R_1 \sin(d\theta_1) R_2 \sin(d\theta_2)) \vec{n} \quad (1.11)$$

Le bilan s'écrit finalement,

$$p_1 - p_2 = \gamma \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2}$$

D'une façon générale, le saut de pression à la traversée d'une interface s'écrit :

$$p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.12)$$

L'équation (1.12) est connue comme la loi de Laplace ou de Young-Laplace, sous sa forme générale : le saut de pression de part et d'autre d'un point de l'interface est le produit de la tension de cette interface par sa courbure en ce point. On remarque le cas particulier de la sphère évoqué précédemment où $R_1 = R_2 = R$, conduisant bien à l'équation (1.8). On peut aussi démontrer cette relation à partir d'un bilan sur l'énergie libre d'Helmholtz comme le montre par exemple Van P. Carey [4].

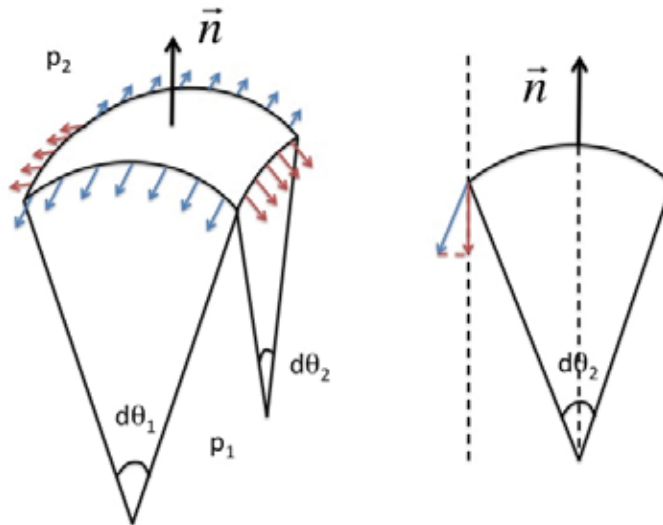


FIGURE 1.5 – Equilibre mécanique d'une interface courbe.

1.1.3 Nombres sans dimension dans la microfluidique

1.1.3.1 Le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds (Osborne Reynolds (1842 - 1912), physicien anglais) que l'on note Re , donne la nature de l'écoulement (laminaire, transitoire ou turbulent). Il correspond au rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses :

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (1.13)$$

avec ρ la masse volumique, U la vitesse de l'écoulement, L la longueur caractéristique (le rayon par exemple dans le cas d'une goutte ou d'une bulle sphérique) et μ la viscosité dynamique du fluide.

1.1.3.2 Le nombre capillaire

Le nombre capillaire noté Ca est un nombre sans dimension que l'on utilise en mécanique des fluides principalement lorsque les dimensions caractéristiques du système étudié sont faibles. Il représente le rapport entre les forces visqueuses et les forces interfaciales :

$$Ca = \frac{U\mu}{\gamma} \quad (1.14)$$

avec U étant la vitesse caractéristique de l'écoulement, μ la viscosité dynamique et γ la tension superficielle entre les deux phases du fluide ou entre les deux liquides.

1.1.3.3 Le nombre de Bond

Le nombre de Bond ou nombre d'Eötvös, des physiciens Wilfried Noel Bond (1897 - 1937) et Lorand Eötvös (1848 - 1919), correspond au rapport entre les forces de gravité et de tension de surface :

$$Bo = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma} \quad (1.15)$$

avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les deux fluides, g l'accélération gravitationnelle, L^2 le carré de la longueur caractéristique et γ la tension superficielle. Le nombre de Bond intervient dans des systèmes capillaires, par conséquent on fait souvent apparaître la longueur capillaire (1.5) :

$$Bo = \left(\frac{L}{L_{cap}} \right)^2 \quad (1.16)$$

Il caractérise la déformation d'une goutte de liquide : si $Bo \ll 1$ alors les forces de gravité sont négligeables devant les forces capillaires et la goutte a une forme de calotte sphérique, par contre si $Bo \gg 1$ alors la goutte sera déformée par les effets de la pesanteur.

1.2 Mouillabilité

Afin de caractériser la mouillabilité, on utilise l'angle de contact entre les différentes phases du système. L'angle de contact est le seul moyen macroscopique de définir quantitativement les différentes forces s'exerçant sur la goutte au niveau de la ligne triple.

1.2.1 Angle de contact apparent ou angle de mouillage

Considérons une goutte statique posée sur une paroi comme le montre la figure 1.6. Si on admet que le volume est très faible alors celle-ci prend la forme d'une calotte sphérique afin de minimiser son énergie et la gravité devient négligeable devant les autres forces ($Bo \ll 1$). L'intersection des trois phases (liquide, vapeur et solide) est symbolisée par la ligne de contact ou ligne triple. Les forces qui s'exercent sur celle-ci sont les tensions interfaciales solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur, notées respectivement γ_{sv} , γ_{sl} et γ_{lv} . Le bilan des tensions interfaciales sur un élément dl de la ligne de contact à l'équilibre s'écrit donc :

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1.17)$$

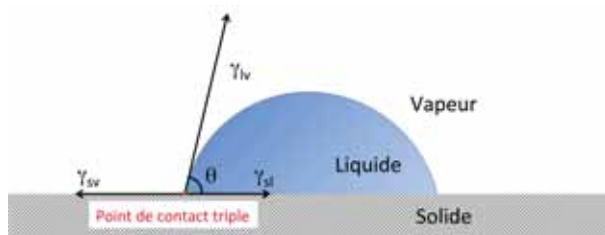


FIGURE 1.6 – Bilan des forces de tension de surface au niveau de la ligne de contact triple pour une goutte sessile.

On appelle la relation (1.17) l'équation de Young-Dupré, avec θ_Y l'angle de contact apparent ou angle de mouillage tel qu'il a été défini par Young. Cette définition d'angle de contact a été proposée pour la première fois par Thomas Young il y a près de deux siècles maintenant. L'angle de contact apparent ou angle de mouillage en un point donné de la ligne de contact est défini par l'angle entre le plan tangent à l'interface liquide-vapeur et la surface solide. Young définit l'angle en considérant une surface parfaitement lisse, chimiquement homogène, insoluble et inerte. Par convention l'angle est mesuré vers l'intérieur de la phase liquide. Du fait de l'équilibre énergétique des différentes interfaces liquide-vapeur, liquide-

solide et solide-vapeur les mesures d'angles de contact sont un renseignement direct de l'énergie libre du système d'interfaces.

Dans le cas présenté dans la figure 1.6, c'est-à-dire celui d'une goutte statique à l'équilibre sur une surface, l'angle de contact est appelé angle de contact d'équilibre noté θ_e . On parle d'angle de contact dynamique $\theta_d = \theta$ lorsque la ligne triple se déplace pour le distinguer de l'angle statique θ_s lorsque la goutte est immobile. L'angle de contact dépend seulement de la nature physico-chimique des trois phases et est considéré comme une propriété du couple matériau-fluide indépendante de la gravité.

Wenzel [5] est le premier à identifier la différence entre l'angle de contact défini par Young θ_Y et l'angle de contact mesuré sur des surfaces rugueuses. Il relie les deux angles en introduisant un facteur de rugosité r , défini comme le rapport de la surface réelle sur la surface apparente. La surface apparente correspond à la surface créée par la projection de la surface réelle sur un plan. La relation suivante est ainsi proposée :

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad (1.18)$$

L'angle de contact θ_W correspond à l'angle de contact apparent de Wenzel. La valeur de r étant supérieure ou égale à l'unité, la relation (1.18) prévoit que la rugosité accentue le caractère hydrophobe ou hydrophile d'une surface. Cependant dans le cas de surfaces hydrophobes, i.e. angles obtus, de l'air reste parfois piégé dans les cavités et la relation de Wenzel ne permet plus de définir dans ce cas l'angle de contact apparent.

Quelques années plus tard Cassie et Baxter [6] proposent une nouvelle description de l'angle de contact apparent pour des surfaces chimiquement hétérogènes mais lisses. La relation suivante est basée sur une surface composée de deux aires homogènes différentes, i.e. surface composite, avec θ_1 et θ_2 les angles de contact sur chacune des aires seules :

$$\cos \theta_{CB} = r_1 \cos \theta_1 - r_2 \cos \theta_2 \quad (1.19)$$

r_1 et r_2 correspondent aux surfaces fractionnaires qui composent la surface hétérogène totale de sorte que $r_1 + r_2 = 1$, et θ_{CB} représente l'angle de contact apparent de Cassie-Baxter. Les auteurs réussissent à démontrer qu'une surface quelconque avec de l'air piégé, comme par exemple les plumes de canards ou encore les feuilles de lotus, agit comme une surface composite possédant une hétérogénéité chimique et par conséquent la relation 1.19 s'applique parfaitement. De ce fait, beaucoup d'études concernant de substrats micro ou nano-structurés qui rendent la surface superhydrophobe concernent la loi de Cassie-Baxter [7–20].

Marmur [21] propose deux approches différentes pour mesurer les angles de contact apparent. La première approche expérimentale consiste à faire vibrer une goutte sessile afin de surmonter les barrières d'énergies entre les états métastables, i.e. phénomène d'hystérésis d'angle de contact discutés dans la section 3.3.1, et atteindre le minimum d'énergie global. Wolansky et Marmur [22] montrent que la goutte est axisymétrique lorsque ce minimum d'énergie global est atteint. La deuxième approche consiste à mesurer les angles d'avancée et de recul et à assimiler l'angle de contact apparent à leur moyenne. Ainsi l'auteur conseille la mesure d'angles sur des grosses gouttes de plusieurs millimètres avec une forme axisymétrique afin que les équations de Wenzel et Cassie-Baxter soit valables. Marmur suggère également d'effectuer la mesure d'angles de mouillage sur des grosses gouttes pour permettre aussi de minimiser la dépendance au volume des angles dynamiques.

Des expériences effectuées par Blake [23] ont montré que réduire la vitesse de la ligne de contact de $0,3 \text{ mm/s}$ à $3 \text{ } \mu\text{m/s}$ entraîne une diminution de 10° de la valeur de l'angle de contact. De ce fait, Dussan [24] déclare que la plupart des angles de contact statiques provenant de la littérature sont modifiés par la dynamique de la ligne de contact. En effet, la plupart des expériences sont limitées par la précision des appareils de mesures et par conséquent toute mesure effectuée en dessous du niveau de détection est équivalente à un système statique. Ainsi, d'après l'auteur, l'angle de contact d'équilibre est celui extrapolé à la limite où la vitesse de la ligne de contact est nulle.

Plusieurs études ont montré que l'angle de contact dépend de la taille de la goutte [25–28]. Cette dépendance est expliquée pour certains auteurs par un terme introduit pour la première fois par Gibbs [29] qui correspond à la tension existant sur une ligne de contact incurvée : la tension de la ligne. Boruvka

et Neumann [30] proposent même une expression de la relation de Young-Dupré (1.17) modifiée par cette grandeur :

$$\gamma_v \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \frac{\sigma}{R} \quad (1.20)$$

Dans l'équation (1.20) le terme σ correspond à la ligne de tension et est uniforme à des J/m , et R est le rayon de la goutte. Les auteurs observent des variations de quelques degrés lorsque la taille de la goutte augmente de 1 à 5 mm. La tendance des résultats expérimentaux indique que l'angle de contact diminue lorsque la taille de la goutte augmente. Amirfazli et Neumann [31] déterminent une valeur positive de σ égale à $10^{-7} J/m$ pour des systèmes solide-liquide possédant un angle de contact faible alors qu'elle augmente à $10^{-4} J/m$ lorsque les angles de contact du système sont élevés.

1.2.2 Paramètre d'étalement

La capillarité est le phénomène capable d'expliquer pourquoi l'huile posée sur une surface solide s'étale et s'amincit tandis qu'une goutte d'eau posée sur une feuille de lotus forme une sphère. Pour décrire quantitativement le mouillage, on compare les énergies de surface liées aux différentes interfaces : solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur, γ_{sl} , γ_{sv} et γ_v respectivement. On appelle S le paramètre d'étalement défini par :

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_v \quad (1.21)$$

Si S est de signe positif, $\gamma_{sl} + \gamma_v < \gamma_{sv}$, on dit alors que le mouillage est total. Dans le cas contraire, si S est négatif, le mouillage est dit partiel et le liquide prend une forme de calotte sphérique. On peut faire apparaître l'angle de contact apparent dans la relation précédente, ce qui conduit à une deuxième expression du paramètre d'étalement :

$$S = \gamma_v (\cos \theta - 1) \quad (1.22)$$

L'expression (1.22) n'admet une solution physique que lorsque $S \leq 0$. La relation de Young-Dupré (1.17), peut s'écrire en faisant apparaître le paramètre d'étalement de la façon suivante :

$$\cos \theta = 1 + \frac{S}{\gamma_v} \quad (1.23)$$

L'équation de Young-Dupré sous cette forme nous permet de révéler l'angle de contact à condition que S soit strictement négatif. La transition entre le mouillage partiel et le mouillage total se fait pour $S = 0$, valeur pour laquelle l'angle de contact θ est nul. Si on considère l'eau, on parle de substrats hydrophobes si $\theta \geq 90^\circ$ et de substrats hydrophiles si $\theta \leq 90^\circ$. Lorsque $\theta \geq 120 - 130^\circ$, on parle de substrats superhydrophobes et lorsque $\theta \leq 20 - 10^\circ$, les substrats sont superhydrophiles.

1.2.3 Hystérésis d'angle de contact

L'équation de Young-Dupré définit un angle de contact unique pour un liquide posé sur un solide. Cependant expérimentalement, l'angle que l'on observe n'est pas unique et dépend fortement de la façon dont on dépose la goutte sur le substrat (vitesse de dépôt, volume de la goutte ou encore la tension de l'aiguille sur l'interface liquide-vapeur). En pratique, il est compris entre deux valeurs limites : l'angle d'avancée θ_a et l'angle de recul θ_r . L'hystérésis de l'angle de contact noté CAH correspond à la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de recul (1.24). L'hystérésis correspond donc à une plage de valeurs dans laquelle se situe l'angle de mouillage statique. Ainsi l'angle d'avancée correspond à la valeur maximale des angles de contact statiques tandis que l'angle de recul correspond au plus petit des angles de contact statiques :

$$CAH = \theta_a - \theta_r \quad (1.24)$$

Deux méthodes permettent d'identifier les angles limites d'un substrat. La première méthode, re-

présentée sur la figure 3.8(a), consiste à gonfler une goutte en lui injectant du liquide. Dans un premier temps, l'angle va augmenter sans que la ligne de contact ne bouge. Dès que la ligne de contact se met à bouger l'angle atteint une valeur maximale et reste quasiment constant : c'est l'angle d'avancée θ_a . Au contraire, lorsqu'on diminue le volume de la goutte le phénomène est inversé, l'angle diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale θ_r , au-delà de laquelle la ligne de contact se met à reculer. La deuxième méthode représentée sur la figure 3.8(b) consiste à incliner d'un angle α connu le plan sur lequel est posée la goutte et déterminer les angles limites en les mesurant au moment précis où la goutte commence à bouger. Compte tenu de l'hétérogénéité de l'angle de mouillage sur une surface quelconque il est ainsi important de caractériser le substrat en précisant la valeur de l'hystérésis.

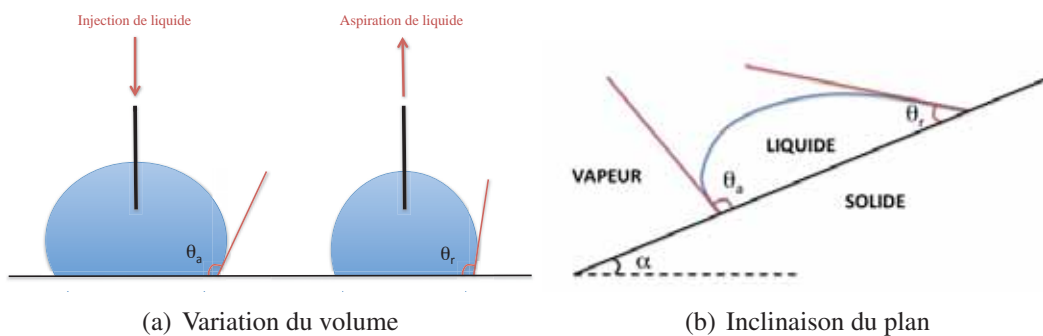


FIGURE 1.7 – Détermination des angles d'avancée et de recul par deux méthodes.

Ce sont les défauts physiques et les hétérogénéités chimiques du substrat qui sont à l'origine du phénomène d'hystérésis d'angle de contact. En effet, d'un point de vue microscopique la surface du substrat possède un grand nombre de micro-cavités polluées en particulier par l'air ambiant. D'après de Gennes [32] trois facteurs fondamentaux sont à l'origine de l'accrochage de la ligne de contact : la rugosité, les hétérogénéités chimiques et la formation d'un micro-film causé par les corps dissous dans le liquide. L'existence d'une gamme d'angles de contact statiques est incompatible avec l'expression de Young-Dupré (1.17). C'est pourquoi depuis plusieurs années des recherches sont effectuées pour comprendre l'hystérésis d'angle de contact sur des surfaces rugueuses et hétérogènes.

Derjaguin [33] est le premier à introduire le concept d'état métastable de la ligne de contact sur des surfaces hétérogènes. Cet état métastable signifie que la ligne de contact est susceptible d'atteindre un équilibre mécanique local sur chaque site microscopique homogène d'une surface rugueuse et/ou chimiquement hétérogène. Ainsi, les angles de contact statiques peuvent être considérés comme des angles d'équilibres locaux et la notion d'hystérésis d'angle de contact représente l'ensemble de cette gamme d'angles. Cette notion d'équilibre énergétique fait encore l'objet de certaines études plus récentes qui considèrent l'effet d'hystérésis comme une ligne d'énergie liée aux rugosités et hétérogénéités chimiques à franchir [34–36]. En 1964, Dettre et Johnson [37] réalisent une série de mesure d'angles de contact dynamiques de gouttes d'eau sur une surface rendue hydrophobe par un revêtement de cire. Les auteurs mesurent les angles d'avancée et de recul après chaque recuit de la surface et ils observent une importante variation de la valeur des angles. La composition chimique de la surface restant invariante, la seule explication est que la rugosité change à chaque recuit. Les auteurs montrent que l'angle d'avancée augmente avec la rugosité tandis que l'angle de recul diminue ce qui fait que l'hystérésis d'angle de contact augmente. A un certain seuil de rugosité, l'angle de recul augmente brusquement et l'hystérésis d'angle de contact diminue donc fortement. Dettre et Johnson mettent ainsi en évidence deux situations différentes concernant l'effet de l'hystérésis : lorsque la rugosité est faible, l'hystérésis augmente avec la surface mouillée et donc l'eau épouse parfaitement le relief de la surface. Par contre lorsque la rugosité de la surface est importante alors l'hystérésis d'angle de contact diminue. Dans ce cas, l'air est piégé dans les cavités physiques de la surface et l'eau ne mouille pas complètement la surface.

Plus récemment, des études plus systématiques sur l'influence de la taille et du nombre de défauts sur une surface ont été réalisées par de Jonghe et Chatain [38]. Les auteurs ont réalisé des mesures d'angles d'avancée et de recul sur des surfaces possédant une densité surfacique de défauts variable. Ils ont mis en

évidence que l'angle d'avancée reste quasiment constant tandis que l'angle de recul diminue fortement avec le nombre de défauts sur la surface. Lorsque les surfaces sont superhydrophobes, des mesures d'angles ont montré que l'hystérésis était très faible malgré un angle d'avancée très élevé ($> 150^\circ$). En effet, la force nécessaire pour mettre en mouvement la ligne de contact est plus faible car les cavités remplies d'air diminuent fortement la surface de contact entre la paroi solide et le liquide.

Il existe dans la littérature plusieurs définitions mathématiques concernant l'hystérésis. L'expression de l'hystérésis réduite (1.24) est sans doute la plus utilisée mais on peut aussi trouver : $H = \cos \theta_r - \cos \theta_a$ ou encore $E = \gamma_v (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$ [39–41]. Extrand et Kumagai [39, 40] ont mis en évidence que l'hystérésis réduite (1.24) mesurée sur des polymères, dont les surfaces sont chimiquement homogènes et peu rugueuses, est indépendante du liquide tandis que H varie beaucoup. Ramos et al. [41] ont mesuré E sur des surfaces possédant des rugosités nanométriques variables. Les auteurs ont mis en évidence deux régimes de variation de l'expression de l'hystérésis E selon que les défauts agissent collectivement ou individuellement le long de la ligne de contact.

L'hystérésis d'angle de contact permet aussi de quantifier et modéliser le glissement d'une goutte posée sur une surface inclinée. Quéré [28] par exemple, examine les conditions sous lesquelles une goutte de volume connu posée sur une surface inclinée avec hystérésis d'angle de contact, reste accrochée à la paroi. L'auteur conclut qu'une surface superhydrophobe possède une contrainte moins importante (du fait d'une surface mouillée plus faible et donc une interaction liquide-solide plus faible) et par conséquent des gouttes sur de telles surfaces sont plus faciles à évacuer avec la gravité.

1.3 Hydrodynamique au voisinage d'une ligne de contact

Dans cette section on se propose de décrire et présenter un état de l'art du mouvement d'une ligne de contact. Ce phénomène, bien que tout à fait anodin, reste depuis des décennies un vrai problème pour les chercheurs. Le mouvement d'une ligne de contact met en jeu le déplacement de deux fluides non miscibles (de la vapeur et du liquide dans notre cas) en contact sur une surface solide. La figure 1.8 représente un schéma du voisinage d'une ligne de contact notée LC : la vapeur et le liquide se déplacent sur la paroi solide.

Pour décrire le comportement de la ligne triple en mouvement, la première idée consiste à regarder l'angle dynamique en fonction de la vitesse ou encore le nombre capillaire, puisque les échelles concernées permettent de supposer une prédominance des forces de surface devant les forces de masse (comme la gravité). Tout d'abord on peut constater sur la courbe de la figure 1.9 qu'à vitesse nulle l'angle peut prendre différentes valeurs dont la plage constitue l'hystérésis d'angle de contact que nous avons déjà vue dans la section précédente. Lorsqu'on approche un coin de liquide statique par des vitesses positives, l'angle de contact converge vers l'angle d'avancée d'un point de vue macroscopique et inversement lorsqu'on approche le coin de liquide statique par des vitesses négatives, l'angle de contact tend vers l'angle de recul. De plus, on observe que l'angle de contact s'éloigne de sa valeur statique lorsque la vitesse varie.

Les équations de Navier-Stokes reposent sur l'hypothèse des milieux continus. Or, on trouve au voisinage d'une ligne de contact des phénomènes singuliers, c'est-à-dire, des forts gradients de grandeurs continues comme la vitesse ou la température. À des échelles inférieures à quelques diamètres moléculaires, ces grandeurs continues n'ont plus aucun sens. Ainsi, le déplacement d'un coin de liquide sur un solide indéformable entraîne une singularité non intégrable dans le calcul des contraintes visqueuses. En effet, l'évaluation de ces contraintes nécessite de prendre en compte la dissipation au voisinage de la ligne de contact due à la viscosité du liquide. Lors d'un écoulement visqueux, la théorie hydrodynamique

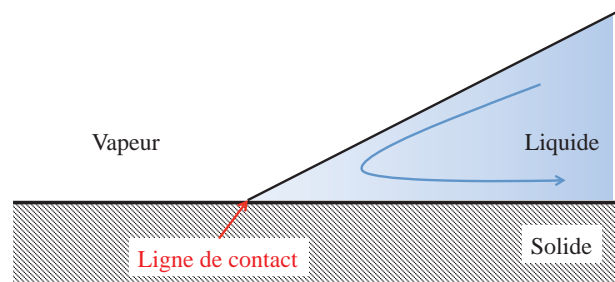


FIGURE 1.8 – Schéma du mouvement d'une région voisine de la ligne de contact entre la vapeur, le liquide et une paroi solide.

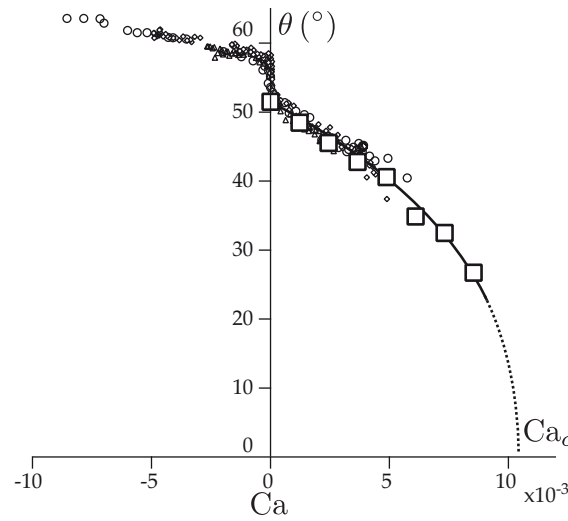


FIGURE 1.9 – Angle de contact apparent dynamique en fonction du nombre capillaire pour des huiles silicone de PDMS sur des substrats fluorés. La figure est extraite de [42]. Les données expérimentales (\square) proviennent de [43] et (\circ , \triangle , \diamond) de [44].

mique classique impose une vitesse nulle à l'interface liquide-solide (hypothèse de non-glissement à la paroi). En 1971, Huh et Scriven [45] énoncent le paradoxe suivant : si la vitesse est nulle à l'interface liquide-solide et que le coin de liquide avance, le gradient de vitesse dans le liquide diverge à l'approche du coin, et donc l'énergie dissipée diverge aussi, ce qui n'est pas compatible avec le fait qu'il faut une force finie pour faire bouger le coin. Une des solutions à ce paradoxe consiste à introduire une longueur de glissement, suggérée par Hocking en 1977 [46]. Cette longueur de glissement est définie comme la distance à la paroi solide où la vitesse s'annule par extrapolation sous la paroi de l'écoulement hydrodynamique (voir figure 1.10). Cette longueur de coupure permet donc d'éviter la divergence de l'intégrale de l'énergie visqueuse à l'approche de la ligne de contact. Comme le phénomène physique dépend fortement des contributions microscopiques, le modèle au voisinage de la ligne de contact sera très sensible à ce paramètre. Cette longueur de glissement est mesurée depuis les années 90 par des techniques optiques ou encore par l'utilisation de microscope à force atomique. Elle se situe en général à l'échelle de quelques micromètres pour des fluides visqueux et polymères fondus et peut aller jusqu'à l'échelle du micron pour des fluides usuels comme l'eau ou l'éthylène glycol. Ce paramètre dépend donc de la rugosité et des interactions avec le solide. Le film précurseur [32], ou encore l'évaporation au voisinage de la ligne de contact [47] sont d'autres modèles qui existent dans la littérature permettant d'éviter la divergence des grandeurs continues au voisinage de la ligne de contact.

Cox [48] décrit ce phénomène en 1977 pour des petits angles de contact avec un modèle hydrodynamique dans le cas du mouillage partiel de la façon suivante :

$$\theta^3 = \theta_e^3 + 9 Ca \ln \left(\frac{x_{max}}{x_{min}} \right) \quad (1.25)$$

avec θ et θ_e les angles de contact dynamique et d'équilibre et $\frac{x_{max}}{x_{min}}$ le rapport des distances de coupures aux échelles macroscopique x_{max} et microscopique x_{min} . Autant la littérature est assez unanime pour faire correspondre la première distance au rayon du pied de la goutte : $x_{max} \simeq R$, autant pour la deuxième il existe beaucoup d'incertitudes. Cette distance de coupure moléculaire $x_{min} = L_g$ correspond à la distance jusqu'à laquelle on peut considérer valable le modèle macroscopique mais sa valeur reste encore très incertaine et dépend fortement des couples liquide-solide mis en jeu.

Dussan [24] propose de contourner la singularité au niveau de la ligne triple en remplaçant la condition à la limite de non-glissement par une condition avec glissement. Il postule que le champ d'écoule-

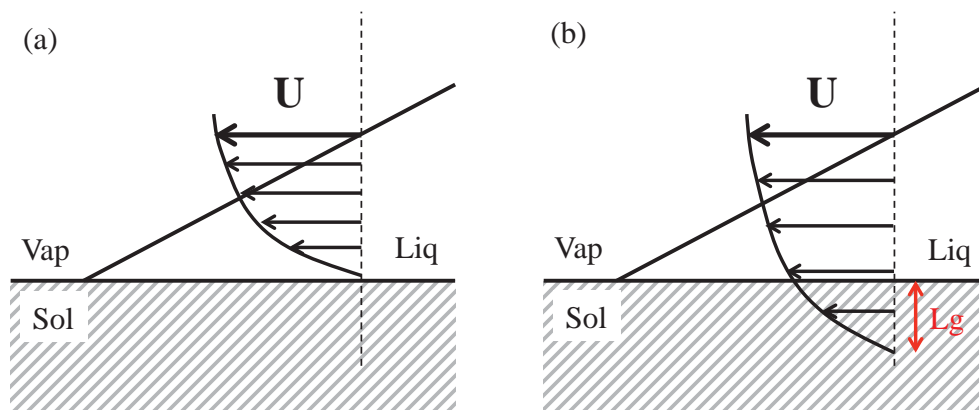


FIGURE 1.10 – Schéma de l'écoulement d'un coin de liquide à la vitesse U . (a) Représentation dans le cadre de la dynamique classique. La vitesse relative entre le liquide et le solide à l'interface liquide-solide est nulle et le gradient de vitesse augmente à l'approche de la ligne de contact. (b) Représentation du coin de liquide en prenant en compte la longueur de glissement pour éviter la singularité de l'énergie dissipée.

ment est affecté par le modèle avec glissement sur une région équivalente à la longueur de glissement choisie. En 1991, Dussan et al. [49] ont réalisé des expériences consistant à immerger un tube de verre dans de l'huile siliconée à vitesse constante et à mesurer la pente de l'interface air-huile siliconée à proximité de la ligne triple. En comparant le profil d'angle de contact à la courbe théorique sur l'intervalle où il a été mesuré, ils trouvent un bon accord entre la théorie et l'expérience, avec toutefois un écart systématique qui apparaît lorsque les vitesses sont importantes.

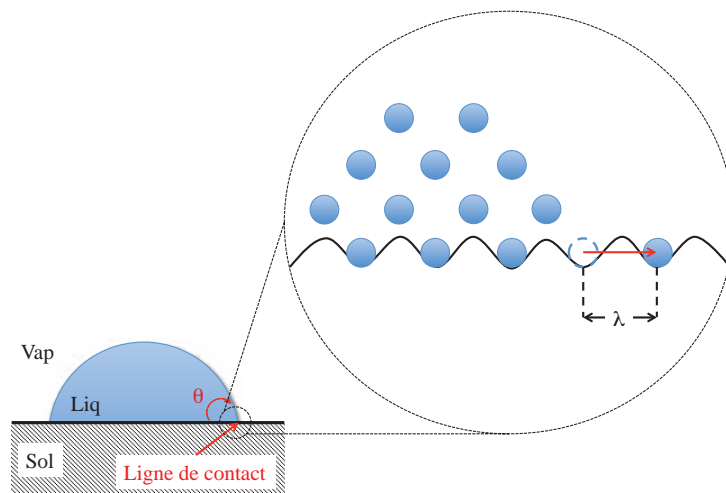


FIGURE 1.11 – Schéma d'une goutte posée sur une surface solide et représentation du modèle de cinétique moléculaire.

un processus d'adsorption et désorption au niveau de la ligne triple. En d'autres termes, la loi qui relie la vitesse à l'angle de contact est contrôlée par ces processus. Cette théorie est basée sur une interprétation du mouvement des molécules de liquide qui sont en contact direct avec la paroi solide. Les molécules se trouvant au niveau de la ligne de contact ont tendance à sauter d'un site d'adsorption à un autre avec la possibilité de revenir sur le site précédent. Blake et Haynes [51] décrivent ces phénomènes par des fréquences de déplacement moléculaire K_+ et K_- . La vitesse de la ligne de contact correspond au produit de la longueur caractéristique de déplacement λ (voir figure 1.11) par la différence entre les fréquences

Brochard-Wyart et de Gennes [50] ont examiné les phénomènes d'une ligne de contact en mouvement selon deux approches différentes : une théorie hydrodynamique et une théorie basée sur un mécanisme moléculaire développé par Eyring. La première approche, comme nous l'avons déjà énoncée, ne parvient pas à décrire de manière adéquate le mécanisme de dissipation proche de la ligne de contact à cause de cette singularité de la contrainte. La deuxième approche identifie les différents sauts des molécules au niveau de la ligne triple comme la cause principale de la dissipation visqueuse. Cette théorie cinétique moléculaire fournit un mécanisme alternatif du déplacement des molécules liquide par

de déplacements moléculaires ($K_+ - K_-$) :

$$K_{\pm} = \left(\frac{k_B T}{h_P} \right) \exp \left[-\frac{\Delta G_w^*}{N_A k_B T} \pm \frac{w}{2n_s k_B T} \right] \quad (1.26)$$

$$U_{LC} = \lambda (K_+ - K_-) \quad (1.27)$$

Dans l'expression (1.26), k_B et h_P correspondent aux constantes de Boltzmann et Planck respectivement, N_A représente le nombre d'Avogadro et T est la température absolue. Le terme ΔG_w^* correspond à l'énergie libre d'activation moléculaire d'un saut de molécule d'un site à un autre, i.e. le mouillage, w représente le travail irréversible par unité de surface effectué par la force motrice et n_s est le nombre de sites par unité de surface solide où le travail effectué par la force motrice est dissipé. En combinant les équations (1.26) et (1.27) on obtient l'expression finale de la vitesse de la ligne de contact :

$$U_{LC} = 2K_0 \lambda \sinh \left(\frac{w}{2n_s k_B T} \right) \quad (1.28)$$

avec K_0 la fréquence d'équilibre,

$$K_0 = \frac{k_B T}{h_P} \exp \left(-\frac{\Delta G_w^*}{k_B T} \right). \quad (1.29)$$

Blake et Haynes [51] ont défini w comme étant le terme de hors équilibre lié à la tension de surface qui s'applique sur la ligne de contact en mouvement et qui s'écrit,

$$w = \gamma_v (\cos \theta_e - \cos \theta) \quad (1.30)$$

avec, on le rappelle θ_e l'angle de contact d'équilibre tel que Young le définit (1.17) et θ l'angle de contact dynamique. Lorsque le travail irréversible w est négligeable devant le terme $2n_s k_B T$ alors la vitesse de la ligne de contact de l'équation (1.28) devient :

$$U_{LC} = \frac{\gamma_v}{\xi} (\cos \theta_e - \cos \theta) \quad (1.31)$$

avec $\xi = n_s k_B T / K_0 \lambda$ représentant le coefficient de friction par unité de longueur de ligne de contact. Ainsi la force de dissipation au niveau de la ligne de contact qui s'oppose au mouvement s'écrit :

$$F_d = \xi L U_{LC} \quad (1.32)$$

où L est la longueur de la ligne de contact et U_{LC} la vitesse normale à la ligne de contact. Brochard-Wyart et de Gennes [50] ont comparé les prédictions des deux modèles, pour deux expériences critiques différentes :

- dans la première expérience une plaque verticale est extraite d'un bain de liquide au repos à une vitesse connue,
- dans la deuxième expérience la vitesse de croissance d'une zone sèche sur une surface non mouillante recouverte d'un film liquide est mesurée.

Les auteurs démontrent que le mécanisme de la cinétique moléculaire de la ligne triple correspond mieux à des systèmes dont les vitesses de ligne de contact sont élevées et/ou lorsque les angles de contact sont grands, tandis que la théorie d'hydrodynamique classique permet de décrire des phénomènes dont les angles de contact sont très petits et lorsque la viscosité de la vapeur déplacée est très inférieure à la viscosité du liquide. En 1999, de Ruijter et al. [52] étudient au moyen de simulations moléculaires l'étalement de gouttelettes de liquide. Les auteurs ont souligné l'importance de la dissipation au niveau moléculaire dans les phénomènes d'étalement. Plus récemment Ranabothu et al. [53] examinent le mouillage d'une large gamme de fluides classiques (eau, glycérine, éthylène glycol) et huiles siliconées avec différentes viscosités. Les modèles hydrodynamiques classiques, les modèles de cinétique moléculaire et une combinaison de ces deux derniers sont étudiés et comparés aux expériences. Les auteurs trouvent que la théorie

cinétique moléculaire semble mieux prédire les angles de contact pour une large gamme de vitesses de ligne de contact. Cependant, en ce qui concerne les huiles siliconées, ils affirment qu'aucun des modèles n'est capable de prédire le mouillage. Les auteurs ajoutent que l'hystérésis d'angle de contact est un phénomène fondamental dans la dynamique d'une ligne de contact et par conséquent son intégration aux modèles existants est nécessaire pour mieux prédire les mouvements de la LC.

1.4 Mouvement induit par gradient de mouillabilité

1.4.1 Théorie

En 1978, Greenspan [1] étonné par la migration de cellules soumises à un gradient de concentration chimique, s'inspire de ce constat pour affirmer qu'une goutte, par extrapolation de l'organisme cellulaire, pourrait aussi bouger sous l'effet d'un gradient de mouillabilité. Ainsi, il développe une théorie sur des gouttes soumises à un gradient de mouillabilité basée sur la théorie hydrodynamique classique dans le cas de l'approximation de lubrification. L'auteur néglige les effets de gravité et suppose une condition de glissement au niveau de la ligne de contact afin d'empêcher toute divergence de la contrainte visqueuse à la paroi. Greenspan définit que la vitesse de la ligne de contact est proportionnelle à la différence entre l'angle de contact dynamique et l'angle de contact d'équilibre avec k la constante de proportionnalité. L'expression finale de la vitesse du centre de masse de la goutte dans le cas d'un gradient de mouillabilité constant de type $\theta_e = \theta_{e0}(1 - Cx)$ est $U = kC\theta_{e0}R$. Dans ces relations, θ_{e0} correspond à l'angle de contact d'équilibre à la position du centre de masse de la goutte, R est le rayon du pied de goutte et $C\theta_{e0}$ la valeur du gradient de mouillabilité.

Plus tard, Brochard [54] examine aussi le mouvement induit par un gradient de mouillabilité d'une goutte de liquide, mais dans le cas particulier de gradients faibles. L'auteur utilise l'hypothèse de petits angles pendant tout le déplacement afin d'appliquer l'approximation de lubrification. Brochard étudie un modèle de mouvement d'une interface liquide-vapeur basé sur une goutte cylindrique. L'auteur définit la même expression de la force motrice en suivant deux approches différentes. La première approche consiste à estimer la variation de l'énergie du système lorsque la goutte cylindrique se déplace de dx sur le gradient de mouillabilité. La deuxième approche consiste à prendre l'expression non-compensée de Young-Dupré. Les deux approches conduisent à une expression de la force motrice proportionnelle à la différence du cosinus de l'angle dynamique et du cosinus de l'angle d'équilibre : $\gamma_v(\cos \theta - \cos \theta_e)$. Brochard néglige les effets d'inertie ce qui conduit d'après le principe fondamental de la dynamique à un équilibre entre la force motrice liée au gradient de mouillabilité et la force visqueuse. Cette dernière force est obtenue en intégrant la contrainte de cisaillement à la paroi sur un domaine tronqué légèrement avant la ligne de contact afin d'éviter la singularité. D'une façon analogue, Brochard étend la deuxième approche au cas d'une goutte en forme de calotte sphérique. Dans le cas de la goutte sphérique, Brochard applique l'équilibre local des forces normales au niveau de la ligne de contact. Les forces non compensées de Young agissant sur un segment de la ligne de contact et la force visqueuse dans le cas de petits angles (avec approximation de lubrification) mènent à l'expression de la vitesse quasi-statique d'une goutte sphérique suivante :

$$U = \frac{\gamma_v \theta_e^2 R}{3\mu \ln L_g} \left(\frac{d\theta_e}{dx} \right). \quad (1.33)$$

où θ_e est l'angle de contact d'équilibre à la position du centre de masse de la goutte, $\frac{d\theta_e}{dx}$ représente le gradient de mouillabilité et L_g est la longueur de coupure microscopique (ou longueur de glissement) empêchant la singularité à la ligne de contact. L'auteur utilise l'expression de la force motrice dans le cas particulier où le gradient de mouillabilité est linéaire en cosinus et lorsque les angles de contact sont très petits :

$$F_\theta = \pi \gamma_v R^2 \left(\frac{d \cos \theta_e}{dx} \right) \simeq \pi \gamma_v R^2 \theta_e \left(\frac{d\theta_e}{dx} \right) \quad (1.34)$$

Plus récemment Subramanian et al. [55] proposent une réécriture de la force visqueuse subie par une goutte de forme de calotte sphérique se déplaçant sur une surface solide. Cette force est obtenue à

partir de deux solutions analytiques et utilisée pour prévoir la vitesse quasi-statique de la goutte sur un gradient de mouillabilité. La première solution est basée sur l'approximation de la forme de la goutte en une collection de coins, et l'autre est basé sur la théorie de la lubrification. Dans le premier cas les auteurs obtiennent l'expression de la force visqueuse suivante :

$$F_\mu = 8\mu UR \int_0^{1-\varepsilon} \frac{A^2(1-Y^2)}{\left[A\sqrt{1-Y^2} - (1+A^2(1-Y^2))\tan^{-1}(A\sqrt{1-Y^2}) \right]} \left[\frac{1}{2}\ln(1-Y^2) - \ln\varepsilon \right] dY \quad (1.35)$$

Ici, la variable d'intégration Y est l'homologue sans dimension de la coordonnée cartésienne y du plan de la base de la goutte en utilisant le rayon R . Les auteurs, de la même façon que Brochard [54] auparavant, ont tronqué le domaine d'intégration à une distance $L_g = R\varepsilon$ de la ligne de contact pour éviter la singularité. Cette première solution mène dans un premier temps à une intégration numérique mais les auteurs proposent un résultat analytique asymptotique dans le cas des petits angles de contact. L'expression simplifiée de la force visqueuse est dans ce cas :

$$F_\mu = \frac{6\pi\mu UR}{\theta} \ln(2\varepsilon) \quad (1.36)$$

En utilisant l'expression de la force motrice dans le cas d'un gradient de mouillabilité constant (1.34), la vitesse quasi-statique de la goutte s'écrit :

$$U = \frac{\gamma_v R \theta_e^2}{6\mu \ln(2\varepsilon)} \left(\frac{d\theta_e}{dx} \right) \quad (1.37)$$

La deuxième approche de la force visqueuse est basée sur l'approximation de lubrification en utilisant une relation géométrique qui lie le rayon du pied de la goutte à l'angle de contact. L'expression de cette force visqueuse s'écrit alors :

$$F_\mu(x_G, t) = -6\mu\pi U(x_G, t)R(x_G, t) (g(\theta, 1-\varepsilon) - g(\theta, 0)) \quad (1.38)$$

avec,

$$g(\theta, \zeta) = -[\cot\theta(x_G, t) \ln \left(\sqrt{\csc^2\theta(x_G, t) - \zeta^2} - \cot\theta(x_G, t) \right) + \sqrt{\csc^2\theta(x_G, t) - \zeta^2} - \cot\theta(x_G, t)]$$

Cette dernière expression de la force visqueuse conduit à une deuxième expression de la vitesse quasi-statique, toujours en considérant la même force motrice (1.34) :

$$U = \frac{\gamma_v R \theta_e}{6\mu [g(\theta, 1-\varepsilon) - g(\theta, 0)]} \left(\frac{d\theta_e}{dx} \right) \quad (1.39)$$

Subramanian et al. [55] considèrent une large gamme pour la valeur de ε , comprise entre 10^{-7} pour des gouttes millimétriques jusqu'à 0,1 pour des gouttes nanométriques. Les auteurs comparent donc les deux solutions proposées et montrent que les deux approches choisies sont identiques lorsque les angles de contact sont petits ($< 30^\circ$). La théorie de lubrification devient néanmoins inefficace lorsque les angles sont grands, même si les auteurs constatent des écarts inférieurs à 20% jusqu'à des angles de 80° , l'étude se limite à des situations hydrophiles. De plus, on constate un écart important entre les différentes solutions lorsque l'angle de contact se rapproche de la valeur 90° comme le montre la figure 1.12. Cet écart est d'autant plus important que la valeur de ε est grande, ce qui correspond lorsque la longueur de glissement est constante aux cas de gouttes nanométriques ($\varepsilon = \frac{L_g}{R}$).

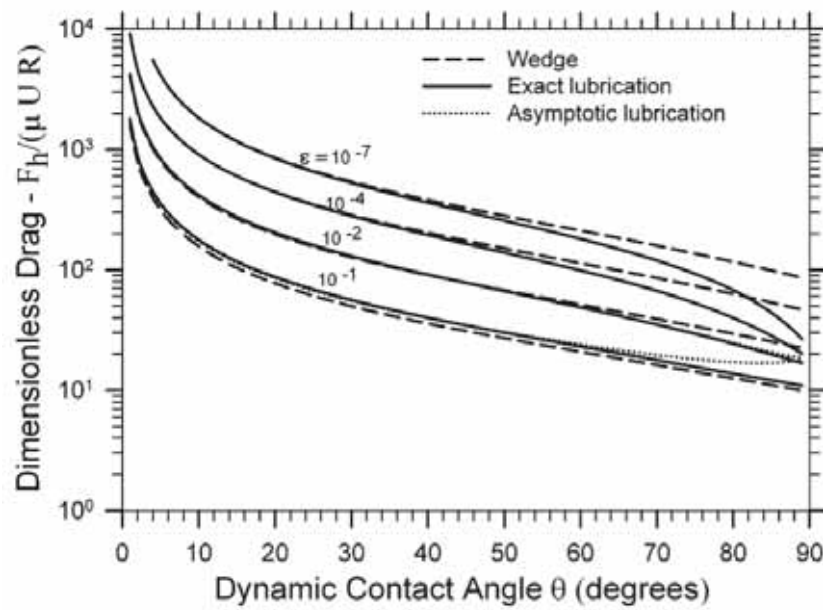


FIGURE 1.12 – Expression de la force visqueuse sans dimension $-F_\mu/(\mu UR)$ tracée en fonction de l'angle de contact pour différentes valeurs de ε . Figure extraite de [55].

Plus récemment, Das et Das [56] ont étudié le mouvement des gouttes de liquide sur une surface inclinée avec gradient en utilisant une technique de calcul 3D. Dans ce travail les auteurs utilisent un schéma numérique hybride pour simuler le mouvement vers le haut d'une goutte de liquide sur un substrat avec gradient de mouillabilité. Ces simulations sont basées sur la structure interne du fluide (champ de vitesse) et la dynamique de la ligne de contact. Das et Das ont comparé les résultats de leurs simulations avec l'expérience de Chaudhury et Whitesides [2] (figure 1.13). Ils obtiennent des résultats assez similaires pour une inclinaison de 15° et une intensité du gradient de mouillabilité égale à $7,2^\circ/mm$. Les résultats des simulations ont également démontré que le mouvement de la goutte est fonction de son volume, de l'inclinaison de la surface, et de l'intensité du gradient de mouillabilité. Les auteurs ont pu vérifier que, en fonction de ces paramètres, la goutte peut monter, glisser ou bien rester immobile sur le substrat. Ainsi, les auteurs parviennent à tracer des cartes prédictives du mouvement d'une goutte sur une surface inclinée avec gradient de mouillabilité en fonction des différents paramètres cités. Malheureusement, les auteurs n'ont fait aucune comparaison avec les modèles cités de Brochard [54] ou Subramanian et al. [55].

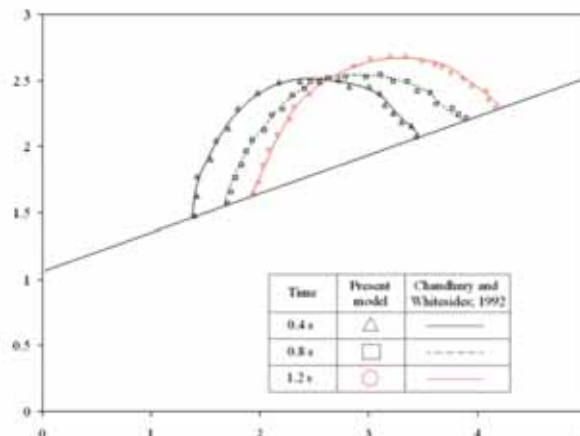


FIGURE 1.13 – Graphique extrait de [56]. Simulation effectuée par Das et Das [56]

1.4.2 Expériences avec des gradients de mouillabilité

Les premières expériences concernant des gradients conduisant à des déplacements de liquides datent de 1924. Bouasse [57] utilise des gradients de température pour générer des déplacements. La première expérience concerne le déplacement vers le haut de quelques gouttes d'huile posées sur un fil métallique incliné qui est chauffé. La deuxième expérience de l'auteur montre comment une plaque d'étain placée à la surface de l'eau se déplace vers la gauche lorsqu'une barre chauffée est trempée dans l'eau sur la droite. Bouasse explique ce phénomène par la diminution de la tension de surface de l'eau au fur et à mesure que la température de celle-ci augmente. Yarin et al. (2002) ont plus récemment observé ce phénomène de gouttelettes de plusieurs liquides fuyant les zones chaudes. Ils ont mesuré un déplacement équivalent à dix fois leurs rayons ($0,16\text{ mm}$) sur un temps d'environ 10 secondes. Yarin et al. expliquent que ce phénomène est causé par la thermocapillarité.

Imposer un gradient de température n'est pas le seul moyen de mettre en mouvement une goutte. Ainsi, en 1992 Chaudhury et Whitesides mettent en évidence le déplacement induit par un gradient de mouillabilité lorsqu'ils réussissent à faire monter une goutte d'eau sur un plan incliné sur lequel ils ont « imprimé » un gradient d'énergie de surface, c'est-à-dire un gradient de mouillabilité (voir figure 1.14). Le gradient est créé en exposant la surface solide à un gradient de concentration de vapeur du decyltrichlorosilane. Ainsi, la région la plus exposée aux vapeurs chimiques voit son énergie de surface diminuer fortement (zone hydrophobe) en comparaison des régions moins exposées (zone hydrophile). Ce gradient de concentration permet donc d'obtenir un gradient d'énergie de surface et donc un gradient de mouillabilité. Les auteurs observent, grâce au déséquilibre des forces agissant sur la ligne de contact, un déplacement de la goutte vers les régions les plus mouillables (angles de contact décroissants). Chaudhury et Whitesides rajoutent que ce déplacement lié au gradient de mouillabilité n'est pas systématique. En effet, ils suggèrent que l'hystérésis d'angle de contact doit être faible (inférieure à 10°) pour que le déplacement ait lieu. Les auteurs mesurent des vitesses d'environ $1\text{ à }2\text{ mm/s}$ pour des gouttes d'environ $1\text{ à }2\text{ }\mu\text{L}$ posées sur un plan incliné d'environ 15° .

Daniel et al. [58] proposent en 2001 une expérience clé dans le cadre de ce travail qui sera décrite en détail dans le chapitre 4. Les auteurs créent un gradient de mouillabilité radial en exposant une goutte d'alkyltrichlorosilane 2 mm au dessus d'une surface de silicium propre. Ce traitement est basé sur le même phénomène de diffusion des concentrations des vapeurs que celui décrit précédemment. Dans le cas particulier du gradient de mouillabilité radial, la zone hydrophobe est au centre et plus on s'éloigne du centre plus l'angle de contact est faible. Les auteurs ont observé des gouttes de $1\text{ à }2\text{ mm}$ bouger à des vitesses comprises entre $2\text{ et }3\text{ mm/s}$ lorsque la surface est à l'air ambiant. Lorsque de la vapeur d'eau saturée se condense sur la surface refroidie, les gouttelettes se formant par condensation et coalescence se déplacent à des vitesses de plusieurs ordres de grandeurs supérieures. Les auteurs expliquent cette forte augmentation de la vitesse des gouttes par le fait que la coalescence conduit à des rayons de pied de goutte importants. La différence des angles d'équilibre de chaque côté de la goutte est alors grande et la force motrice est amplifiée.

Plus tard, Daniel et Chaudhury [59] examinent le mouvement de gouttes d'éthylène glycol induit par un gradient de mouillabilité créé par diffusion de vapeurs de silane. Encore une fois, les ordres de grandeur des vitesses mesurées sont de $1\text{ à }2\text{ mm/s}$ pour des gouttes d'environ $1\text{ à }2\text{ }\mu\text{L}$. Les auteurs

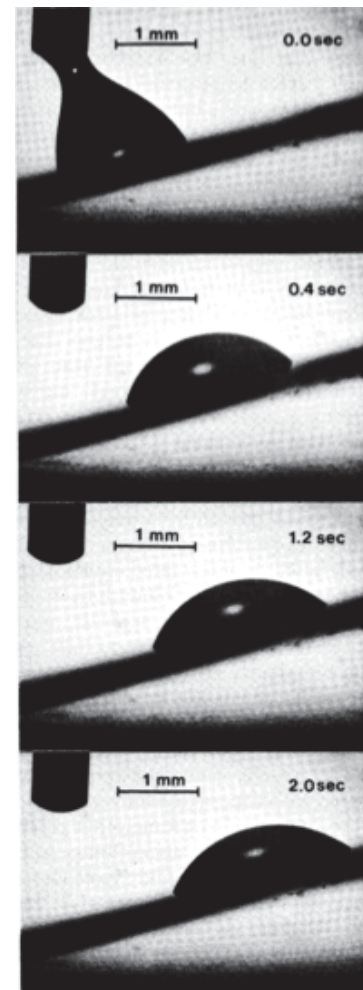


FIGURE 1.14 – Photographies extraites de [2] montrant une goutte qui se déplace vers le haut sur une surface inclinée possédant un gradient de mouillabilité.

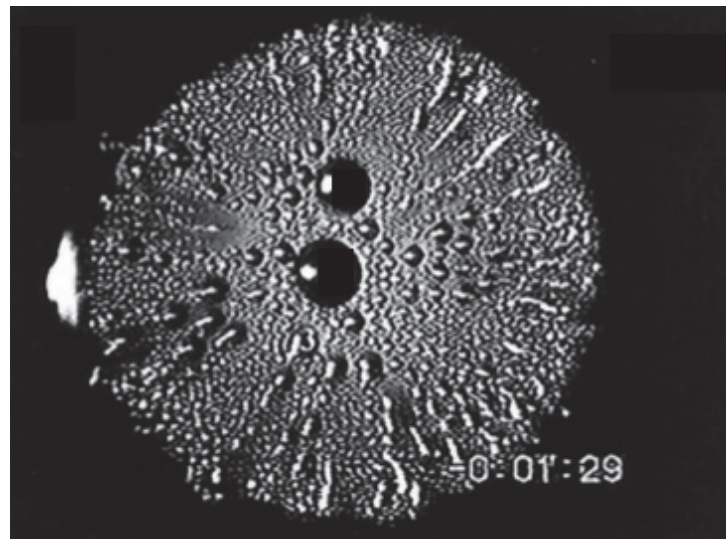


FIGURE 1.15 – Photographie de la formation de gouttes par condensation sur un gradient de mouillabilité [58].

ont constaté que les gouttes dont le rayon de la base est inférieur à $0,55 \text{ mm}$ ne bougent pas sur le gradient de mouillabilité. Ils suggèrent que ce fait est directement lié à l'hystérésis d'angle de contact et par conséquent ils cherchent à le quantifier. Ils obtiennent $(\cos \theta_{r0} - \cos \theta_{a0}) \simeq 0,07$, en posant la force motrice égale à zéro pour cette valeur critique du rayon de la base. Quelques années plus tard, Daniel et al. [60] rapportent une série d'expériences avec plusieurs fluides dans lequel l'effet de l'hystérésis d'angle de contact est surmonté en utilisant une force périodique (vibration d'un haut-parleur). Ils observent des vitesses linéaires avec les rayons de pied de goutte et considérablement accrues lorsque le substrat est mis en vibration.

La diffusion de vapeurs chimiques n'est pas le seul moyen d'obtenir un gradient de mouillabilité. En effet, Yu et al. [61] ont réussi à créer un gradient d'énergie de surface allant de superhydrophobe à superhydrophile ($> 150^\circ$ à $< 10^\circ$) comme le montre la figure 1.16. Les auteurs obtiennent ce gradient en utilisant le contrôle de la formation de monocouches auto-assemblées sur une surface d'or. En utilisant une solution relativement diluée ($0,05 \text{ mmol/L}$) de $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$, ils remarquent que la densité de molécules sur la surface peut être contrôlée en faisant varier le temps d'immersion de la surface dans la solution. Cependant, même si le gradient couvre une gamme d'angle de mouillage très important les auteurs annoncent une hystérésis d'angle de contact très élevée (jusqu'à 100° par endroits). Cet effet de l'hystérésis est donc très présent dans les phénomènes de mouillage et il est donc indispensable de faire un modèle de la force motrice qui fait explicitement apparaître l'hystérésis d'angle de contact.

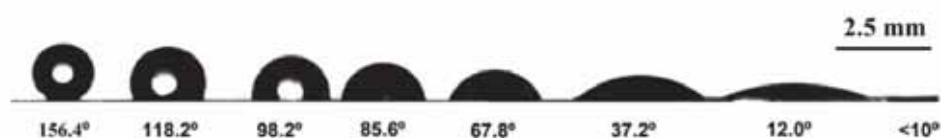


FIGURE 1.16 – Montage de photographies de gouttes posées sur le gradient de mouillabilité obtenu par Yu et al. [61].

Suda et Yamada [62] réussissent à estimer la force motrice liée à un gradient de mouillabilité effectué sur des substrats en mesurant le fléchissement d'une fine pointe de verre insérée dans la gouttelette. Les gradients de mouillabilité sont obtenus par méthode de silanisation sur des surfaces en verre. Les résultats obtenus sont très proches de l'expression donnée par Lee et Laibinis [63] :

$$F = 2R\gamma_v (\cos \theta_a - \cos \theta_r) \quad (1.40)$$

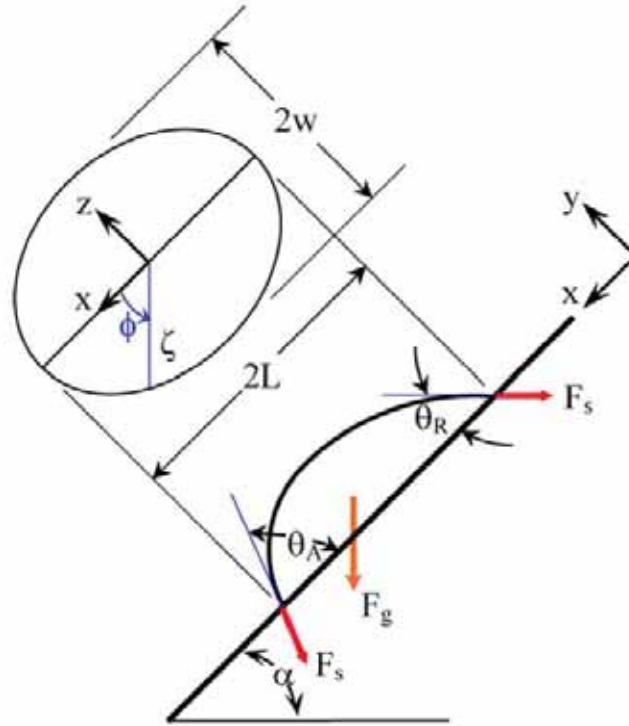


FIGURE 1.17 – Schéma représentant une goutte sur un plan incliné dont la base est une ellipse. Schéma repris de A. M. Jacobi et A. I. ElSherbini [64]

avec R le rayon du pied de la goutte et θ_a et θ_r les angles de contact d'avancée et de recul respectivement. Une fois de plus, l'effet de l'hystérésis d'angle de contact est mis en évidence dans cette expression. Les changements notables de l'intensité de la force motrice mis en évidence dans cette étude confirment le rôle primordial de l'hystérésis d'angle de contact ainsi que l'importance de sa prise en compte.

En parallèle, certaines études ont fait le rapprochement entre l'expression d'une force soumise à un gradient de mouillabilité et la force de rétention d'une goutte posée sur un plan incliné. C'est le cas par exemple de A. M. Jacobi et A. I. ElSherbini [64–66]. Les auteurs ont développé une étude hydrodynamique sur une plaque inclinée. Ils ont notamment considéré une goutte dont la base a une forme ellipsoïdale (figure 1.17) et ils ont comparé les résultats obtenus avec des données de la littérature. Les auteurs ont conclu que la force qui retient une goutte de forme calotte sphérique sur un plan incliné est de la forme :

$$F_s = k\gamma_v R(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.41)$$

et le coefficient k dépend de la géométrie de la goutte. En tenant compte des symétries de la goutte, on peut écrire la résultante des forces de tension de surface dans la direction x du mouvement de la forme suivante :

$$F_{sx} = -2\gamma_v \int_0^\pi \zeta(\phi) \cos \theta \cos \phi \, d\phi \quad (1.42)$$

avec γ_v , θ et ϕ définis précédemment et ζ le rayon de l'ellipse :

$$\zeta(\phi) = \frac{L}{\sqrt{\cos^2 \phi + \beta^2 \sin^2 \phi}} \quad (1.43)$$

et $\beta = L/w$ le rapport d'aspect. Les expériences qu'ils ont effectuées ont permis d'établir une relation empirique entre le cosinus de l'angle de contact et l'angle polaire de la base de la goutte [65, 66] :

$$\cos \theta(\phi) = b_1 \phi^3 + b_2 \phi^2 + b_3 \quad (1.44)$$

avec,

$$\begin{cases} b_1 &= 2 \frac{\cos \theta_{max} - \cos \theta_{min}}{\pi^3} \\ b_2 &= -3 \frac{\cos \theta_{max} - \cos \theta_{min}}{\pi^2} \\ b_3 &= \cos \theta_{max} \end{cases}$$

où θ_{max} et θ_{min} correspondent aux angles maximum et minimum de la goutte posée sur le plan incliné. En remplaçant dans l'expression (1.42), $\zeta(\phi)$ et la fonction $\cos \theta(\phi)$, la force de rétention de la goutte peut être numériquement calculée dans la direction x pour un contour et des angles de contact quelconques. Dans le cas où le contour de la goutte peut être assimilé à un cercle ayant la même aire et un diamètre équivalent D alors l'équation (1.42) devient :

$$F_{sx} = -\gamma_v D \int_0^\pi [(b_1 \phi^3 + b_2 \phi^2 + b_3) \cos \phi] d\phi \quad (1.45)$$

Après résolution, ils ont obtenu une forme simplifiée de l'expression de la force :

$$F_{sx} = \frac{24}{\pi^3} \gamma_v D (\cos \theta_{min} - \cos \theta_a) \quad (1.46)$$

En comparant les expressions (1.41) et (1.46), ils ont déduit une expression du coefficient $k = \frac{48}{\pi^3} \simeq 1.548$. Ainsi, le coefficient k dépend de la forme du contour de la goutte $\zeta(\phi)$, et de la fonction angle de contact $\theta(\phi)$. Comme il a été mentionné précédemment, A. I. ElSherbini et A. M. Jacobi [64] ont résumé les différents coefficients k retrouvés dans la littérature que nous avons reporté sur le tableau suivant :

TABLE 1.1 – *Tableau regroupant les différentes valeurs du paramètre k .*

Etudes scientifiques	Valeur du coef. k
Extrand et Kumagai [39]	$4/\pi$
Brown et al. [67]	$\pi/2$
Dussan V. et Chow [68]	1.0
Wolfram et Faust [69]	π
ElSherbini et Jacobi [64]	$48/\pi^3$

D. Quéré et al. [28] reprennent l'expression de la force de rétention de Dussan et al. [68] dans laquelle le coefficient k est égal à l'unité, tandis que Jacobi et al. [64] se rapproche de la valeur calculée par Brown et al. [67]. En résumé, le coefficient k qui est déterminé par la forme du contour de la base de la goutte et par les angles de contact varie entre 1 et π ce qui correspond à plus de 200% de différence entre les auteurs.

Très récemment, les gradients de mouillabilité font l'objet de nouveaux systèmes hybrides. Chandesri et al. [70] par exemple ont effectué un gradient d'énergie de surface par photo-dégradation sélective d'une couche mince d'alkylsiloxane. Ils obtiennent ainsi des surfaces avec des angles de contact variant de 104° à 22° (pour des gouttes d'eau). Les auteurs ont réalisé ce gradient de mouillabilité sur des surfaces lisses et sur des surfaces possédant des micro-canaux, dont l'espacement et la largeur des micro-canaux est de $10 \mu m$ et la profondeur est égale à $400 nm$. Les déplacements des gouttes d'eau sur ces surfaces lisses et rainurées ont été comparés. Ils ont démontré que les micro-canaux peuvent avoir un impact positif sur la longueur du déplacement de la goutte, à la fois sur des substrats horizontaux et inclinés. En outre, les micro-canaux permettant aux gouttes de rester confinées en gardant une largeur quasi-constante dans la direction perpendiculaire au mouvement, caractéristique intéressante pour guider des gouttes. Les auteurs envisagent d'étudier l'effet de la profondeur des micro-canaux par la suite.

Moumen et al. [71] ont réalisé un travail duquel nous nous sommes beaucoup intéressés. Ils ont récemment réalisé des expériences avec des gouttes de tétraéthylène glycol sur des gradients de mouillabilité effectués avec le même procédé chimique de silanisation que Daniel et al. [58]. Les expériences réalisées par les auteurs sont très complètes et donnent contrairement aux autres données de la littérature des profils de vitesses et non plus un simple ordre de grandeur de la vitesse. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été comparés à un modèle théorique développé par les auteurs. Moumen et al. proposent un modèle basé sur l'hydrodynamique classique tout en gardant l'hypothèse de force d'inertie faible devant les autres forces. Les auteurs utilisent l'expression de la force visqueuse établie par Subramanian et al. [55] qui consiste à considérer la goutte en forme de calotte sphérique comme une collection de coins. Moumen et al. constatent en comparant les vitesses instantanées expérimentales à celles prédites par leur modèle dynamique des écarts. En effet, les auteurs observent que les vitesses de gouttes prédites sont toujours surestimées. Ils suggèrent donc d'incorporer le paramètre d'hystérésis d'angle de contact dans la force motrice liée au gradient d'énergie de surface afin de diminuer cet écart. Ils utilisent la notion de rayon critique introduite pour la première fois par Daniel et al. [59]. Cette notion, qui sera largement développée dans la section 3.4.1, établit à partir de considérations géométriques que la différence des cosinus entre les angles d'avancée et de recul d'une goutte est égale à la différence des cosinus d'angles statiques à l'avant et à l'arrière d'une goutte imaginaire de rayon $R - R^*$.

1.5 Conclusions

Cette revue de la littérature révèle un réel besoin d'effectuer une étude systématique ayant pour but de comprendre le phénomène de la migration d'une goutte sur une surface avec ou sans gradient de mouillabilité. En définitive, il existe deux approches différentes pour déterminer le comportement dynamique d'une goutte. La première approche basée sur l'équation de Navier-Stokes consiste à évaluer la dissipation visqueuse jusqu'à une distance de la ligne de contact qui permet d'éviter la singularité. La deuxième, au contraire, se focalise sur les mécanismes d'adsorption et de désorption des molécules du liquide sur le substrat au niveau de la ligne de contact. On trouve également des combinaisons de ces deux théories.

L'origine de l'hystérésis d'angle de contact est quant à lui sujet de discussions depuis plusieurs années maintenant. La rugosité de la surface, les hétérogénéités chimiques, les déformations du substrat, les mécanismes d'adsorption et de désorption des molécules à la ligne triple, le réarrangement moléculaire sont par exemple cités comme des causes à l'origine de cet effet. Cependant, l'hystérésis reste un phénomène mal compris, qui pourtant s'avère primordial pour comprendre et modéliser le déplacement d'une goutte quelconque. Moumen et al. [71] sont les premiers auteurs à réaliser une étude complète sur le déplacement et les vitesses instantanées d'une goutte soumise à un gradient d'énergie de surface. En effet, même si les premières expériences sont réalisées dans les années 90, les différents auteurs se contentent de mesurer et d'évaluer des ordres de grandeurs de vitesses. Moumen et al. [71] proposent également un modèle dynamique qui prend en compte l'hystérésis de l'angle de contact. Pour cela, les auteurs introduisent la notion de rayon critique pour évaluer la force motrice avec l'effet d'hystérésis. Autant sur la phase de décélération de la goutte les écarts entre les vitesses mesurés et prédites par leur modèle sont faibles, autant ils restent importants dans la phase d'accélération. Ainsi, même si les origines de l'hystérésis d'une surface sont assez bien connues de nos jours, beaucoup de questions concernant son effet sur le comportement dynamique restent sans réponse.

Au vue de ce constat, le but de ce travail est double. Dans un premier temps on se propose de mieux comprendre l'influence de l'hystérésis et de proposer une expression de la force motrice liée au gradient de mouillabilité mais faisant apparaître explicitement cette grandeur. Dans un deuxième temps, nous utiliserons cette capacité intéressante des surfaces à induire le déplacement des gouttes pour tenter d'intensifier les transferts de chaleur lors de la condensation. Pour cela le modèle de déplacement sera enrichi de la capacité à prendre en compte le changement de phase afin de mieux appréhender

les mécanismes physiques intervenant dans ces situations. Parallèlement, un banc d'étude expérimental dédié à cette analyse a également été créé. Les premiers résultats seront présentés et analysés dans une dernière partie.

CHAPITRE 2

PRÉPARATION DU SUBSTRAT ET CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS DE MOUILLAGE

It is necessary to premise one observation, which appears to be new, and which is equally consistent with theory and with experiment ; that is, that for each combination of a solid and a fluid, there is an appropriate angle of contact between the surfaces of the fluid, exposed to the air, and to the solid.

THOMAS YOUNG,
An essay on the cohesion of fluids, Phil. Trans. R. Soc London (1805)



Chapitre 2 : Préparation et caractérisation du substrat		↑ Retour à la table des matières
2.1	Techniques de préparation de gradient de mouillabilité	31
2.1.1	Adsorption	31
2.1.2	Décharge plasma	31
2.1.3	Décharge corona	32
2.1.4	Surface composite avec gradient	32
2.1.5	Gradient induit par photodégradation	34
2.2	Techniques de réalisation de gradient de mouillabilité développées	34
2.2.1	Préparation et nettoyage du substrat	34
2.2.2	Gradient de mouillabilité par méthode chimique : silanization	35
2.2.2.1	Dispositif et protocole expérimental	35
2.2.2.2	Procédé chimique	36
2.2.3	Traitement par plasma froid basse pression de type RCE	38
2.2.3.1	Fonctionnement d'un plasma RCE	38
2.2.3.2	Dispositif et protocole expérimental	39
2.3	Détection et caractérisation des angles de contact	42
2.3.1	Outil de diagnostic des angles de mouillage : DIGIDROP	42
2.3.2	Traitement de l'image pour la mesure des angles de contact	43
2.3.2.1	Détection des points triples	43
2.3.2.2	Caractérisation des angles de contact	45
2.3.3	Développement d'outils d'analyse d'incertitude de la mesure d'angle de mouillage	47
2.3.3.1	Équation de l'interface d'une goutte soumise au champ gravitationnel	48
2.3.3.2	Étude sur l'effet de la discrétisation spatiale et de l'angle α	50
2.4	Resultats	55
2.4.1	Mesures d'angles de contacts statiques	55
2.4.1.1	Comparaison des gradients de mouillabilité obtenues avec des temps d'exposition différents	55
2.4.1.2	Mesures d'angles de mouillage avec le <i>DIGIDROP</i> et avec le code Matlab	56
2.4.1.3	Vieillessement du gradient de mouillabilité	60
2.4.2	Mesures d'angles de contacts dynamiques	61
2.5	Conclusions	63

Le chapitre précédent nous a permis de mieux comprendre l'état de l'art du mouillage en général et plus précisément dans le cas d'une surface possédant un gradient de mouillabilité. L'ajout d'un gradient de mouillabilité permet ainsi de faire bouger, si certaines conditions sont remplies, une goutte sur une surface quelconque. Dans ce chapitre, nous passons en revue quelques techniques qui permettent d'obtenir un gradient de mouillabilité et ensuite nous présentons les méthodes de dépôt que nous avons choisies pour cette étude. Comme il a été montré au chapitre 1, l'angle de contact est le seul paramètre pour caractériser le mouillage d'une surface donnée. Les mesures liées à cette grandeur font l'objet de plusieurs méthodes de caractérisation que nous présentons dans une deuxième partie de ce chapitre. Enfin, une analyse sur les angles dynamiques est effectuée pour quantifier l'hystérésis d'angle de contact sur une surface traitée chimiquement et possédant un gradient de mouillabilité.

2.1 Techniques de préparation de gradient de mouillabilité

Il existe de nos jours de nombreuses techniques permettant d'obtenir un gradient de mouillabilité. Le but de cette partie est de balayer les plus utilisées et de déterminer lesquelles sont les mieux adaptées à ce travail de thèse.

Lorsque le substrat est du verre ou du silicium, les groupements chimiques *OH* rendent la surface très mouillante tandis que le greffage de chaînes organiques permet de rendre la surface hydrophobe. Un exemple qui permet de comprendre simplement ceci est le verre. En effet, lorsqu'on prend une surface de verre très propre n'importe quelle goutte s'étale. Au contraire, une surface de verre possédant un résidu ou dépôt organique (une empreinte de doigt par exemple) conduit à des angles de contact nettement plus élevés.

2.1.1 Adsorption

L'adsorption physique des substances par une surface est le procédé technique d'obtention d'un gradient de mouillabilité le plus simple (figure 2.1). Le phénomène d'adsorption dépend des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbé. Ces interactions sont le plus souvent dues aux liaisons hydrogènes, aux liaisons hydrophobes (chaînes de molécules organiques), aux forces de van der Waals, etc. Les composés chimiques adsorbés sont habituellement des gaz [2, 58, 59] ou des liquides [72]. Pour fabriquer un gradient de mouillabilité, les substances adsorbées sont classiquement des solutions de silane, d'hydrogel, de copolymère séquencé, de fibronectine, etc., dissoutes dans différents solvants. Le temps d'exposition de l'adsorbant permet de maîtriser le degré de mouillabilité. Daniel et al. [58] ont utilisé cette technique pour créer un gradient radial. Ce procédé est présenté dans la section 3.3 du chapitre 3.

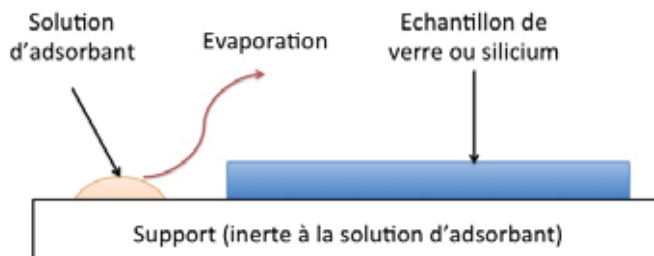


FIGURE 2.1 – *Technique d'adsorption pour modifier la tension de surface d'un échantillon en utilisant la phase vapeur d'une solution d'adsorbé [2, 58, 59]. L'évaporation de l'adsorbant crée un gradient de concentration en phase vapeur. Les variations de mouillabilité de l'échantillon étant fonction du degré d'exposition de l'échantillon à l'adsorbant, le gradient de mouillabilité est ainsi obtenu.*

Il existe différentes techniques utilisées en fonction de l'état physique de l'adsorbé. À l'état gazeux, l'adsorption se fait par affinité chimique avec la paroi de la surface et plus celle-ci est près de la solution, plus il y aura de sites actifs. Au contraire, si la solution est un liquide (figure 2.2) alors le protocole expérimental consiste à plonger l'échantillon dont la surface est à modifier dans l'adsorbé, puis à ajouter le solvant. Un tuyau d'écoulement permet de maîtriser le temps d'exposition de la surface. Ces techniques permettent d'obtenir un gradient de tension de surface. L'adsorbé transforme la surface de l'échantillon en la rendant plus ou moins hydrophobe en fonction du temps d'exposition et/ou de la distance à la source chimique. Elwing et al. [72] ont effectué une étude complète sur les interactions macromoléculaires à l'interface liquide-solide sur un gradient de mouillabilité effectué à partir de protéines.

2.1.2 Décharge plasma

Une autre voie fréquemment utilisée pour agir sur les propriétés de surface consiste à utiliser les plasmas. Le procédé permettant d'obtenir une modification de l'énergie de surface par plasma est connu

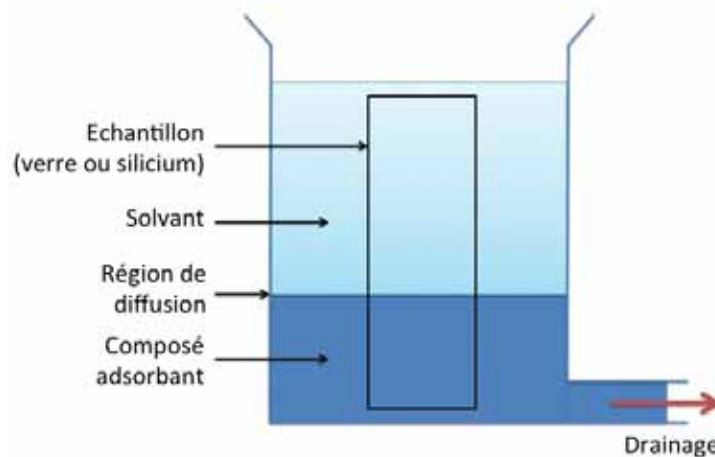


FIGURE 2.2 – Technique d'adsorption pour modifier la tension de surface d'un échantillon avec un adsorbé liquide [72]

depuis les années 80. Le traitement par décharge plasma sur une surface produit des radicaux de carbone provenant des nombreux groupes hydrocarbures, suivis par des formations spontanées de groupes très instables au contact d'atomes d'oxygène contenus dans l'enceinte du réacteur. Ces groupes chimiques sont ensuite décomposés pour produire de nombreuses fonctions polaires oxygénées (groupe hydroxyde, ester, cétone, aldéhyde, etc.) par réaction avec d'autres atomes d'oxygène. Le nombre de ces groupes fonctionnelles à base d'oxygène sur la surface de l'échantillon est plus importante lorsque le temps d'exposition au plasma augmente, créant ainsi le gradient de mouillabilité à la surface. Ainsi, Pitt [73] réussit à obtenir en 1989 un gradient continu de mouillabilité en utilisant des décharges plasma radio-fréquences. Plus récemment, Lee et al. [74] ont résumé les différentes techniques pour obtenir ce gradient. Ils ont plus particulièrement travaillé sur les décharges plasma radio-fréquences et les décharges corona. L'avantage de ce procédé est qu'il peut être appliqué sur beaucoup de substrats différents. Le gradient s'obtient en posant un masque dont le déplacement est motorisé afin de modifier le temps d'exposition de l'échantillon. Le masque mobile sur l'échantillon qui se déplace à une vitesse constante permet une durée d'exposition variable de la surface de l'échantillon (figure 2.3). Ainsi, le temps d'exposition au plasma de la surface croît graduellement avec la position. L'inconvénient majeur de cette technique est que la chambre du réacteur est souvent à des basses pressions et les produits obtenus sur la surface ne sont toujours pas stables en milieu ambiant. Cet inconvénient est donc à prendre en compte lorsqu'on envisage une utilisation à long terme des échantillons.

2.1.3 Décharge corona

L'équipe de Lee a également développé une nouvelle technique qui permet d'obtenir un gradient de surface en utilisant une décharge Corona. Cette technique est décrite par Kim et al. [74] et possède les mêmes avantages et inconvénients que la décharge plasma mais elle est plus simple à utiliser car la décharge Corona se fait sous des conditions atmosphériques. L'équipe de Lee s'intéresse plus particulièrement aux applications biomédicales. En effet, la réponse des biomatériaux dans un environnement biologique est typiquement associée aux propriétés de surface, c'est pourquoi les chercheurs en biologie portent un intérêt croissant sur les techniques de traitement de surface comme celle présentée dans cette étude.

2.1.4 Surface composite avec gradient

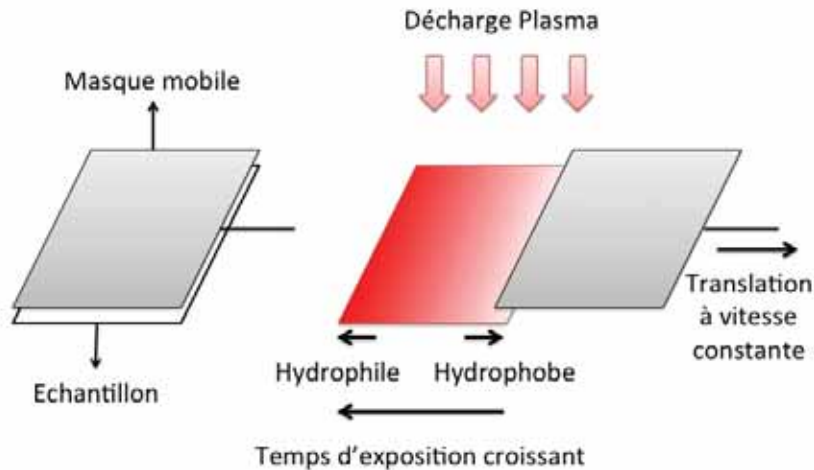
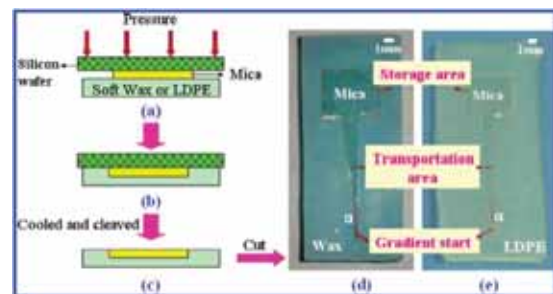
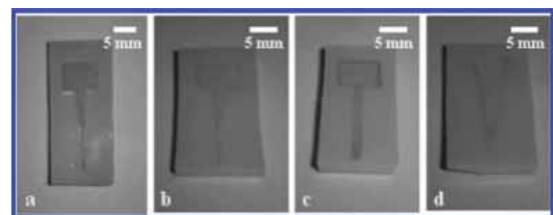


FIGURE 2.3 – Schéma représentant la préparation d'un gradient de surface en utilisant un réacteur à décharge plasma avec un masque mobile. Schéma inspiré de Kim et al. [74]

La conversion d'une énergie de surface en énergie mécanique est un des intérêts majeurs de cette étude sur les traitements de surface. Il existe par conséquent une volonté de la part de la communauté scientifique et des industriels de comprendre et d'utiliser cette technique, notamment dans le domaine de la microfluidique. Dans cette optique, Zhang et al. [75, 76] ont réussi à faire bouger une goutte d'eau en utilisant une surface à mouillabilité hétérogène. Pour cela, ils ont fabriqué une surface composite constituée de cire (ou LDPE) pour la partie hydrophobe et des silicates (mica) pour la partie hydrophile. Leur but est de créer un matériau composite constitué de deux matériaux possédant des angles de contacts très différents. De plus, les auteurs utilisent et comparent des formes géométriques différentes (trapèze, triangle, rectangle et ménisque) (figure 2.4(b)). Les échantillons ont trois parties distinctes. Le gradient initial dans lequel la goutte est initialement posée constitue la première partie. La ligne de contact de la goutte se trouvant sur deux angles de contact très différents, un déséquilibre mécanique s'installe forçant la goutte à se déplacer vers les régions mouillantes (mica). Ensuite, une élongation s'opère dans l'aire de transport (deuxième partie). Cette élongation de la goutte est due au fait que la zone hydrophile vue par la ligne de contact est plus importante. Les gouttes sont ainsi confinées dans cette zone hydrophile. Enfin la goutte arrive dans la dernière partie de l'échantillon : l'aire de stockage. Différentes géométries ont été étudiées et celles que les auteurs préconisent pour la suite de leurs recherches est la forme trapézoïdale.



(a) Schéma illustrant la préparation du gradient sur la surface composite



(b) Photographies des surfaces mica/cire avec différentes géométries. (a) trapèze, (b) triangle, (c) rectangle et (d) ménisque

FIGURE 2.4 – Images extraites de [75, 76] illustrant la préparation du gradient sur une surface composite et les géométries étudiées.

2.1.5 Gradient induit par photodégradation

Ito et al. [77] ont réussi à créer un gradient de surface par photodégradation d'une monocouche auto-assemblée d'alkylsilane en utilisant les irradiations d'un faisceau de lumière ultraviolet sous-vide. Encore une fois, ils ont prouvé que les gouttes se déplacent de la partie hydrophobe vers la partie hydrophile, et plus la valeur du gradient est importante plus la goutte se déplace rapidement. Cette technique a l'avantage de pouvoir s'appliquer à de nombreuses surfaces. De plus, par un procédé chimique de fluorescence, ils ont réussi à visualiser le gradient de mouillabilité.

Cette section a permis de balayer plusieurs techniques utilisées pour réaliser un gradient de mouillabilité. Deux techniques ont retenu notre attention : la silanisation qui revient souvent dans la littérature et le procédé par plasma.

2.2 Techniques de réalisation de gradient de mouillabilité développées

2.2.1 Préparation et nettoyage du substrat

Avant de traiter une surface, celle-ci doit être nettoyée afin d'être dépourvue de toute impureté. Ainsi quelle que soit la technique utilisée, les expérimentateurs prêtent une attention particulière à la propreté des surfaces des différents substrats afin d'éviter toute contamination qui pourrait modifier l'angle de contact. Cependant, toutes les surfaces sont rapidement et facilement contaminées avec des corps étrangers comme des groupes oxydes, des hydroxydes, des agents additifs ou encore des solvants. Il est donc très difficile d'avoir, et surtout de maintenir, une surface libre de toute contamination.

Différentes méthodes pour nettoyer une surface existent. Le nettoyage avec un solvant est une méthode chimique qui inclut un dégraissage à la vapeur ou aux ultrasons et un solvant d'essuyage. Le gros inconvénient de cette méthode de nettoyage est lié à la présence des résidus du solvant sur les échantillons. L'irradiation est une autre technique de nettoyage qui ne laisse aucun gerçement, ni fractures sur les échantillons. Enfin une dernière méthode consiste à effectuer un séchage sous vide et ensuite une abrasion mécanique sur l'échantillon. Cette méthode a l'avantage de ne laisser aucun dépôt résiduel. Nous avons choisi d'utiliser une technique de nettoyage chimique pour l'ensemble de nos échantillons car c'est généralement la procédure utilisée pour des substrats en verre et/ou silicium et ne nécessite aucun matériel supplémentaire.

Dans le cadre de cette thèse, des échantillons de verre borosilicate de dimensions $50 \times 110 \text{ mm}^2$ sont utilisés pour les différents traitements de surface. Pour le nettoyage, les substrats sont plongés pendant une trentaine de minutes dans une solution Piranha. Le mélange Piranha est un mélange à concentration variable d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 qui produit l'acide peroxymonosulfurique H_2SO_5 , communément appelé l'acide de Caro : $H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2O$. Cette solution est très réactive, ce qui permet de nettoyer tout résidu organique sur la surface. Dans la littérature, les proportions du mélange sont variables en fonction des expérimentateurs, dans notre cas nous avons choisi de verser un volume de peroxyde d'hydrogène pour deux volumes d'acide sulfurique. Le mélange doit impérativement être effectué sous une hotte aspirante avec des protections (lunettes et gants) car des projections d'acide et des vapeurs toxiques ont lieu. Ensuite, les substrats sont rincés à l'eau dé-ionisée pendant plusieurs minutes, l'eau doit être dé-ionisée pour ne pas faire apparaître lors du séchage des traces de calcaire ou autres composés contenus dans l'eau. Un conductimètre électrique permet de savoir quand l'échantillon est propre de toute trace chimique associée au nettoyage. Dans le cas d'un dépôt chimique ultérieur, l'étape de rinçage à l'eau permet aussi de réhydrater les échantillons. En effet le nettoyage avec un mélange Piranha déshydrate la surface en réduisant le nombre de groupements hydroxyl (OH). Ces groupements sont nécessaires à la réaction de silanisation qui est expliqué dans la section suivante 2.2.2 et qui permet d'obtenir le gradient d'énergie de surface. Finalement, les échantillons sont séchés avec de l'air comprimé.

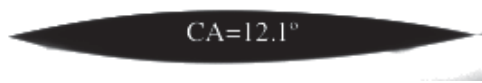


FIGURE 2.5 – Allure d'une goutte d'eau dé-ionisée posée sur une surface nettoyée chimiquement.

Après nettoyage le substrat possède une énergie de surface très grande, i.e. l'angle de contact est proche de zéro comme le montre la figure 2.5. Par conséquent, à ce stade, toutes les impuretés chimiques sont captées facilement par la surface. Afin d'éviter toute contamination de la surface, le traitement de gradient de mouillabilité est effectué immédiatement après le rinçage. Pour le traitement plasma cette procédure de nettoyage n'est pas nécessaire car la première étape dans le réacteur consiste à bombarder le substrat d'argon pendant quelques minutes pour décaper la surface de

toute contamination organique.

Une fois les surfaces des échantillons bien propres, la préparation du traitement de surface afin d'obtenir un gradient de mouillabilité peut commencer. Nous avons mis en place deux approches différentes concernant les dépôts. La première approche est la silanisation qui est une procédure chimique bien connue. La deuxième approche consiste à faire un dépôt par plasma froid basse pression.

2.2.2 Gradient de mouillabilité par méthode chimique : silanisation

La technique chimique présentée dans cette section est inspirée de celle utilisée par Chaudhury et Whitesides [2]. Le procédé consiste à déposer une goutte d'un produit de silane à côté d'une surface propre de verre ou de silicium. L'évaporation de silane crée un gradient de concentration en phase vapeur. Les variations de mouillabilité du substrat étant fonction du degré d'exposition, plus la surface du substrat est proche de la goutte de silane plus elle est rendue hydrophobe. D'après les auteurs, ce dépôt (dont le procédé chimique est présenté en détail dans le prochain paragraphe) est très sensible à l'environnement et notamment à l'humidité relative. Ainsi, nous avons réalisé toutes les expériences dans une enceinte dans laquelle l'environnement est toujours maîtrisé.

2.2.2.1 Dispositif et protocole expérimental

Dispositif expérimental Le dispositif expérimental du traitement chimique est présenté sur la figure 2.6. Il est constitué d'une chambre d'essai sous-vide en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de dimensions intérieures $180 \times 180 \times 195 \text{ mm}$ et extérieures $230 \times 230 \times 300 \text{ mm}$. La chambre possède un vacuomètre à cadran intégré et la fermeture se fait avec des charnières en acier inox. Une vanne pointeau sur la face supérieure permet de la relier à une pompe et au circuit de diazote du laboratoire au moyen d'une vanne 3-voies. L'enceinte est totalement transparente. Elle résiste au vide jusqu'à 10^{-4} mbar sans risque d'implosion. Pour des raisons de sécurité une soupape limitant la surpression a été montée sur l'enceinte. De plus, un passage étanche usiné sur la face supérieure de la chambre permet de faire passer une seringue contenant le produit chimique. Comme nous l'avons déjà énoncé, le procédé chimique nécessite un environnement très sec et sans écoulement d'air qui pourrait changer la diffusion naturelle du silane. Un protocole expérimental a été mis en place pour contrôler l'environnement.

Protocole expérimental Le protocole expérimental consiste à :

- premièrement, nettoyer l'enceinte en faisant au moins 3 cycles vide/diazote (c'est-à-dire qu'on fait un vide primaire puis on remplit de diazote). L'injection du diazote permet d'avoir un milieu sec, condition indispensable pour maîtriser le gradient de mouillabilité obtenu. En effet, Moumen et al. [71] indiquent qu'une humidité relative élevée ($> 15\%$) change beaucoup le gradient de mouillabilité, mais aussi la valeur de l'hystérésis d'angle de contact.
- Ensuite, on place une goutte à une distance d au-dessus de l'échantillon. Cette distance change le gradient de mouillabilité. Lors des premiers essais, la goutte était suspendu au bout de l'aiguille. Après plusieurs expériences, un dépôt sur l'aiguille en inox est apparu. Nous avons décidé alors d'utiliser des bandes de téflon, produit très inerte chimiquement, pour empêcher que le dépôt de

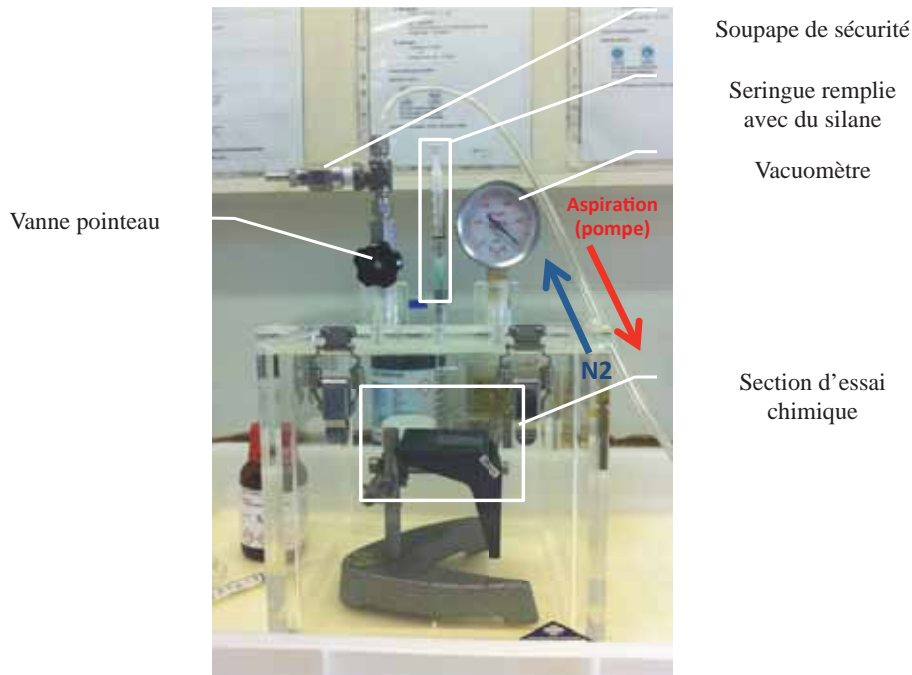


FIGURE 2.6 – Photographie du dispositif expérimental de dépôt chimique.

silanization soit compromis. Une goutte de silane est déposée sur une bande de téflon, laquelle est ensuite retournée et placée juste au-dessus du substrat, à la distance d .

- Finalement, on laisse agir les vapeurs de silane sur la surface du substrat pendant un certain temps $t_{exposition}$.

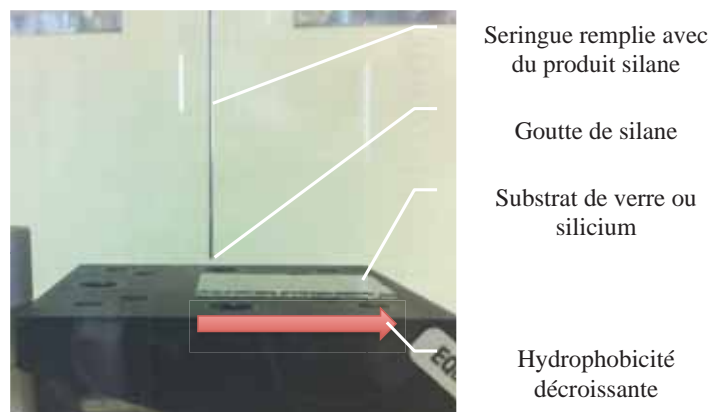


FIGURE 2.7 – Photographie de la section d'essai chimique.

2.2.2.2 Procédé chimique

Le gradient de mouillabilité obtenu par méthode chimique est basé sur l'adsorption. Comme nous l'avons déjà expliqué dans la section précédente, la méthode consiste à exposer une surface de verre ou de silicium au front de diffusion des vapeurs d'une solution de silane. La figure 2.8 montre la réaction chimique qui a lieu lorsque une surface de verre ou de silicium est exposée à des vapeurs d'une solution de silane. La molécule organosiliciée vient se greffer sur les terminaisons OH à la surface du substrat. De ce procédé chimique résulte la formation de monocouches auto-assemblées. Ces monocouches auto-assemblées ou SAM (Self-Assembled Monolayer) sont, par définition, des assemblages moléculaires

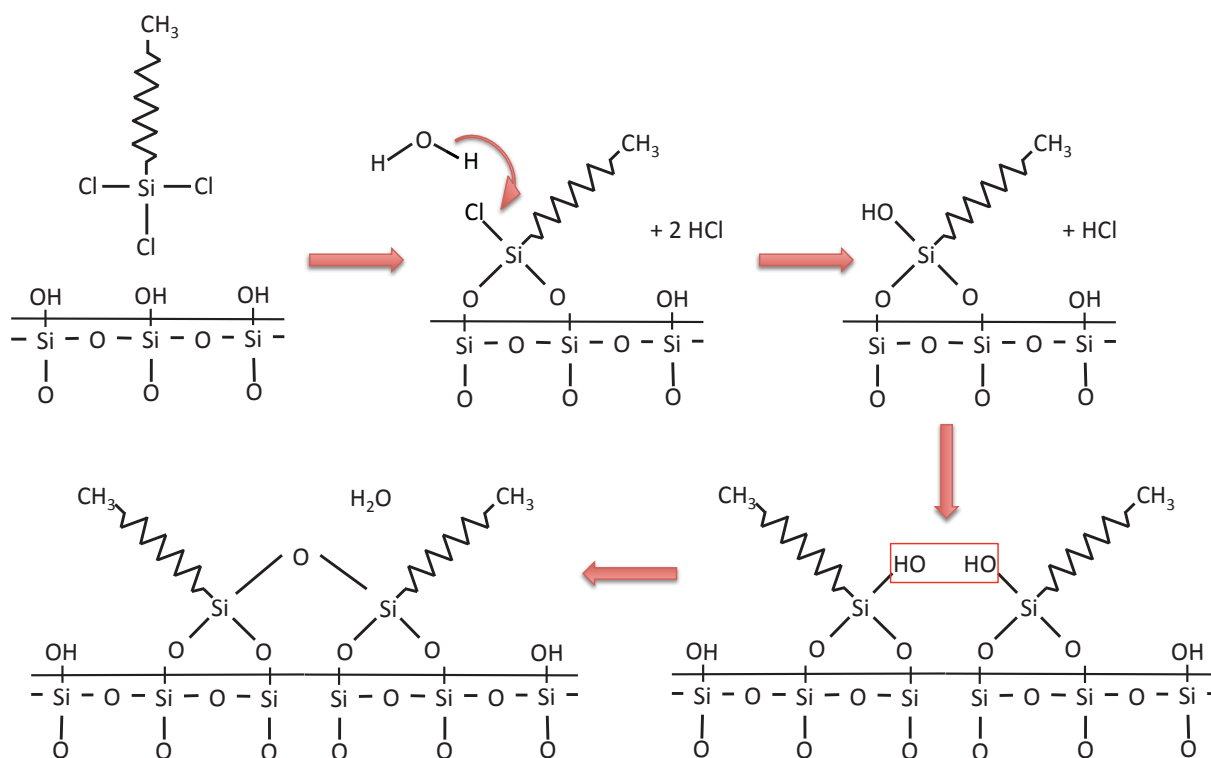


FIGURE 2.8 – Réaction de silanisation. Les vapeurs de silane viennent se greffer sur les groupements OH créant ainsi une surface présentant des chaînes carbonées. Ce type de surface organique a beaucoup moins d'affinité avec les fluides que les groupements OH. La surface est ainsi rendue hydrophobe.

extrêmement ordonnés qui se forment spontanément par adsorption de molécules organiques (appelées adsorbats) sur un substrat solide. Ce procédé est généralement utilisé pour la modification des surfaces de métaux et d'oxydes de métaux dans des études fondamentales des phénomènes d'interfaces et de conception de dispositifs à l'échelle moléculaire.

Dans une première étape, les silanes sont adsorbés sur la surface hydratée et les groupements halogénés sont alors hydrolysés. Ensuite, les différentes fonctions hydroxyles se lient entre elles par liaisons hydrogènes, pour donner après condensation un réseau tridimensionnel lié à la surface par l'intermédiaire de fonctions siloxanes ($R_2\text{SiO}$ avec R un groupe radical). La réactivité des organosilanes vis-à-vis des fonctions silanols (composé chimique contenant au moins un atome de silicium directement lié à un groupe hydroxyle) du support dépend fortement de la nature du groupement silicié. Les chlorosilanes (famille de dérivés chlorés des silanes possédant au moins une liaison $\text{Si}-\text{Cl}$) sont beaucoup plus réactifs que les alcoxyles (espèce chimique de type monoradicalaire constitué d'un groupe alkyle lié à un atome d'oxygène) et s'hydrolysent très rapidement en présence d'eau. L'acide chlorhydrique libéré dans le milieu permet en outre de catalyser ce processus.

Il existe un grand nombre de combinaisons adsorbats-substrat. Dans le cadre de ce travail nous avons effectué des tests chimiques sur le même substrat (SiO_2) avec deux produits différents : le trichloro(octadecyl)silane de formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ($\geq 90\%$) et le trichloro(octyl)silane de formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (97%), tous les deux fournis par *Sigma-Aldrich*. Les angles de mouillage mesurés sur des échantillons obtenus avec le trichloro(octadecyl)silane présente un gradient quasi-infini avec une bande hydrophobe située en dessous de la solution entourée d'une zone non affectée entièrement hydrophile. Une des explications possible est que la molécule de trichloro(octadecyl)silane est tellement lourde qu'elle ne diffuse pas très loin et qu'elle tombe comme un panache sur la surface du substrat. Par contre les résultats obtenu avec la solution de trichloro(octyl)silane montrent un gradient mesurable présentant des angles de contact allant d'environ 100° à 10° sur des distances de l'ordre du

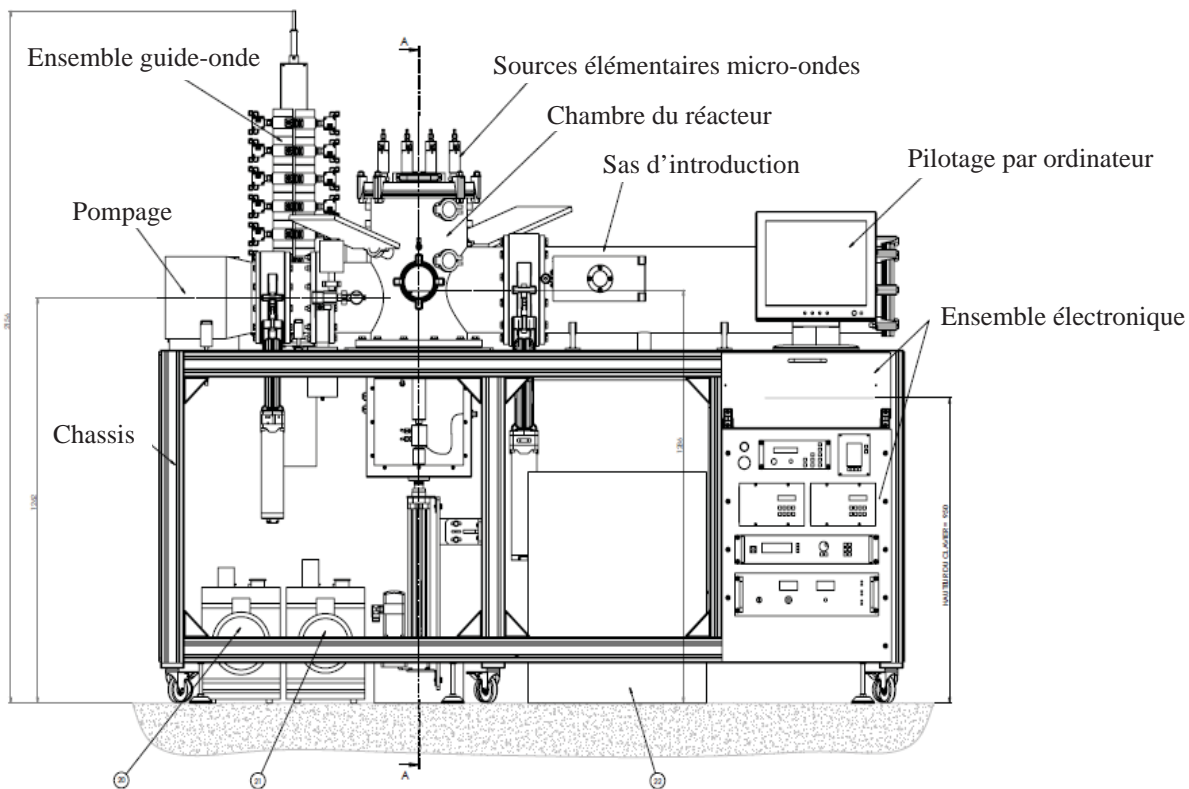


FIGURE 2.9 – Schéma du réacteur matriciel RCE.

centimètre. Ainsi, la chaîne carbonée a une influence sur la diffusion dans la phase gazeuse et donc sur le dépôt à la surface du substrat. Pour la suite, les résultats présentés concernent des dépôts effectués avec le trichloro(octyl)silane.

2.2.3 Traitement par plasma froid basse pression de type RCE

La deuxième technique de dépôt pour obtenir le gradient de mouillabilité est le traitement par plasma froid basse pression de type RCE (Résonance Cyclotronique Electronique). Le réacteur plasma que nous avons utilisé pour ces dépôts appartient au groupe de recherche *Matériaux et Procédés Plasma* (MPP) du laboratoire *LAPLACE*. La démarche scientifique de ce groupe est l'étude de l'ensemble de la chaîne d'un procédé plasma hors-équilibre. Leurs connaissances de la physico-chimie des plasmas et le savoir-faire sur les interactions plasma-surface nous ont amené à travailler avec eux pour la réalisation d'un gradient de mouillabilité par procédé plasma. Cependant, le défi s'est avéré plus compliqué que prévu car, contrairement à tous les traitements par plasma que les chercheurs du groupe MPP réalisent, la mouillabilité souhaitée ici est très hétérogène. Il a donc fallu penser un dispositif qui permet d'obtenir un dépôt par plasma froid de façon maîtrisée.

2.2.3.1 Fonctionnement d'un plasma RCE

Le réacteur que nous utilisons est schématisé à la figure 2.9. La production des décharges micro-ondes est fondée sur le principe de la RCE. Ce mode de fonctionnement permet de générer des plasma à basse pression, généralement de l'ordre de quelques *mTorr*, possédant de très fortes densités électroniques (10^{10} à 10^{12} cm^{-3}). Le principe de la RCE repose sur le couplage d'une onde électromagnétique micro-onde et d'un champ magnétique statique. Le champ électromagnétique à la fréquence de Larmor est en phase (en résonance) avec les électrons permettant de transférer son énergie à chaque cycle. Autrement dit, la fréquence de l'onde électromagnétique est accordée sur la fréquence de giration des électrons

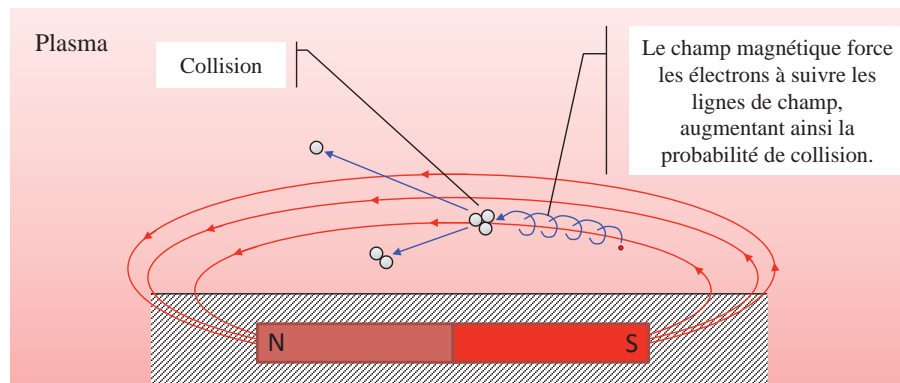


FIGURE 2.10 – Mécanisme collisionnel produisant le plasma.

autour des lignes de champ créées par le champ statique de sorte que $f_e = f_{onde} = 2,45 \text{ GHz}$. L'intensité du champ magnétique B requise est donnée par la relation fondamentale de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

$$B = 2\pi f_{onde} \frac{m}{e} = 875 \text{ Gauss} \quad (2.1)$$

où m et e correspondent à la masse et à la charge respectivement. Les électrons présents dans le plasma sont soumis à la force de Lorentz :

$$F = q(E + v \times B) \quad (2.2)$$

Le terme qE représente la force électrique responsable d'un mouvement de dérive dans la direction du vecteur unitaire k tandis que $q(v \times B)$ correspond à la force magnétique qui confère aux électrons une trajectoire hélicoïdale autour des lignes du champ magnétique dans un plan perpendiculaire à B .

Ainsi, les électrons sont continuellement accélérés autour des lignes de champ magnétique entre les deux pôles de l'aimant car ils voient en permanence un champ électrique E de l'onde tournant à la même fréquence et dans le même plan (figure 2.10). Ils acquièrent ainsi des énergies de l'ordre de quelques dizaines d'électron-Volts. Par la suite, une partie de leurs énergie est cédée par collisions inélastiques aux atomes et molécules du gaz. Ces collisions conduisent à la dissociation de ces molécules et à l'ionisation des atomes du gaz dans le réacteur. Finalement, sous l'influence du gradient de densité et du champ de charge, le plasma va diffuser dans l'enceinte du réacteur.

2.2.3.2 Dispositif et protocole expérimental

Le réacteur plasma RCE matriciel peut être décrit en trois parties : l'enceinte principale, le sas d'introduction et les systèmes de pompage et d'introduction des gaz. La commande de chacun des éléments est possible en mode manuel ou automatique. Un logiciel permet de charger des procédés enregistrés (des sortes de « recettes ») qui s'effectuent de façon automatique comme le chargement/déchargement de l'échantillon ou encore certains cycles de traitement plasma comme le décapage à l'Argon.

L'enceinte principale est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 310 mm de diamètre intérieur et 480 mm de hauteur. Le réacteur matriciel à RCE exploite douze sources micro-ondes élémentaires (figure 2.11) qui sont réparties sur la flasque supérieure du réacteur. Les polarités des ai-

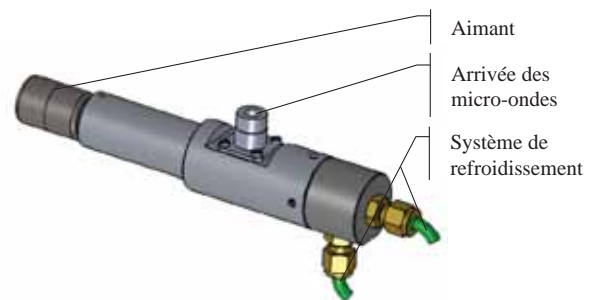


FIGURE 2.11 – Schéma d'une source élémentaire micro-onde. Le réacteur plasma RCE matriciel présenté dans ce travail contient douze sources comme celle-ci.

mants sont alternées ce qui permet de former un réseau bidimensionnel d'où la dénomination matriciel du réacteur. Chaque source élémentaire micro-onde est constituée d'un tube coaxial conduisant les micro-ondes et possédant à son extrémité un aimant en Samarium-Cobalt autour duquel un confinement des électrons produit le plasma. Un circuit fermé d'eau déminéralisée permet de refroidir l'ensemble des sources élémentaires. La puissance micro-onde maximale de 2000 W est délivrée par un générateur Metal Process (Magnetron Supply 2 kW). Le signal micro-onde est réparti sur les douze sources élémentaires grâce à un répartiteur de puissance et une adaptation d'impédance manuelle. Le porte-substrat est actionné au moyen d'un vérin automatique permettant d'ajuster sa hauteur et sa température peut être régulée par un circuit d'eau annexe.

Le sas d'introduction permet de transférer des échantillons sous vide afin d'éviter la remise en air de l'enceinte principale. Cela permet d'avoir un réacteur dépourvu de toute pollution ou contamination ainsi que d'obtenir des dépôts plasma mieux contrôlés. Les manipulations sont également facilitées et bien plus rapide car la mise sous vide de l'enceinte principale est une procédure qui nécessite plusieurs heures. Le sas est maintenu sous vide grâce à une pompe à palettes à deux étages qui assure un vide primaire (10^{-3} Torr). Le bras de chargement en acier inoxydable permet le transfert d'échantillons plans de 200 mm de diamètre maximum.

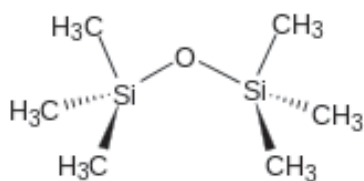
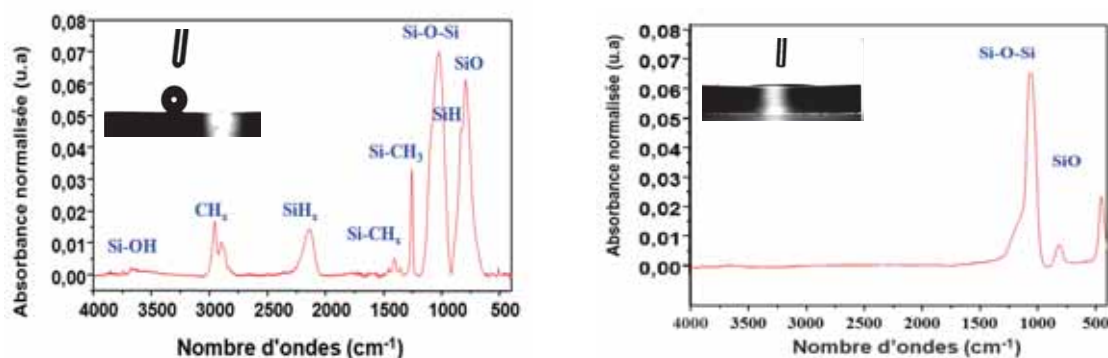


FIGURE 2.12 – Formule chimique du précurseur organosilicié utilisé dans le réacteur plasma à RCE.

Le système de pompage de l'enceinte principale est capable d'atteindre un vide de 10^{-6} Torr. Il est constitué d'une pompe primaire à palettes à deux étages et d'une pompe secondaire turbo moléculaire de type ADIXEN 1600. Deux ouvertures dans l'enceinte du réacteur permettent l'introduction des gaz. L'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO) sert de précurseur organosilicié. La structure du monomère est représentée sur la figure 2.12. Il possède une masse molaire égale à $162,38 \text{ g.mol}^{-1}$, une densité de 0,764, il est incolore et liquide à pression et température ambiante. Le réservoir de HMDSO est thermorégulé à 46°C ce qui permet d'augmenter la pression de vapeur saturante et d'éviter toute condensation susceptible de boucher le circuit. L'injection du gaz se fait par un anneau perforé situé à proximité des sources micro-ondes de façon à produire un dépôt homogène et uniforme sur le substrat.

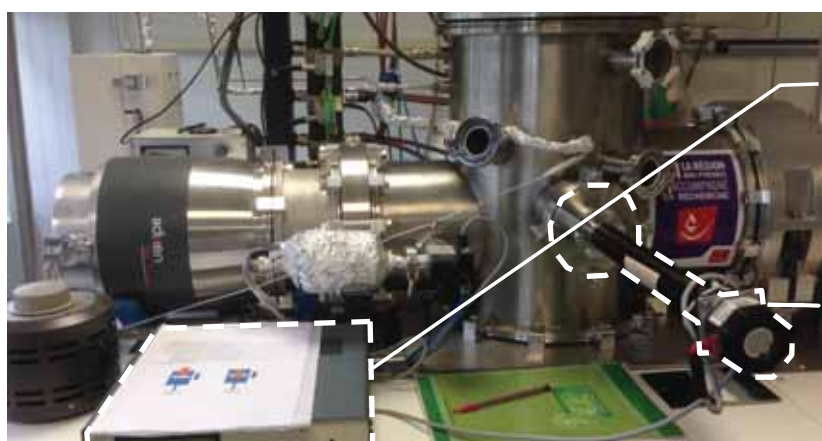
La teneur en dioxygène (O_2) dans le plasma HMDSO modifie complètement la structure chimique en surface du substrat et par conséquent l'énergie de surface. Un plasma constitué de HMDSO pur va donner un substrat très organique, i.e. hydrophobe, comme le montre le spectre IR de la figure 2.13(a) tandis qu'un plasma contenant une pression partielle de dioxygène élevée rendra la surface très hydrophile (figure 2.13(b)).



(a) Spectre IR du film obtenu avec un plasma HMDSO pur : film « organique », i.e. hydrophobe.

(b) Spectre IR du film obtenu avec un plasma composé de 10% de HMDSO et 90% de O_2 : film « inorganique », i.e. hydrophile.

FIGURE 2.13 – Spectres IR des films hydrophobe et hydrophile sur des substrats de silicium.



Boîtier numérique pour contrôler le moteur pas à pas

Masque avec moteur pas à pas :

- Nombre de pas = 320 pas/mm
- Vitesse max = 1,3 mm/s



Masque et porte-échantillon

FIGURE 2.14 – Photographies du moteur pas à pas et du masque utilisé pour obtenir un gradient de tension de surface par méthode plasma à RCE.

Afin de créer un gradient de mouillabilité, un moteur pas à pas à enroulement de vitesse maximale 1,3 mm/s est monté sur le réacteur (figure 2.14). Le moteur permet un déplacement en translation dans une seule direction. De plus, un cache en aluminium est accroché au bout du bras du moteur pas à pas et isolé électriquement par du téflon. On souhaite obtenir un gradient en « chapeau » avec un angle de mouillage hydrophobe au centre de l'échantillon et hydrophile à l'extérieur. Le procédé technique d'obtention du gradient de tension de surface est équivalent à celui décrit dans la section précédente (2.1.2) dans laquelle la figure 2.3 représente un schéma simple du principe de fonctionnement. La première étape consiste à déposer un film hydrophobe uniforme sur le substrat de silicium et/ou verre en utilisant donc un plasma composé de HMDSO pur (tableau 2.2). La deuxième étape consiste à faire un post-traitement. Pour cela, le masque est tout d'abord placé sur le substrat. Ce masque possède une fente de 18 mm de largeur permettant de limiter la surface subissant le traitement.

TABLE 2.1 – Tableau regroupant les paramètres du réacteur plasma RCE pour un dépôt de HMDSO.

Ar (sccm)	HMDSO (sccm)	$P_{micro-onde}$ (W)	p_{gaz} (mTorr)	p_{plasma} (mTorr)	t (min)
10	50	240	1,1	2,5	2

Le post-traitement consiste alors à faire varier la composition du plasma, plus précisément la teneur en O_2 dans le plasma, afin de rendre la surface du substrat hydrophile de façon progressive grâce à la fente du masque qui se déplace avec le moteur pas à pas. Ainsi, après plusieurs essais différents le post-traitement est obtenu en trois parties : dans la première partie le plasma contient 3% de O_2 dans le mélange et le déplacement se fait sur 2 mm, ensuite on augmente à 7% la teneur de O_2 sur 3 mm et finalement 14% de O_2 sur 13 mm. Le protocole est alors répété de façon symétrique. Ainsi, le gradient de

moillabilité est sur $18 \text{ mm} \times 2$ si on considère donc la forme de « chapeau ». Ci-après la composition et paramètres du réacteur pour le post-traitement.

TABLE 2.2 – Tableau regroupant les paramètres du réacteur plasma RCE pour le post-traitement de la surface du substrat.

O_2 (%)	Flux Ar (sccm)	Flux O_2 (sccm)	$P_{\text{micro-onde}}$ (W)	p_{gaz} (mTorr)
3	86	3	480 W	1,5
7	85	7	480 W	1,5
14	77	14	480 W	1,5

La valeur du gradient obtenu avec cette méthode est égale à environ $5^\circ/\text{mm}$. Malgré l'obtention d'un gradient continu la pente reste faible pour réussir à faire bouger des gouttes de petites dimensions. Pour analyser les surfaces nous utilisons essentiellement la mesure de l'angle de contact. Les caractérisations et les incertitudes sont décrites dans la partie suivante.

2.3 Détection et caractérisation des angles de contact

Dans cette section, nous allons décrire les différents moyens que nous avons mis en place pour caractériser les angles de contact statiques et dynamiques. Dans un premier temps, l'appareil mesureur d'angle de mouillage est décrit. Le code développé sous *Matlab* capable de déterminer les angles de contact de l'image d'une goutte (ou d'une vidéo) sera ensuite présenté. Enfin, les résultats obtenus avec les échantillons traités par la méthode chimique de silanisation seront analysés.

2.3.1 Outil de diagnostic des angles de mouillage : DIGIDROP

L'outil de diagnostic des angles de contact est le *DIGIDROP* de *GBX* (figure 2.15). Le principe est très simple et schématisé ci-dessous (figure 2.16). L'appareil de mesure est constitué d'un plateau horizontal motorisé capable de bouger selon les 3 axes, d'une caméra qui fait entre 50 et 60 *images/s*, d'une source de lumière blanche située face à la caméra pour permettre la visualisation en ombroscopie, et bien entendu d'une seringue en verre équipée d'aiguilles soit en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de diamètre extérieur compris entre 0,60 et 0,70 *mm* soit en acier inox traité avec un dépôt de PTFE de diamètre extérieur 0,29 *mm*. Pour l'ensemble des résultats présentés nous avons choisi l'aiguille en acier inox car nous voulions les gouttes les plus petites possibles. L'ensemble de l'appareil est piloté par une interface graphique. Cette interface utilisateur permet de contrôler la dépose de la goutte de façon automatique à l'aide notamment d'un pousse-seringue. Dans certains tests (notamment pour la mesure d'angles dynamiques) nous avons effectué la dépose manuellement à l'aide d'une vis micrométrique adaptée et fournie avec l'appareil. La première étape du protocole de dépose de goutte consiste à régler la netteté de la caméra en focalisant sur l'aiguille de la seringue dont le diamètre extérieur est connu, ce qui permettra ensuite d'effectuer la calibration de la résolution de l'image. Une fois la calibration effectuée, on injecte un volume de liquide déterminé en temps réel grâce au logiciel. Enfin, on dépose la goutte sur la surface du substrat en utilisant les déplacements *x*, *y* et *z* du plateau automatisé.



FIGURE 2.15 – Dispositif expérimental de caractérisation des angles de mouillage.

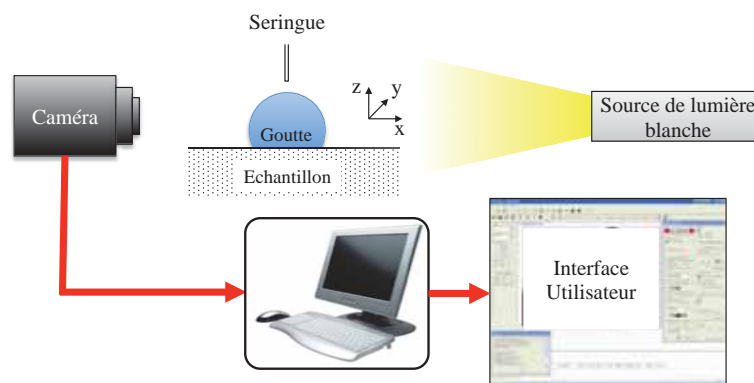


FIGURE 2.16 – Schéma représentant le dispositif expérimental lié au Digidrop.

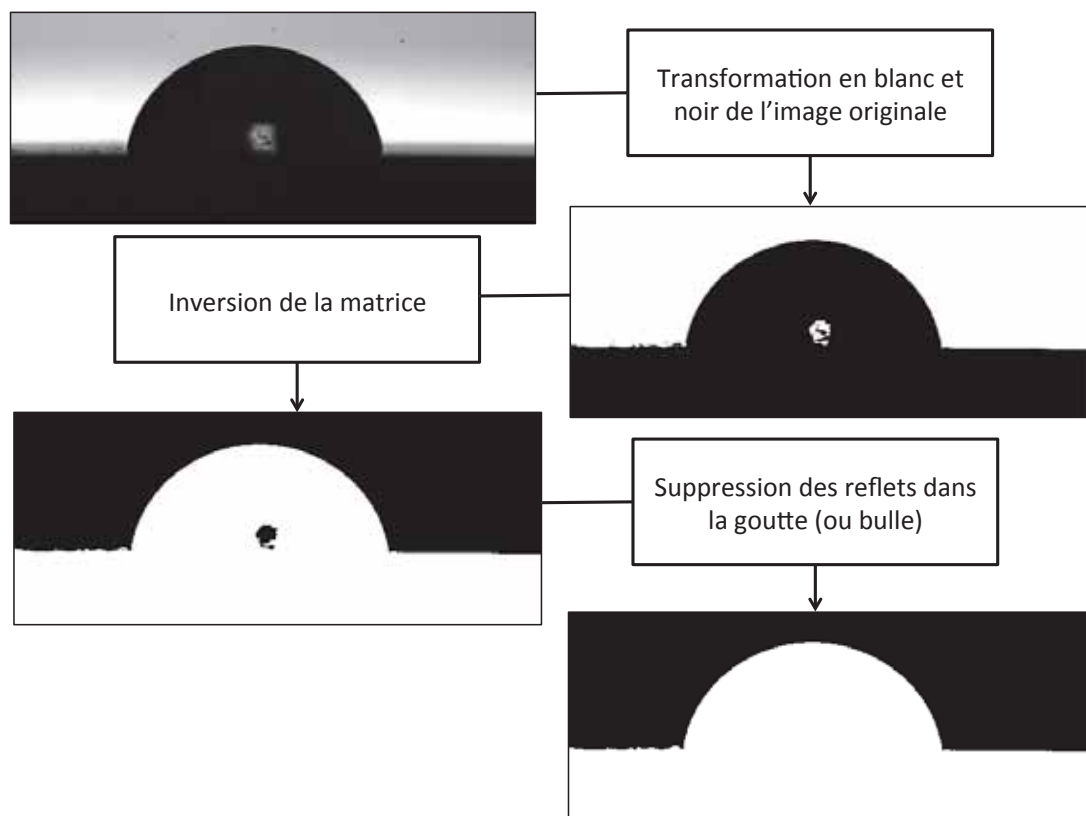
Le *DIGIDROP* possède ses propres méthodes de mesures d'angles de contact. Parmi ces méthodes, certaines sont manuelles, c'est-à-dire que l'utilisateur repère les positions de la ligne triple et du sommet de la goutte avec la souris (« manuel 1 », « manuel 2 » et « theta/2 »). D'autres sont automatiques (« contour », « contour90 » et « polynomial »). Enfin, une méthode semi-automatique (« base fixe ») est également disponible qui demande à l'utilisateur de repérer le plan du substrat sur lequel est posé la goutte dont le contour est ensuite détecté automatiquement. L'incertitude est donnée par l'écart-type calculé sur l'ensemble des mesures effectuées avec ces différentes méthodes. Afin de mieux comprendre et quantifier la valeur de ce paramètre clé qu'est l'angle de contact, nous avons développé notre propre technique de mesure et quantifié sa précision absolue.

2.3.2 Traitement de l'image pour la mesure des angles de contact

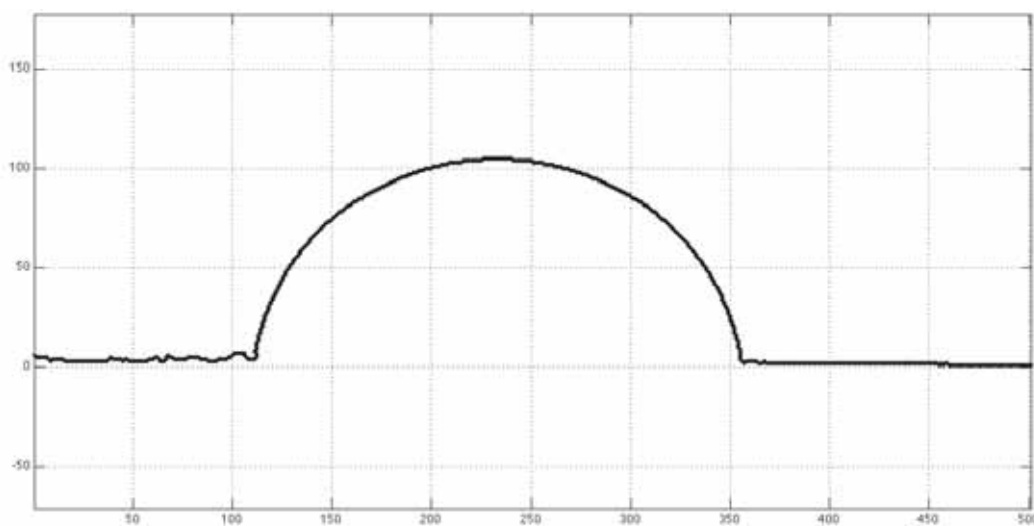
Afin de réaliser une étude quantitative et statistique des différents angles de contact dynamiques, un code numérique de traitement automatique des images a été développé sous le logiciel *MATLAB*. L'objectif est d'obtenir le profil de l'interface liquide-vapeur de la goutte ou de la bulle. Le traitement est divisé en trois parties. Tout d'abord, afin de déterminer plus précisément la position de l'interface, la résolution de l'image en niveaux de gris est augmentée par interpolation (fonction *interp2*) avant de générer sa binarisation. Ensuite, pour déterminer le profil de cette goutte (ou bulle), les images doivent subir différents traitements permettant la détection des frontières entre la zone liquide et la zone vapeur (cf. figure 2.17(a)). Pour cela, les images sont premièrement binarisées, en utilisant la fonction « *im2bw* » à partir d'un seuil fixé de façon automatique ou manuel (tous les pixels de l'image dont l'intensité est inférieure à ce seuil prendront la valeur 0 et les autres la valeur 1). L'image binaire est donc une image en blanc et noir. Il existe dans certaines images des reflets de la source lumineuse et/ou la pointe de la seringue. Ces objets nuisent à la détection des angles ; par conséquent dans un deuxième temps, le programme détecte les différentes régions de l'image binaire avec la fonction « *regionprops* » et les remplit avec des 1 (blancs) grâce à une deuxième fonction : « *imfill* ». L'image finale est une image en blanc et noir faisant bien apparaître l'interface liquide-vapeur. La troisième étape du traitement consiste à utiliser « *bwboundaries* », une fonction permettant d'extraire les bords d'une image binaire. Cette fonction permet d'extraire les coordonnées des bords de l'interface liquide-vapeur comme le montre la figure 2.17(b).

2.3.2.1 Détection des points triples

La deuxième étape du traitement consiste à détecter les coins des gouttes et bulles et calculer les angles de mouillage. Cette partie est relativement importante et nécessite un algorithme robuste capable de détecter à la fois les coins d'une goutte qui s'étale, i.e. hydrophile, et des coins d'une goutte hydrophobe. En observant plusieurs gouttes, nous nous sommes aperçus que la source lumineuse en face de la caméra permet de visualiser le reflet de la goutte et ainsi d'en avoir une image inversée. Nous avons



(a) Conversion d'une image en niveaux de gris en une image binaire en noir et blanc.



(b) Extraction des coordonnées de l'interface liquide/vapeur.

FIGURE 2.17 – Présentation des différentes étapes du traitement de l'image d'une goutte par le code développé avec le logiciel MATLAB.

choisi d'établir un algorithme qui utilise cet axe de symétrie pour déterminer la position des deux points triples.

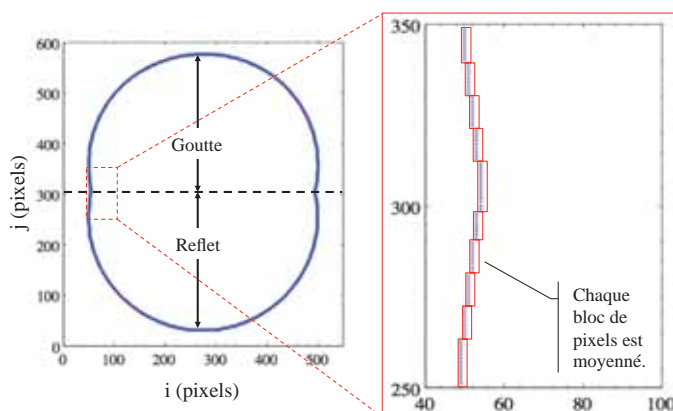


FIGURE 2.18 – Détection d'un coin de goutte.

Lorsqu'on regarde les pixels constituant l'interface, on remarque sur les colonnes l'existence de blocs de pixels. Comme le montre la figure 2.18 l'interface apparaît ainsi comme une succession de segments. La première étape consiste donc à identifier tous les blocs de pixels. Une fois les blocs identifiés, une moyenne est effectuée sur chaque bloc, et par conséquent chaque nouveau point moyenné représente un ensemble de pixels. Ensuite, afin d'évaluer l'axe de symétrie nous effectuons une moyenne par colonne (ligne verticale) des valeurs des nouveaux pixels moyennés. Chacune de ces moyennes est un point de l'axe de symétrie entre la goutte et son reflet. Finalement, la distance verticale entre cet axe de symétrie et chaque pixel moyenné est mesurée. La plus petite de ces distances correspond au coin de la goutte. Cet algorithme, schématisé sur la figure 2.19, permet donc de détecter les coins d'une goutte posée aussi bien sur une surface hydrophobe que hydrophile.

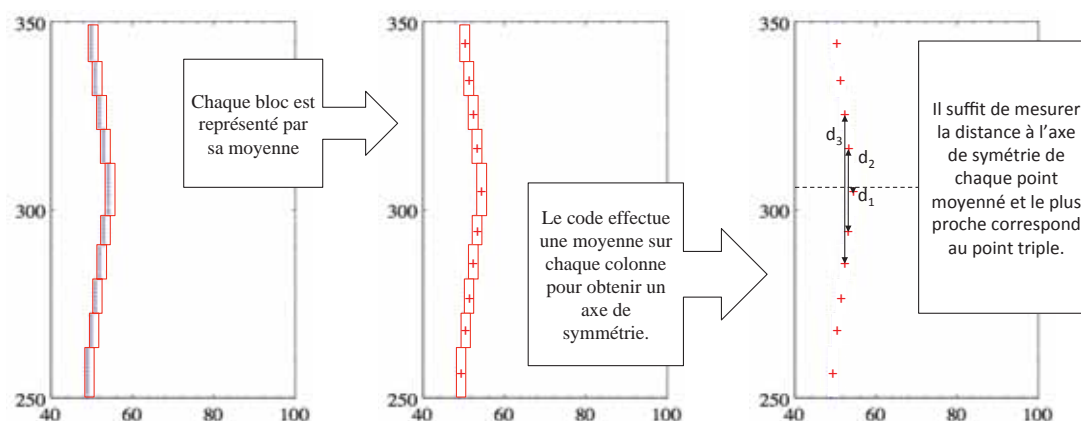


FIGURE 2.19 – Procédure de détection d'un coin de goutte à partir de l'image binarisée et dont le profil a été extrait.

2.3.2.2 Caractérisation des angles de contact

La caractérisation des angles de contact se fait par différentes méthodes. Il n'existe pas une méthode universelle qui permet d'obtenir l'angle que fait une goutte ou une bulle quelle que soit sa taille, son dépôt ou encore sa forme. Le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface, la méthode de dépôt et la symétrie de la goutte sont des critères importants pour choisir la méthode de mesure la plus appropriée.

Les méthodes que nous avons utilisées dans ce travail pour mesurer les angles de mouillage s'appuient sur trois types d'interpolation :

- circulaire
- conique
- polynomiale

Ces différentes méthodes de caractérisation sont détaillées dans la suite. La caractérisation d'angles dynamiques suppose une goutte non symétrique, c'est pourquoi des méthodes comme la régression circulaire, très performante sur des formes symétriques, nécessite d'être modifiée et adaptée.

Méthode de régression circulaire L'utilisation de cette méthode sur l'ensemble d'une interface liquide/vapeur suppose que la goutte possède une forme de calotte sphérique, ce qui est vrai pour des angles de contact très petits ou lorsque le nombre de Bond est très petit, autrement dit lorsque le volume de la goutte est très faible. Dans ces conditions, il est possible d'appliquer une régression circulaire sur l'ensemble de la goutte. Dans le cas où le nombre de Bond est proche de l'unité, la force de tension de surface et la force volumique de gravitation sont du même ordre de grandeur. L'interface de la goutte perd sa forme en calotte sphérique et par conséquent on ne peut appliquer une régression circulaire sur toute l'interface liquide/vapeur. Cette méthode ne peut donc plus s'appliquer pour la mesure d'angles dynamiques. Pour palier à ce problème de forme, deux régressions circulaires, une au coin gauche de la goutte et l'autre au coin droit, sont effectuées sur l'interface liquide/vapeur comme le montre la figure 2.21. L'inconvénient majeur d'effectuer deux régressions est qu'il faut choisir un nombre de points sur lequel s'effectuent ces régressions (voir section 2.3.3).

La figure 2.20 montre le résidu en pixels de la régression sur chaque coin de la goutte (la courbe couleur cyan correspond au coin droit et la courbe couleur verte correspond au coin gauche) et celui sur l'ensemble de la goutte (courbe couleur rouge). Ce graphique permet de remarquer qu'il est plus précis d'effectuer une régression circulaire de chaque côté de la goutte pour évaluer les deux angles distinctement au lieu d'effectuer une régression circulaire sur toute la goutte. Pour cet exemple, les régressions circulaires à gauche et à droite ont été effectuées avec la moitié des pixels de la goutte, dans la section suivante l'influence du nombre de pixels pour effectuer la régression circulaire est étudiée.

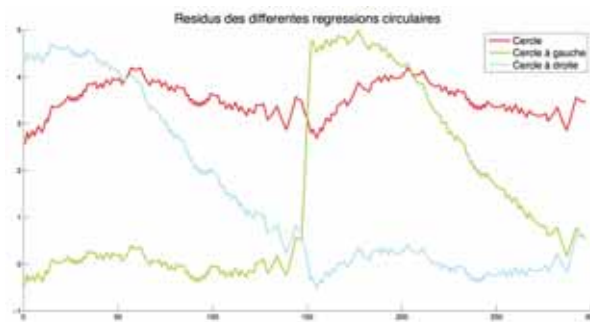


FIGURE 2.20 – Résidus des régressions circulaires sur l'ensemble de la goutte (rouge), le coin droit de la goutte (cyan) et coin gauche de la goutte (vert).

Pour cet exemple, les régressions circulaires à gauche et à droite ont été effectuées avec la moitié des pixels de la goutte, dans la section suivante l'influence du nombre de pixels pour effectuer la régression circulaire est étudiée.

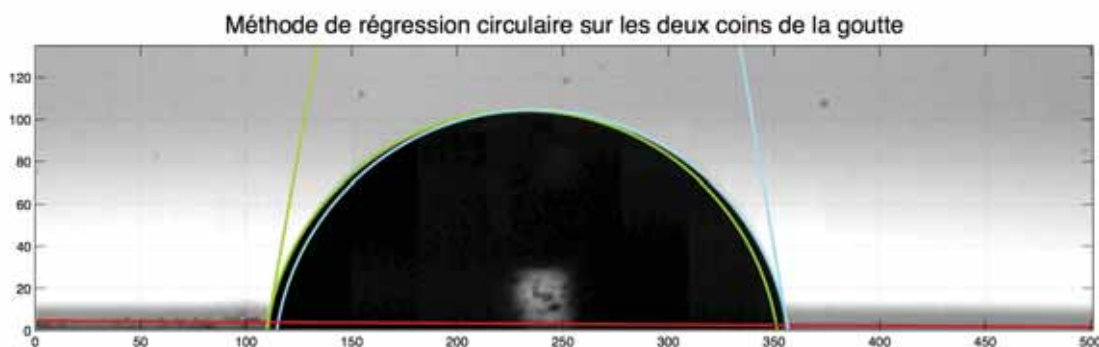


FIGURE 2.21 – Méthode de régression circulaire sur les deux coins de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte avec un $Bo \simeq 1$.

Méthode de régression conique Cette deuxième méthode consiste à faire une régression ellipsoïdale sur l'ensemble des points de l'interface liquide/vapeur. Comme la régression circulaire, elle utilise les moindres carrés pour évaluer la meilleure régression. L'angle de contact est fixé à partir de la tangente passant par le point triple de chaque côté de la goutte (ou bulle). L'avantage majeur de cette méthode, réside dans le fait d'utiliser toute l'interface pour effectuer la régression. Cependant pour des nombres de Bond élevés et pour la mesure des angles dynamiques, comme pour le cercle sur toute l'interface, cette méthode n'est plus adaptée (cf. paragraphe suivant sur l'analyse des incertitudes).

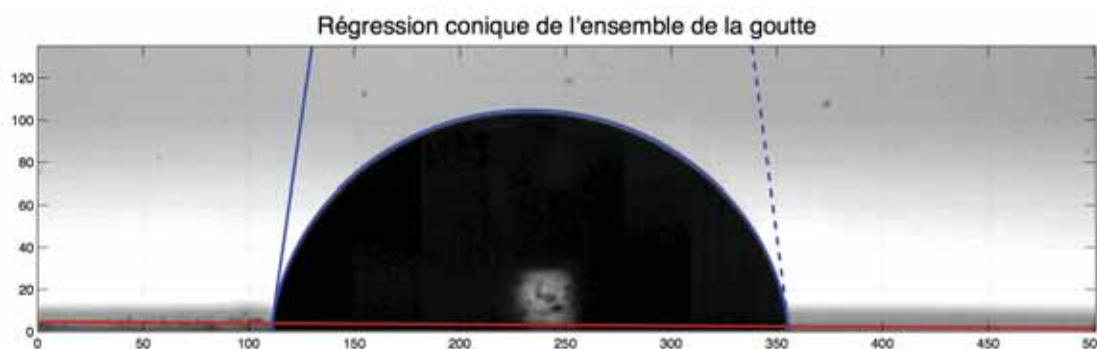


FIGURE 2.22 – Méthode de régression conique sur l'ensemble de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte avec un $Bo \simeq 1$.

Méthode de régression polynomiale La méthode de régression polynomiale est sans doute la méthode la plus simple à appliquer. Elle consiste à évaluer la tangente au point triple de la régression polynomiale effectuée sur un ensemble de points. Une régression polynomiale à l'ordre 2 permet donc d'obtenir l'angle de contact recherché. L'inconvénient majeure est l'incertitude liée au choix du nombre de points sur lesquels la régression s'effectue. Par contre, cette méthode peut s'appliquer à la mesure des angles dynamiques, autrement dit à des gouttes asymétriques, contrairement aux régressions ellipsoïdale et circulaire sur toute l'interface.

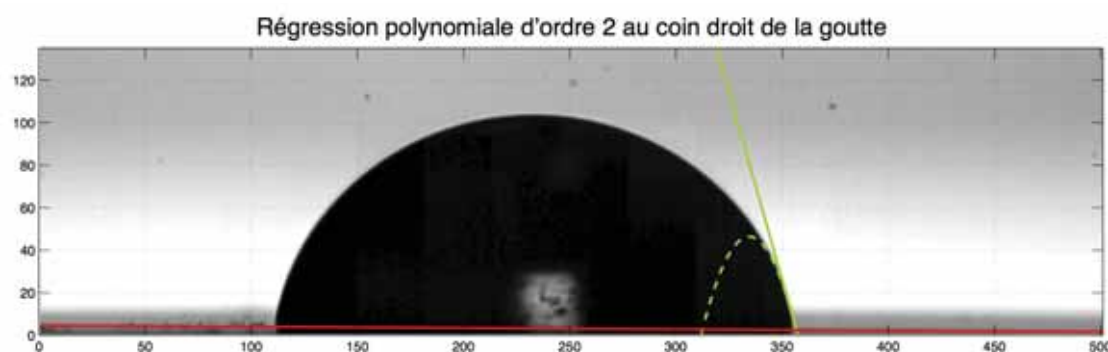


FIGURE 2.23 – Méthode de régression polynomiale à l'ordre 2 au coin droit de la goutte avec la tangente à l'intersection avec le support ($Bo \simeq 1$).

2.3.3 Développement d'outils d'analyse d'incertitude de la mesure d'angle de mouillage

Dans le paragraphe précédent, différentes méthodes de mesures d'angle de mouillage ont été décrites. Il existe cependant des incertitudes de mesure à prendre en compte pour chacune de ces méthodes. La première incertitude de mesure est la résolution de l'image qui influence la mesure de l'angle de contact, notamment au point triple où la détection est extrêmement dépendante de la résolution de la photographie. La deuxième incertitude est directement liée aux différentes méthodes de caractérisation des angles de mouillage. En effet, chaque méthode utilise une portion de l'interface liquide-vapeur, i.e. un nombre

de pixels, pour évaluer l'angle de mouillage. Cette portion de l'interface peut changer considérablement la valeur de l'angle de contact mesuré. Ainsi, afin d'évaluer les incertitudes de ces techniques, nous développons dans un premier temps l'équation de Young-Laplace qui va nous permettre de simuler la forme d'une interface liquide-vapeur sous l'effet de la gravité avec une résolution mathématique bien supérieure à celle de n'importe quelle caméra. Ensuite, nous montrerons l'erreur introduite par la pixélisation de l'image et l'influence de la portion de l'interface liquide-vapeur utilisée pour détecter les angles de contact.

2.3.3.1 Équation de l'interface d'une goutte soumise au champ gravitationnel

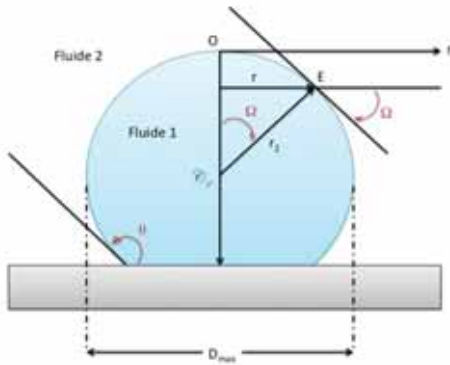


FIGURE 2.24 – Schéma d'une goutte de liquide posée sur une surface plane.

et λ définis comme suit :

$$\xi = \frac{z}{r_0} \quad \lambda = \frac{r}{r_0} \quad (2.3)$$

de la façon suivante,

$$\frac{\xi''}{(1 + \xi'^2)^{3/2}} + \frac{\xi'}{\lambda (1 + \xi'^2)^{1/2}} = 2 + Bo \xi \quad (2.4)$$

Pour des équations différentielles du second ordre de ce type, il est nécessaire de définir deux conditions aux limites. D'après le système de coordonnées choisi et la symétrie de la goutte, pour $\lambda = 0$ on a $\xi = \xi' = 0$. Il est donc possible de résoudre l'équation (2.4) pour déterminer $\xi(\lambda)$ avec ces conditions aux limites et pour un nombre de Bond donné.

Un code sous MATLAB a été développé pour résoudre numériquement l'équation différentielle 2.4 et ainsi prévoir la forme d'une goutte dans le cas d'une symétrie axiale en fonction de l'angle θ et du nombre de Bond, c'est-à-dire la forme de l'interface liquide-vapeur. La figure 2.25 montre l'influence du nombre de Bond sur la forme d'une goutte complète. Plus le nombre de Bond est important plus la goutte s'éloigne de la forme sphérique car les forces volumiques de gravitation deviennent prépondérantes par rapport aux forces capillaires, ayant pour effet d'aplatir la goutte comme le montre la figure 2.25(d) lorsque $Bo = 5$. Dans les conditions d'axisymétrie, l'angle θ et l'angle Ω sont identiques, donc le code évalue l'angle de mouillage grâce à l'angle Ω qui est lié à $r(z)$ par une simple relation de trigonométrie (figure 2.24). Afin de vérifier la validité du code, nous avons tracé le graphique des coordonnées réduites λ et ξ (Eq. (2.3)) en fonction de l'angle Ω pour retrouver les résultats de Van P. Carey [4] pour un $Bo = 20$.

L'équation de Young-Laplace est fondamentale dans la détermination de la forme de l'interface liquide-vapeur d'une goutte soumise au champ gravitationnel. La démonstration qui permet d'obtenir l'équation différentielle du second ordre décrivant cette interface est décrite dans l'annexe B. La figure 2.24 montre le repère choisi pour décrire l'interface liquide-vapeur de la goutte. La variable Ω permet de décrire la forme géométrique de cette interface. Une fois celle-ci décrite il suffit de fixer la hauteur du plan en fonction de la mouillabilité (l'angle de contact θ) de la goutte pour décrire l'ensemble des formes que prendra une goutte possédant un même nombre de Bond en fonction de son angle de contact comme le montre la figure 2.24. L'équation différentielle s'écrit en fonction des variables sans dimension ξ

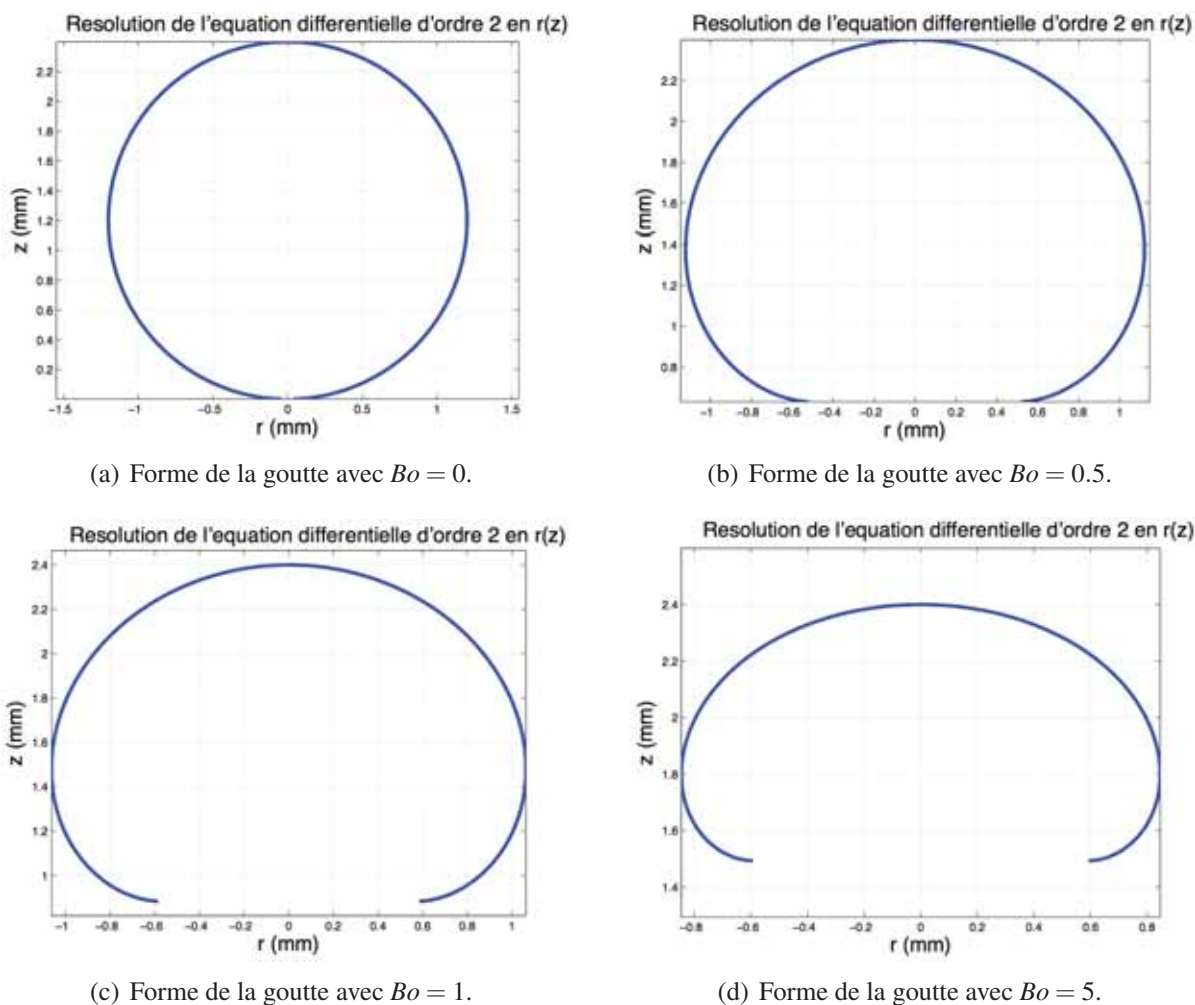


FIGURE 2.25 – Influence du nombre de Bond sur la forme de la goutte lorsque $\theta = 180^\circ$.

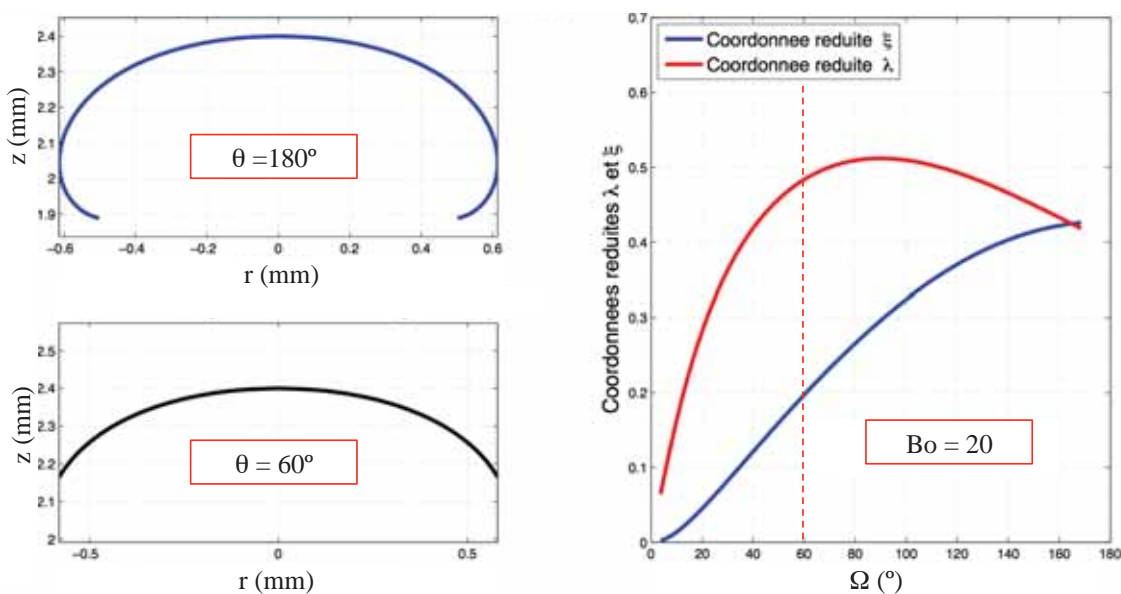


FIGURE 2.26 – Simulation de la forme de la goutte avec un angle θ et un nombre de Bond imposés.

2.3.3.2 Étude sur l'effet de la discrétisation spatiale et de l'angle α

L'équation de Young-Laplace que nous venons de décrire nous permet donc de simuler une interface liquide-vapeur d'une goutte quelconque posée sur un plan horizontal avec une précision numérique bien supérieure à celle fournie par l'image de n'importe quelle caméra. Afin d'évaluer l'effet de la pixélisation induite par la caméra, ce contour numérique est ainsi discrétisé spatialement sur un maillage dont la résolution spatiale est ajustée afin de simuler différentes résolutions qui pourraient être obtenues avec une caméra. Ainsi, nous avons volontairement créé une goutte à partir d'un maillage donné qui imite la résolution de la caméra. Comme le montre bien la figure 2.27, en utilisant la fonction « interp1 » de *MATLAB* on imite simplement le maillage des pixels. Une fois l'interface liquide-vapeur créée avec un angle de contact théorique connu, il suffit ensuite d'appliquer les différentes méthodes de caractérisation que nous avons décrites dans la section précédente. Ainsi on pourra quantifier les erreurs générées d'une part par la pixélisation, i.e. résolution spatiale, et d'autre part celles générées par les effets de gravité. L'erreur est évaluée en déterminant l'écart entre l'angle de contact détecté pour un α donné par la méthode et l'angle de contact imposée par le contour numérique issu de la résolution de l'équation différentielle. L'angle α est défini comme le montre la figure 2.27, entre la surface du substrat et un point de l'interface liquide-vapeur. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné, la portion d'interface liquide-vapeur qui est définie par l'angle α peut changer considérablement la valeur de l'angle de mouillage mesuré. Le but étant de savoir à partir de quelle résolution spatiale de la caméra et surtout pour quel angle α cet écart est le plus faible.

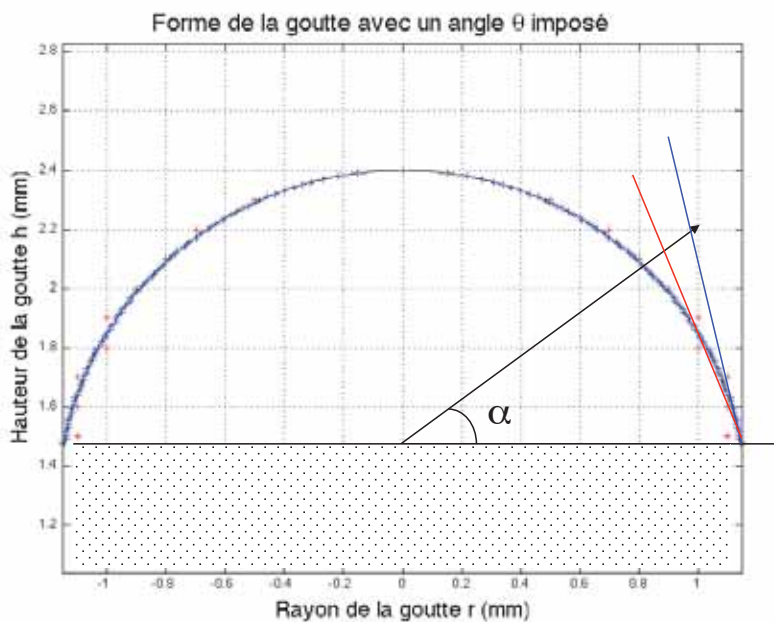


FIGURE 2.27 – Schéma représentant l'influence de la pixélisation : en + une résolution de 10^{-4} pxl/ μ m et en + une résolution de 10^{-5} pxl/ μ m. On peut observer que la détermination de l'angle de mouillage dépend fortement de la résolution.

Les figures suivantes 2.28, 2.29, 2.30, 2.31 et 2.32 présentent ainsi les résultats que nous avons obtenu avec le code décrit dans la section précédente. On peut y distinguer l'écart entre l'angle de contact détecté par les différentes méthodes de caractérisation et l'angle de contact imposé produit par la simulation de l'interface liquide-vapeur à partir de la résolution de l'équation (2.4). On rappelle les différentes méthodes de caractérisation de l'angle de mouillage : la régression polynômiale d'ordre 2 (figures 2.28 et 2.29), la régression circulaire (figures 2.30 et 2.31) et enfin la régression conique (figure 2.32).

Les graphes plans à zones de contour affichent, par interpolation, des isolignes correspondant à des valeurs discrètes, des écarts entre l'angle de contact imposé et l'angle de contact mesuré par chacune

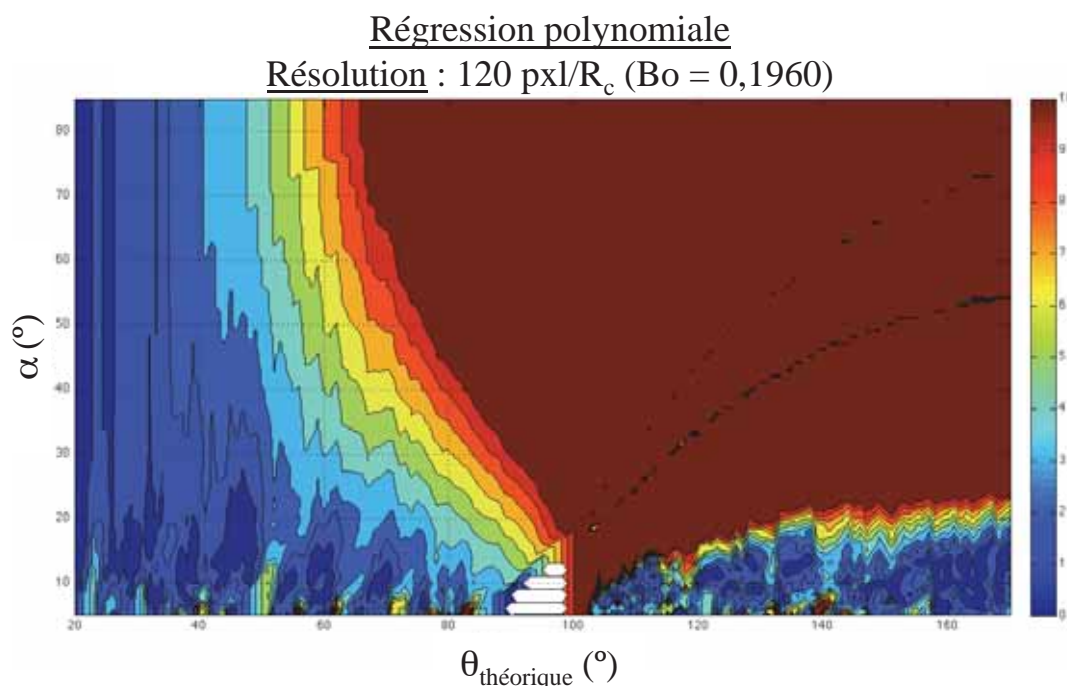


FIGURE 2.28 – Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression polynomiale compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle α pour une goutte donnée avec un $Bo = 0,1960$. La résolution imposée est de 120 pxl par rayon de courbure au sommet.

des méthodes décrites. Par conséquent, pour une résolution spatiale donnée on peut déterminer quel angle α doit être choisi afin d'avoir l'erreur la moins importante en fonction de la méthode de régression appliquée. Nous rappelons que l'équation différentielle permettant la détermination de l'interface liquide-vapeur de la goutte nécessite d'imposer une valeur du nombre de Bond (voir annexe A), ainsi la résolution spatiale a été ramenée à la taille du rayon de courbure au sommet (grandeur choisie pour calculer le nombre de Bond dans l'équation différentielle (2.4)). Il faut noter que nous avons exploré une gamme d'angle α compris entre 5 et 85°, et une plage d'angles de contact comprise entre 20 et 170°.

Dans le cas de la régression polynômiale, lorsque la résolution est d'environ 120 pxl/ R_c l'incertitude est grande si l'angle α est inférieur à 20° avec des écarts entre les angles de mouillage théorique et détecté qui vont jusqu'à 10° (figure 2.28). De plus, si on regarde la distribution par rapport à l'angle de mouillage théorique on s'aperçoit que cette méthode de régression est plus précise pour des angles de mouillage faibles ($\theta < 40^\circ$) avec une erreur qui reste inférieure à 3°. Le graphe 2.29 qui correspond à la même méthode de régression mais avec une résolution spatiale dix fois supérieure, c'est-à-dire 1200 pxl/ R_c , fait apparaître les frontières des zones d'intervalles plus clairement. On distingue bien là une méthode de détection fiable pour des angles de mouillage faible mais qui peine énormément à détecter des angles au-delà de 50° et voire inutile (en comparaison avec les deux autres méthodes de régressions) lorsque les angles de contact correspondent à des surfaces hydrophobes. Il est à noter aussi que lorsque l'angle de contact se rapproche de 90° l'écart augmente considérablement et dans certains cas l'algorithme de détection ne réussit pas à déterminer une valeur de l'angle de mouillage (zones blanches).

Les figures 2.30 et 2.31 représentent les graphes plans à zones de contour indiquant les écarts entre l'angle de contact théorique et l'angle détecté par la méthode de régression circulaire. Dans le premier graphe, la résolution choisie est 120 pxl/ R_c tandis que pour le deuxième elle est de 1200 pxl/ R_c . On peut voir que cette méthode de régression pour détecter les angles de contact est relativement efficace. En effet, lorsque la résolution est faible, cette méthode est moins précise si on prend des valeurs de l'angle α inférieurs à 10° mais au-delà de cette valeur les résultats sont très précis. On peut voir sur les deux graphes que l'écart est inférieur au degré pour quasiment toute la plage d'angle de contact théorique

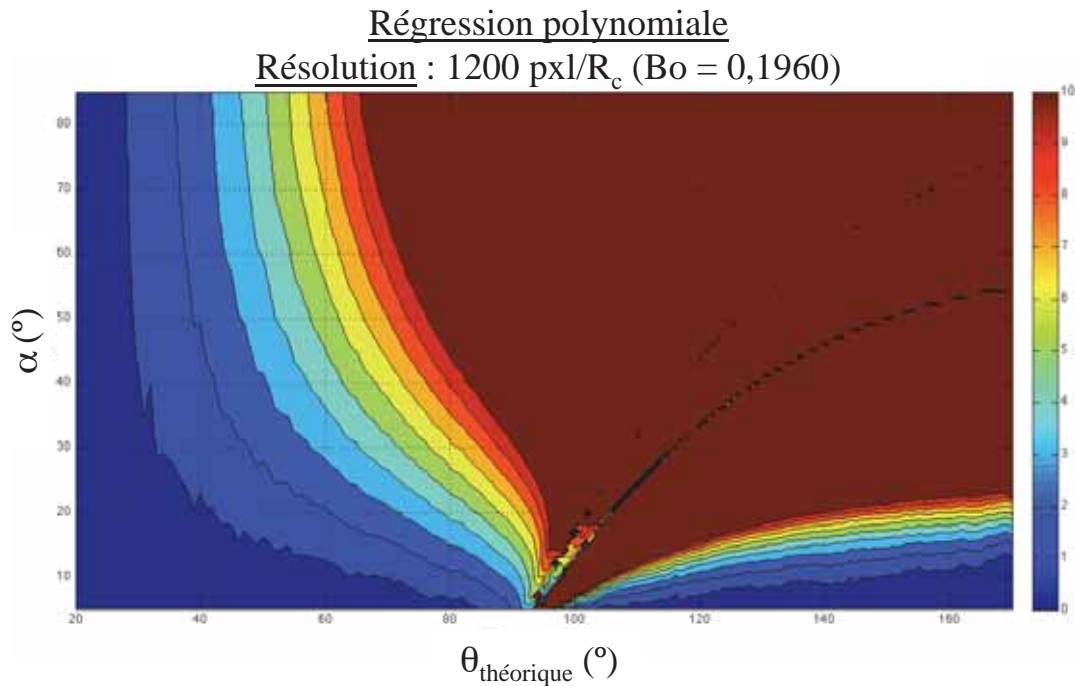


FIGURE 2.29 – Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression polynomiale compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle alpha pour une goutte avec un Bo = 0,1960. La résolution imposée est de 1200 pxl par rayon de courbure au sommet.

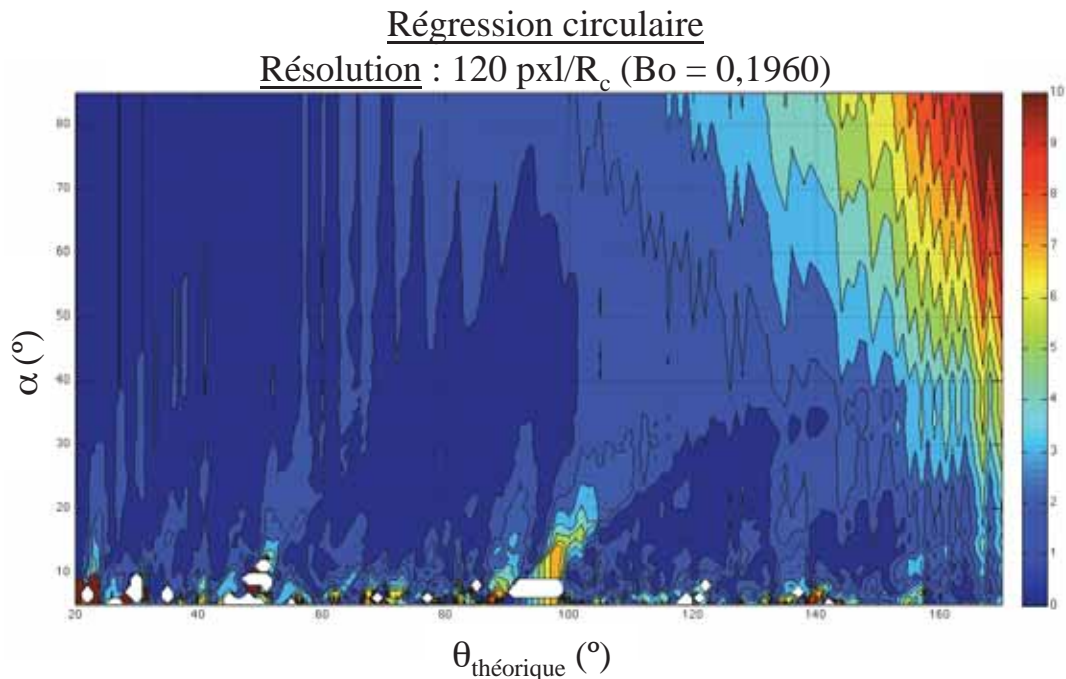


FIGURE 2.30 – Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression circulaire compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle alpha pour une goutte avec un Bo = 0,1960. La résolution imposée est de 120 pxl par rayon de courbure au sommet.

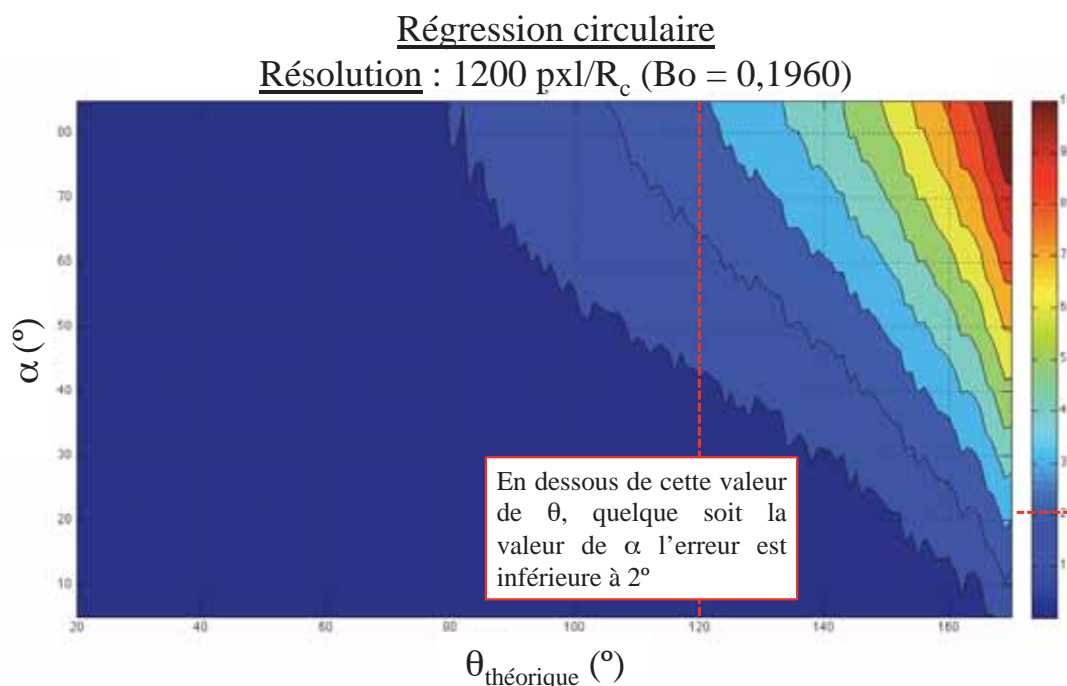


FIGURE 2.31 – Graphique d'incertitude sur la détermination de l'angle de mouillage par la méthode de régression circulaire compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l'angle alpha pour une goutte avec un Bo = 0,1960. La résolution imposée est de 1200 pxl par rayon de courbure au sommet.

lorsque $10^\circ \leq \alpha \leq 40^\circ$. Pour des angles de mouillage supérieurs à 160° l'écart entre les angles de mouillage augmente car l'interface liquide-vapeur est pratiquement un cercle complet posée sur le plan ce qui rend très difficile la détection de la tangente.

Finalement, le dernier graphe montre l'erreur générée par la dernière méthode de caractérisation des angles de mouillage : la régression conique, i.e. la régression par l'équation d'une ellipse. Contrairement aux autres, pour cette méthode nous avons choisi de faire une régression sur l'ensemble des points de l'interface liquide-vapeur. Ce choix nous a semblé cohérent avec la forme quasi elliptique que prend l'interface lorsque le nombre de Bond est faible. On peut voir que l'écart entre l'angle de contact théorique et détecté $\Delta\theta$, est très faible pour des angles de mouillage correspondant à des surfaces hydrophiles : inférieur à 2° lorsque la résolution est de 120 pxl/R_c et inférieur au degré lorsque la résolution est dix fois meilleure. Lorsque l'angle de contact théorique est hydrophobe ($> 90^\circ$) l'erreur associée à la détection de l'angle de mouillage par la méthode de régression conique augmente. Cet écart $\Delta\theta$ atteint des valeurs supérieures à 10° pour des angles correspondants à des surfaces superhydrophobes ($> 160^\circ$).

Le tableau 2.3 montre un récapitulatif de l'analyse sur l'écart entre les angles de contact théorique et mesuré par les différentes méthodes de caractérisation en fonction de l'angle de mouillage et de l'angle α . Dans celui-ci, nous avons volontairement retenu des incertitudes de détection des angles pessimistes. Nous avons choisi de fixer une valeur maximale de l'erreur égale à 2° comme le montre la figure 2.31. En fixant cette valeur, nous pouvons voir dans quelle gamme d'angles de contact la méthode de mesure est adaptée pour n'importe quel angle α . Le graphe 2.33 permet de regrouper l'ensemble des méthodes de mesures lorsque l'erreur est fixée à $\Delta\theta = 2^\circ$. On observe que pour des angles de mouillage inférieurs à 120° , qui correspondent tout à fait à la plage d'angles pour les gradients de mouillabilité des dépôts réalisés en laboratoire, les méthodes de régression circulaire et conique sont très bien adaptées. La méthode de régression polynômiale n'est fiable que lorsque le substrat présente des angles inférieurs à 40° . Par la suite, toute caractérisation d'angles de mouillage effectuée avec le code *MATLAB* correspond à des mesures avec régressions circulaire et conique.

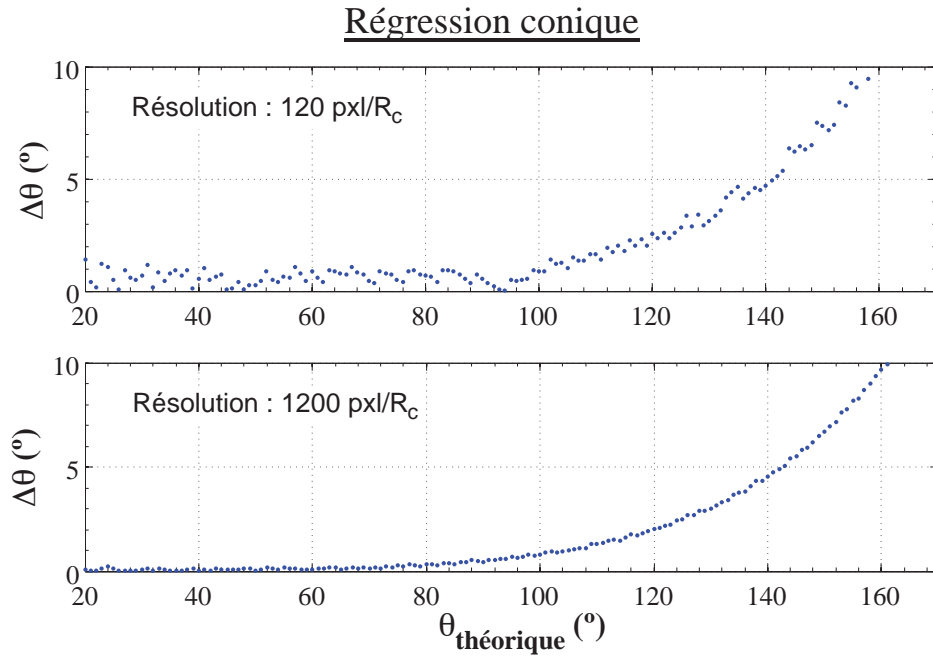


FIGURE 2.32 – Graphique d’incertitude sur la détermination de l’angle de mouillage par la méthode de régression conique compte tenu de la résolution spatiale, i.e. pixélisation de la caméra, et de l’angle α pour une goutte avec un $Bo = 0,1960$. Les résolutions imposées sont 120 pxl (haut) et 1200 pxl (bas) par rayon de courbure au sommet.

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des écarts entre les angles théorique et mesuré par les différentes méthode de caractérisation.

Méthode de caractérisation	θ (°)	$\Delta\theta$ (°)
Polynôme 2 nd ordre	$\theta_{\text{théorique}} \leq 40^\circ$	$\Delta\theta \leq 3^\circ, \forall\alpha$
	$40^\circ < \theta_{\text{théorique}}$	$\Delta\theta \leq 10^\circ$ si $\alpha \leq 20^\circ$
Cercle	$\theta_{\text{théorique}} \leq 120^\circ$	$\Delta\theta < 2^\circ, \forall\alpha$
	$120^\circ < \theta_{\text{théorique}} \leq 160^\circ$	$\Delta\theta \leq 8^\circ, \forall\alpha$
Ellipse	$\theta_{\text{théorique}} \leq 100^\circ$	$\Delta\theta < 2^\circ, \forall\alpha$
	$100^\circ < \theta_{\text{théorique}} \leq 160^\circ$	$2^\circ \leq \Delta\theta \leq 10^\circ, \forall\alpha$

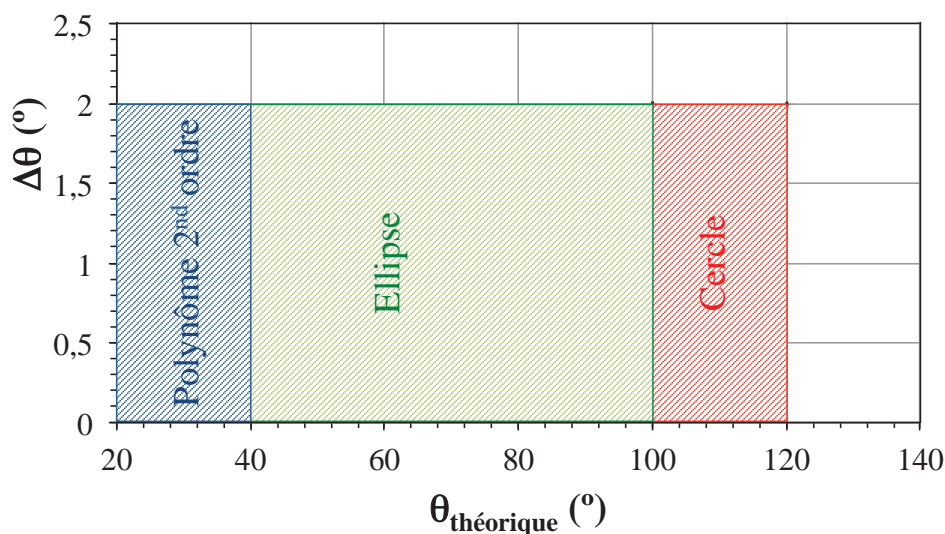


FIGURE 2.33 – Erreur de mesure retenue sur l'ensemble des méthodes de régression.

2.4 Resultats

Jusqu'ici nous avons décrit les techniques permettant d'obtenir des gradients de mouillabilité et les différents moyens de détections et de caractérisations des angles de contact. Dans cette section, nous présentons finalement les résultats expérimentaux obtenus pour certains gradients de mouillabilité. Dans un premier temps, on s'est intéressé à des angles statiques et plus concrètement à la cartographie des angles de mouillage des substrats traités chimiquement. Ensuite, nous avons comparé les résultats d'angles obtenus avec l'appareil de mesure *DIGIDROP* et ceux avec notre code *MATLAB*. Enfin, une analyse de l'hystérésis d'angle de contact est menée.

2.4.1 Mesures d'angles de contacts statiques

2.4.1.1 Comparaison des gradients de mouillabilité obtenues avec des temps d'exposition différents

Les échantillons que nous présentons ici possèdent tous les deux un gradient de mouillabilité provenant d'une technique de silanisation (cf. 2.2.2) effectuée sur des substrats en verre de dimensions $110 \times 50 \text{ mm}$. Le graphe 2.34 montre les angles de contact relevés directement avec l'appareil de mesure *DIGIDROP*. Les caractérisations d'angles de contact statiques, compte tenu de la diffusion radiale des vapeurs de silane sur le substrat, ont été effectuées dans un premier temps de façon très précise (tous les millimètres) sur les deux axes x (losanges en bleus) et y (losanges en rouge). Nous avons déposé des gouttes d'eau de volume très faible (environ $0,2 \mu\text{L}$) pour éviter qu'elles ne se déplacent sous l'effet du gradient de mouillabilité. Le temps d'exposition au produit de silane est différent pour les deux échantillons présentés. Le premier échantillon représenté par des losanges pleins correspond à une exposition aux vapeurs de silane de 4 minutes tandis que le deuxième échantillon correspond à un dépôt de 2 minutes (losanges vides). Au centre du dépôt les valeurs obtenues d'angles de contact sont systématiquement supérieures à 100° et sous l'effet de la diffusion des vapeurs, on constate des angles de l'ordre de 20 à 30° à 2 cm du centre. On peut voir sur le graphe 2.34 qu'il n'y a pas vraiment de différence significative sur le gradient de mouillabilité pour les deux échantillons.

Les figures 2.35(a) et 2.35(b) montrent une cartographie complète et précise du champ de mouillabilité obtenu sur les deux échantillons présentés précédemment. Une caractérisation au *DIGIDROP* a été faite sur un maillage régulier (tous les 5 mm). Ainsi, en superposant les mesures sur les axes x et y et cette deuxième campagne de mesures nous avons réussi à créer une cartographie de mouillage en

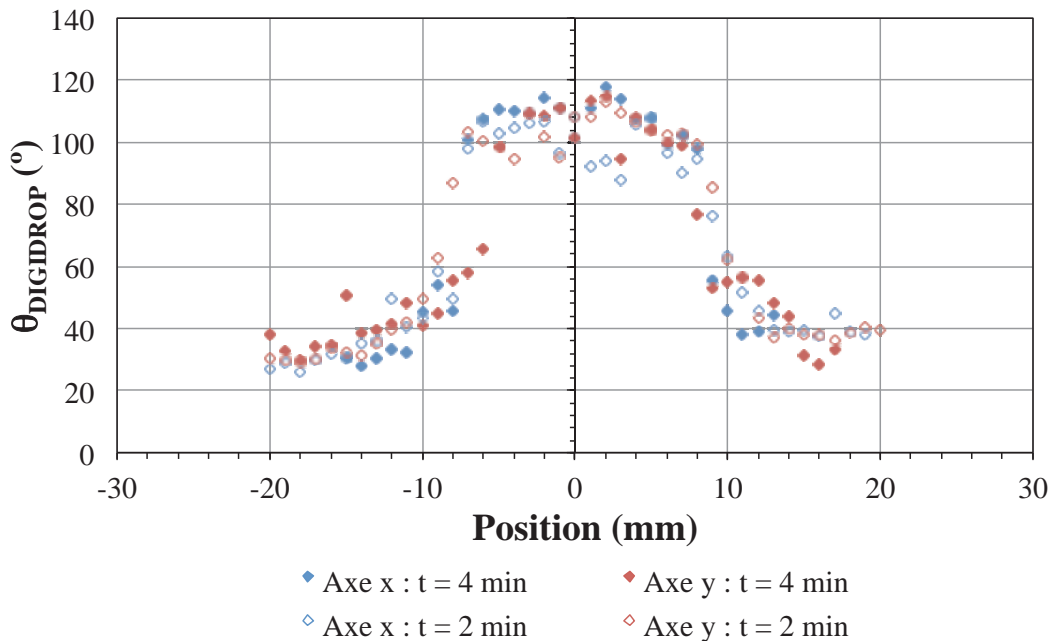


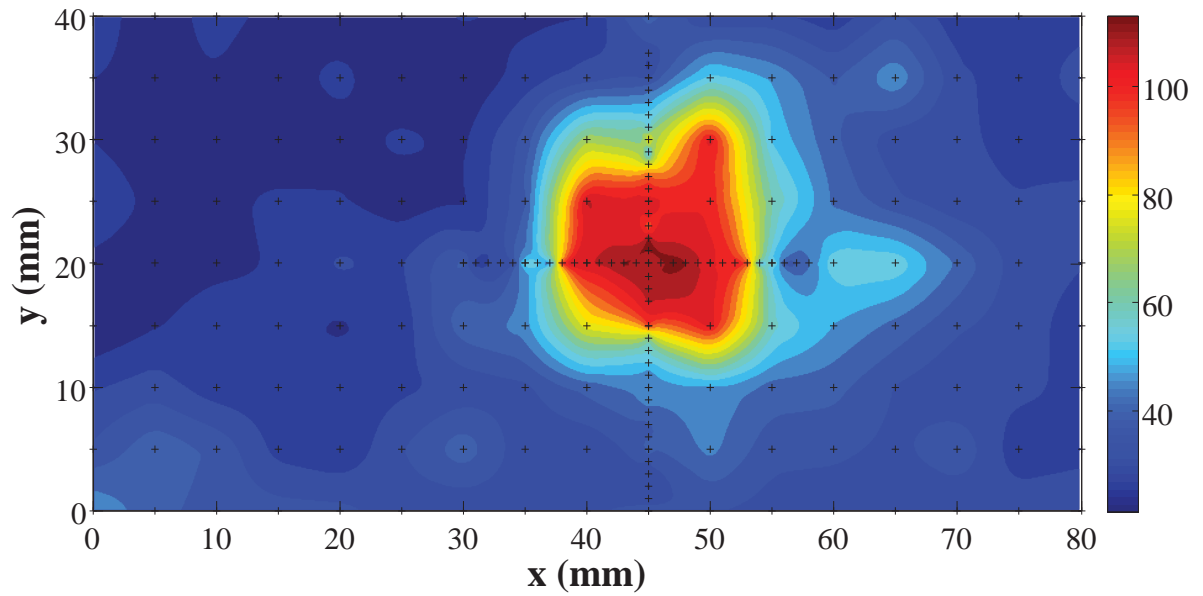
FIGURE 2.34 – Caractérisation des angles de contact statiques sur deux échantillons traités par une méthode chimique de silanisation. La caractérisation s’est faite sur les deux axes x et y avec le dépôt au centre de l’échantillon (origine du repère). Les losanges pleins correspondent à un dépôt avec un temps d’exposition de 4 minutes tandis que les losanges vides correspondent à un dépôt avec un temps d’exposition de 2 minutes. La détection des angles a été effectuée avec l’appareil de mesure DIGIDROP.

utilisant une interpolation. Les mesures sont représentées par des croix noires sur les graphes. Ces cartographies montrent encore une fois qu’il n’y a pas de différence significative entre le dépôt de 4 minutes et celui de 2 minutes. On peut noter que le dépôt n’est pas tout à fait radial. Cette dissymétrie peut venir de plusieurs phénomènes comme par exemple une dissymétrie de la goutte de silane posée au-dessus du substrat ou encore des instabilités convectives dans l’enceinte.

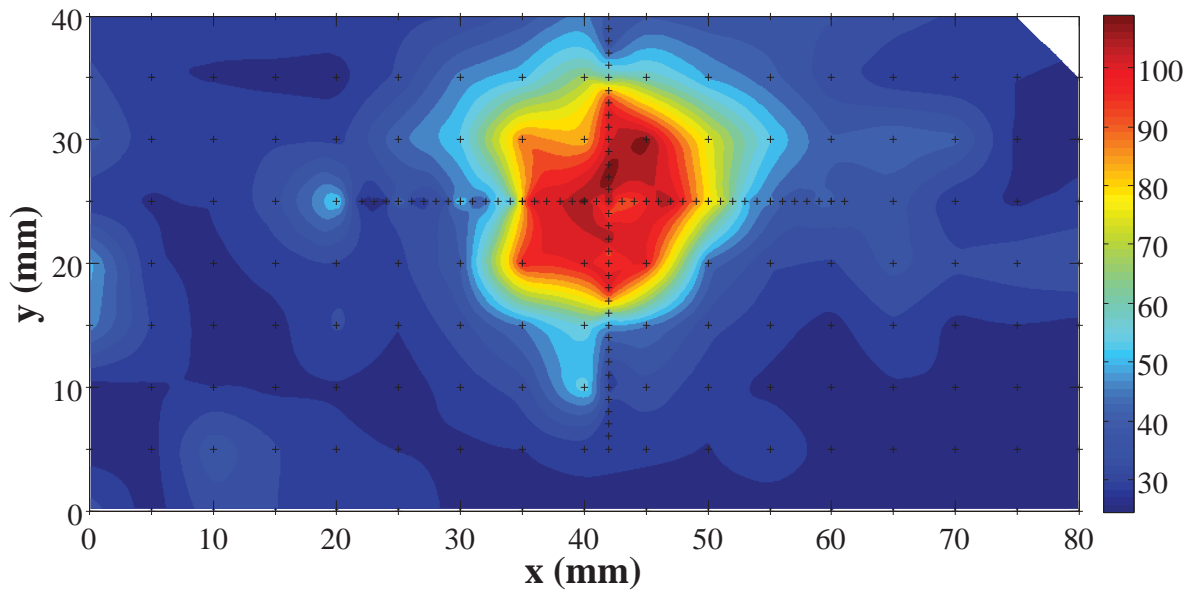
Ces cartographies permettent d’observer les zones où le gradient est le plus important et par conséquent de déduire où la goutte aura le plus de probabilités de se déplacer. Ainsi, on peut voir que le gradient le plus fort se situe à environ un centimètre du centre et il vaut entre 10 et $12^\circ/mm$.

2.4.1.2 Mesures d’angles de mouillage avec le *DIGIDROP* et avec le code *Matlab*

Comme il a déjà été mentionné, nous possédons deux méthodes de mesure d’angles de contact nommées *DIGIDROP* et *MATLAB* dans la suite. La détection au *DIGIDROP* se fait de façon automatique à chaque dépôt de goutte d’eau sur le substrat. Cependant, nous avons développé le code *MATLAB* permettant la mesure des angles de mouillage afin de caractériser les angles dynamiques de la goutte lorsqu’elle se déplace sous l’effet du gradient d’énergie de surface. Dans cette section, on se propose de comparer ces deux méthodes de détection.



(a) Cartographie de la mouillabilité obtenue sur un échantillon traité chimiquement avec du trichloro(octyl)silane et un temps d'exposition de 4 minutes.



(b) Cartographie de la mouillabilité obtenue sur un échantillon traité chimiquement avec du trichloro(octyl)silane et un temps d'exposition de 2 minutes.

FIGURE 2.35 – Cartographies de la mouillabilité sur deux substrats effectués par la méthode de silanisation. La détection des angles a été effectuée avec l'appareil de mesure DIGIDROP.

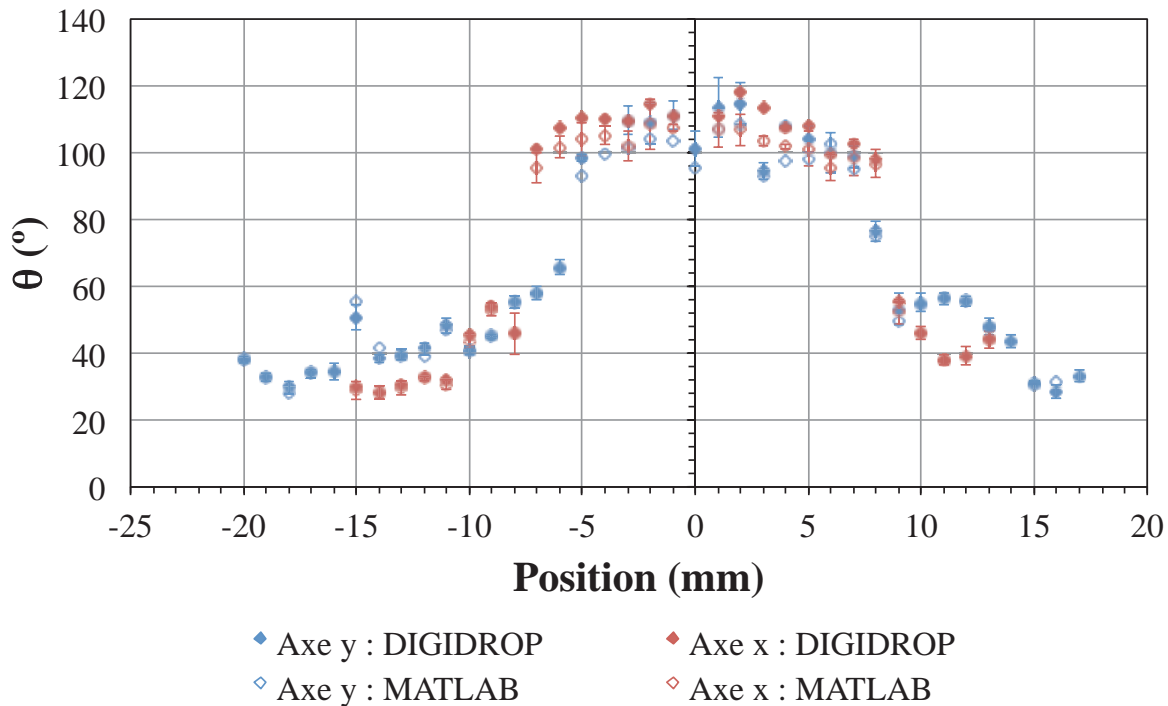
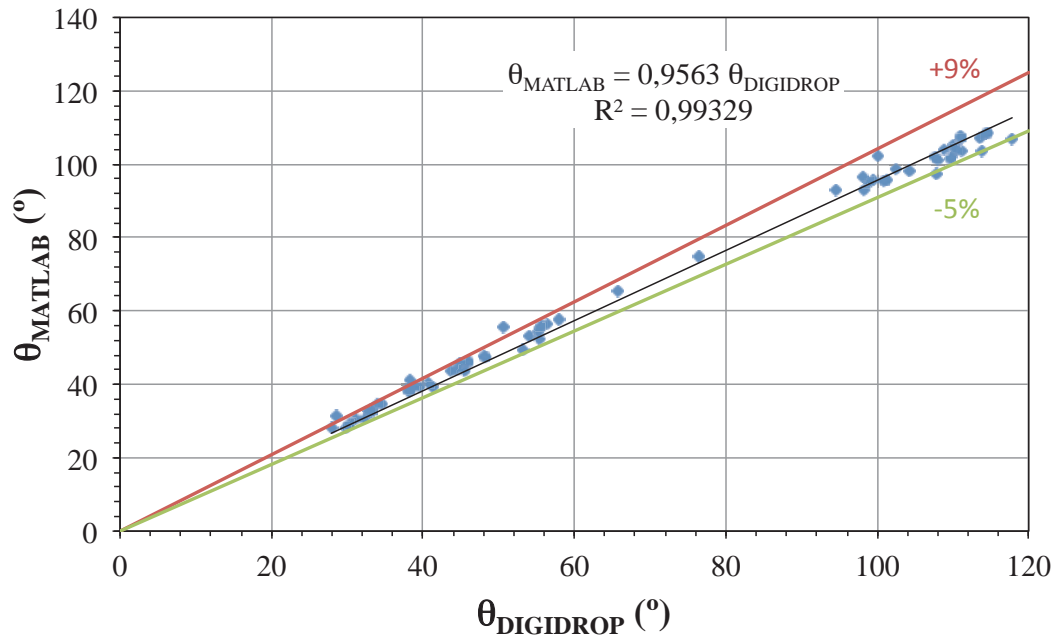


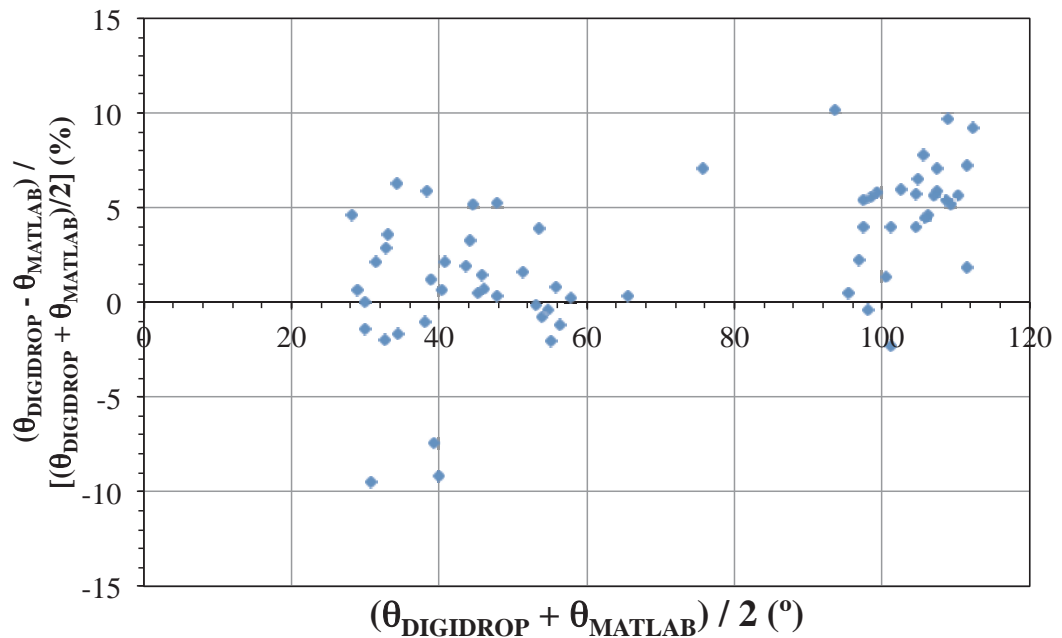
FIGURE 2.36 – Comparaison des angles de contact détectés avec l'appareil DIGIDROP et par le code de détection développé dans le laboratoire avec le logiciel MATLAB. Les losanges pleins représentent les angles de contact détectés avec le DIGIDROP et les losanges vides représentent ceux détectés avec le code MATLAB.

La figure 2.36 montre le graphique qui compare les deux méthodes de caractérisation des angles de contact statiques. Les losanges pleins correspondent aux valeurs d'angles mesurées avec le *DIGIDROP* tandis que les losanges pleins celles avec le code *MATLAB*. La comparaison a été faite sur les dépôts de gouttes sur les deux axes principaux x et y sur l'échantillon exposé pendant 4 minutes au silane. On peut voir que les résultats des deux méthodes de mesures sont très proches. Chaque point sur le graphique représente la moyenne de plusieurs méthodes de mesure de l'angle de contact et donc on peut y associer un écart-type. Lorsqu'on calcule l'écart-type moyen pour l'ensemble des écart-types des mesures effectuées avec le *DIGIDROP* on obtient $\bar{\sigma}_{DIGIDROP} = 2,876^\circ$ contre $\bar{\sigma}_{MATLAB} = 0,784^\circ$ pour les mesures avec le code *MATLAB*. On peut tout de même constater que pour les angles élevés ($> 90^\circ$) l'appareil de mesure *DIGIDROP* a tendance à indiquer des valeurs environ 5 à 10° au-dessus de la caractérisation du code *MATLAB*.

Les graphes 2.37(a) et 2.37(b) nous montrent les écarts entre les deux méthodes de mesures d'angles. Dans le premier 2.37(a), nous avons représenté l'ensemble des angles de contact mesurés avec le code *MATLAB* (θ_{MATLAB}) en fonction de l'ensemble des angles de contact mesurés avec le *DIGIDROP* ($\theta_{DIGIDROP}$). L'équation de la régression linéaire permet de constater encore une fois que les angles obtenus avec l'appareil sont supérieurs de 5% environ. Les courbes verte et rouge permettent d'évaluer l'éloignement à la régression linéaire effectuée sur l'ensemble des mesures. Le graphe 2.37(b) représente l'écart relatif des angles statiques entre les deux méthodes en fonction de l'angle de contact moyen. L'écart moyen est égal à 2,5% et l'écart-type associé est de 4,0%. Nous constatons qu'il y a très peu de mesures sur la plage d'angles 60 – 95°. Ceci s'explique par le fort gradient. En effet, il est très difficile de poser une goutte sur cette zone sans qu'elle soit tractée par le gradient d'énergie de surface. Une des solutions possibles serait le dépôt de micro voire nanogouttes.



(a) Comparaison des méthodes de détection des angles de mouillages statiques soit θ_{MATLAB} en fonction de θ_{DIGIDROP} .



(b) Distribution de l'écart relatif des angles de mouillage mesurés avec les deux méthodes de détection en fonction de l'angle de mouillage moyen.

FIGURE 2.37 – Comparaison des deux méthodes de détection des angles de contact.

2.4.1.3 Vieillessement du gradient de mouillabilité

On se propose dans ce paragraphe de faire une étude sur le vieillissement des dépôts chimiques. Les surfaces avec gradient de mouillabilité sont destinées à des systèmes thermiques dans lesquels les conditions sont extrêmes, en particulier des gradients thermiques très importants. Nous présentons sur la figure 2.38 le gradient de mouillabilité mesuré avec l'appareil *DIGIDROP* juste après que le dépôt chimique ait été fait (losanges pleins rouges). La pente du gradient atteint $11^\circ/mm$. Ce même échantillon a ensuite subi plusieurs cycles de condensation de vapeur d'eau tel qu'on le décrit plus tard dans le chapitre 4. On constate que le gradient disparaît. En effet, la surface est certainement contaminée par l'eau, ce qui fait disparaître le gradient de tension de surface notamment la partie hydrophile car celle-ci possède une énergie de surface très grande (voir section 2.2.2). Ainsi, nous avons constaté qu'après plusieurs cycles de condensation, la surface perd son gradient de mouillabilité. Comme la région détériorée est la zone hydrophile nous avons essayé dans un premier temps de nettoyer la surface en plongeant l'échantillon dans un bain à ultrasons pour enlever toutes les impuretés. Cette technique s'est avérée inutile pour récupérer le gradient. Nous avons ensuite décidé de nettoyer à nouveau l'échantillon avec une solution Piranha et les résultats des mesures d'angles après nettoyage sont présentés dans le graphe 2.38. On constate que le nettoyage a permis de récupérer une grande partie du gradient de tension de surface ($9^\circ/mm$) mais pas la totalité.

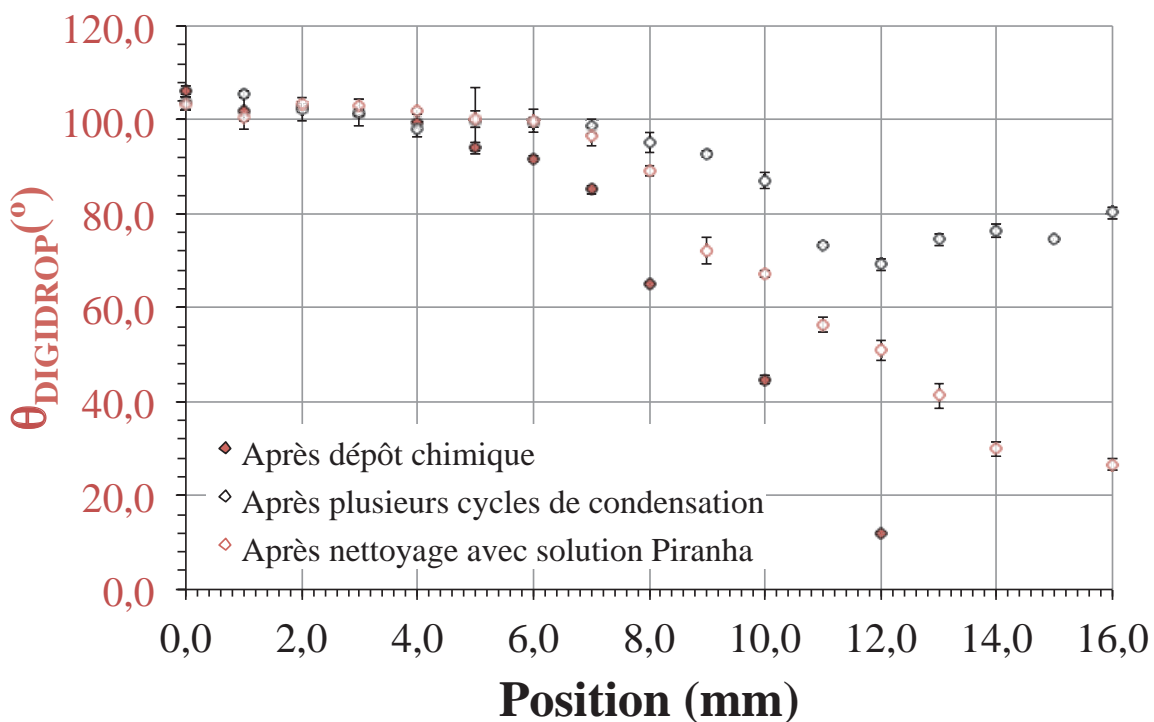


FIGURE 2.38 – Graphique représentant un vieillissement du gradient de mouillabilité lorsque ce dernier a subi plusieurs cycles de condensation de vapeur d'eau. Mesures des angles de contact effectuées avec le DIGIDROP avec les écart-types de mesures respectifs.

Dans ce paragraphe, une petite étude sur le vieillissement du gradient de mouillabilité a été faite. En effet, la condensation de vapeur d'eau sur la surface contamine les régions hydrophiles à cause de leurs niveaux d'énergie très élevés. Cependant nous avons réussi après un nettoyage Piranha à retrouver en grande partie le gradient. Il est néanmoins indispensable de faire une étude plus approfondie sur ce sujet, notamment lorsque la surface est prévue pour fonctionner en ébullition car les contraintes thermiques sont plus extrêmes ou encore lorsque le fluide n'est pas de l'eau déminéralisée.

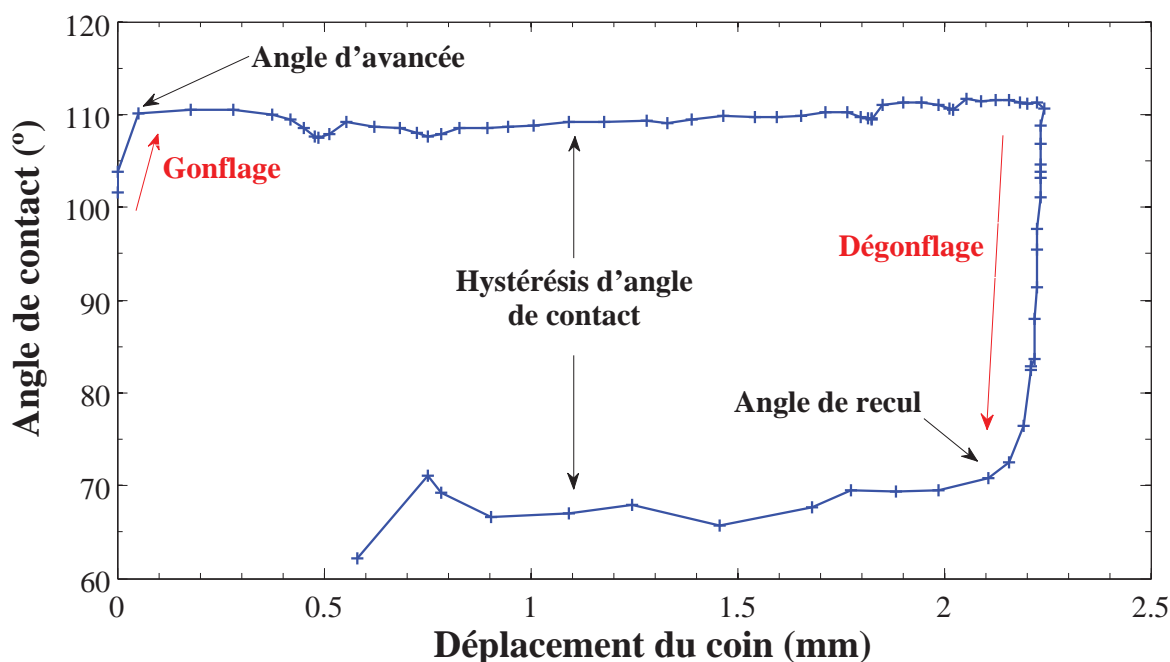


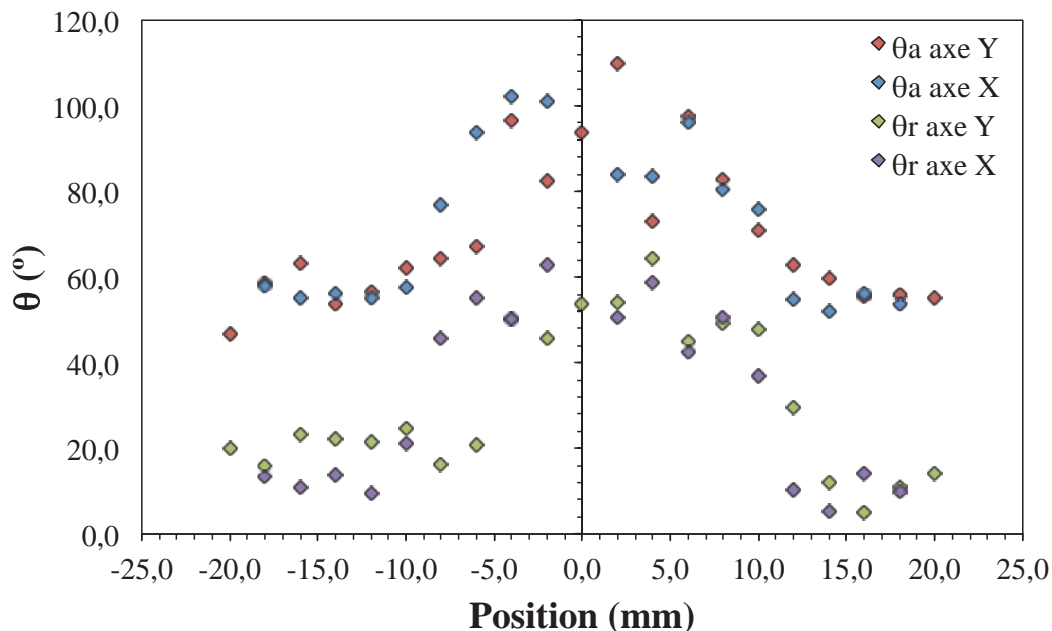
FIGURE 2.39 – Exemple de détermination de l'hystérésis d'angle de contact.

2.4.2 Mesures d'angles de contacts dynamiques

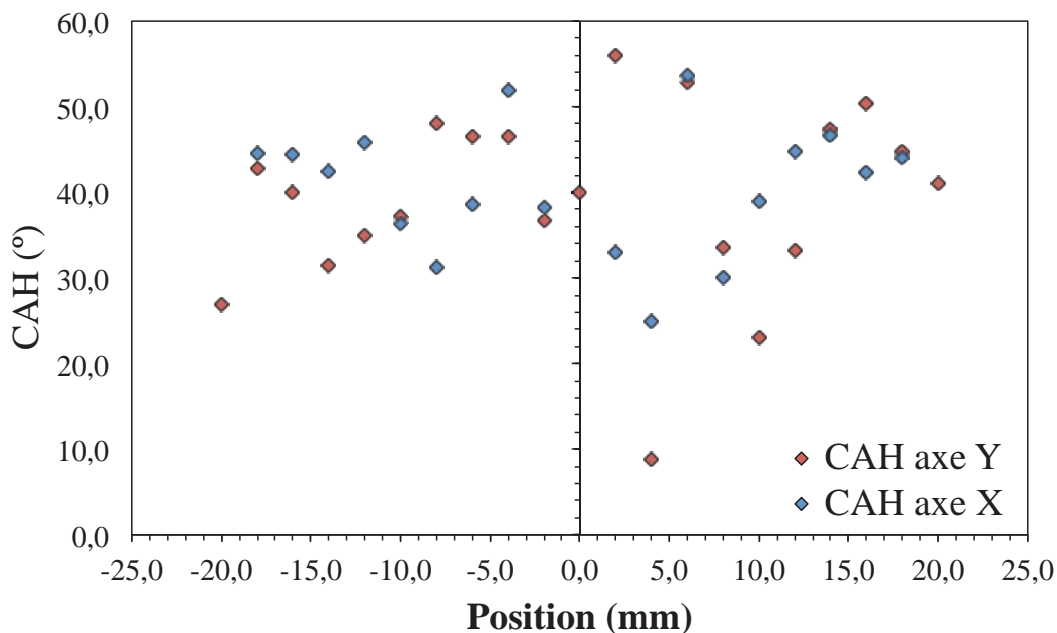
La mesure des angles de contact statiques nous permet de connaître de façon précise le gradient de mouillabilité et par conséquent de savoir où les gouttes auront le plus de chances de bouger. Cependant, lorsqu'une goutte se déplace sur une surface, l'hystérésis de l'angle de surface affecte son déplacement. En effet, nous avons déjà vu dans le chapitre 1 la notion d'hystérésis d'angle de contact est définie par la différence de l'angle de contact d'avancée à l'avant et l'angle de recul à l'arrière de la goutte. Cette notion est très importante pour comprendre la dynamique de la goutte sur une surface quelconque. L'hystérésis d'angle de contact représente un phénomène limitant le mouvement de la goutte. Ainsi dans cette section on se propose de mesurer cette grandeur.

Pour déterminer ces angles limites, nous avons choisi la méthode consistant à injecter ou à retirer du liquide à une goutte déposée à une position donnée. Ainsi pour différentes positions nous avons réalisé des films de « gonflage » et « dégonflage » d'une goutte le plus petite possible (environ $0,3 \mu L$ à la dépose) pour déterminer grâce à notre code de détection d'angles *MATLAB* les angles d'avancée et de recul respectivement. Voici dans la figure 2.39 un exemple de détection des angles dynamiques. Lorsque la goutte gonfle, la ligne de contact ne bouge qu'une fois l'angle d'avancée atteint. Pendant le déplacement de la ligne triple, l'angle d'avancée reste quasiment constant. Pendant la phase de dégonflage la ligne de contact reste sur la même position et l'angle de contact diminue jusqu'à l'angle de recul. Une fois cet angle atteint, la ligne triple se met à reculer. Même si dans la figure 2.39 on voit un angle de recul à peu près constant, cela n'a pas toujours été le cas. En effet, nous avons remarqué une tendance de l'angle mesuré à diminuer lorsque la ligne recule. L'angle de recul est défini comme étant l'angle à l'instant où la ligne triple se met à bouger.

Les graphiques 2.40(a) et 2.40(b) nous montrent la caractérisation des angles de contact d'avancée et de recul, ainsi que l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la position sur l'échantillon de la figure 2.35(b) présenté dans le paragraphe précédent. On rappelle que le dépôt sur l'échantillon caractérisé est la silanisation radiale. Nous retrouvons sur le graphique 2.40(a) la tendance quasi-symétrique du dépôt sur les angles de contact d'avancée et de recul que nous avons déjà discutée. Le graphique 2.40(b) montre des valeurs d'hystérésis d'angle de contact qui sont relativement élevées ($\Delta\theta > 30^\circ$). Outre le fait que les valeurs soient grandes, ce qu'il faut remarquer c'est l'hétérogénéité de l'hystérésis d'angle de contact



(a) Angles de contact d'avancée et de recul en fonction de la position. Mesures effectuées sur un échantillon traité chimiquement par méthode de silanization.



(b) Hystérésis d'angle de contact d'un échantillon traité chimiquement.

FIGURE 2.40 – Graphiques représentant les angles de contact d'avancée et de recul et l'hystérésis d'angle de contact en fonction de la position avec comme fluide de l'eau dé-ionisée. Les mesures d'angles ont été réalisées avec le code MATLAB.

sur la surface. En effet, les variations de l'hystérésis sont très importantes et ce sur quelques millimètres seulement. Ce fait est fondamental lorsqu'on suppose des petites gouttelettes posées sur des surfaces avec gradient de mouillabilité et surtout quand on cherche à modéliser la physique d'une gouttelette posée sur un gradient de mouillabilité. Il est néanmoins cohérent de supposer des interactions au niveau de la ligne triple qui soient modifiées en permanence lorsque la surface est par définition très hétérogène chimiquement. En effet, il n'est pas étonnant que la mise en mouvement des petites gouttes ait été aussi délicate compte tenu des valeurs et variations de l'hystérésis d'angle de contact. À ce jour, nous ne pouvons que nous tourner vers des spécialistes de la chimie de surface afin de développer des procédés de traitement de surface conduisant à des valeurs d'hystérésis plus faibles.

2.5 Conclusions

Il existe dans la littérature différentes techniques pour obtenir un gradient de mouillabilité. Nous avons développé et adapté deux de ces techniques :

- dépôt par décharge plasma à basse pression,
- dépôt chimique par silanisation.

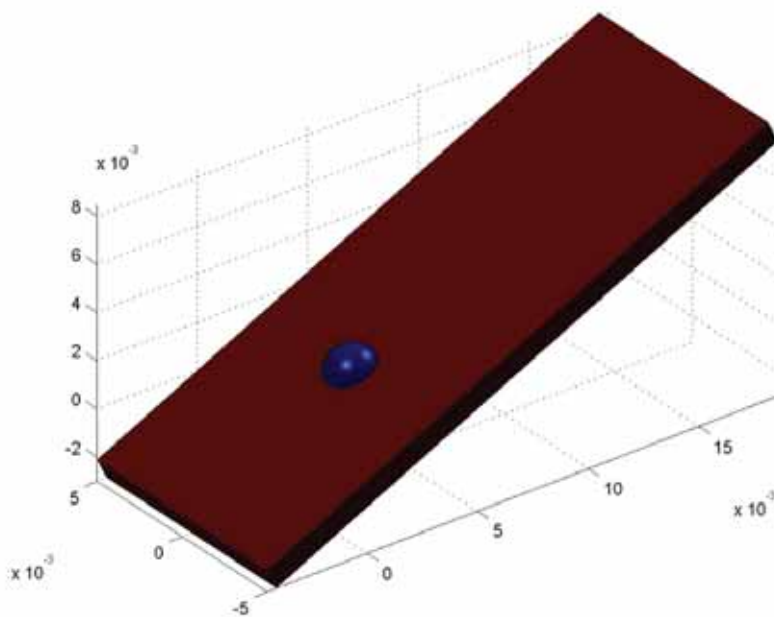
Ces deux techniques ont nécessité la mise en oeuvre d'un dispositif et d'un protocole expérimental ainsi que de nombreux tests d'étalonnage. Afin de valider ces techniques, des méthodes de mesure des angles de contact statiques, d'avancée et de recul ont été utilisées. La première se base sur les résultats d'analyse du *DIGIDROP*, la seconde s'appuie sur la construction d'un algorithme de détection d'angle de contact basée sur l'analyse des vidéos. L'avantage de ce dernier est d'avoir pu déterminer théoriquement la précision absolue des résultats en fonction des paramètres expérimentaux. Ainsi, des résultats d'angles statiques et dynamiques relatifs aux différents gradients obtenus ont été présentés. Nous avons vu que les gradients obtenus atteignaient 10 à 12° par millimètre à certains endroits du dépôt ce qui correspond à des valeurs proches de celles que l'on peut trouver dans la littérature. Cependant, même si le gradient est assez important pour mettre en mouvement la gouttelette, le paramètre clé pour la mise en mouvement reste l'hystérésis d'angle de contact. Une analyse de cet effet nous a montré des valeurs relativement importantes, c'est-à-dire 30 à 40°. Ces valeurs se sont avérées assez grandes pour empêcher expérimentalement le mouvement de la goutte dans la plupart des situations. Néanmoins, nous avons remarqué que l'hystérésis sur la surface est très hétérogène. En effet, les fluctuations de ce paramètre sont très importantes sur un substrat possédant un gradient de mouillabilité. Ainsi, les modèles existants qui ne tiennent pas compte de ce paramètre ne sont pas capables d'expliquer le comportement dynamique d'une goutte posée sur un gradient d'énergie de surface. De plus, le gradient étant destiné à intensifier les transferts de chaleur, il est impératif de connaître la durée de vie du dépôt. Après plusieurs cycles de condensation, l'état de l'échantillon a été contrôlé et nous avons remarqué que les parties hydrophiles ont subi un changement très important, mais qu'un nettoyage du substrat avec une solution chimique permettait de récupérer en grande partie les caractéristiques initiales de ce dépôt.

CHAPITRE 3

DYNAMIQUE D'UNE GOUTTE SUR UN GRADIENT DE MOUILLABILITÉ

*Nous
réalisons
que ce que
nous accomplis-
sons n'est qu'une goutte
dans l'océan. Mais si cette
goutte n'existait pas dans
l'océan elle manquerait.*

MÈRE
TERESA



Chapitre 3 : Dynamique d'une goutte		↑ Retour à la table des matières
3.1	Description générale du mouvement	66
3.2	Cas d'une goutte cylindrique	68
3.3	Dynamique d'une goutte sphérique	75
3.3.1	Expression de la force motrice avec hystérésis d'angle de contact	76
3.3.2	Minimisation de l'énergie libre de surface	79
3.3.3	Expression de la force visqueuse	80
3.3.4	Résultats	81
3.3.4.1	Détermination de l'hystérésis d'angle de contact à partir des données de Moumen et al. (2006)	81
3.3.4.2	Détermination de l'hystérésis d'angle de contact pour des expériences réalisées avec de l'eau	88
3.4	Analyse du modèle	89
3.4.1	Estimation de l'hystérésis d'angle de contact issu du modèle de Moumen et al.	90
3.4.2	Estimation du rayon critique d'une goutte posée sur une surface inclinée avec gradient de mouillabilité	91
3.4.3	Études paramétriques	98
3.4.3.1	Sensibilité à l'hystérésis d'angle de contact	98
3.4.3.2	Sensibilité à la tension de surface liquide-vapeur et à la viscosité dynamique du liquide	99
3.5	Effet d'une variation de la masse	100
3.6	Conclusions	103

Dans ce chapitre on se propose de décrire un modèle physique du comportement dynamique d'une goutte posée sur un substrat présentant un gradient de mouillabilité. L'état de l'art nous a montré qu'il existe très peu de modèles faisant apparaître explicitement l'hystérésis d'angle de contact malgré le fait qu'il s'agisse d'un paramètre fondamental de la dynamique de n'importe quel fluide en contact avec une surface. Ainsi, dans un premier temps, une description générale du mouvement d'une ligne de contact soumise à un gradient de mouillabilité et en absence d'hystérésis est discutée. Ensuite, deux lignes de contact (goutte 2D) sont étudiées afin d'identifier les paramètres importants du comportement de la goutte et enfin un modèle complet d'une goutte sphérique avec hystérésis d'angle de contact est décrit et analysé.

3.1 Description générale du mouvement

Comment chasser une goutte posée sur une surface ? Généralement pour évacuer une goutte il suffit d'incliner le plan et, à condition que la goutte soit assez grande, elle tombe grâce à la gravité. Cependant, dans certains cas la force de gravité n'est pas prépondérante devant les autres forces et la goutte peut rester accrochée à la paroi. Par exemple dans l'espace, il n'existe pas de force gravitationnelle capable d'évacuer une goutte, et ce quelle que soit sa taille : la goutte reste accrochée grâce aux forces capillaires. Ainsi, le simple fait d'évacuer une goutte devient dans certaines conditions une tâche qui n'est pas du tout triviale, notamment lorsque cette évacuation est nécessaire pour le bon fonctionnement de certains systèmes (échangeurs thermiques par exemple). Dans ces conditions, d'autres moyens d'évacuation sont utilisés. Généralement ces systèmes sont remplacés par des systèmes utilisant la capillarité (caloducs,

thermosiphons...). Nous présentons ici une méthode d'évacuation des gouttes (et/ou bulles) qui fait également intervenir les tensions de surface qui, elles, contrairement à la gravité, sont intrinsèques au couple fluide-paroi.

Si on suppose que la composition chimique d'une interface (surface du solide) varie en tout point, alors les tensions interfaciales varient elles aussi, créant des forces qui peuvent entraîner le liquide. Pour créer le déplacement de gouttes on peut utiliser un substrat qui présente un gradient de mouillabilité. De tels substrats sont souvent utilisés en biotechnologie pour séparer les protéines suivant leur degré d'hydrophobicité. Comme nous l'avons déjà évoqué et décrit dans le chapitre 2, Chaudhury et Whitesides [2] ont réussi à fabriquer des lames à gradient de mouillabilité, en exposant un échantillon solide au front de diffusion d'une vapeur de décyltrichlorosilane $C_{10}H_{21}Cl_3Si(CH_2)_9CH_3$. Ils impriment ainsi sur une lame de verre et/ou de silicium un gradient de concentration, et par conséquent un gradient d'hydrophobicité, avec un angle de contact à l'eau variant de 110° à 25° sur une distance de l'ordre du centimètre et une hystérésis faible ($\theta_a - \theta_r < 10^\circ$). Quand la surface solide est inclinée avec la région hydrophobe vers le bas, une petite goutte d'eau est capable de remonter la pente à des vitesses de l'ordre du mm/s [2] (voir schéma 3.1). La goutte se déplace parce que l'angle de contact statique θ_A en arrière (A) est supérieur à θ_B en avant (B), il en résulte un déséquilibre des forces de Young sur la ligne de contact et la goutte se déplace vers les zones de plus forte affinité pour diminuer son énergie de surface.

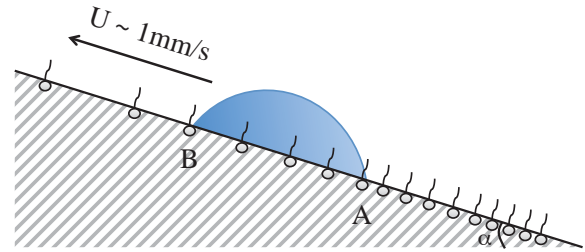


FIGURE 3.1 – Goutte d'eau montant une surface traitée chimiquement pour avoir un gradient de mouillabilité [2].

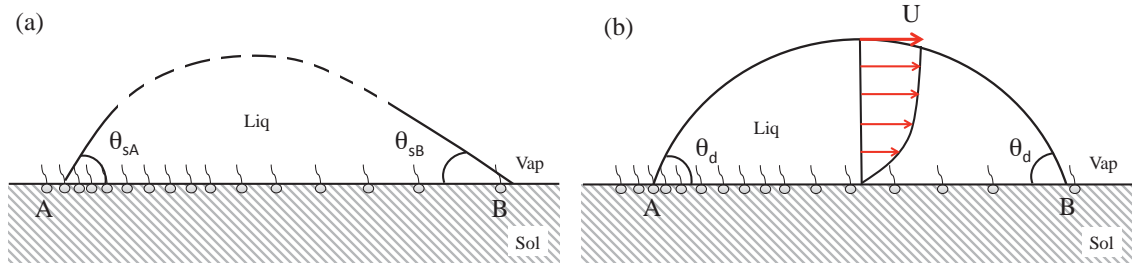


FIGURE 3.2 – Schéma expliquant le déséquilibre d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité. (a) Lorsque la goutte est posée sur le gradient, la différence des angles sur les deux lignes de contact provoque un déséquilibre. (b) L'angle de contact est égal à l'angle de contact dynamique sur toute la ligne de contact si la goutte est petite.

Sur une surface à gradient de mouillabilité, une goutte immobile possède deux rayons de courbures différents à l'avant et à l'arrière. En effet, la surface est plus courbée due à un angle de contact plus élevé d'un côté de la goutte. Cette différence de courbure est due à un déséquilibre des forces de Young au niveau de la ligne de contact mettant alors la goutte en mouvement. On suppose donc un gradient de mouillabilité dans la direction x . $\gamma_{sv}(x)$ et $\gamma_{sl}(x)$ sont fonction de la position x , et par conséquent du paramètre d'étalement. On rappelle que le paramètre d'étalement qui permet de mesurer la différence entre l'énergie de la surface du substrat sec et mouillé (par unité de surface) peut s'écrire de la façon suivante :

$$S(x) = E_{sec}^{substrat} - E_{mouille}^{substrat} = \gamma_{sv}(x) - (\gamma_{sl}(x) + \gamma_{lv}) = \gamma_{lv} (\cos \theta_s(x) - 1) \quad (3.1)$$

Nous nous plaçons dans le cas où $S'(x) = \frac{dS(x)}{dx}$ est faible ce qui correspond à des gradients de mouillabilité assez faibles pour ne pas déformer la forme de calotte sphérique de la goutte. La validité de cette hypothèse sera discutée dans la section 3.3.1.

3.2 Cas d'une goutte cylindrique

Dans un premier temps, de la même façon que d'autres auteurs [54, 78], nous supposons une goutte possédant une forme cylindrique. Cette approche nous permettra d'identifier les principaux paramètres qui influencent le comportement dynamique d'une goutte posée sur un gradient de tension de surface. Ainsi, nous considérerons une goutte n'ayant que deux angles de contact, un en A et l'autre en B (figure 3.3). Nous supposons également des surfaces homogènes chimiquement et lisses, autrement dit l'hystérésis d'angle de contact est nulle. Le mouvement au voisinage d'une ligne de contact d'une goutte est déterminé en équilibrant la force motrice capillaire liée ici au gradient de mouillabilité et la force de frottement pariétal de la goutte en mouvement. Les forces d'inertie pouvant être négligées pour les cas envisagés. Nous allons étudier le mouvement de rubans parallèles à l'axe y , de largeur $2R$, en régime capillaire ($R < L_{cap}$) dans un cas simple de dynamique classique.

Lorsqu'on déplace la ligne de contact de dx , l'énergie superficielle G varie de dG :

$$dG = [(\gamma_{sl}(x) - \gamma_{sv}(x))_B - (\gamma_{sl}(x) - \gamma_{sv}(x))_A] dx$$

avec $[dG] = [G] = J/m$ ou N . La force (par unité de longueur) motrice capillaire F_θ dérivant de cette énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} -\frac{dG}{dx} &= F_\theta \\ &= (\gamma_{sl}(x) - \gamma_{sv}(x))_B - (\gamma_{sl}(x) - \gamma_{sv}(x))_A \end{aligned} \quad (3.2)$$

La force de frottement pariétal F_μ (par unité de longueur) correspond quant à elle à l'intégrale de la contrainte visqueuse σ_{xz} à l'interface liquide-solide ($z = 0$) :

$$F_\mu = \int_A^B \sigma_{xz}(0) dx \quad (3.3)$$

En considérant la théorie de lubrification des films libres, c'est-à-dire lorsque le liquide au voisinage de la ligne de contact est confiné entre le solide et une surface libre, le profil de l'écoulement $u_x(z)$ est du type Poiseuille. En considérant en plus que le terme inertiel dans l'équation de Navier-Stokes est négligeable, ce qui correspond à un écoulement de Stokes ($Re \ll 1$) :

$$-\frac{\partial p(x)}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u_x(z)}{\partial z^2} = 0 \quad (3.4)$$

Pour expliciter complètement le profil de vitesse dans une dynamique classique, il convient d'imposer deux conditions aux limites. La première est la condition de non-glissement à la paroi solide. La deuxième est la continuité de la contrainte à l'interface libre liquide-vapeur. Comme la contrainte $\mu \frac{\partial u_x(z)}{\partial z}$ exercée par la vapeur est négligeable ($\mu_{vapeur} \ll \mu_{liquide}$), le gradient de la vitesse s'annule à

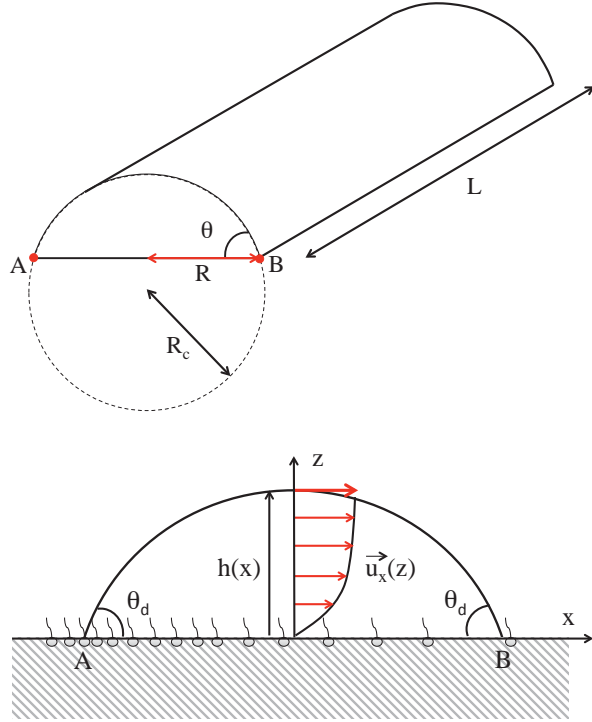


FIGURE 3.3 – Schémas d'une goutte imaginaire cylindrique en mouvement sur une surface modifiée chimiquement.

cette interface, ce qui impose une vitesse maximale à l'interface. Les conditions aux limites sont donc :

$$\begin{cases} u_x(z=0) = 0 \\ \frac{\partial u_x(h(x))}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Le champ de vitesse $u_x(z)$ s'écrit, compte tenu de ce qui a été reporté ci-dessus :

$$\frac{d^2 u_x(z)}{dz^2} = \frac{1}{\mu} \frac{dp(x)}{dx} \quad (3.6)$$

soit,

$$u_x(z) = \frac{1}{2\mu} \frac{dp(x)}{dx} z^2 + Az + B$$

or $B = u_x(z=0) = 0$ et $A = -\frac{1}{\mu} \frac{dp(x)}{dx} h(x)$ avec $h(x)$ la cote verticale de l'interface à la position x . On obtient au final le profil de la vitesse suivant :

$$u_x(z) = \frac{1}{2\mu} \frac{dp(x)}{dx} (z^2 - 2h(x)z) \quad (3.7)$$

Nous négligeons la vitesse d'étalement devant la vitesse du centre de masse de la goutte. Ainsi, en l'absence de déformation dans un repère lié à la goutte le débit de fluide qui traverse chaque section de la goutte est nul d'où :

$$\int_0^{h(x)} (u_x(z) - U) dz = 0$$

Finalement le profil de vitesse $u_x(z)$ vérifie l'équation :

$$Uh(x) = \int_0^{h(x)} u_x(z) dz \quad (3.8)$$

En reportant l'équation (3.7) dans l'équation (3.8), on obtient une expression pour le terme $\frac{dp(x)}{dx}$:

$$\begin{aligned} Uh(x) &= \int_0^{h(x)} \frac{1}{2\mu} \frac{dp(x)}{dx} (z^2 - 2h(x)z) dz \\ &= -\frac{dp(x)}{dx} \frac{h(x)^3}{3\mu}, \end{aligned}$$

ce qui nous donne finalement,

$$\frac{dp(x)}{dx} = -\frac{3U\mu}{h(x)^2} \quad (3.9)$$

On obtient donc l'expression finale du champ de vitesses :

$$u_x(z) = \frac{3U}{2h(x)^2} (-z^2 + 2h(x)z) \quad (3.10)$$

La contrainte visqueuse à l'interface liquide-solide s'écrit :

$$\sigma_{xz}(z) = \mu \frac{\partial u_x(z)}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

donc,

$$\sigma_{xz}(z) = \mu \frac{3U}{2h(x)^2} (-2z + 2h(x))$$

soit,

$$\sigma_{xz}(z=0) = -3\mu \frac{U}{h(x)} \quad (3.11)$$

La force visqueuse par unité de longueur du ruban exercée par le liquide sur le solide s'écrit finalement,

$$F_\mu = 3\mu U \int_A^B \frac{dx}{h(x)} \quad (3.12)$$

Comme le terme d'inertie est négligé dans le bilan de quantité de mouvement, la vitesse de la goutte résulte de l'égalité $F_\theta = F_\mu$ et cela conduit à la relation suivante :

$$3\mu U \int_A^B \frac{dx}{h(x)} = [\gamma_{sl}(x) - \gamma_{sv}(x)]_B - [\gamma_{sl}(x) - \gamma_{sv}(x)]_A \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} &= -\gamma_v \cos \theta_B - (-\cos \theta_A) \\ &= \gamma_v (\cos \theta_A - \cos \theta_B) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Comme la tension superficielle γ_v ne dépend pas de la coordonnée x , on peut écrire plus simplement cette dernière équation,

$$\begin{aligned} 3\mu U \overline{h(x)^{-1}}(x_B - x_A) &= S(x_A) - S(x_B) \\ &= \int_A^B \frac{dS(x)}{dx} dx \end{aligned} \quad (3.15)$$

En supposant le gradient constant sur la dimension de la goutte, il vient :

$$\begin{aligned} 3\mu U \overline{h(x)^{-1}}(x_B - x_A) &= S'(x)(x_B - x_A) \\ &= 2RF_\theta, \end{aligned} \quad (3.16)$$

avec $\overline{h(x)^{-1}}$ la moyenne calculée à partir du profil de l'interface sur une surface solide homogène avec γ_{sv} et γ_{sl} pris à l'abscisse du centre de la goutte ($x = x_0$, $\theta = \theta_0$). Ces équations sont valables lorsque $S'(x)$ est très faible, c'est-à-dire que la goutte est petite devant la longueur de la zone avec gradient. La dernière équation (3.16) est générale et s'applique aussi bien en mouillage total ($S \geq 0$) que partiel ($S < 0$). Dans ce dernier cas de figure, l'angle de contact statique $\theta_s(x)$ varie avec la coordonnée spatiale x :

$$\cos \theta = 1 - 2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (3.17)$$

on peut relier le coefficient d'étalement (3.1) à la relation précédente,

$$\sin^2 \left(\frac{\theta(x)}{2} \right) = -\frac{S(x)}{2\gamma_v} \quad (3.18)$$

En considérant deux coins de gouttes, l'hypothèse de petits angles et un changement de variable, l'expression de la force visqueuse s'écrit :

$$F_\mu = 3\mu U \int_A^B \frac{dx}{h(x)} \simeq 6\mu U \int_{x_A+\varepsilon}^0 \frac{dx}{(x-x_A)\theta_0} \simeq 6\mu \frac{U}{\theta_0} \ln\left(\frac{R}{\varepsilon}\right) \quad (3.19)$$

L'expression de la force visqueuse montre que la dissipation est largement dominée par les deux coins de liquide au voisinage de la ligne de contact, ε correspond à la longueur de coupure d'échelle moléculaire à partir de laquelle la divergence de la dissipation visqueuse n'est plus vraie physiquement comme nous l'avons déjà évoqué. En effet, à une échelle microscopique d'autres termes, comme la pression de disjonction, interviennent dans le phénomène étudié. Par la suite, $\ln(R/\varepsilon) = K$ sera pris de l'ordre de $10 \sim 15$ [32, 54]. Ces valeurs de K impliquent, pour des rayons de goutte de l'ordre du millimètre, des longueurs

de coupure microscopique de l'ordre du nanomètre. En équilibrant les forces F_μ et $F_\theta = 2RS'(x)$ (Eq. 3.16), on obtient une première approximation de la vitesse de la goutte avec l'expression suivante [54] :

$$U = \frac{2R\theta_0}{6\mu K} S(x)' \quad (3.20)$$

La relation (3.20) permet d'avoir un ordre de grandeur de la vitesse du centre de masse. Il est possible en raisonnant cette fois-ci sur deux lignes de contact d'obtenir un système d'équations reliant les vitesses au deux lignes de contact considérées et l'angle dynamique. En considérant deux lignes de contacts couplées on fait apparaître deux vitesses instantanées différentes : U_A et U_B . La différence entre ces deux vitesses correspond à un étalement de la goutte. Comme nous l'avons dit précédemment, nous étudions des situations où les forces de cohésion sont suffisamment importantes pour rendre négligeable la déformation de la goutte, donc les angles de contact en A et B sont égaux, $\theta_A = \theta_B = \theta_d$, avec θ_d comme inconnue. Sachant que les angles θ_A et θ_B diffèrent des angles à l'équilibre statique θ_{sA} et θ_{sB} , les forces de Young ne sont pas compensées, et donc la ligne de contact se déplace. Il existe donc deux équations dynamiques reliant les vitesses des lignes de contact, U_A et U_B , et l'angle de contact dynamique θ_d . Si l'angle θ_d est très petit alors on peut assimiler le coin de la goutte à un film de liquide dans lequel on peut utiliser l'approximation de lubrification. Sur la ligne de contact A, les forces de Young non compensées donnent la relation suivante :

$$F_{\theta_A} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta_d - \gamma_{sv} = \gamma(\cos \theta_d - \cos \theta_{sA}) \quad (3.21)$$

Cette force motrice est équilibrée par la force de frottements visqueux, donner par l'intégrale sur la base de la goutte du tenseur $\sigma_{xz}(0)$ exprimé précédemment :

$$F_{\mu_A} = \int_{x_A}^{x_0} 3\mu \frac{U_A}{(x-x_A)\theta_d} dx = 3\mu K \frac{U_A}{\tan \theta_d} \quad (3.22)$$

L'équilibre de ces deux forces conduit à la loi de Tanner pour la ligne de contact en A :

$$\gamma_{lv}(\cos \theta_d - \cos \theta_{sA}) = 3\mu K \frac{U_A}{\tan \theta_d} \quad (3.23)$$

En utilisant le même raisonnement sur la ligne de contact en B, on obtient

$$\gamma_{lv}(\cos \theta_d - \cos \theta_{sB}) = 3\mu K \frac{U_B}{\tan \theta_d} \quad (3.24)$$

Ainsi le comportement dynamique de la goutte posée sur une surface à mouillabilité hétérogène résulte de ces deux équations. L'expression de Tanner est plus souvent rencontrée sous forme d'une loi du type $Ca \propto \theta_d^3$ obtenue en linéarisant les relations de Tanner.

Comme il a déjà été explicité plus haut le comportement dynamique de la goutte posée sur une surface à mouillabilité hétérogène résulte de l'équilibre entre les forces capillaire motrice et visqueuse. Le modèle présenté ci-dessous utilise les relations d'équilibre établies précédemment sur les lignes de contact en A et en B (Eq. 3.23 et 3.24 respectivement). Le système d'équations s'écrit donc :

$$\begin{cases} \frac{dx_A}{dt} = \frac{\gamma \tan \theta(t)}{3\mu K} (\cos \theta(t) - \cos \theta_{sA}) \\ \frac{dx_B}{dt} = \frac{\gamma \tan \theta(t)}{3\mu K} (\cos \theta_{sB} - \cos \theta(t)) \end{cases} \quad (3.25)$$

La relation de conservation du volume permet de fermer le système. L'expression du volume d'une goutte cylindrique s'écrit :

$$\frac{V}{L} = \frac{R_c^2}{2} (2\theta - \sin(2\theta)) \quad (3.26)$$

et l'expression géométrique reliant le rayon de courbure et la largeur de la goutte s'écrit :

$$R_c = \frac{R}{\sin \theta} = \frac{x_B - x_A}{2 \sin \theta} \quad (3.27)$$

En combinant ces deux dernières expressions, on obtient une relation de contrainte entre le volume et les positions des deux coins de la goutte.

$$x_B - x_A = \sqrt{\frac{V}{L} \frac{8 \sin^2 \theta}{2\theta - \sin(2\theta)}} \quad (3.28)$$

Afin de faire apparaître la différentielle de l'angle $\theta(t)$ par rapport à la variable temporelle, on dérive cette dernière expression (3.28) et on obtient,

$$\frac{dx_B(t)}{dt} - \frac{dx_A(t)}{dt} = \sqrt{\frac{8V}{L}} \frac{d}{dt} \left(\sqrt{\frac{V}{L} \frac{8 \sin^2 \theta}{2\theta - \sin(2\theta)}} \right)$$

soit,

$$\frac{dx_B(t)}{dt} - \frac{dx_A(t)}{dt} = \sqrt{\frac{2V}{L}} \left(\frac{2 \cos \theta \sin \theta (2\theta - \sin(2\theta)) - \sin^2 \theta (2 - 2 \cos(2\theta))}{\sin \theta (2\theta - \sin(2\theta))^{3/2}} \right) \frac{d\theta}{dt} \quad (3.29)$$

D'après les relations qui lient les vitesses des lignes de contact A et B aux angles de contact statiques θ_{sA} et θ_{sB} et l'angle de contact dynamique $\theta(t) = \theta$ on peut en déduire une expression de la dérivée de l'angle de contact dynamique :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\gamma \tan \theta}{3\mu K} \sqrt{\frac{L}{2V}} (\cos \theta_{sB} - 2 \cos \theta + \cos \theta_{sA}) f(\theta) \quad (3.30)$$

avec,

$$f(\theta) = \left(\frac{\sin \theta (2\theta - \sin(2\theta))^{3/2}}{2 \cos \theta \sin \theta (2\theta - \sin(2\theta)) - \sin^2 \theta (2 - 2 \cos(2\theta))} \right) \quad (3.31)$$

Au final, nous avons un système de deux équations d'évolution à deux inconnues qui sont l'angle de contact dynamique et la position d'un des coins de la goutte (θ_d et x_A). La première équation d'évolution décrit le profil de l'angle dynamique θ_d (Eq. (3.30)) et la deuxième le profil de la position du coin A de la goutte (Eq. (1) du système (3.25)). La relation de conservation de la masse (Eq. (3.28)) nous permet de remonter à la position et la vitesse du coin B de la goutte.

Le but principal de cette section est de comprendre le comportement d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité. Les résultats suivants correspondent à un gradient de mouillabilité linéaire en cosinus de la forme $\cos \theta_s = ax + b$ avec $a = 37 \text{ m}^{-1}$ et $b = -0.24$ où le fluide d'étude est l'eau. La condition initiale pour la résolution numérique du modèle présenté nécessite la connaissance de la position initiale d'une des deux lignes de contact (nous avons choisi $x_A(t=0)$) et d'un angle dynamique initial (nous avons imposé $\theta_d(t=0) = \theta(x_A(t=0))$). Nous avons choisi pour les résultats présentés une position initiale de la ligne de contact A égale à $x_{A0} = 10^{-2} \text{ m}$ et le volume initial est de $V_0 = 1,6 \mu\text{L}$.

La figure 3.4 nous montre l'évolution de l'angle dynamique au cours du temps. Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, la goutte se déplace vers les régions hydrophiles, i.e. dans le sens des $\theta_s(x)$ décroissants. Ainsi, pour le gradient considéré, la goutte évolue d'un angle de 76° à 56° sur un laps de temps extrêmement court (0,06 s). Les temps de parcours sont extrêmement courts du fait que l'hystérésis d'angle de contact n'est pas prise en compte dans cette première modélisation. La figure suivante 3.5 montre l'évolution du déplacement et de la largeur de la goutte cylindrique en fonction du temps. On constate un déplacement d'environ 0,9 cm sur 0,05 s, on peut en déduire des vitesses très rapides, environ 18 cm/s. Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, ce modèle ne prend pas en compte l'hystérésis d'angle de contact et donc les vitesses sont très largement surestimées. La

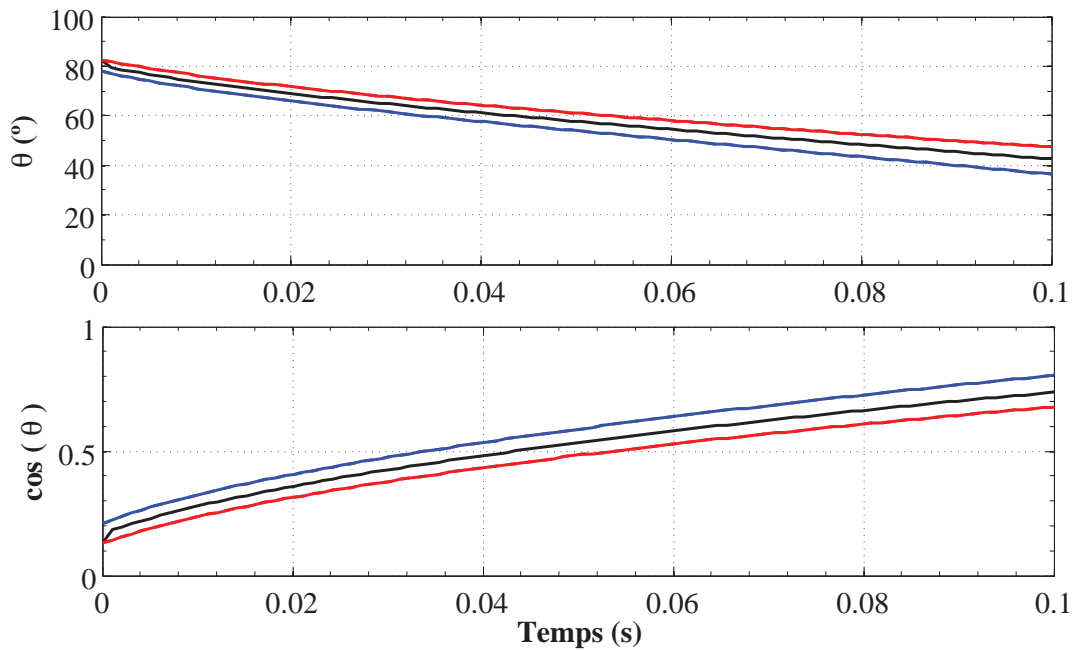


FIGURE 3.4 – Évolution de l'angle de contact dynamique (haut) et du cosinus de l'angle dynamique (bas) pour une goutte cylindrique. Les courbes rouges correspondent à l'angle statique à l'arrière de la goutte (au point A), les courbes bleues correspondent à l'angle statique à l'avant de la goutte (point B) et les courbes noires représentent l'angle dynamique de la goutte.

deuxième remarque que l'on peut faire en observant la figure 3.5 c'est que le déplacement n'est pas le même pour les deux lignes de contact. Cela implique des vitesses de lignes de contact différentes. La goutte se déplaçant vers les régions plus hydrophiles l'angle de contact diminue, allié avec l'hypothèse de conservation de la masse cela provoque l'étalement de la goutte au cours du temps sur le gradient de mouillabilité. Un calcul de l'ordre de grandeur montre que la vitesse d'étalement reste faible devant la vitesse de déplacement des lignes de contact de la goutte cylindrique ($dr/dt \simeq 6 \text{ mm/s}$). Enfin, les graphiques de la figure 3.6 montrent l'évolution des vitesses des deux lignes de contact de la goutte cylindrique. Lorsque le gradient de mouillabilité est constant alors, d'après l'équation (3.16), l'épaisseur moyenne de la goutte $\overline{h(x)^{-1}}$ augmente ce qui implique que la vitesse du centre de masse diminue.

Nous rappelons que le but de cette approche simple de deux lignes de contact couplées est d'identifier les principaux paramètres de la dynamique d'une goutte quelconque posée sur une surface possédant un gradient de mouillabilité. Ainsi, une goutte posée sur un gradient de mouillabilité possède le même angle dynamique sur toute sa périphérie et s'étale au fur et à mesure qu'elle se déplace vers les régions plus mouillantes. Cependant, nous avons remarqué des vitesses extrêmement importantes, de l'ordre de la dizaine de cm/s . Ces vitesses sont très largement surestimées par rapport aux données de la littérature. Il existe trois façons d'expliquer ce résultat :

- la forme cylindrique modifie considérablement les résultats,
- la force visqueuse est sous-estimée et/ou il existe une autre force résistive à la ligne de contact,
- la force motrice est surestimée.

On verra dans la section suivante que la géométrie de la goutte cylindrique permet d'obtenir de bonnes approximations malgré une géométrie physiquement impossible. Concernant le deuxième point, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, il existe des théories alternatives à l'hydrodynamique classique pour expliquer les frottements au voisinage de la ligne de contact. La plus connue utilise la théorie cinétique moléculaire ou MKT (pour *Molecular Kinetic Theory*) que nous avons déjà décrite dans le chapitre 1. Cette théorie évite d'avoir à définir la longueur de coupure microscopique. Toutefois, comme son nom l'indique elle fait appel à des paramètres de l'échelle moléculaire.

Un des objectifs du présent travail étant d'utiliser le gradient de mouillabilité en tant que technique

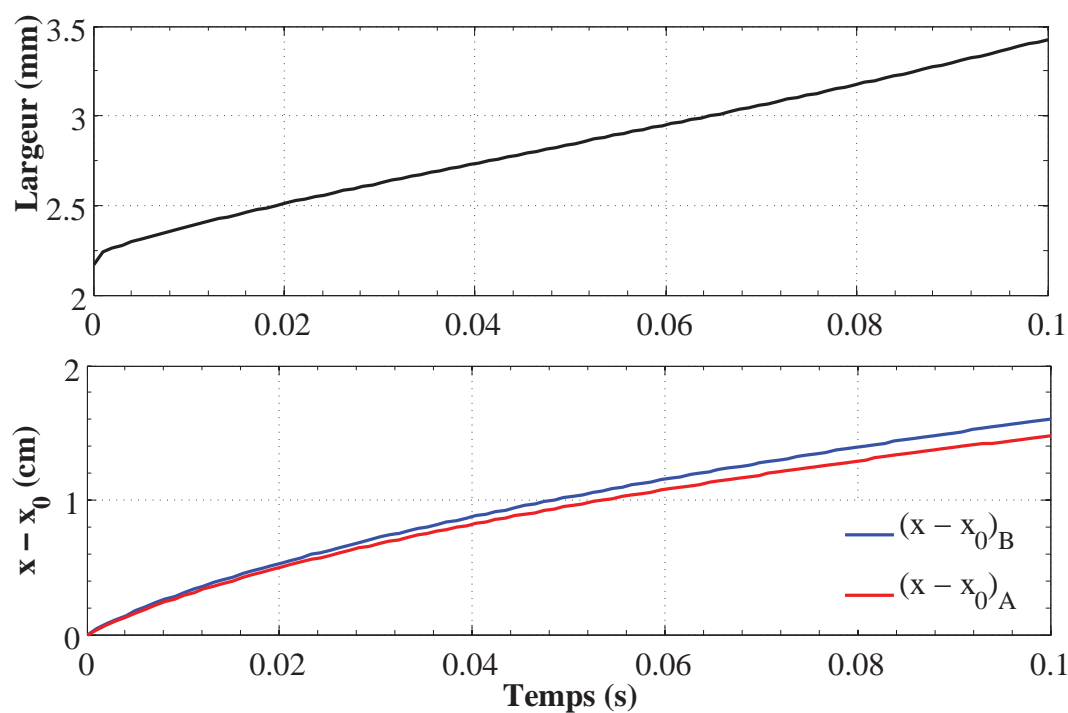


FIGURE 3.5 – Évolution de la largeur et du déplacement de la goutte cylindrique d'eau posée sur un gradient de mouillabilité en cosinus linéaire.

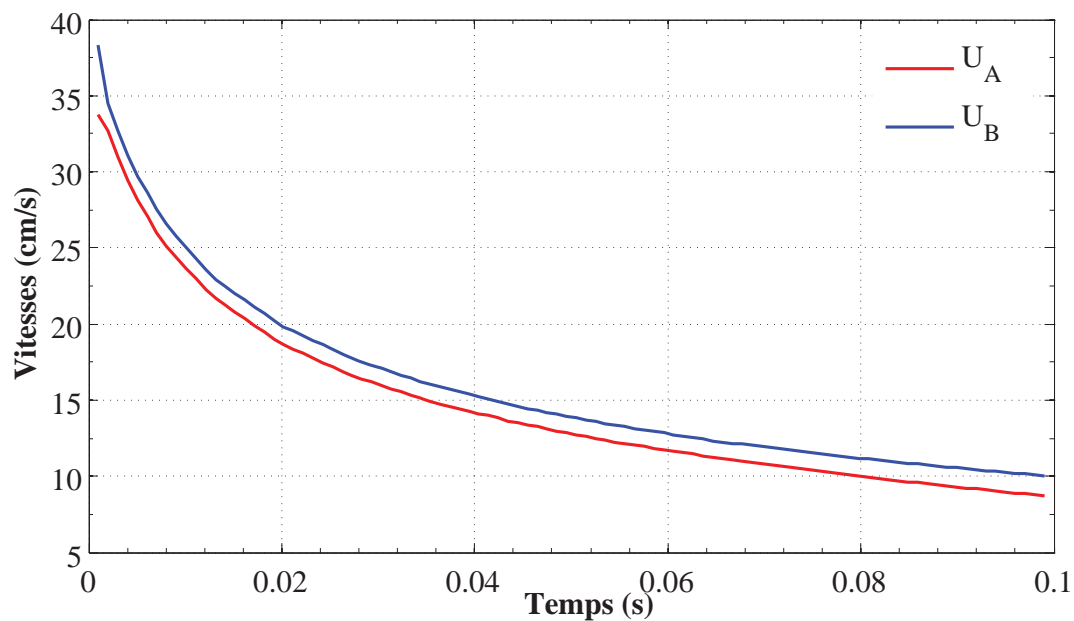


FIGURE 3.6 – Évolution des vitesses des lignes de contact de la goutte cylindrique de $1 \mu\text{L}$ de volume posée sur un gradient de mouillabilité linéaire en cosinus.

d'intensification des systèmes thermiques avec changement d'état, nous avons opté par méthodologie hydrodynamique classique sur laquelle notre laboratoire possède déjà un savoir faire. Le développement de cette théorie dans le cas d'un gradient d'énergie de surface reste néanmoins une idée à développer dans la suite de ces travaux. Si on fait l'hypothèse que l'hystérésis d'angle de contact est lié à la force motrice alors une explication possible aux vitesses surestimées serait que cette force motrice soit surestimée car l'hystérésis n'est pas prise en compte. En effet, l'hystérésis d'angle de contact, qui a par exemple tendance à retenir une goutte sur un plan incliné, n'apparaît pas dans le modèle de force motrice que nous avons décrit. Dans la suite, nous allons présenter un modèle hydrodynamique complet d'une goutte sphérique mais en prenant en compte l'hystérésis d'angle de contact et vérifier si effectivement l'hystérésis d'angle de contact s'avère être un paramètre primordial pour décrire le comportement dynamique d'une goutte sur une surface avec gradient de mouillabilité.

3.3 Dynamique d'une goutte sphérique

Le modèle de goutte cylindrique, bien qu'il nous ait permis de débroussailler la question et de comprendre les effets fondamentaux d'une telle dynamique, reste très difficile à comparer aux expériences. Ainsi, on se propose de rappeler brièvement les études les plus proches du présent travail avant de proposer un modèle plus réaliste (goutte 3D) dans lequel apparaît explicitement l'hystérésis d'angle de contact. Chaudhury et Whitesides ont réussi à faire bouger une goutte sur un plan incliné de 15° vers le haut dont la surface présentait un gradient de mouillabilité [2]. Ce gradient de tension de surface a été développé par une méthode de diffusion du decyltrichlorosilane sur la surface, inspirée de la technique utilisée par Elwing et al. [72]. Des vitesses de l'ordre du mm/s pour des gouttes d'eau de 1 à 2 μL sont reportées. Les auteurs précisent qu'un tel déplacement n'est possible que lorsque l'hystérésis d'angle de contact est inférieur à 10° . Plus récemment, Moumen et al. [71] ont comparé des valeurs de vitesses expérimentales de gouttes de tétraéthylène glycol posées sur des gradients de mouillabilité d'intensité variable (faible, intermédiaire et forte) à des vitesses évaluées théoriquement. Le modèle qu'ils ont développé prend en compte l'hystérésis d'angle de contact contrairement à la majorité des autres études disponibles dans la littérature. Comme nous avons pu le voir dans la section précédente, cette non-prise en compte de l'hystérésis d'angle de contact conduit à une surestimation systématique des vitesses. Afin de réduire la force motrice, Moumen et al. [71] s'inspirent de la méthode de rayon critique de la base de la goutte évoquée par Daniel et al. [59]. Le point de départ du modèle d'hystérésis est qu'il existe un volume critique de la goutte en deçà duquel celle-ci est immobile. La prise en compte de l'effet de l'hystérésis dans la réduction de la force motrice se fait alors en retranchant au rayon de la goutte considérée cette valeur de rayon critique. Les auteurs postulent donc que tout se passe comme si la goutte avait un rayon de sa base plus petit qu'il n'est en réalité. Même si cette approche apparaît pertinente au regard de la phénoménologie observée expérimentalement, elle présente le gros inconvénient de ne pas faire apparaître explicitement l'hystérésis d'angle de contact. L'objet de la suite de cette section est donc de proposer un modèle de la force associée au gradient de mouillabilité faisant apparaître explicitement cette valeur de l'hystérésis d'angle de contact. Les données expérimentales pour la validation et l'analyse seront celles de Moumen et al. [71]. Afin de développer un tel modèle, une analyse préalable en terme de nombre addimensionnel a été réalisé pour établir la pertinence des différentes hypothèses qui seront réalisées par la suite.

Considérant les données expérimentales de Moumen et al. [71], premièrement nous avons cherché à évaluer le nombre de Reynolds, défini par $Re(x_G, t) = U(x_G, t)R(x_G, t)/\nu$, avec ν la viscosité cinématique du tétraéthylène glycol égale à $4,54 \times 10^{-5} m^2/s$ pour une température ambiante de $25^\circ C$. Le nombre capillaire $Ca(x_G, t) = \mu U(x_G, t)/\gamma$ est lui aussi évalué avec μ la viscosité dynamique égale à $5,11 \times 10^{-2} Pa.s$ et γ la tension de surface liquide-vapeur égale à $46 \times 10^{-3} N/m$. De la même façon, le nombre de Bond, $Bo(x_G, t) = \rho g R(x_G, t)^2/\gamma$ avec la densité volumique $\rho = 1125 kg/m^3$, $g = 9,81 ms^{-2}$ la constante gravitationnelle, a été calculé. Le nombre de Bond permet de vérifier à chaque position si la force gravitationnelle devient importante devant la force motrice, en d'autres termes il permet de vérifier que la goutte n'est pas déformée par la force de gravité.

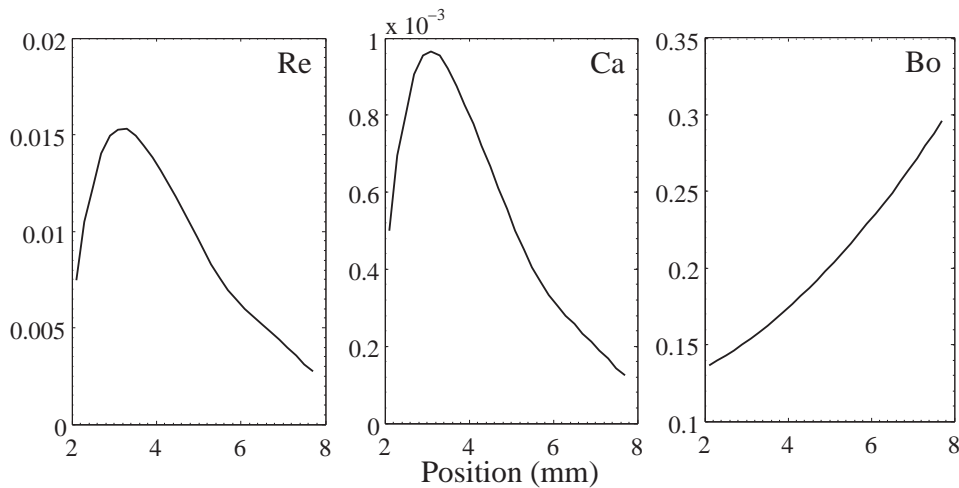


FIGURE 3.7 – Profils des nombres sans dimension pour la goutte de 500 nL et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}m$.

Au cours du déplacement, le nombre de Reynolds augmente de $7,5 \times 10^{-3}$ à $15,3 \times 10^{-3}$ puis diminue jusqu'à $2,27 \times 10^{-3}$ dans la phase de décélération de la goutte (figure 3.7). Ces valeurs du nombre de Reynolds correspondent à des écoulements de Stokes, c'est-à-dire des écoulements pour lesquels l'inertie est négligeable. Par conséquent la force motrice liée au gradient de mouillabilité est directement compensée par la force visqueuse s'opposant au déplacement de la gouttelette. Le nombre capillaire est faible, il varie de 5×10^{-4} à $1,24 \times 10^{-4}$ et atteint sa valeur maximale $1,0 \times 10^{-3}$ à la position 3,1 mm. Ces valeurs du nombre capillaire indiquent que la déformation de l'interface liquide-vapeur due au déplacement est négligeable car les forces visqueuses sont faibles devant les forces de tension superficielles. Finalement, le nombre de Bond augmente de 0,137 à 0,303, les forces de pesanteur sont donc négligeables devant les forces capillaires, ce qui valide l'hypothèse que la gravité ne déforme pas l'interface.

3.3.1 Expression de la force motrice avec hystérésis d'angle de contact

Une goutte posée sur une surface horizontale avec un gradient de mouillabilité est soumise à deux forces. La première est la force motrice F_θ créée par le gradient de mouillabilité et la deuxième est la force visqueuse F_μ qui s'oppose au mouvement de la goutte et qui dépend de la vitesse du centre de masse de celle-ci. Il peut aussi exister une force gravitationnelle si on suppose une goutte posée sur un plan incliné. Le bilan de la quantité de mouvement projeté sur x , en négligeant le terme inertiel [54, 71], s'écrit donc simplement :

$$F_\theta(x_G, t) + F_\mu(x_G, t) - mg \sin \alpha = 0 \quad (3.32)$$

avec x_G l'abscisse du centre de masse de la goutte. L'hystérésis d'angle de contact a été, et demeure probablement un des problèmes majeurs de la physique d'interface depuis plusieurs décennies maintenant. Ainsi, la modélisation de l'effet de l'hystérésis dans la force F_θ nécessite de connaître aussi précisément que possible la phénoménologie d'une goutte posée sur une surface présentant une telle hystérésis. Aussi quelques analyses sur l'hystérésis de l'angle de contact sont présentées ci-après. Une modélisation de F_θ faisant apparaître explicitement l'hystérésis sera ensuite proposée.

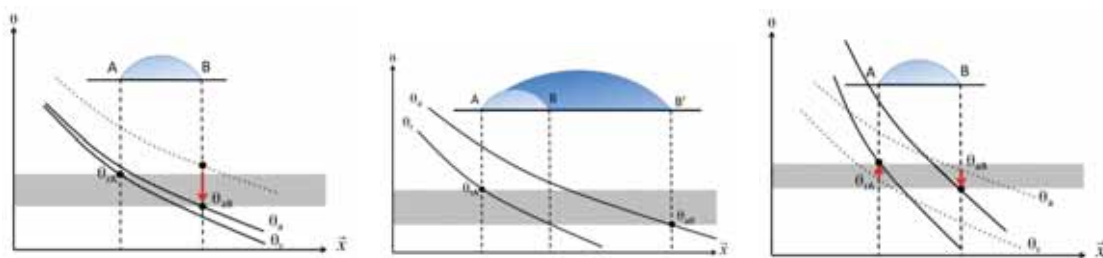
Un des pionniers de la physique d'interface et surtout de la compréhension de l'angle de contact est Thomas Young. En 1805, il définit un angle de contact statique, ou d'équilibre, en supposant une surface parfaitement lisse et homogène chimiquement. Or dans la réalité les surfaces possèdent des rugosités et peuvent contenir des hétérogénéités chimiques ayant comme conséquence le changement de cet angle de mouillage. Autrement dit, l'angle de contact statique au niveau de la ligne triple n'est pas unique, il existe une infinité d'angles qui sont compris entre deux valeurs extrêmes. L'hystérésis de l'angle de contact est alors définie comme la différence entre ces angles limites : l'angle d'avancée θ_a et l'angle de recul θ_r . Cette gamme d'angles statiques est facilement observable sur une goutte posée sur un plan incliné. Cette même goutte se met à glisser lorsqu'à l'avant de la goutte l'angle devient plus grand que

l'angle d'avancée et lorsqu'à l'arrière l'angle devient plus petit que l'angle de recul. La goutte doit donc absolument se déformer pour vaincre l'effet de l'hystérésis :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_{avant} \geq \theta_{aB} \\ \theta_{arrière} \leq \theta_{rA} \end{array} \right. \quad (3.33)$$

Lorsque les gouttes sont de petites tailles, c'est-à-dire lorsque leurs dimensions caractéristiques sont faibles devant la longueur capillaire de fluide considéré, la déformation de l'interface liquide-vapeur est négligeable, voire inexistante. Quel que soit l'angle d'inclinaison de la paroi, celle-ci conserve une forme de calotte sphérique impliquant $\theta_{avant} = \theta_{arrière} = \theta$, ce qui ne rend pas possible la vérification des relations précédentes (3.33) puisque l'angle d'avancée θ_a est toujours supérieur à l'angle de recul en présence d'hystérésis sur une surface homogène. Une petite goutte posée sur un plan incliné homogène ne peut donc pas glisser, quel que soit l'angle d'inclinaison. Pour mettre en mouvement une telle petite goutte, il faut donc agir sur les valeurs de θ_{rA} et θ_{aB} de telle sorte que les inégalités (3.33) soient respectées. Le fait d'ajouter un gradient de mouillabilité permet de créer un moteur intrinsèque à la surface qui agit sur la ligne de contact quelle que soit la taille de la goutte. En effet, le gradient d'énergie de surface permet de surmonter l'ancrage de la goutte à cause de l'hystérésis. Ainsi, avec un gradient il devient possible à la fois de conserver une forme de calotte sphérique et de satisfaire les relations (3.33) :

$$\theta_{rA} > \theta > \theta_{aB} \quad (3.34)$$



(a) Diminution de l'hystérésis d'angle de contact jusqu'à ce que θ_{aB} soit plus petit que θ_{rA} (ici par exemple en traduisant la courbe de l'angle d'avancée).

(b) Augmentation du rayon du pied de la goutte : pour des gouttes petites, $\theta_{aB} \geq \theta_{rA}$, la ligne triple ne bouge pas, tandis que pour les plus grosses gouttes $\theta_{aB} \leq \theta_{rA}$, la ligne de contact se déplace.

(c) Augmentation du gradient de mouillabilité jusqu'à ce que la relation (3.33) soit satisfaite.

FIGURE 3.8 – Schémas montrant les différentes façons de surmonter l'effet d'hystérésis. Les aires hachurées représentent la gamme d'angles dynamiques permettant le mouvement de la ligne triple.

Ceci est illustré sur la figure 3.8 qui montre les profils d'angles d'avancée et de recul sur une surface avec gradient de mouillabilité. L'effet de l'hystérésis peut-être surmonté en jouant essentiellement sur trois paramètres :

- en diminuant l'hystérésis d'angle de contact (figure 3.8(a)),
- la deuxième méthode consiste à augmenter la taille de la goutte. Il existe un rayon de pied de goutte critique à partir duquel la ligne triple posée sur un gradient de mouillabilité bouge¹ (figure 3.8(b)),
- et enfin, la dernière façon de surmonter l'effet de l'hystérésis est de poser la goutte sur un gradient plus fort (figure 3.8(c)).

Nous proposons ici de reformuler la force motrice en faisant apparaître explicitement l'hystérésis d'angle de contact. Pour cela, considérons une goutte de liquide posée sur un plan incliné sans gradient

1. Ce rayon critique fait l'objet d'une étude plus approfondie ultérieurement.

de mouillabilité. En effet, celle-ci glisse lorsque l'angle d'avancée est atteint à l'avant de la goutte et inversement lorsque l'angle de recul est atteint à l'arrière. Par conséquent, à la limite statique il y a continuité des angles de contact le long de la ligne triple entre l'avant et l'arrière de la goutte posée sur le plan. Cette continuité d'angles statiques a été remarquée par plusieurs études de gouttes posées sur plan incliné. Ainsi, A. I. ElSherbini et A. M. Jacobi [64] ont établi une relation entre l'angle azimutal et la variation de l'angle de contact statique de la goutte qui est un polynôme d'ordre 3. Une goutte posée sur un gradient d'énergie de surface est soumise aux mêmes contraintes de continuité d'angle de contact, ce qui permet de faire une analogie entre ces deux cas. Comme il a déjà été évoqué précédemment, l'expression de la projection sur \vec{x} de la force motrice agissant sur une goutte ayant une forme de calotte sphérique avec un angle de contact θ sur une surface avec un gradient de mouillabilité s'écrit :

$$F_{\theta}(x_G, t) = \gamma_{lv} R(x_G, t) \int_0^{2\pi} (\cos \theta_s(x) - \cos \theta(x_G, t)) \cos \phi d\phi \quad (3.35)$$

avec,

$$R(x_G, t) = \sin \theta(x_G, t) \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} (2 - 3 \cos \theta(x_G, t) + \cos^3 \theta(x_G, t))^{-1/3} \quad (3.36)$$

Il est à noter ici que la goutte n'est pas en équilibre, l'angle θ est donc différent de l'angle statique qui varie le long de la position de la ligne triple. L'angle de contact de la goutte avec la surface étant quant-à lui unique. Il ne dépend que de l'endroit où se trouve la goutte et est donc appelé $\theta(x_G)$. Dans le cas particulier où le gradient de mouillabilité est linéaire en cosinus $\cos \theta_s(x) = ax + b$, alors l'expression de la force motrice devient [54] :

$$F_{\theta}(x_G, t) = \pi \gamma_{lv} a R(x_G, t)^2 \quad (3.37)$$

Avant d'aller plus dans le développement de la force motrice F_{θ} , il convient de remarquer que l'expression du rayon de la base de la goutte est valable seulement si la goutte conserve une forme de calotte sphérique pendant le déplacement. Une telle contrainte suppose une force de cohésion de l'interface liquide-vapeur supérieure à la force motrice (3.35). Cette cohésion est directement liée à la différence de pression de Laplace-Young à l'interface liquide-vapeur. On peut donc établir un critère permettant de préjuger de la déformation ou non de la goutte pendant son mouvement :

$$\begin{aligned} F_{\theta}(x_G, t) &<< F_{\Delta P_{Laplace}} \\ &<< \Delta P_{lv} S_{calotte} \\ &<< \frac{2\gamma_{lv}}{R_c} S_{calotte} \\ &<< 4\pi \gamma_{lv} R(x, t) \frac{1 - \cos \theta(x, t)}{\sin \theta(x, t)} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ce critère de validité de l'approche développée dans ce travail sera vérifié et analysé ultérieurement (cf. section 3.3.4.1). De façon analogue au cas d'une goutte posée sur le plan incliné, l'angle d'équilibre local dans le cas d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité peut être supposé varier continument entre les angles d'équilibre à l'avant et à l'arrière. Les gouttes considérées dans cette étude étant petites (devant l'extension de la zones de la surface avec gradient), cette variation continue peut être au premier ordre supposée linéaire, avec un coefficient directeur :

$$a(x_G, t) = \left[\frac{\cos \theta_a(x_G + R(x_G, t)) - \cos \theta_r(x_G - R(x_G, t))}{2R(x_G, t)} \right] \quad (3.39)$$

A partir des équations (3.35) et (3.39) et parce que l'angle dynamique est le même partout le long de la périphérie de la goutte (l'intégrale de $\cos \theta$ est nulle), on en déduit une expression de la force motrice qui fait apparaître explicitement les profils d'angles d'avancée et de recul :

$$F_{\theta}(x_G, t) = \frac{\gamma_{lv} R(x_G, t) \pi}{2} (\cos \theta_a(x_G + R(x_G, t)) - \cos \theta_r(x_G - R(x_G, t))) \quad (3.40)$$

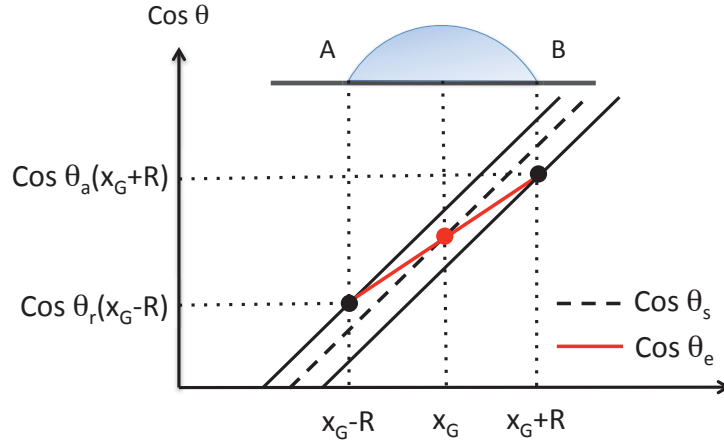


FIGURE 3.9 – Variation linéaire du cosinus de l'angle de mouillage statique entre le cosinus de l'angle d'avancée et le cosinus de l'angle de recul de la goutte.

Lorsque la ligne triple avance, l'angle statique à l'avant est considéré comme étant l'angle d'avancée et à l'arrière, inversement, l'angle statique considéré est l'angle de recul. Entre les deux il existe une continuité d'angles statiques, dont la variation est supposée linéaire. Pour faire apparaître l'hystérésis d'angle de contact dans l'expression de la force motrice (3.40), nous définissons l'angle statique à une position donnée θ_s comme l'angle médian entre l'angle d'avancée θ_a et l'angle de recul θ_r à cette même position, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \theta_a = \theta_s + \frac{CAH}{2} \\ \theta_r = \theta_s - \frac{CAH}{2} \end{cases} \quad (3.41)$$

avec $CAH = \theta_a - \theta_r$ l'hystérésis d'angle de contact. On obtient donc une relation pour F_θ faisant apparaître explicitement l'hystérésis de l'angle de contact :

$$F_\theta(x_G, t) = \frac{\gamma_l R(x_G, t) \pi}{2} \left[\cos \left(\theta_s + \frac{CAH}{2} \right)_{x_G+R(x_G, t)} - \cos \left(\theta_s - \frac{CAH}{2} \right)_{x_G-R(x_G, t)} \right] \quad (3.42)$$

3.3.2 Minimisation de l'énergie libre de surface

L'énergie libre d'un système qui comprend une goutte liquide sur un substrat solide dans un gaz atmosphérique, est définie comme la somme des énergies de surface des trois interfaces :

$$dG = \gamma_{lv} dA_{lv} + \gamma_{sv} dA_{sv} + \gamma_{sl} dA_{sl} \quad (3.43)$$

Comme la variation de l'aire solide-vapeur est opposée à la variation de l'aire solide-liquide, on peut écrire :

$$dG = \gamma_{lv} dA_{lv} + \gamma_{sv} (-dA_{sl}) + \gamma_{sl} dA_{sl} \quad (3.44)$$

En tenant compte d'une contrainte de volume constant pour une calotte sphérique $dA_{lv} = dA_{sl} \cos \theta$ (voir Annexe C) ainsi,

$$\begin{aligned} dG &= \gamma_{lv} dA_{sl} \cos \theta_d + \gamma_{sv} (-dA_{sl}) + \gamma_{sl} dA_{sl} \\ &= dA_{sl} (\gamma_{lv} \cos \theta_d + \gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \end{aligned}$$

D'après l'équation de Young-Dupré, on en déduit :

$$dG = \gamma_{lv} (\cos \theta_s(x) - \cos \theta(x_G, t)) dA_{sl} \quad (3.45)$$

Nous cherchons à évaluer la forme géométrique de la goutte présentant l'énergie la plus faible, et ce à tout instant et en fonction de la position de la goutte sur le gradient de mouillabilité. Nous effectuons le calcul pour un gradient de mouillabilité en cosinus linéaire. Sachant que, $dA_{sl} = R dR d\phi$, on en déduit,

$$\frac{dG}{dR} = \gamma_v \int_0^{2\pi} (\cos\theta_s(x) - \cos\theta(x_G, t)) R(x_G, t) d\phi$$

où $x = x_G + R \cos \phi$ et $\cos \theta_s(x) = ax + b$, ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dR} &= \gamma_v R(x_G, t) \int_0^{2\pi} [a(x_G, t)x_G + a(x_G, t)R(x_G, t) \cos \phi + b(x_G, t) - \cos\theta(x_G, t)] d\phi \\ &= 2\pi\gamma_v R(x_G, t) [a(x_G, t)x_G + b(x_G, t) - \cos\theta(x_G, t)] \end{aligned} \quad (3.46)$$

Le minimum d'énergie libre de surface est donné pour $\frac{dG}{dR} = 0$ soit, $\cos \theta(x_G, t) = a(x_G, t)x_G + b(x_G, t) = \cos \theta_s(x_G)$. Finalement l'hypothèse consistant à considérer que l'énergie de surface est minimum à chaque instant conduit, dans le cas d'un gradient quelconque et en prenant en compte l'hystérésis d'angle de contact à,

$$\cos \theta(x_G, t) = \frac{1}{2} (\cos \theta_a(x_G + R(x_G, t)) + \cos \theta_r(x_G - R(x_G, t))) \quad (3.47)$$

Moumen et al. [71] et auparavant Brochard [54] ont également considéré que l'angle dynamique de la goutte est proche de l'angle statique au centre de masse de celle-ci, i.e. $\theta(x_G, t) = \theta_s(x_G)$. Cette hypothèse n'est toutefois vraie dans le cas de gradient faible car la moyenne des cosinus peut-être approximée par le cosinus des moyennes.

3.3.3 Expression de la force visqueuse

La goutte en mouvement est soumise à une contrainte pariétale. Cette contrainte engendre une force visqueuse qui est directement liée à la vitesse de la goutte. Brochard [54], puis Subramanian et al.[55] ont développé des modèles de forces visqueuses sur des surfaces avec gradient de mouillabilité en effectuant l'approximation de lubrification et en supposant un écoulement de type Poiseuille dans la goutte. Pour décrire l'hydrodynamique d'une goutte, les auteurs font l'hypothèse d'un écoulement d'un liquide Newtonien incompressible avec une masse volumique ρ et une viscosité dynamique μ constantes. Les ordres de grandeurs des viscosités dynamiques mises en jeu et des vitesses du centre de masse de la goutte trouvées expérimentalement permettent de faire l'hypothèse d'un écoulement de Stokes et par conséquent de négliger les effets d'inertie. L'expression de la force visqueuse de Brochard [54] intégrée sur toute la goutte s'écrit,

$$\begin{aligned} F_\mu(x_G, t) &= \int_0^{2\pi} \int_{R(1-\delta)}^{R(1-\varepsilon)} -3\mu U(x_G, t) \frac{r dr d\phi}{(R-r) \tan \theta(x_G, t)} \\ &= -\frac{6\mu\pi}{\tan \theta(x_G, t)} U_G(x_G, t) R(x_G, t) \left(\ln \left(\frac{\varepsilon}{\delta} \right) + \delta - \varepsilon \right) \end{aligned} \quad (3.48)$$

Cette expression de la force visqueuse résulte de l'intégration sur une région proche de la ligne de contact de la goutte (entre $R(1 - \varepsilon)$ et $R(1 - \delta)$) tout en excluant la singularité. Ce modèle ne prend en compte que les coins de la goutte sphérique. On remarquera que la vitesse d'étalement n'intervient pas dans la force visqueuse seule la vitesse du centre de masse apparaît. Les paramètres $R\varepsilon$ et $R\delta$ correspondent aux longueurs de coupure des échelles microscopique et macroscopique respectivement.

Subramanian et al. [55] obtiennent deux expressions de la force hydrodynamique. La première expression consiste à approximer la forme de la goutte comme un ensemble de coins, et la deuxième utilise, comme Brochard, la théorie de la lubrification tout en conservant l'expression géométrique qui relie l'épaisseur de la goutte au rayon et à l'angle de contact dynamique pour intégrer la force. Les deux mé-

thodes donnent des résultats identiques lorsque des angles très petits sont considérés et on ne distingue des écarts conséquents ($> 10\% \sim 15\%$) que lorsque les angles sont supérieurs à 70° . Par conséquent nous avons choisi la deuxième méthode qui a l'avantage d'être analytique. Après intégration sur toute la goutte l'expression de la force hydrodynamique est :

$$F_\mu(x_G, t) = -6\mu\pi U(x_G, t)R(x_G, t)(g(\theta, 1 - \varepsilon) - g(\theta, 0)) \quad (3.49)$$

avec,

$$g(\theta, \zeta) = -[\cot \theta(x_G, t) \ln \left(\sqrt{\csc^2 \theta(x_G, t) - \zeta^2} - \cot \theta(x_G, t) \right) + \sqrt{\csc^2 \theta(x_G, t) - \zeta^2} - \cot \theta(x_G, t)]$$

Afin d'éviter la singularité de la contrainte, les auteurs ont tronqué le domaine d'intégration de la même façon que Brochard à une distance égale à $R\varepsilon$ proche de la ligne de contact.

Finalement, le système d'équations constituant le modèle physique qui décrit le comportement dynamique d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité en prenant en compte l'hystérésis d'angle de contact s'écrit en reprenant les équations (3.36), (3.42), (3.49) et (3.47)

$$U(x_G, t) = \frac{\gamma_v \left(\cos \left(\theta_s + \frac{CAH}{2} \right)_{x_G + R(x_G, t)} - \cos \left(\theta_s - \frac{CAH}{2} \right)_{x_G - R(x_G, t)} \right)}{12\mu (g(\theta, 1 - \varepsilon) - g(\theta, 0))} \quad (3.50)$$

avec,

$$\begin{cases} R(x_G, t) = \sin \theta(x_G, t) \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} (2 - 3 \cos \theta(x_G, t) + \cos^3 \theta(x_G, t))^{-1/3} \\ \cos \theta(x_G, t) = \frac{1}{2} (\cos \theta_a(x_G + R(x_G, t)) + \cos \theta_r(x_G - R(x_G, t))) \end{cases} \quad (3.51)$$

3.3.4 Résultats

3.3.4.1 Détermination de l'hystérésis d'angle de contact à partir des données de Moumen et al. (2006)

Données expérimentales Dans ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus avec le modèle dynamique avec hystérésis présenté précédemment. Les données expérimentales sont extraites de Moumen et al. [71], qui a réalisé d'importants travaux expérimentaux et qui, contrairement à d'autres études qui fournissent uniquement un ordre de grandeur de la vitesse, donnent précisément l'évolution temporelle de la position du centre de masse de la goutte. Le but de cette section est de présenter les résultats obtenus par notre modèle et de les comparer avec les données expérimentales de la littérature. Contrairement aux modèles déjà présents dans la littérature, notre modèle fait apparaître explicitement l'hystérésis d'angle de contact, c'est-à-dire que si on connaît le gradient de mouillabilité et l'hystérésis de la surface, le modèle est capable de prédire le profil de vitesse du centre de masse de la gouttelette. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué, ce modèle n'est adapté qu'aux gouttes de petites tailles, c'est-à-dire que la longueur capillaire L_{cap} est grande devant le rayon de la goutte, de façon à ce que la goutte conserve sa forme de calotte sphérique tout au long de sa trajectoire. Ainsi seule les expériences de Moumen et al. [71] vérifiant cette hypothèse seront considérées. Les essais réalisés sur les gouttes supérieures à $2 \mu L$ ne sont pas considérés.

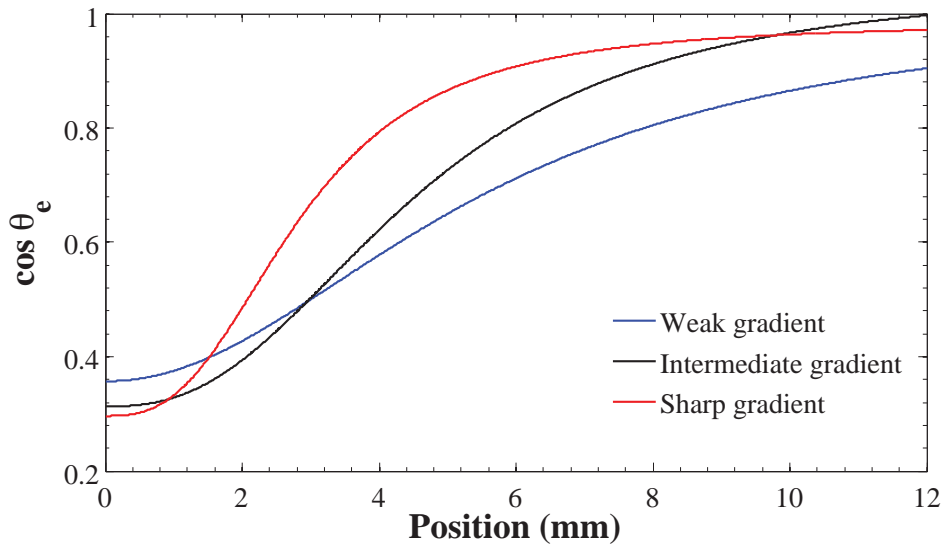


FIGURE 3.10 – Fonction sigmoïde représentant le cosinus de l'angle de contact statique θ_s des trois intensités de gradients de mouillabilité en fonction de la position sur la surface [71]. Le fluide d'étude utilisé par les auteurs est le tétraéthylène glycol

Moumen et al. [71] ont préparé trois gradients de mouillabilité d'intensités différentes nommés « *weak* », « *intermediate* » et « *sharp* » pour *faible*, *intermédiaire* et *fort* respectivement. A chaque gradient de mouillabilité correspond un tracé sur le graphique de la figure 3.10. Pour des raisons de commodité dans le calcul des forces, les auteurs ont ajusté les données expérimentales de l'angle de contact avec une fonction de type sigmoïde logistique à quatre paramètres. Les profils de vitesse présentés par la suite concernent dans un premier temps le gradient dit "*intermediate*". La longueur de glissement choisie pour le calcul de la force visqueuse (voir Eq. (3.49)) est fixée à $L_s = \varepsilon R(x_G, t) = 0,5 \times 10^{-9} m$. Par la suite une étude de sensibilité à ce paramètre sera effectuée. Le fluide d'étude de la campagne expérimentale de Moumen et al. est le tétraéthylène glycol. Dans un premier temps, nous présentons le profil de vitesse pour un seul volume de goutte puis pour l'ensemble des volumes et enfin pour l'ensemble des gradients de mouillabilité.

Résolution numérique par méthode inverse Le modèle décrit précédemment permet de simuler et de prévoir le déplacement d'une goutte de liquide posée sur une surface avec un gradient de mouillabilité quelconque et une hystérésis d'angle de contact connue. Cependant, Moumen et al. [71] ne fournissent pas l'hystérésis d'angle de contact de leurs surfaces. Nous utilisons donc une méthode inverse afin de déterminer l'hystérésis le long du gradient d'angle de contact à partir des données recueillies sur les trajectoires de gouttes. Une méthode d'optimisation par les moindres-carrés avec contrainte a permis d'identifier le paramètre d'hystérésis en posant la vitesse comme variable d'étude. La figure 3.11 présente l'algorithme utilisé pour la résolution numérique de ce modèle dynamique. Les paramètres d'entrée de ce modèle sont les suivants :

- le volume de la goutte,
- la viscosité dynamique du liquide μ ,
- la masse volumique du liquide ρ ,
- la tension superficielle γ_v ,
- la longueur L et l'inclinaison de la surface solide α ,
- le profil de l'angle de contact statique et la valeur initiale de l'hystérésis,
- la position et la vitesse du centre de masse de la goutte (x_{exp} et U_{exp}).

Les grandeurs de sortie sont :

- les vitesses du centre de masse et d'étalement de la goutte $U(t)$ et $\frac{dR(t)}{dt}$,
- l'hystérésis d'angle de contact (CAH) à chaque position du centre de masse de la goutte,

- l'angle de contact dynamique $\theta(t)$,
- les rayons de courbure $R_c(t)$ et du pied de la goutte $R(t)$,
- les forces motrice et visqueuse à chaque position du centre de masse de la goutte

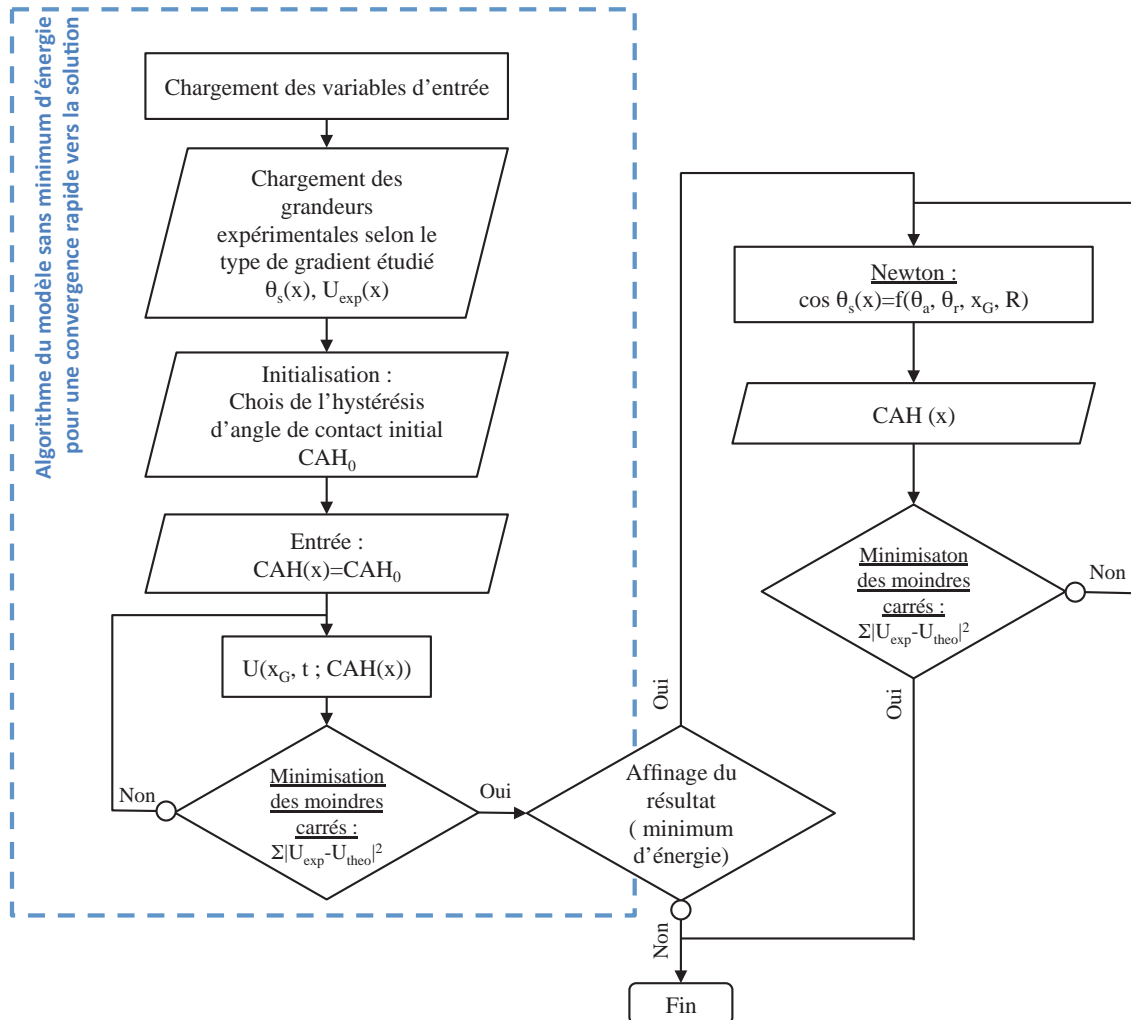


FIGURE 3.11 – Algorithme de la résolution numérique du modèle dynamique.

La résolution du problème physique nécessite la connaissance des valeurs de l'hystérésis d'angle de contact en $x_G + R$ et $x_G - R$ (Eq. (3.42)), par conséquent nous avons choisi un algorithme de minimisation des moindres carrés en utilisant une méthode du gradient, i.e. descente selon la pente la plus forte, à pas d'amplitude limitée pour déterminer l'ensemble des n variables du vecteur CAH ($CAH \in \mathbb{R}^n$). La figure 3.12 montre un exemple de convergence de la résolution numérique pour la goutte de tétraéthylène glycol de volume 500 nL qui permet d'obtenir le profil de vitesse expérimental et le champ d'hystérésis d'angle de contact associé à ce profil. Il existe trois graphiques permettant d'estimer une bonne convergence. Le premier graphique (a) montre la valeur du paramètre d'hystérésis d'angle de contact (CAH) de chaque maille. Ces valeurs de CAH tendent vers des valeurs constantes ce qui montre la convergence de la résolution numérique. Le deuxième graphique (b) montre le résidu à chaque itération pour chaque maille de CAH , i.e. $Résidu(i) = |CAH(i) - CAH(i-1)|$. Et enfin, le graphique (c) montre la somme des écarts au carré du paramètre d'étude, i.e. $\Sigma |U_{exp} - U_{theo}|^2$. On observe bien, sur ces deux derniers graphiques, que les courbes tendent vers zéro.

Résultats La figure 3.13 compare les profils de vitesses mesurés et calculés avec le modèle physique décrit précédemment. L'expérience (représenté par des losanges rouges) correspond à une goutte de tétraéthylène glycol posée sur le gradient de mouillabilité dit intermédiaire de Moumen et al. [71]. Le

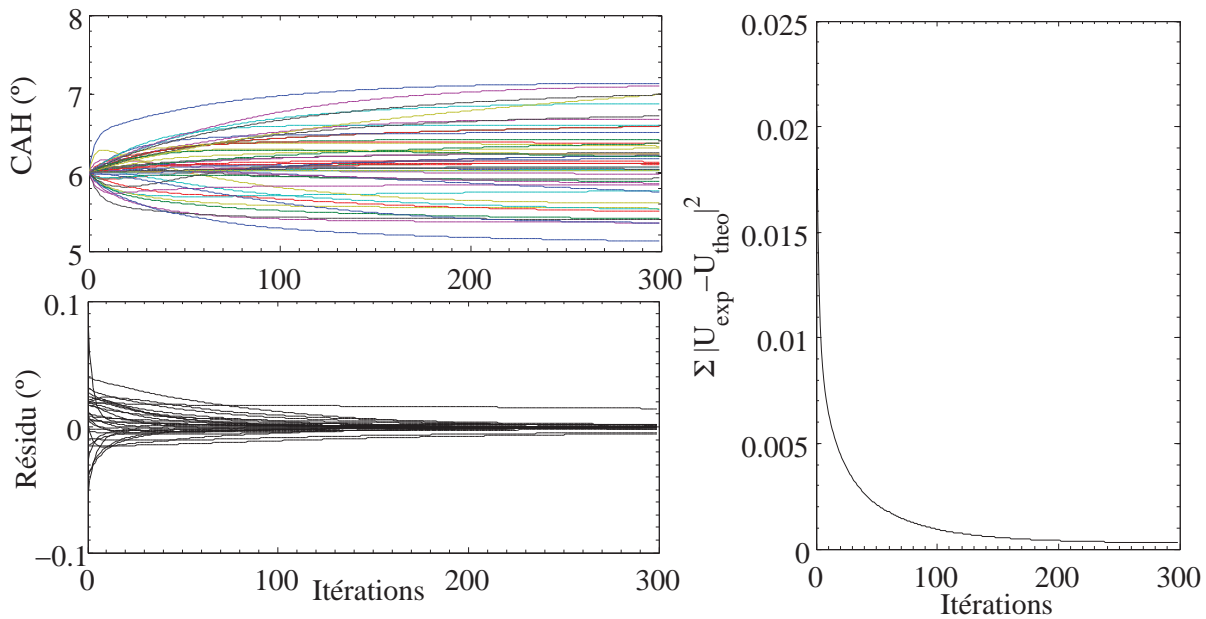


FIGURE 3.12 – Exemple de convergence de la résolution numérique pour la goutte de tétraéthylène glycol de volume 500 nL. L’hystérésis de départ est de 6° et le maillage compte 50 points équidistants les uns des autres.

volume de la goutte est égal à 500 nL. On remarque deux phases dans le profil. Une première phase d’accélération dans laquelle la goutte accélère jusqu’à atteindre sa vitesse maximale et une deuxième phase de décélération dans laquelle la goutte freine jusqu’à l’arrêt complet. La courbe noire correspond à la trajectoire obtenue après résolution visant à évaluer l’hystérésis de l’angle de contact en chaque position par méthode inverse, ce qui nous donne un profil de l’hystérésis pour cette expérience. Ainsi, comme le montre la figure 3.14, ce profil d’hystérésis d’angle de contact calculé pour ajuster les données expérimentales et le modèle varie entre 5° et 7° pour l’expérience de Moumen avec la goutte de volume 500 nL. Cette gamme correspond à l’ordre de grandeur des valeurs données dans la littérature. En effet, Daniel et Chaudhury [59] annoncent des valeurs semblables d’hystérésis d’angle de contact pour un traitement identique à celui effectué par Moumen et al.

La force motrice tenant compte de l’hystérésis d’angle de contact (3.37) implique une relation entre les angles à l’avant et l’arrière de la goutte. Moumen et al. [71], en retranchant le rayon critique du rayon de la base de la goutte afin de diminuer la force motrice, ont réussi à bien corréliser les données expérimentales à leur modèle seulement dans la phase de décélération de la trajectoire. Dans la phase d’accélération, la force motrice demeure assez largement sur-estimée. Une explication possible est représentée dans la figure 3.13. Celle-ci montre le profil de vitesse avec des hystérésis d’angle de contact homogènes de 5° et 7° respectivement. On remarque que la vitesse est plus sensible à l’effet de l’hystérésis dans la phase d’accélération que dans la phase de décélération. L’encart représente le rayon du pied de la goutte en fonction de la position. Ce dernier augmente de 0,75 mm à 1,11 mm. La goutte s’étale donc au cours de son déplacement vers les régions les plus mouillantes.

Dans la figure 3.15, nous avons tracé les profils de vitesses pour différents volumes de gouttes. Compte-tenu des hypothèses concernant la sphéricité de la goutte et la variation linéaire du cosinus de l’angle d’équilibre entre l’angle d’avancée à l’avant et l’angle de recul à l’arrière de la goutte, nous avons considéré les gouttes dont le volume n’excède pas 1000 nL (pour respecter le critère (3.38)). Le comportement dynamique de la goutte reste similaire quel que soit le volume : la vitesse du centre de masse atteint son maximum sur les premiers millimètres, puis il y a une décélération au fur et à mesure que la goutte empiète sur les parties de plus en plus hydrophiles du gradient. La figure 3.15 montre les différents profils d’hystérésis d’angle de contact identifiés à partir des résultats expérimentaux de la cinétique des gouttes. On remarque que la valeur moyenne de l’hystérésis sur ces profils varie entre

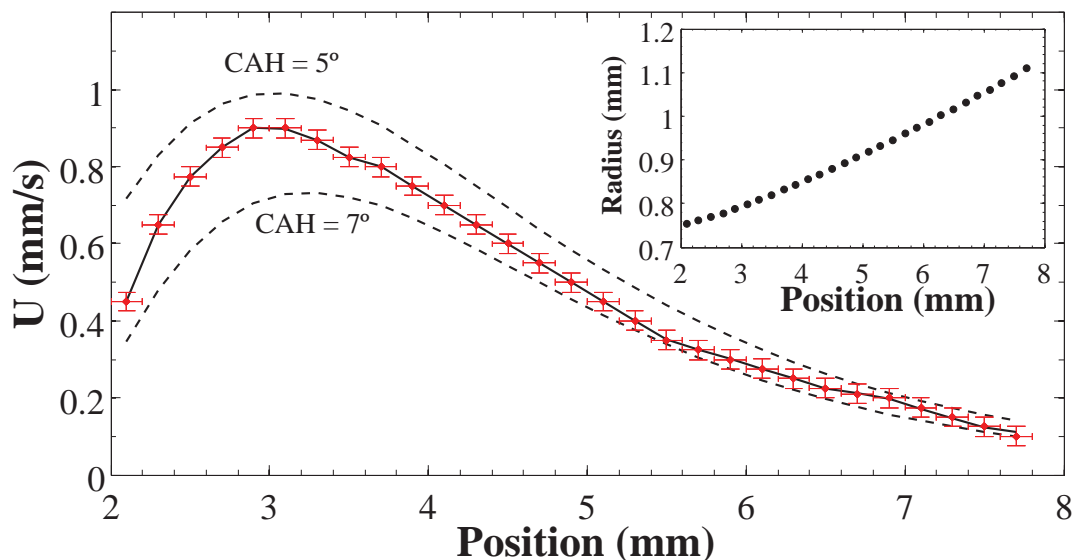


FIGURE 3.13 – Comparaison entre les vitesses expérimentales de Moumen et al. et les vitesses obtenues avec le modèle développé dans le cadre de ce travail pour une goutte de 500 nL placée sur le gradient dit « intermédiaire » et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m. Les losanges rouges représentent les données expérimentales extraites de [71], les courbes en pointillées représentent les résultats du modèle en utilisant des hystérésis d'angle de contact constantes tandis que la courbe en noir montre les résultats obtenus en ajustant l'hystérésis d'angle de contact à chaque position. Le graphique à l'intérieur montre le rayon du pied de la goutte en fonction de la position du centre de masse.

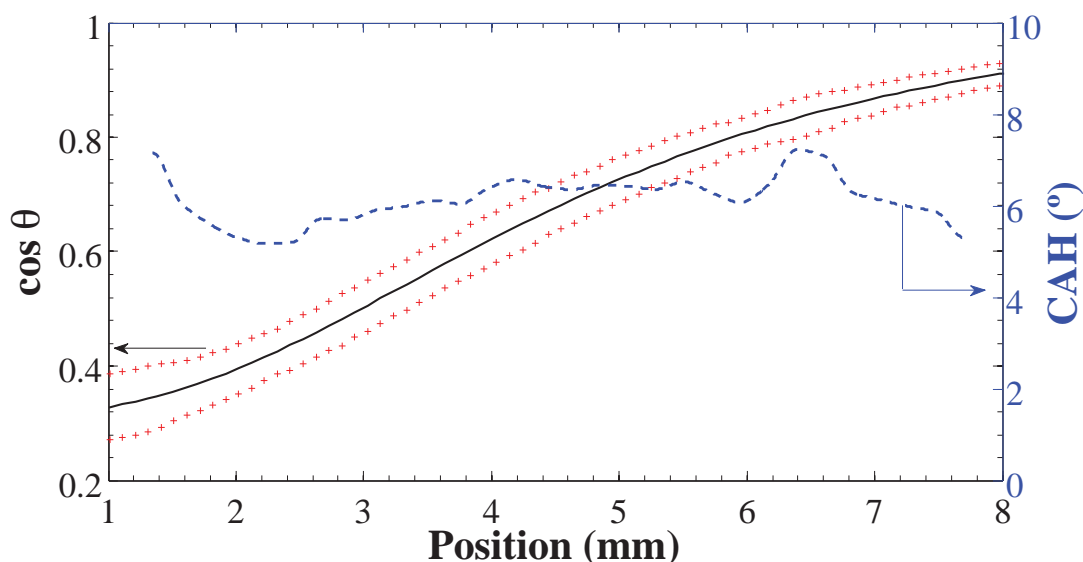


FIGURE 3.14 – La courbe noire représente le cosinus de l'angle d'équilibre définie par Moumen et al. [71] par une fonction de type sigmoïde logistique. Les croix rouges représentent les cosinus des angles d'avancée et de recul qui permettent le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle et finalement la courbe en pointillée bleue représente la fonction hystérésis d'angle de contact. Le volume de la goutte est 500 nL, le gradient est celui dit « intermédiaire » et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m.

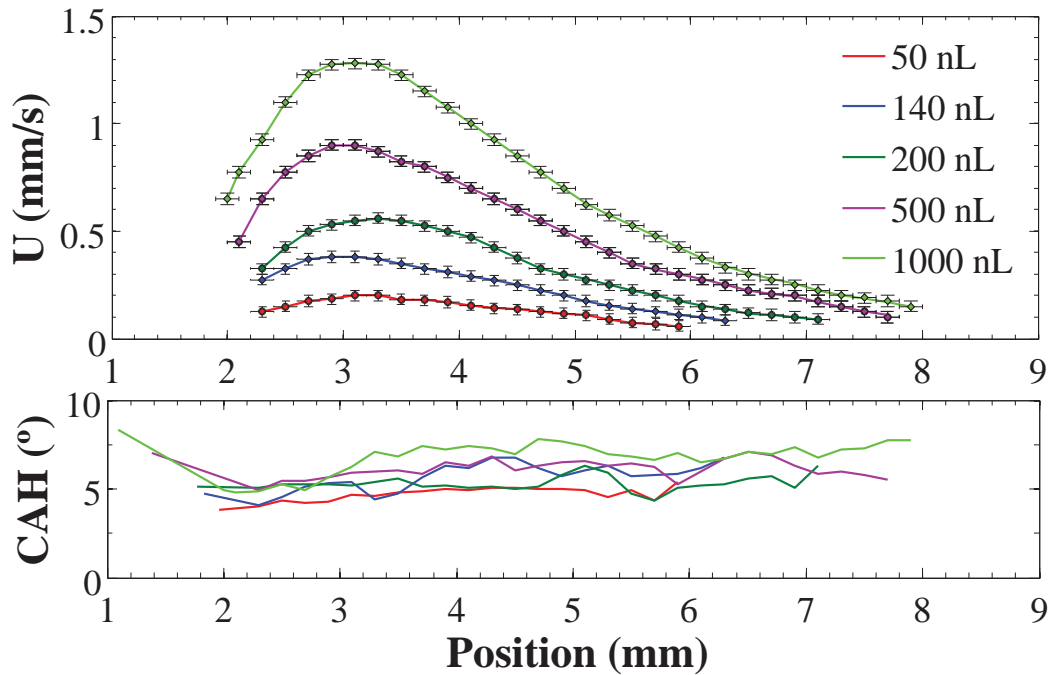


FIGURE 3.15 – Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales extraites de [71] pour différents volumes de goutte et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m sur un gradient de mouillabilité d'intensité intermédiaire. Pour chaque volume de goutte correspond un profil d'hystérésis d'angle de contact $CAH(x)$ représenté sur la même figure. Les résultats correspondant à des volumes de 50, 140, 200, 500 et 1000 nL sont représentés en rouge, bleu, vert foncé, rose et vert clair respectivement.

TABLE 3.1 – Tableau représentant les valeurs moyennes des hystérésis d'angle de contact ainsi que les écart-types calculées avec la force motrice (3.42) pour les trois gradients de Moumen et al. [71] et différents volumes inférieurs ou égaux à 2000 nL. Le symbole (-) indique que l'essai est non réalisé.

Volume (nL)	50	140	150	200	500	1000	2000
Faible	-	-	-	-	$6,15 \pm 0,55$	$6,39 \pm 0,48$	$6,18 \pm 0,96$
Intermédiaire	$4,42 \pm 0,43$	$5,34 \pm 0,97$	-	$5,31 \pm 0,65$	$5,46 \pm 1,09$	$6,69 \pm 0,95$	-
Fort	$6,03 \pm 0,88$	-	$5,02 \pm 0,98$	-	$4,93 \pm 1,83$	-	-

$4,42^\circ$ et $6,69^\circ$ ce qui, là encore, est conforme aux valeurs disponibles dans la littérature. Les figures suivantes 3.16 et 3.17 montrent aussi les profils d'hystérésis d'angle de contact mais pour les gradients d'intensités faible et forte respectivement.

Nous avons regroupé dans le tableau 3.1 les valeurs moyennes des trois profils d'hystérésis d'angle de contact pour les différents gradients établis par Moumen et al. [71] et les différents volumes de gouttes. Premièrement, on remarque que plus le gradient est fort, plus le volume nécessaire pour faire bouger la goutte est faible. En effet, pour le gradient dit *fort*, les volumes de gouttes supérieur à 50 nL sont suffisants tandis que le gradient dit *faible* nécessite des volumes supérieurs à 500 nL. Ainsi, il est possible de déplacer des gouttes de petites tailles à condition que le gradient de mouillabilité soit suffisamment fort. Concernant l'hystérésis d'angle de contact, les valeurs moyennes des hystérésis de l'angle de contact sont comprises dans un intervalle assez réduit, entre $4,42^\circ$ et $6,69^\circ$ quels que soient le gradient et le volume de goutte.

Comme il a été mentionné précédemment, le modèle que nous présentons dans ce chapitre prend en compte la longueur de glissement $L_g = \varepsilon R$, ce qui équivaut à la longueur à partir de laquelle l'approche macroscopique ne permet plus de décrire tous les phénomènes physiques. Plusieurs auteurs ont tentés de développer des modèles dans cette région proche de la ligne de contact afin de prédire sa valeur [32, 54, 78]. Dans ce travail, nous avons choisi de faire une étude de sensibilité du modèle à ce para-

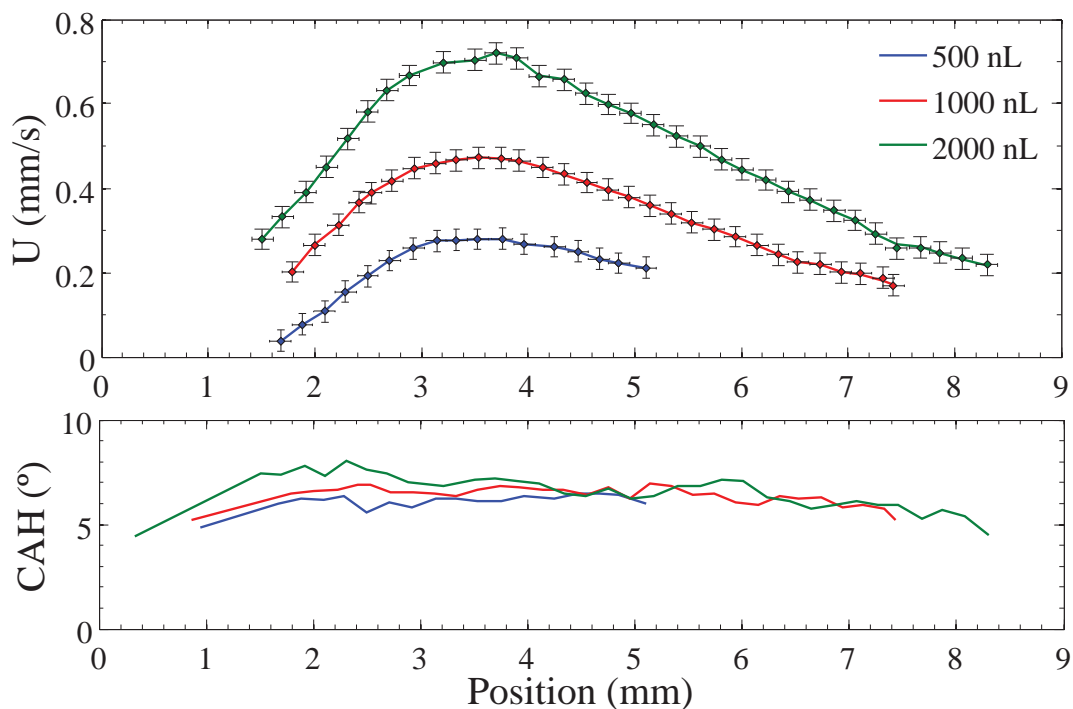


FIGURE 3.16 – Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales extraites de [71] pour différents volumes de goutte et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m sur un gradient de mouillabilité d'intensité faible. A chaque volume de goutte correspond un profil d'hystérésis d'angle de contact CAH (x) représenté sur la même figure.

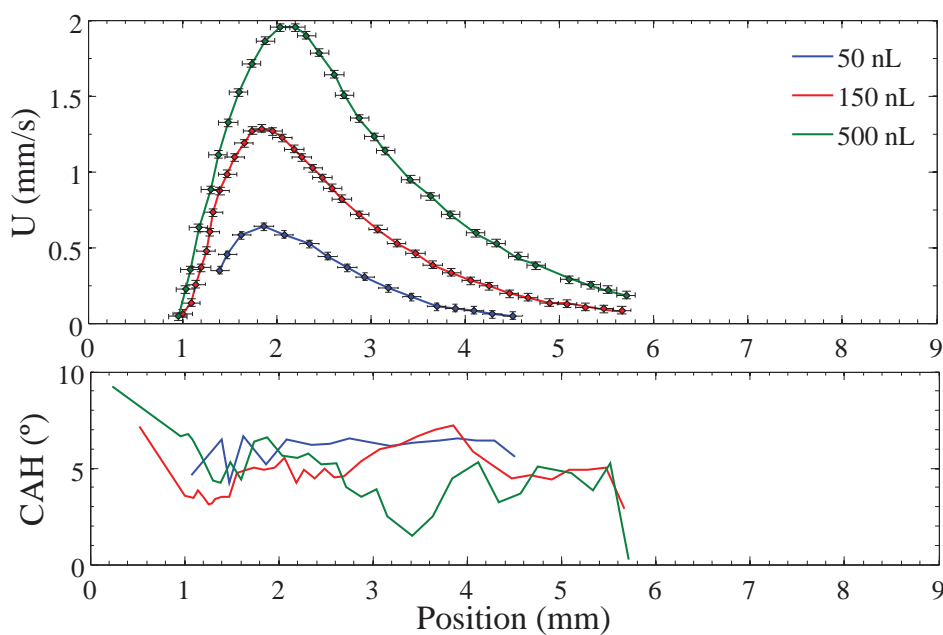


FIGURE 3.17 – Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales extraites de [71] pour différents volumes de goutte et $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m sur un gradient de mouillabilité d'intensité forte. A chaque volume de goutte correspond un profil d'hystérésis d'angle de contact CAH (x) représenté sur la même figure.

mètre. La figure suivante 3.18 montre les valeurs moyennes d'hystérésis d'angle de contact évaluées pour différentes longueurs de glissement comprises entre $10^{-10}m$ et $10^{-9}m$ pour une goutte de $500 nL$ sur le gradient *intermédiaire*. On remarque que l'hystérésis est peu influencée par la longueur de glissement dans cette gamme. Dans la suite, une valeur unique de $0,5 \cdot 10^{-9}$ sera donc considérée.

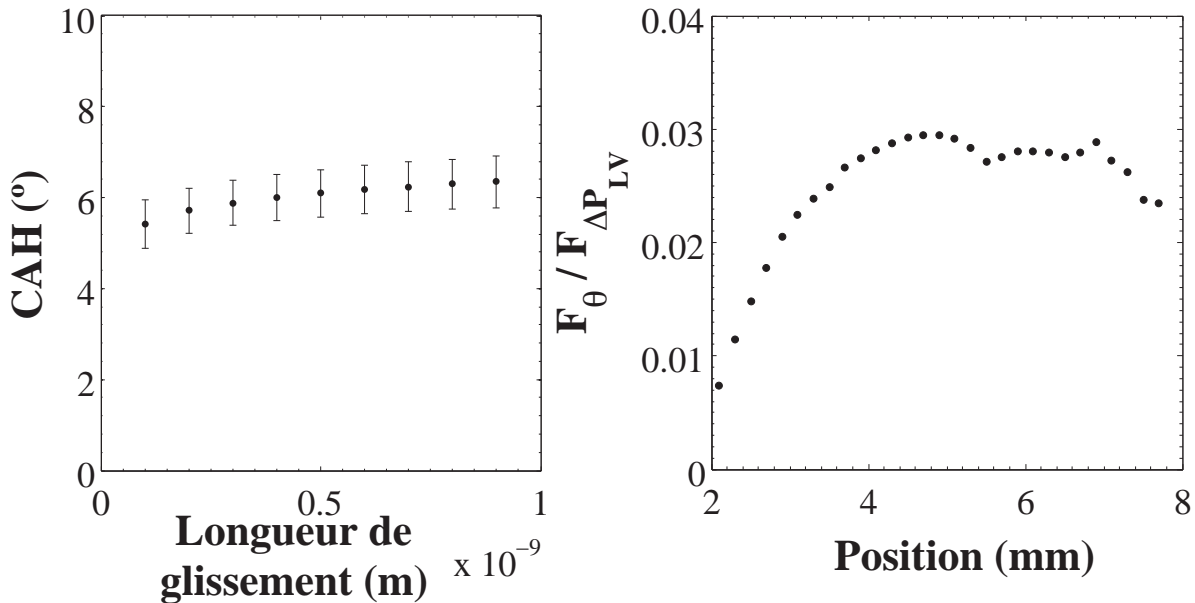


FIGURE 3.18 – Valeurs moyennes de l'hystérésis d'angle de contact en fonction de la longueur de glissement L_s pour la goutte de volume $500 nL$ et le gradient dit intermédiaire (à gauche). Les valeurs moyennes sont calculées sur un profil d'hystérésis d'angle de contact et sont représentées avec leurs écart-types respectifs. Graphique représentant le critère (3.38) pour une goutte de $500 nL$ et $L_s = 0,5 \times 10^{-9} m$ posée sur un gradient de mouillabilité intermédiaire en fonction de la position sur le substrat (à droite).

Les variations locales du gradient de mouillabilité et de l'hystérésis d'angle de contact créent un déséquilibre local de la force motrice au niveau de la ligne de contact de la goutte qui influence l'intensité de la vitesse du centre de masse de la goutte. Comme nous l'avons déjà évoqué, le terme d'inertie est négligeable devant les forces motrice et visqueuse. Dans le but d'établir un critère de validité du modèle nous avons comparé la force motrice qui génère le déplacement à la force de cohésion au niveau de l'interface liquide-vapeur qui maintient la goutte sous sa forme de calotte sphérique. L'expression (3.38) montre la compétition entre ces deux forces. Le graphique (b) de la figure 3.18 montre le profil de ce critère. Malgré un comportement inverse entre ces deux forces (la force de cohésion diminue tandis que la force motrice augmente avec la position), on peut voir sur le graphique que la force motrice prenant en compte l'hystérésis d'angle de contact reste deux ordres de grandeurs inférieure à la force générée par la différence de pression de Laplace-Young s'appliquant sur l'interface liquide-vapeur. Ainsi, lors du déplacement la goutte, conserve sa forme de calotte sphérique. Ce qui est en cohérence avec les mesures expérimentales de Moumen et al. qui montrent que malgré les hétérogénéités de la surface, les gouttes conservent lors de leur déplacement des angles extrêmement proches à l'avant et à l'arrière.

3.3.4.2 Détermination de l'hystérésis d'angle de contact pour des expériences réalisées avec de l'eau

Dans cette section, nous développons les résultats obtenus avec une goutte d'eau cette fois-ci posée sur un gradient de mouillabilité préparé par la méthode de silanisation utilisée dans notre laboratoire. Le gradient de tension de surface a été obtenu en utilisant une méthode identique à celle décrite par Moumen

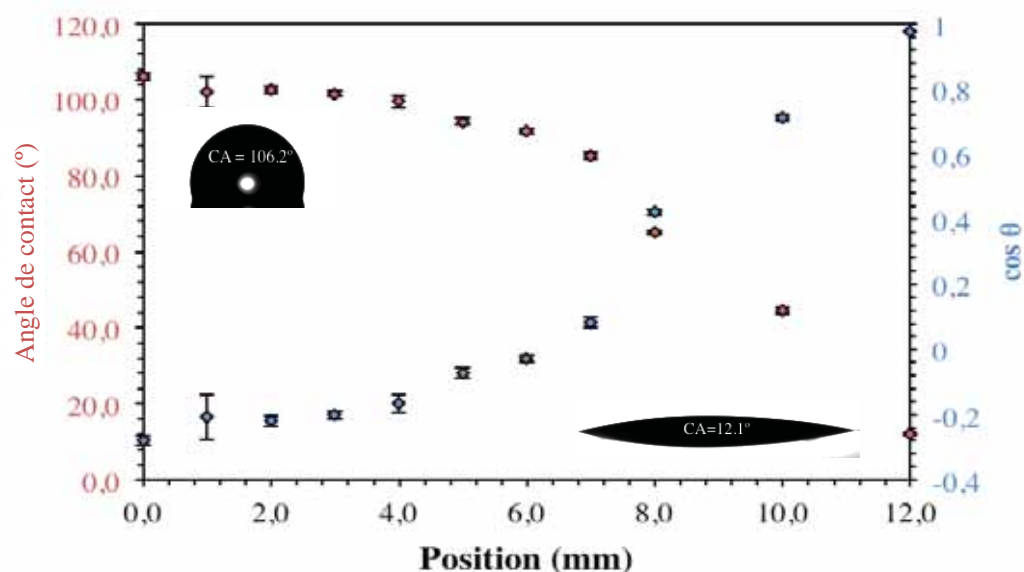


FIGURE 3.19 – Caractérisation des angles de contact en rouge (ordonnées de gauche), et cosinus des angles de contact en bleu (ordonnées de droite) en fonction de la position sur le substrat. Les mesures d’angles de contact ont été effectuées avec le DIGIDROP.

et al. [71] et Chaudhury et Whitesides [2]. Une goutte de trichloro(octyl)silane est placée à environ 1 mm au-dessus de la surface solide (cf. Chapitre 2). Les vapeurs du produit chimique diffusent imprimant ainsi un gradient de concentration sur la surface du substrat. Comme le dépôt est fait avec une goutte au centre du substrat contrairement à un fil imbibé [71], le gradient est radial. La figure 3.19 montre l’angle de mouillage en fonction de la position sur la lame de verre sur un axe radial du gradient.

La figure 3.20 montre le profil de vitesse expérimental et le profil extrait du modèle en ajustant le paramètre d’hystérésis d’angle de contact. Comme il est visible sur la figure, le modèle ne réussit pas à converger correctement. Comme nous l’avons déjà expliqué il est nécessaire de connaître l’hystérésis d’angle de contact aux positions $x_G - R(x_G)$ et $x_G + R(x_G)$ et le déplacement total de la goutte étant très faible devant la taille de celle-ci ces effets de bords ne sont plus négligeables. Cependant, malgré des hypothèses fortes le modèle trouve des ordres de grandeurs de l’hystérésis d’angle de contact raisonnables. En effet, Quéré [28] montre que l’hystérésis d’angle de contact du couple eau et surface de verre traitée est supérieur à 20° dans toutes les expériences disponibles dans la littérature.

Cette forte valeur de l’hystérésis de l’angle de contact se traduit par une distance de déplacement très courte, de telle sorte que la taille de la goutte ne peut plus être considérée comme petite devant la dimension de la zone effective avec le gradient. Dans ces conditions, le problème inverse ne peut plus être résolu convenablement, et le modèle proposé ici ne peut plus qu’être utilisée pour la résolution d’un problème direct (ce qui imposerait de connaître au préalable le champ d’hystérésis de la surface considérée).

3.4 Analyse du modèle

Comme nous l’avons déjà évoqué précédemment, Moumen et al. [71] ont pris en compte la baisse de la force motrice induite par l’hystérésis d’angle de contact en réduisant le rayon de la base de la goutte en lui retranchant une valeur constante appelée rayon critique. Dans ce paragraphe, la démarche des auteurs est analysée et les valeurs de l’hystérésis d’angle de contact associées sont déterminées. L’objectif ici est de comprendre les principales différences entre les deux approches théoriques.

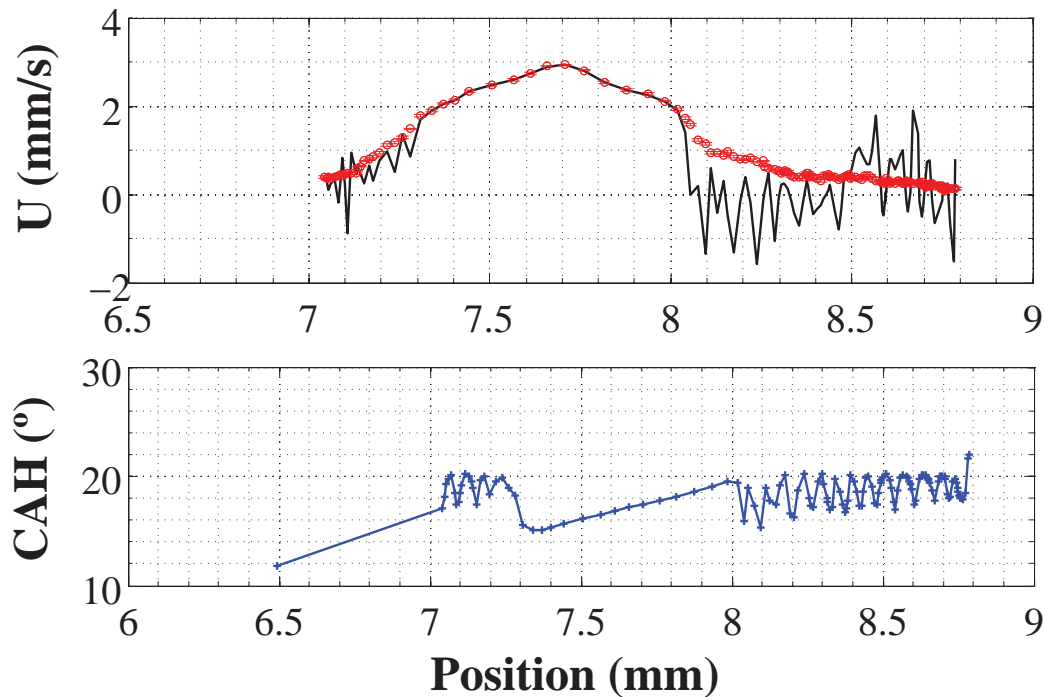


FIGURE 3.20 – Comparaison des résultats du modèle avec les vitesses expérimentales pour une goutte d'eau de volume 500 nL et une longueur de glissement de $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m. Le profil de CAH qui correspond à cette modélisation est également représenté en fonction de la position.

3.4.1 Estimation de l'hystérésis d'angle de contact issu du modèle de Moumen et al.

Le modèle de Moumen et al. est basé sur le fait que, à partir de considérations géométriques (voir figure 3.21), la différence des cosinus entre les angles d'avancée et de recul d'une goutte quelconque posée sur un gradient de mouillabilité est égale à la différence des cosinus entre les angles statiques à l'avant et à l'arrière d'une goutte imaginaire de rayon $R - R^*$. R^* représente alors le rayon critique, c'est-à-dire le plus petit rayon à partir duquel la goutte se met en mouvement du fait du gradient de mouillabilité. La force motrice sans hystérésis est proportionnelle à la différence des ordonnées entre A et B, tandis que la force réduite est proportionnelle à la différence des ordonnées des points A' et B'. Cette différence est exactement la même que celle entre les ordonnées des points A'' et B''. Ces considérations sont purement géométriques et ne sont valables que lorsque les courbes $\cos \theta_a$, $\cos \theta_r$ et $\cos \theta_s$ sont parallèles. Cette hypothèse géométrique implique que l'hystérésis de l'angle de contact reste constante sur toute la zone où se situe la ligne de contact ce qui, aux vues des analyses effectuées précédemment dans le chapitre, n'apparaît pas forcément vrai. En effet, nous avons précédemment montré que les hétérogénéités de l'hystérésis d'angle de contact sont très importantes et influencent de façon significative la dynamique de la goutte.

Comme le montre la figure 3.22, nous avons déduit le profil de l'hystérésis d'angle de contact de Moumen en comparant l'expression de la force motrice donnée par les auteurs et celle que nous avons établie précédemment (3.42). On peut voir que l'hystérésis des auteurs est très faible dans la phase d'accélération de la goutte ce qui explique leur surestimation de la force motrice dans les premiers instants. Même si le profil d'hystérésis déduit pour Moumen et al. n'est que de 2° à 3° différent de celui que nous avons évalué, les profils de vitesse sont très différents, ce qui prouve une fois de plus que le profil de vitesse est très sensible à l'hystérésis d'angle de contact. De plus, la courbe représentant l'hystérésis de Moumen et al. est croissante et monotone or il n'y a pas de raisons physiques a priori

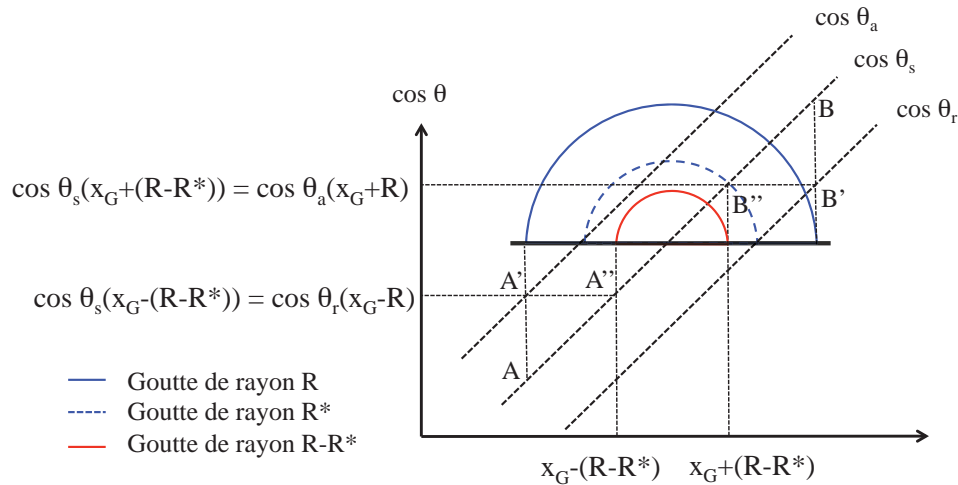


FIGURE 3.21 – Considérations géométriques de Moumen et al. [71]. Ce schéma montre, selon les auteurs, comment l'effet de l'hystérésis peut être ajusté en évaluant la différence des cosinus entre les angles statiques à l'avant et à l'arrière d'une goutte imaginaire de rayon $R - R^*$.

expliquant cette tendance.

La figure 3.23 montre les profils de vitesse recalculés notre modèle avec le profil d'hystérésis d'angle de contact déduit des valeurs de R^* de Moumen et al. (croix rouges dans la figure 3.22). On s'aperçoit qu'il y a une légère différence d'environ 10% entre le profil ainsi recalculé et le profil prédit par Moumen et al. qui décroît avec la position. Cette différence correspond à l'utilisation de l'expression de la force visqueuse avec approximation de lubrification qui se résout de façon analytique tandis que Moumen et al. [71] ont utilisé une deuxième expression également établit par Subramanian et al. [55], qui nécessite une résolution numérique. Ces derniers ont montré que les deux expressions sont proches pour les angles de contact inférieurs à 50° environ.

3.4.2 Estimation du rayon critique d'une goutte posée sur une surface inclinée avec gradient de mouillabilité

Moumen et al. [71] ont établi un rayon de pied de goutte critique de façon empirique, en estimant la taille à partir de laquelle la goutte posée sur un gradient de mouillabilité se met à bouger. Les auteurs déterminent cette valeur par extrapolation. Ils tracent pour cela le rayon du pied de la goutte pour différentes positions sur le gradient en fonction de la vitesse et remarquent une tendance linéaire qui montre l'existence d'un rayon critique lorsque la vitesse est nulle. Expérimentalement, il est aisé de remarquer qu'il existe une taille de goutte à partir de laquelle le déplacement s'effectue grâce au gradient d'énergie de surface. Par la suite, nous allons déterminer mathématiquement l'expression de ce rayon critique en regardant à partir de la force motrice établie précédemment (3.42) qui dépend de l'hystérésis d'angle de contact local de la surface la taille minimale de goutte nécessaire pour provoquer le mouvement de la goutte. Le but de cette étude est de déterminer et d'analyser le rayon critique pour des gouttes posées sur des surfaces inclinées avec gradient de mouillabilité. Par conséquent, deux forces sont mises en évidence, la première est la force motrice due au gradient de mouillabilité F_θ et la deuxième est la gravité F_g . D'après le principe fondamental de la dynamique, deux situations de la goutte sont possibles :

- $F_\theta > |F_g|$: la goutte glisse vers le haut sur la pente,
- $F_\theta < |F_g|$: la goutte glisse vers le bas sur la pente.

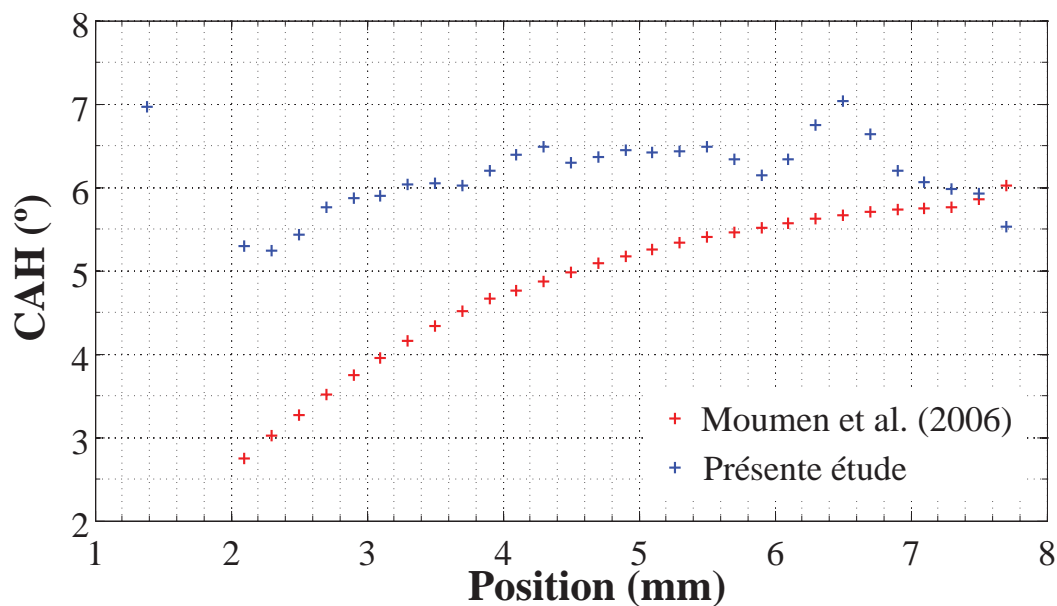


FIGURE 3.22 – Comparaison des hystérésis d'angle de contact évaluées avec le modèle présenté dans ce travail et celui déduit de Moumen et al. [71].

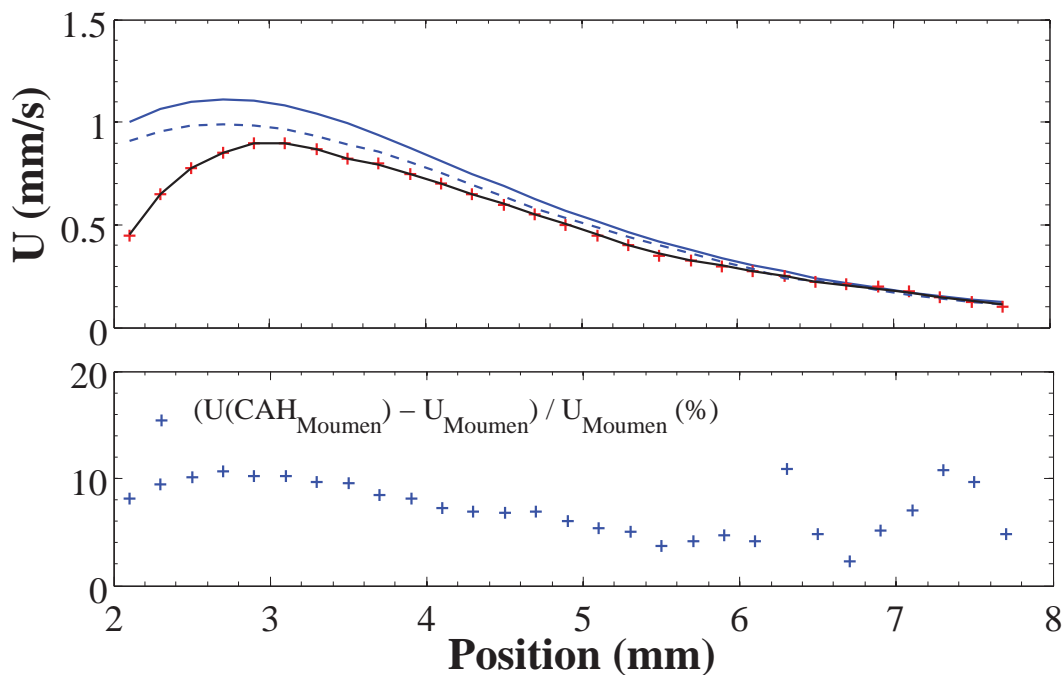


FIGURE 3.23 – Comparaison du profil de vitesse prédit par Moumen et al. [71] (courbe bleu en pointillées) et ce même profil de vitesse reconstruit à partir de l'hystérésis d'angle de contact (courbe bleu en trait plein). Les croix rouges représentent les résultats expérimentaux.

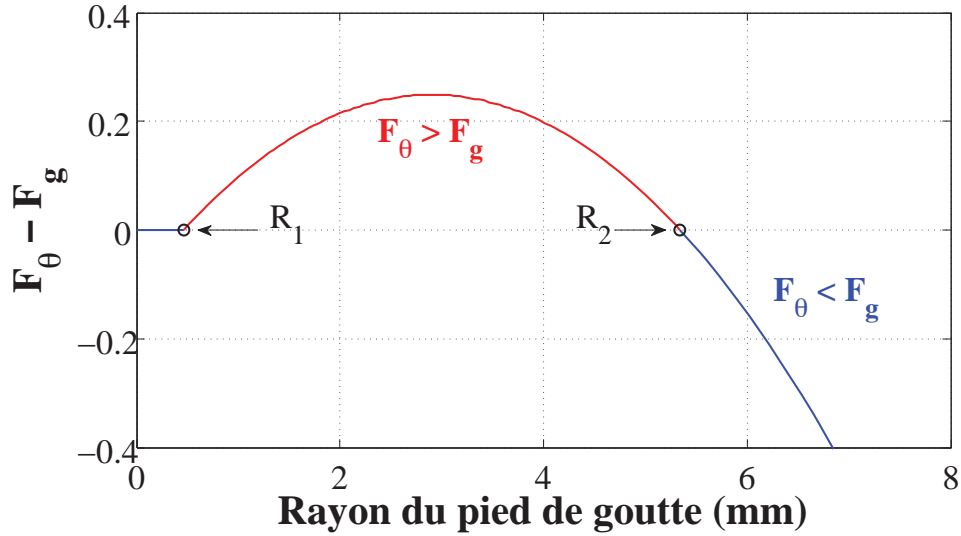


FIGURE 3.24 – Détermination du rayon critique du pied de la goutte permettant la mise en mouvement de la goutte entière. La parabole correspond au polynôme du second degré (3.55) pour un gradient de mouillabilité dont la pente en cosinus égale à $a = 0.12 \text{ mm}^{-1}$, le plan est incliné de $\alpha = 15^\circ$ et l’hystérésis d’angle de contact est constante et égale à $\text{CAH} = 5^\circ$.

En reprenant les expressions des deux forces et en les introduisant dans la deuxième loi de Newton on obtient :

$$[\cos \theta_a(x_G + R(x_G, t)) - \cos \theta_r(x_G - R(x_G, t))] - \frac{2}{3}R(x_G, t)^2 \frac{g\rho_l}{\gamma_{lv}} f(\theta) \sin \alpha = 0 \quad (3.52)$$

avec,

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta(x_G, t) + \cos^3 \theta(x_G, t)}{\sin^3 \theta(x_G, t)} \quad (3.53)$$

L’équation (3.52) fait apparaître la longueur capillaire :

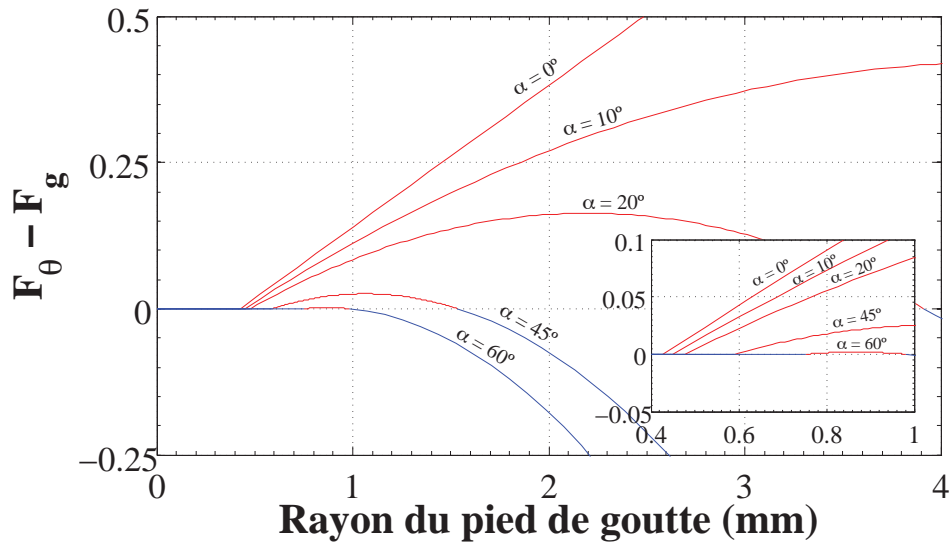
$$L_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma_{lv}}{g\rho_l}} \quad (3.54)$$

Pour des raisons de simplicité nous considérerons des gradients linéaires en cosinus ($a_a = a_r = a$ et b_a, b_r correspondent aux pentes et ordonnées à l’origine des cosinus des angles d’avancée et de recul respectivement), (3.52) devient alors un polynôme d’ordre deux par rapport au rayon du pied de la goutte :

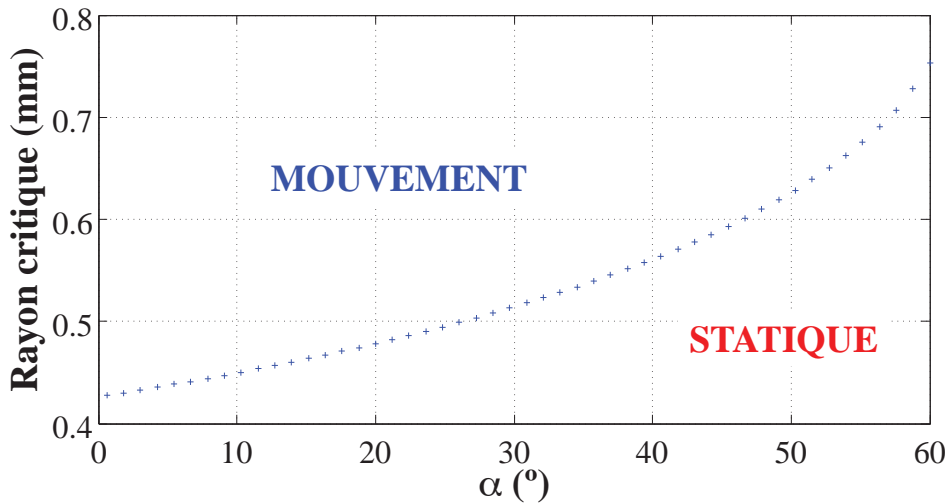
$$-\frac{2}{3}L_{cap}^{-2}f(\theta) \sin \alpha R(x_G, t)^2 + 2aR(x_G, t) + b_a - b_r = 0 \quad (3.55)$$

Il existe donc deux solutions possibles pour l’équation (3.55). La figure 3.24 représente la différence entre les forces motrice et de gravité en fonction du rayon du pied de la goutte. La première solution R_1 du polynôme représente le rayon critique à partir duquel la goutte monte la pente d’inclinaison α . Pour des rayons de pied de goutte inférieurs au rayon critique R_1 alors l’hystérésis d’angle de contact retient la goutte. Tout rayon compris entre R_1 et R_2 implique que la force de gravité est inférieure à la force motrice liée au gradient de mouillabilité ($F_\theta > F_g$) pour une inclinaison, un gradient et une hystérésis d’angle de contact constants et donnés. Le deuxième rayon de la base de la goutte R_2 qui est solution du polynôme correspond à la taille de la goutte qui fait glisser la goutte vers le bas (si $R > R_2$ alors $F_\theta < F_g$). Les résultats présentés par la suite correspondent à une goutte de tétraéthylène glycol qui possède une longueur capillaire égale à $L_{cap} = 2.0416 \text{ mm}$ avec une tension superficielle liquide-vapeur $\gamma_{lv} = 46 \text{ mN.m}^{-1}$, une masse volumique $\rho_l = 1125 \text{ Kg.m}^{-3}$ et en prenant $g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$ pour la constante

de gravité. La principale hypothèse de cette analyse consiste à considérer des gouttes ayant une forme de calotte sphérique pendant tout le déplacement. Cette supposition est valable pour un nombre de Bond faible devant l'unité ($Bo \ll 1$). Les graphiques suivants montrent l'impact des différents paramètres mis en jeu, c'est-à-dire l'inclinaison de la pente, l'intensité du gradient et l'hystérésis d'angle de contact.



(a) Différence des forces en jeu en fonction du rayon du pied de la goutte. Le graphique intérieur représente un zoom sur les rayons critiques.



(b) Effet de l'angle d'inclinaison α .

FIGURE 3.25 – Effet de l'inclinaison d'angle α de la surface sur le rayon critique de la goutte. Le gradient est supposé linéaire en cosinus avec une pente $a = 0.12 \text{ mm}^{-1}$ et une hystérésis d'angle de contact $CAH = 5^\circ$ à la position du centre de masse x_G telle que $\theta(x_G, t) = 67.5^\circ$.

La figure 3.25(a) montre $F_\theta - F_g$ en fonction du rayon de la base de la goutte pour différents angles d'inclinaison de la surface, et le graphique 3.25(b) montre l'évolution du rayon critique R_1 en fonction de l'angle d'inclinaison. Lorsque il n'y a pas d'inclinaison ($\alpha = 0^\circ$), l'équation (3.55) devient une droite affine et il existe une seule solution physique possible qui correspond au rayon critique à partir duquel la goutte se met en mouvement tel que défini premièrement par Daniel et al.[59] et repris ensuite par Moumen et al. [71]. On peut remarquer que plus l'inclinaison de la surface est importante et plus la taille de la goutte doit être grande pour se mettre en mouvement. La figure 3.25(a) montre que plus

l'angle d'inclinaison est grand et plus il devient difficile de faire monter la goutte pour un gradient de mouillabilité et une hystérésis de l'angle de contact données. Pour cette étude en particulier, au-delà de 60° la goutte aura plutôt tendance à glisser vers le bas sur la surface.

Les graphiques de la figure 3.26 montrent l'effet de l'intensité du gradient de mouillabilité. Comme cela était prévisible, plus l'intensité du gradient est forte plus le rayon critique est petit. Cette remarque a déjà été constatée expérimentalement pour les gradients de Moumen et al. [71]. Lorsqu'on regarde les gradients de mouillabilité dit *fort* et *faible* des auteurs (cf. 3.1), le premier permet des déplacements de gouttes beaucoup plus petites que le second. Le graphique 3.26(b) montre une tendance asymptotique de la courbe associée à l'hystérésis d'angle de contact, ce qui signifie que pour des gradients linéaires en cosinus inférieurs à environ 0.06 mm^{-1} les gouttes sont figées lorsque l'hystérésis d'angle de contact est de 5° . Enfin, les derniers graphiques correspondent à l'effet de l'hystérésis d'angle de contact. Nous avons déjà vu précédemment l'importance de ce paramètre dans la dynamique d'une goutte posée sur une surface inclinée avec gradient de mouillabilité. Premièrement, nous constatons que lorsque l'hystérésis est nulle la goutte posée sur le gradient de mouillabilité se met en mouvement instantanément, si l'intensité de ce dernier est assez forte pour tracter la goutte sur le plan incliné ($F_\theta > F_g$). Cependant, l'hystérésis devient très rapidement un facteur décisif pour la dynamique de la goutte. En effet, le rayon critique augmente d'environ 0.38 mm à 0.83 mm lorsque le CAH est doublée de 5° à 10° . La courbe reportée sur la figure 3.27(b) possède elle aussi une tendance asymptotique. Pour des valeurs d'hystérésis d'angle de contact supérieures à 22° le rayon critique nécessaire pour mettre en mouvement la goutte tend vers l'infini pour cette intensité du gradient de mouillabilité et cette inclinaison du plan. Cela explique la difficulté à réaliser des surfaces capables de mettre des gouttes en mouvement.

La figure 3.28 compare le rayon critique estimé pour deux fluides différents : l'eau et le tétraéthylène glycol. Les gouttes sont posées à la même position sur le gradient ($\theta_s = 67.5^\circ$), le gradient est le même pour les deux gouttes de fluide ($a = 0.16 \text{ mm}^{-1}$) et l'hystérésis d'angle de contact est constante et égale à 5° . Le rayon critique dans ces conditions est légèrement inférieur pour l'eau ($R_{c,Eau} = 0.2548 \text{ mm}$ et $R_{c,TEG} = 0.2587 \text{ mm}$).

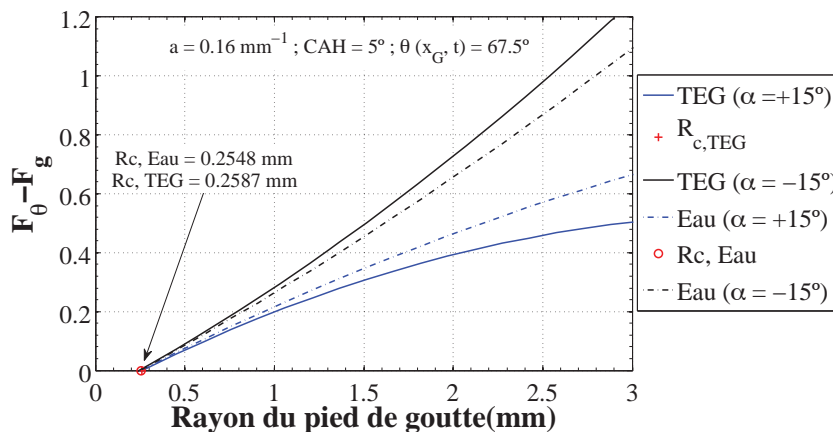
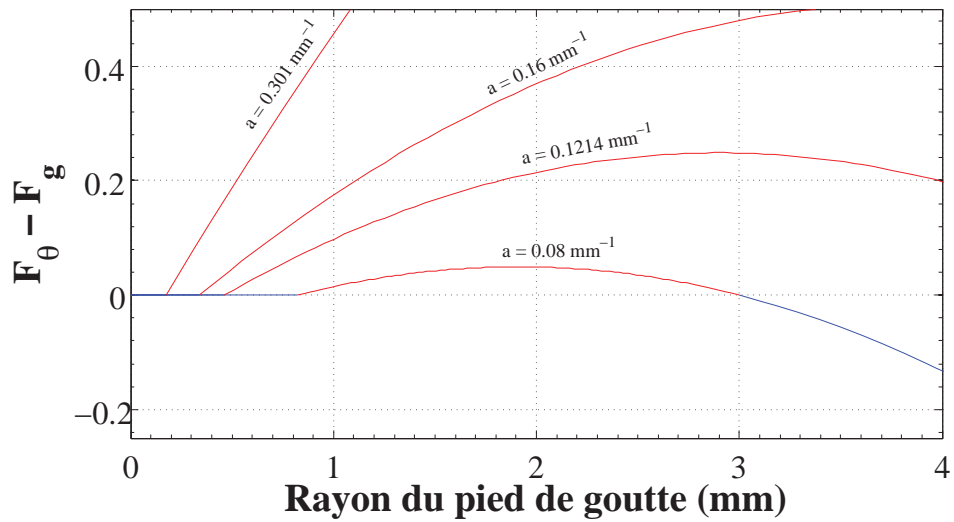
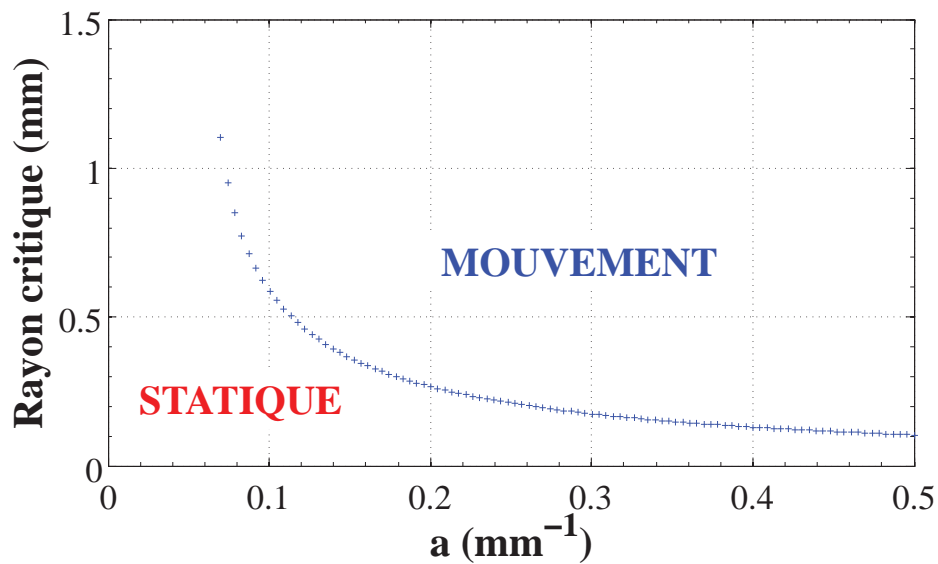


FIGURE 3.28 – Comparaison du rayon critique pour l'eau et le tétraéthylène glycol.

Dans cette section, nous avons fait apparaître le rayon critique de la base de la goutte à partir de la force motrice liée au gradient de mouillabilité décrit précédemment (3.42). Les paramètres décisifs pour la mise en mouvement d'une petite goutte posée sur une surface avec gradient de mouillabilité inclinée sont l'intensité du gradient lui-même, l'angle d'inclinaison du plan et l'hystérésis d'angle de contact. Ces analyses, bien que qualitatives, permettent d'identifier un jeu de paramètres optimaux pour la mise en mouvement de la goutte. En effet, en reprenant l'équation (3.55) on peut facilement tracer la courbe de la figure 3.29 représentant les différentes valeurs du rayon critique en fonction de la longueur capillaire pour un jeu de paramètres ($a, \text{CAH}, \theta(x_G, t)$) donné. Il apparaît que ce rayon critique est relativement peu sensible à la longueur capillaire et donc à la tension superficielle γ_v notamment pour des valeurs de

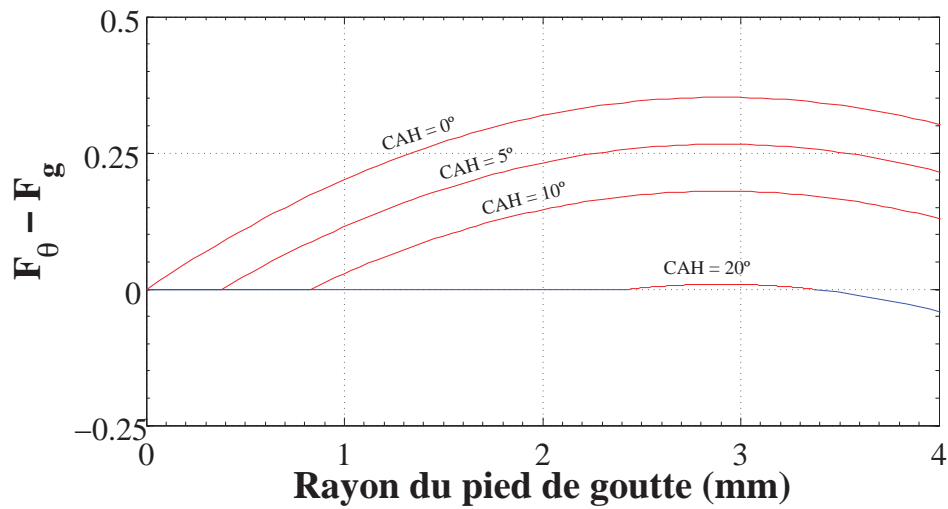


(a) Différence des forces en jeu en fonction du rayon du pied de la goutte.

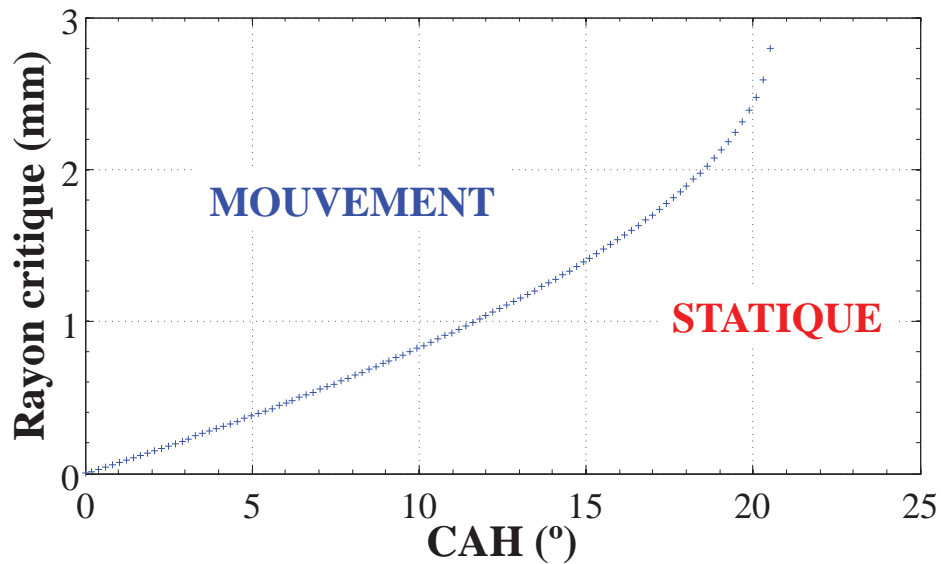


(b) Effet de l'intensité du gradient.

FIGURE 3.26 – Effet de l'intensité du gradient de mouillabilité de la surface sur le rayon critique de la goutte. La goutte est posée sur une surface inclinée d'un angle $\alpha = 15^\circ$ et une hystérésis d'angle de contact $CAH = 5^\circ$ à la position du centre de masse x_G telle que $\theta(x_G, t) = 67.5^\circ$.



(a) Différence des forces en jeu en fonction du rayon du pied de la goutte.



(b) Effet de l'hystérésis d'angle de contact.

FIGURE 3.27 – Effet de l'hystérésis d'angle de contact de la surface sur le rayon critique de la goutte. La goutte est posée sur une surface inclinée d'un angle $\alpha = 15^\circ$ et le gradient est supposé linéaire en cosinus avec une valeur $a = 0.12 \text{ mm}^{-1}$ à la position du centre de masse x_G telle que $\theta(x_G, t) = 67.5^\circ$.

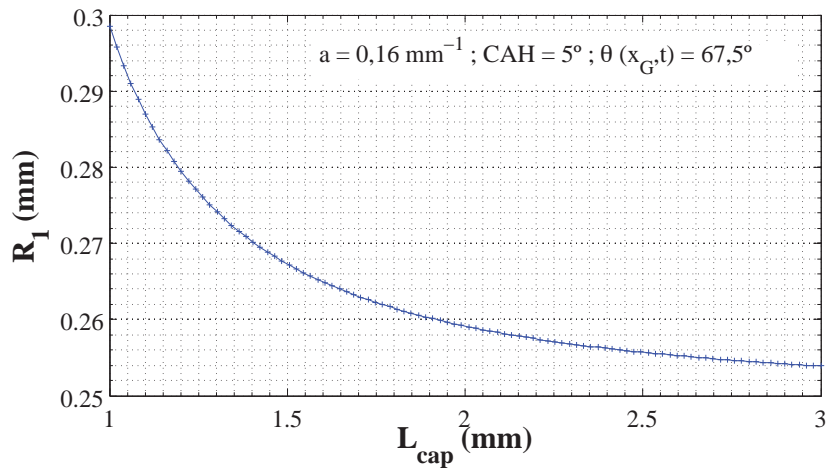


FIGURE 3.29 – Courbe représentant le rayon critique R_1 en fonction de la longueur capillaire.

L_{cap} supérieures à 2 mm ce qui explique le faible écart entre les rayons critique calculés pour l'eau et le TEG dans la figure 3.28.

3.4.3 Études paramétriques

Nous cherchons dans ce nouveau paragraphe à analyser la sensibilité à l'hystérésis d'angle de contact ainsi qu'aux paramètres physiques des fluides des profils de vitesses.

3.4.3.1 Sensibilité à l'hystérésis d'angle de contact

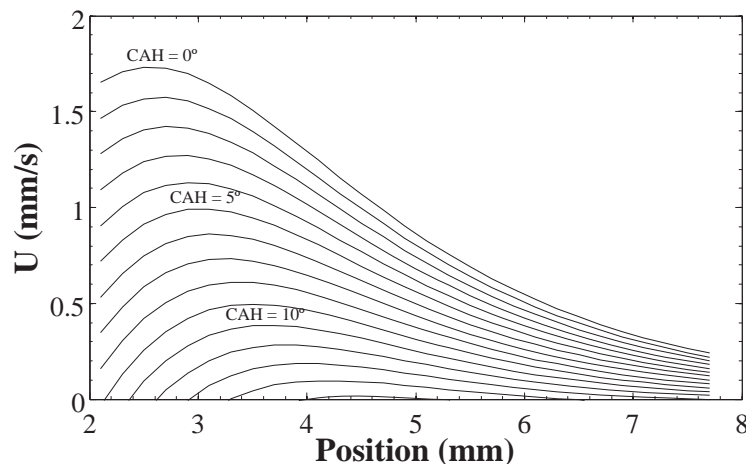


FIGURE 3.30 – Différents profils de vitesses en utilisant des hystérésis d'angles de contacts variant de 0° à 14° . Influence de l'effet hystérésis pour une goutte de 500 nL de tétraéthylène glycol posée sur une surface à gradient de mouillabilité intermédiaire. La longueur de glissement est choisie égale à $0,5 \times 10^{-9}$ m.

La figure 3.30 montre l'influence de l'hystérésis d'angle de contact sur la dynamique d'une goutte de 500 nL posée sur le gradient dit *intermédiaire* de Moumen et al. [71]. Les différents profils de vitesse en fonction de la position sont tracés en considérant, pour chaque profil, une hystérésis d'angle de contact homogène donnée sur la trajectoire. Nous avons fait varier l'hystérésis d'angle de contact entre 0° et 14° car une valeur plus grande ne permet pas le déplacement de la goutte pour un volume de 500 nL.

Premièrement, on constate que plus l'hystérésis est faible plus la vitesse de la goutte est importante. Le graphique montre aussi que lorsque l'effet de l'hystérésis augmente, la goutte doit être posée plus en aval car le gradient est plus fort (voir Fig.3.10). Il est intéressant de constater qu'en l'absence d'hystérésis la goutte de tétraéthylène glycol de 500 nL sur le gradient dit *intermédiaire* atteint une vitesse maximale deux fois plus importante qu'avec une hystérésis de 6°.

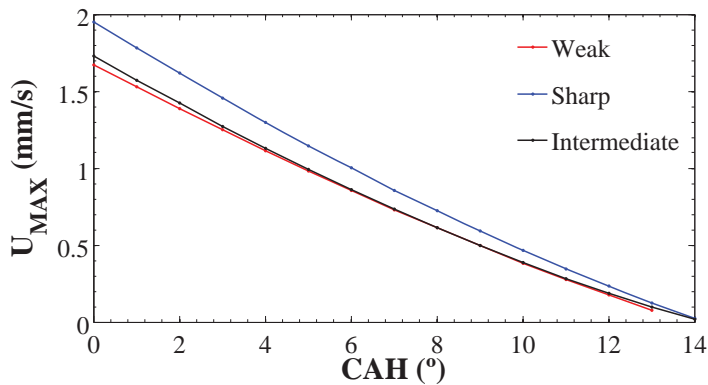


FIGURE 3.31 – Graphique représentant les vitesses maximales en fonction de l'hystérésis d'angle de contact (CAH) pour une goutte de tétraéthylène glycol de volume 500 nL et une longueur de glissement $L_s = 0,5 \times 10^{-9}$ m.

Les vitesses maximales atteintes par une même goutte de volume 500 nL posée sur les trois gradients d'intensité différente en fonction de l'hystérésis d'angle de contact sont représentées sur la figure 3.31. La vitesse maximale semble être une fonction quadratique de l'hystérésis d'angle de contact quelle que soit l'intensité du gradient de mouillabilité. On remarque à nouveau que pour une même hystérésis d'angle de contact le gradient de plus forte intensité permet d'atteindre une vitesse maximale plus importante. Cependant, toutes les courbes tendent vers une même valeur d'hystérésis d'angle de contact critique à partir de laquelle une goutte de tétraéthylène glycol d'un tel volume ne bouge plus, ce qui montre

encore une fois que l'hystérésis d'angle de contact, même sur un gradient de mouillabilité, est un paramètre fondamental de la dynamique de la goutte.

3.4.3.2 Sensibilité à la tension de surface liquide-vapeur et à la viscosité dynamique du liquide

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, un coin de liquide qui se déplace sur un plan horizontal est soumis à deux forces : une force motrice qui, dans notre cas est directement liée au gradient de mouillabilité (3.42), et une force de frottement visqueux qui résulte de l'intégration de la contrainte pariétale (3.49). Les paramètres tension de surface liquide-vapeur γ_{lv} et viscosité dynamique μ du liquide traduisent la compétition entre ces deux forces. Le premier paramètre est relié à l'énergie d'interaction entre la surface et le fluide. Le second, la force de frottement visqueux est directement proportionnelle à la viscosité dynamique, donc plus le liquide est visqueux, plus le frottement pariétal est important lors du déplacement. Le rapport de ces deux paramètres possède la même dimension qu'une vitesse et permet de regarder la compétition entre la capillarité et la viscosité. L'équation (3.50) permet de faire appa-

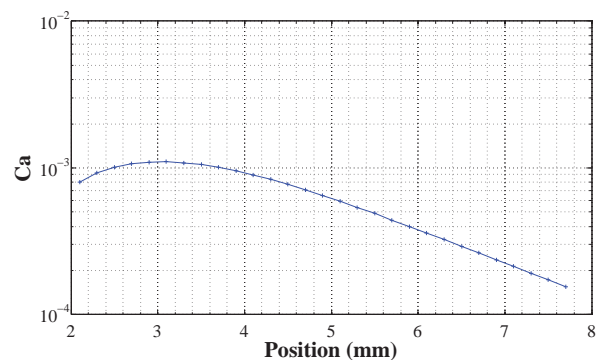


FIGURE 3.32 – Profil du nombre capillaire pour une goutte de 500 nL posée sur le gradient dit intermédiaire avec une hystérésis constante de 5°.

raître facilement le nombre capillaire :

$$Ca(x_G, t) = \frac{\left(\cos \left(\theta_s + \frac{CAH}{2} \right)_{x_G+R(x_G, t)} - \cos \left(\theta_s - \frac{CAH}{2} \right)_{x_G-R(x_G, t)} \right)}{12(g(\theta, 1 - \varepsilon) - g(\theta, 0))} \quad (3.56)$$

Ainsi, nous avons tracé dans la figure suivante 3.32 le nombre capillaire en fonction de la position pour le gradient de mouillabilité dit intermédiaire de Moumen et al [71] et une hystérésis d'angle de contact constante tout au long de la trajectoire et égale à 5° . Le volume de la goutte est équivalent à 500 nL . Le nombre capillaire n'est plus fonction que du gradient d'énergie de surface et de l'hystérésis d'angle de contact. Cette courbe unique permet ainsi de connaître la dynamique d'une goutte de liquide quelconque posée sur un gradient de mouillabilité et une hystérésis d'angle de contact connus.

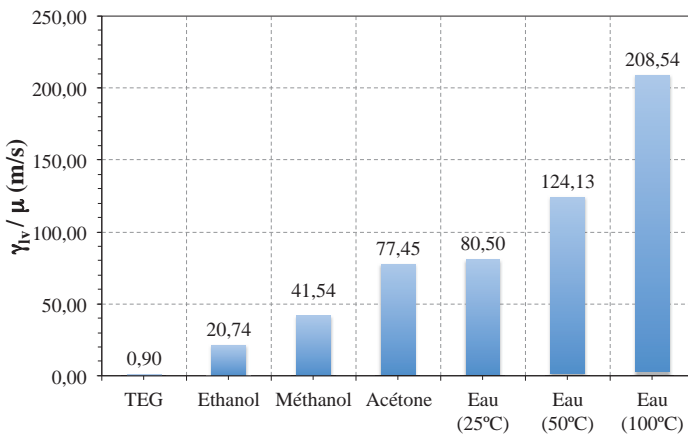


FIGURE 3.33 – Rapport $\frac{\gamma_v}{\mu}$ pour différents fluides.

Sur la figure 3.33 est représenté le rapport tension superficielle sur viscosité dynamique pour différents fluides présentés dans le tableau 3.2. De Gennes et al. [79] se sont demandés quel était le couple solide-liquide idéal pour des expériences de mouillage. Ils ont conclu que la surface du solide idéal doit être lisse à l'échelle atomique. C'est pour cette raison que beaucoup d'expériences de mouillage sont effectuées sur des tranches de silicium ou de verre propre. Le liquide idéal doit être pur, faiblement volatil pour empêcher les effets Marangoni et doit posséder une tension de surface faible pour éviter toute contamination avec l'air ambiant.

Cependant lorsqu'on observe les rapports, qui on le rappelle encore une fois possède la dimension d'une vitesse, on s'aperçoit que la vitesse la plus importante est obtenue avec l'eau. De plus, on observe que lorsque la température de l'eau liquide augmente la viscosité dynamique diminue plus rapidement que la tension superficielle ce qui a comme effet d'augmenter la vitesse. Tout porte donc à croire que l'eau s'avère un liquide intéressant pour des applications de mouillage notamment si elles sont entreprises à des températures supérieures à la température ambiante.

TABLE 3.2 – Tableau regroupant les valeurs des propriétés de tension de surface et de viscosité dynamique de quelques fluides usuels.

	TEG	Ethanol	Méthanol	Acétone	Eau (25°C)	Eau (50°C)	Eau (100°C)
γ_v (mN/m)	46	22,27	22,60	23,70	72	67,91	58,85
μ (mPa.s)	51,1	1,074	0,544	0,306	0,894	0,547	0,282

3.5 Effet d'une variation de la masse

Le modèle hydrodynamique que nous avons présenté jusqu'à maintenant fait l'hypothèse de conservation du volume. Dans cette section on se propose de regarder l'influence de la variation de la masse sur la dynamique d'une goutte soumise aux forces motrice (3.42) et visqueuse (3.49) sans prise en compte des transferts de chaleur. L'objectif est ici de faire une première analyse de l'effet d'un transfert de masse, tel qu'il existe en présence de changement de phase. Le principe fondamental de la dynamique en tenant

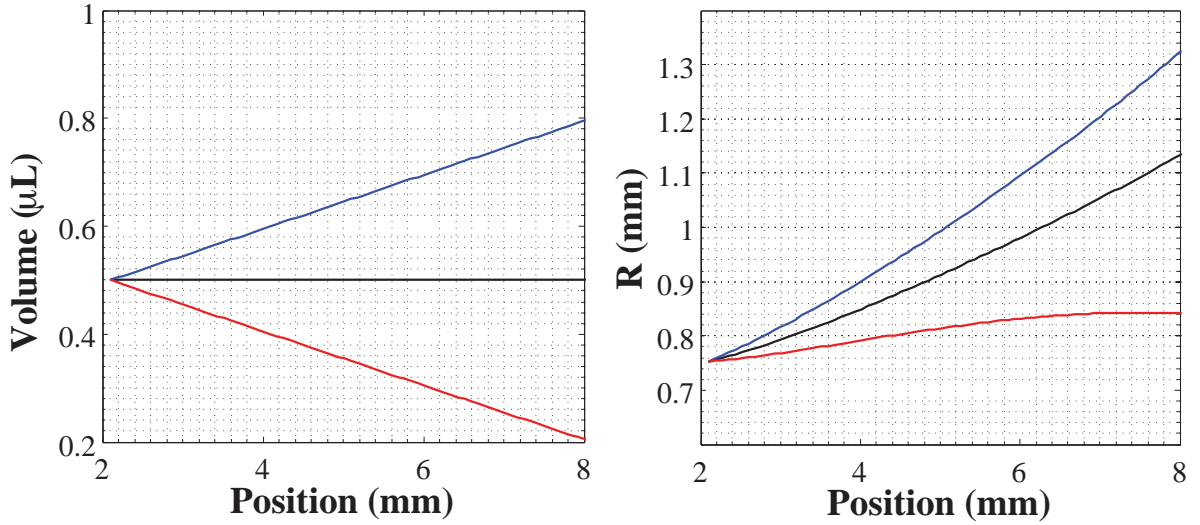


FIGURE 3.34 – Volume (à gauche) et rayon de la base de la goutte (à droite) en fonction de la position sur la surface avec gradient de mouillabilité d'une goutte de tétraéthylène glycol de volume initial $0,5 \mu\text{L}$ posée à $2,1 \text{ mm}$ du bord. Les courbes rouges et bleues représentent les résultats obtenus avec un taux de décroissance et de croissance du volume de $0,05 \mu\text{L}/\text{mm}$ respectivement. Les courbes noires représentent la même goutte mais sans variation de masse.

compte de la variation de la masse s'écrit donc,

$$F_{\theta}(x_G, t) + F_{\mu}(x_G, t) = U(x_G, t) \frac{dm(x_G, t)}{dt} \quad (3.57)$$

Considérons un volume qui varie linéairement d'un certain pourcentage A de sa valeur initiale avec la position,

$$V(x) = AV_0(x - x_0) + V_0 \quad (3.58)$$

avec V_0 le volume initial de la goutte et x_0 la position initiale la goutte sur le gradient d'énergie de surface. En introduisant cette variation du volume dans l'équation (3.57) nous obtenons la relation suivante,

$$\begin{aligned} F_{\theta}(x_G, t) + F_{\mu}(x_G, t) &= U(x_G, t) \rho \frac{dV(x_G, t)}{dt} \\ &= U(x_G, t)^2 \rho \frac{dV(x_G, t)}{dx} \\ &= AV_0 \rho U(x_G, t)^2 \end{aligned} \quad (3.59)$$

ce qui conduit à un polynôme d'ordre deux par rapport à la vitesse du centre de masse de la goutte :

$$\begin{aligned} AV_0 \rho U(x_G, t)^2 + 6\pi\mu R(x_G, t) [g(\theta(x_G, t), 1 - \varepsilon) - g(\theta(x_G, t), 0)] U(x_G, t) \\ - \frac{\pi\gamma R(x_G, t)}{2} [\cos \theta_a(x_G + R) - \cos \theta_r(x_G + R)] = 0 \end{aligned} \quad (3.60)$$

Comme le montre la figure 3.34 le volume de la goutte de tétraéthylène glycol posée à l'instant initial à la position $2,1 \text{ mm}$ du gradient dit *intermédiaire* de Moumen et al. [71] avec un volume initial $V_0 = 0,5 \mu\text{L}$ croît ou décroît linéairement en fonction de la position sur la surface. Nous avons choisi de regarder une croissance (courbes bleues) et une décroissance linéaires (courbes rouges) du volume égale à $0,05 \mu\text{L}/\text{mm}$ soit 10% de sa valeur initiale. La courbe noire correspond aux résultats obtenus avec le modèle sans variation du volume de la goutte. Le rayon du pied de la goutte est estimé en utilisant la

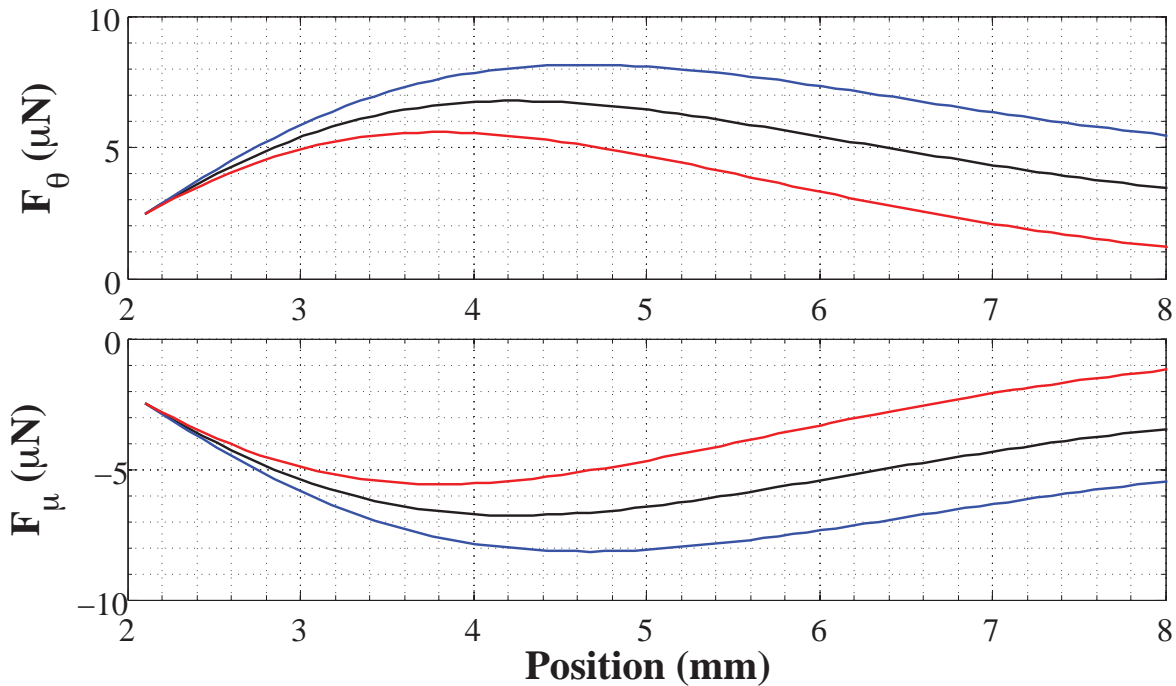


FIGURE 3.35 – Profils des forces motrice et visqueuse pour une goutte de tétraéthylène glycol de volume initial $0,5 \mu\text{L}$ posée à $2,1 \text{ mm}$ de la surface du gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen et al. [71]. Les courbes rouges et bleues représentent les résultats obtenus avec un taux de décroissance et de croissance de $0,05 \mu\text{L}/\text{mm}$ respectivement tandis que les courbes noires correspondent au cas où il n'y a pas de variation du volume.

relation (3.36) mais en tenant compte de cette variation (3.58). La figure 3.35 montre la force motrice liée au gradient de tension superficielle et la force visqueuse. Ces deux forces sont toujours équilibrées. En effet, les vitesses étant faibles (de l'ordre du mm/s) et surtout parce que les volumes de gouttes étudiés ne dépassent pas les 1 ou $2 \mu\text{L}$, le terme du second ordre est négligeable devant les autres termes du polynôme de l'équation (3.60). Enfin, la dernière figure 3.36 montre les profils de vitesses avec et sans variation de masse de la goutte tout au long du déplacement. On remarque qu'une décroissance de 10% de la valeur initiale du volume par millimètre permet d'obtenir des profils relativement différents. Il était prévisible, compte tenu de ce que nous avons expliqué dans la section 3.4.1 à propos du rayon critique, de penser que la décroissance du volume de la goutte entraînerait une diminution de la vitesse de la goutte, voire même son arrêt si cette diminution fait rentrer la taille de la goutte dans la zone d'immobilisation par l'hystérésis d'angle de contact (voir section 3.3.1). Par contre, accroître le volume paraît être une solution permettant à la fois d'augmenter les vitesses de déplacement ($\sim 6\%$ de plus pour la vitesse maximale atteinte) mais également de déclencher le déplacement plus tôt. Certes, le déplacement simulé dans cette section démarre à la même position mais une goutte qui croît sera à un moment donné amenée à atteindre le rayon critique, quelle que soit sa position sur le gradient, et se mettra ainsi à bouger.

Nous avons vu dans cette section que le changement de masse, au cours du déplacement peut influencer la dynamique d'une goutte posée sur un gradient d'énergie de surface. La variation de volume s'avère donc un paramètre de mise en déplacement de la goutte important. Cette variation peut être obtenue expérimentalement lorsque la goutte est soumise à des contraintes thermiques, à savoir l'évaporation qui provoque une diminution du volume ou inversement la condensation pour accroître ce dernier. Les résultats obtenus dans cette section permettent néanmoins d'affirmer que la condensation est mieux adaptée que l'évaporation. En effet, l'augmentation du volume de la goutte, que ce soit par condensation pure ou par coalescence permet d'atteindre des tailles de gouttes critiques. La condensation peut donc être un paramètre de mise en mouvement de la goutte sur une surface présentant un gradient de mouillabilité.

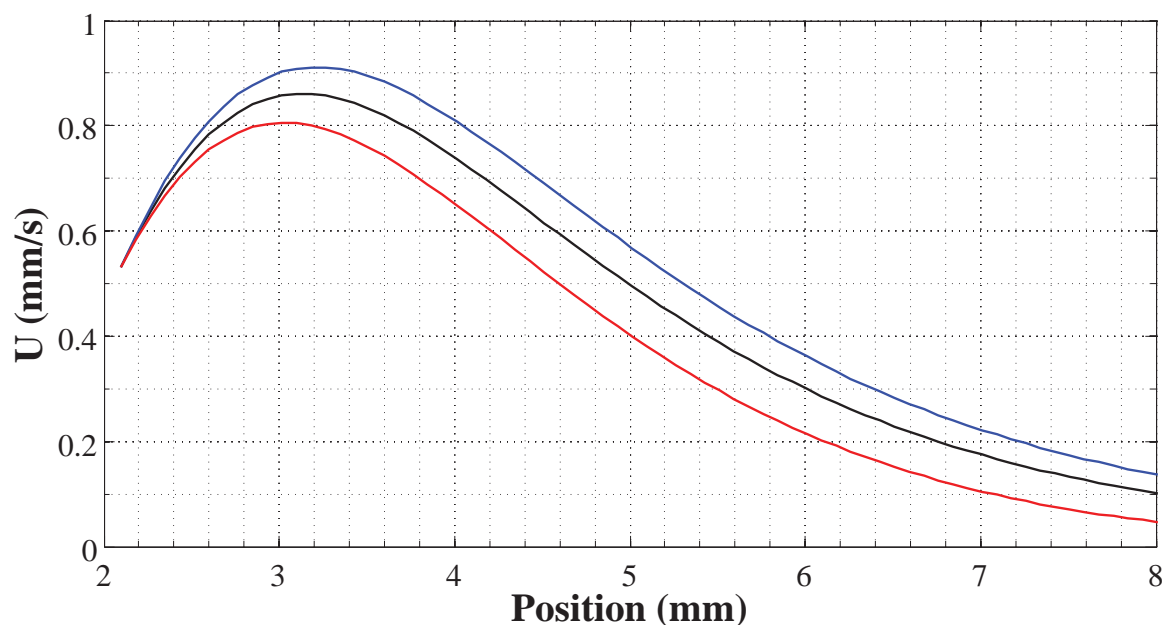


FIGURE 3.36 – Profils de vitesses d'une goutte de tétraéthylène glycol de volume initial $V_0 = 0,5 \mu\text{L}$ posée à 2,1 mm du gradient dit intermédiaire de Moumen et al. [71] à l'instant initial. Les courbes rouges et bleues correspondent aux profils de vitesses en tenant compte d'une décroissance et croissance de $0,05 \mu\text{L}/\text{mm}$ respectivement. La courbe noire représente le profil de cette même goutte en faisant l'hypothèse de conservation de la masse.

3.6 Conclusions

Nous venons de décrire dans ce chapitre la dynamique d'une goutte de liquide posée sur un gradient de mouillabilité. Un premier modèle de goutte cylindrique a permis de débroussailler la question et d'en comprendre les paramètres fondamentaux. Dans un second temps, un modèle de goutte sphérique complet prenant en compte l'hystérésis d'angle de contact a été détaillé. L'analyse sur une campagne expérimentale de la littérature a mis en évidence la forte influence de ce paramètre et donc la nécessité de sa prise en compte dans les modèles prédictifs. De plus, les hétérogénéités du champ même d'hystérésis d'angle de contact sur la surface se sont révélées tout aussi importantes dans la dynamique de gouttes posées sur des surfaces non homogènes chimiquement.

L'analyse a aussi permis de comprendre les différences qui existent entre les approches physiques de la littérature pour prendre en compte l'hystérésis d'angle de contact et celle présentée dans ce travail. En effet, les travaux précédents ont pris en compte l'effet de l'hystérésis en utilisant la valeur minimale du rayon que doit avoir la base de la goutte pour se mettre en mouvement : le rayon critique. Cependant l'utilisation de cette grandeur s'est accompagnée d'une hypothèse sur l'homogénéité de la valeur de cette hystérésis qui se révèle contestable et explique sans doute les écarts obtenus entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques.

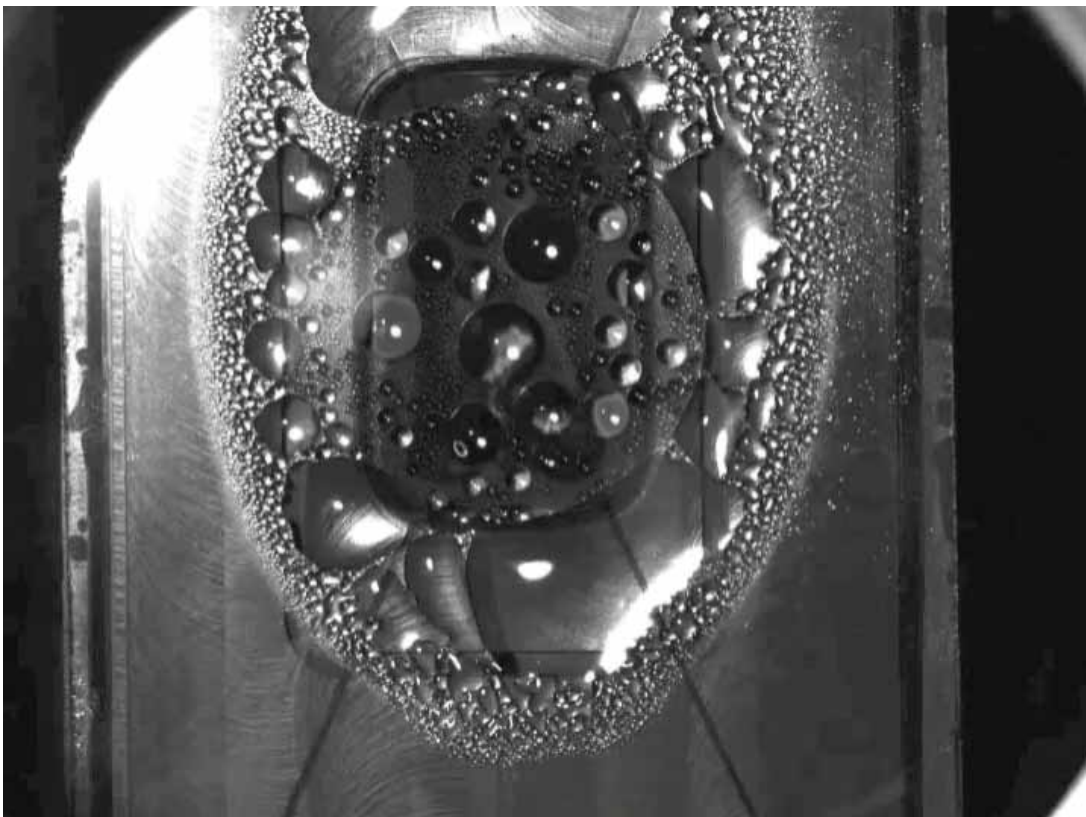
Finalement, une étude sur l'impact de la variation de masse de la goutte a mis en évidence ses effets notables sur le comportement dynamique des gouttes. Tandis que la diminution de la masse tout au long du substrat s'avère pénalisante sur la dynamique, l'accroissement de la masse permet quant à lui de déclencher le déplacement d'une goutte initialement arrêtée lorsque celle-ci atteint le rayon critique lui permettant de bouger quelle que soit sa position initiale sur le gradient.

CHAPITRE 4

L'APPLICATION À L'INTENSIFICATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR AVEC CHANGEMENT D'ÉTAT

La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi !

ALBERT EINSTEIN



Chapitre 4 : Intensification des transferts de chaleur[↑ Retour à la table des matières](#)

4.1	Condensation sur une surface à mouillabilité hétérogène	106
4.1.1	Condensation	106
4.1.2	Théories sur la condensation en gouttes	109
4.1.3	Résistances thermiques dans le processus de condensation	110
4.1.3.1	Résistance thermique d'interface	111
4.1.3.2	Saut de température due à la courbure de l'interface liquide-vapeur	111
4.1.3.3	Résistance thermique de conduction dans la gouttelette	112
4.1.4	Flux de chaleur à travers une goutte liquide	115
4.1.5	Modélisation de la dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène avec transferts de chaleur par condensation	115
4.1.5.1	Modèle thermodynamique	115
4.1.5.2	Résultats	117
4.2	Validation qualitative de l'intensification des transferts de chaleur	129
4.2.1	Expérience de Daniel et al. (2001) [58]	129
4.2.2	Dispositif expérimental	129
4.2.2.1	Enceinte thermo-régulée	129
4.2.2.2	Porte-échantillon et système d'aspiration de l'échantillon	135
4.2.2.3	Système d'acquisition et de visualisation	138
4.2.2.4	Modes de fonctionnement	138
4.2.3	Premières expériences	139
4.3	Conclusion	144

Dans ce chapitre on se propose finalement d'introduire les transferts de chaleur avec changement d'état d'une goutte posée sur une surface possédant une mouillabilité variable. L'idée étant de réussir à intensifier les transferts de chaleur en utilisant un gradient de tension de surface. En effet, les systèmes thermiques diphasiques sont capables d'évacuer de fortes densités de flux. Basés sur l'utilisation des fortes énergies de chaleur latente associées au changement d'état, ils sont particulièrement efficaces. Afin de maintenir voire augmenter le coefficient de transfert thermique la phase dispersée doit être évacuée. Généralement, les bulles dans un évaporateur ou les gouttes dans un condenseur sont évacuées grâce à la gravité. Néanmoins si on souhaite un système fonctionnant en microgravité ou si on envisage des systèmes dont les tailles sont micrométriques, une autre force capable d'évacuer les bulles et/ou les gouttes doit être créée. On se propose dans ce travail d'utiliser les forces de tension de surface. Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, la force intrinsèque au couple fluide-paroi créée par le gradient de mouillabilité permet de faire bouger des gouttes sur une paroi. En partant du modèle dynamique présenté dans le chapitre précédent, une modélisation incluant les transferts thermiques est développée. Les comportements thermique et dynamique sont alors analysés.

4.1 Condensation sur une surface à mouillabilité hétérogène

4.1.1 Condensation

La condensation se produit lorsque de la vapeur saturée ou surchauffée rentre en contact avec une paroi qui possède une température inférieure à la température de saturation. On parle de nucléation lorsqu'il y a formation de micro-gouttelettes de liquide thermodynamiquement stable à partir de la phase vapeur. En effet, pour que les forces de cohésion soient suffisantes pour maintenir la goutte à l'état liquide, celle-ci doit atteindre une taille critique pour perdurer. On parle de nucléation homogène lorsque la nucléation se produit dans le gaz lui-même. Dans cette configuration, en fluide pur, la taille critique n'est obtenue que pour une sursaturation très élevée. La nucléation hétérogène correspond quant à elle à une nucléation sur un support. Pour ce mode de nucléation la barrière d'énergie à franchir est moins élevée. La nucléation se produit ainsi à des niveaux de sous-refroidissement beaucoup moins importants. En effet, les imperfections à la surface du solide modifient les propriétés physiques de mouillage. C'est sur ces imperfections géométriques (rugosité, fractures, rayures) ou chimiques (présence de corps étrangers) que la nucléation a lieu.

Lorsque de la vapeur se condense sur une paroi, le condensat peut recouvrir la surface sous la forme d'un film liquide continu, i.e. condensation en film, ou sous la forme d'une multitude de gouttelettes, i.e. condensation en gouttes. La figure 4.2 montre ces deux types de condensation. Si la surface est mouillante, les nucléi s'étalent, coalescent, et un film continu de condensat se forme. Si la surface est non mouillante, les condensats se maintiennent sous la forme d'amas de gouttelettes beaucoup plus longtemps. La condensation en gouttes est préférable à la condensation en film parce que le coefficient d'échange de chaleur peut atteindre des valeurs supérieures d'un ordre de grandeur à celle de la condensation en film. Il existe deux méthodes pour obtenir de la condensation en gouttes. La première consiste à appliquer un revêtement permanent d'un matériau hydrophobe sur la paroi. La deuxième consiste à ajouter à la vapeur un produit liquide ou gazeux qui est ensuite adsorbé par la surface de condensation.

La figure 4.1 montre les expériences de Welch et Westwater [80] sur de la condensation de la vapeur d'eau sur des parois de cuivre avec et sans ajout d'oléate de cuivre à l'eau fournissant la vapeur. On remarque l'augmentation de la densité de flux thermique et du coefficient d'échange de chaleur pour une même différence de température entre la vapeur et la paroi lorsque l'on passe de la condensation en film à de la condensation en gouttes (avec oléate de cuivre). Quelques années plus tard, Takeyama et Shimizu [81] montrent des résultats similaires sur des expériences sur la condensation de vapeur d'eau sur des tubes de cuivre verticaux. En comparant la condensation en film et en gouttes ils observent des coefficients d'échange de chaleur supérieurs. Le graphique de la figure 4.3 montre aussi que pour des écarts de température élevés les coefficients d'échange thermique des deux régimes (condensation en film et condensation en gouttes) tendent vers les mêmes valeurs. Ainsi, le régime de condensation en gouttes est extrêmement favorable ($h > 10^5 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$) lorsque les écarts de température sont faibles.

Dans cette section nous cherchons donc à favoriser le régime de condensation en gouttes, en utilisant le gradient de mouillabilité pour évacuer les gouttelettes sur la paroi refroidie afin de renouveler la surface et augmenter les transferts de chaleur.

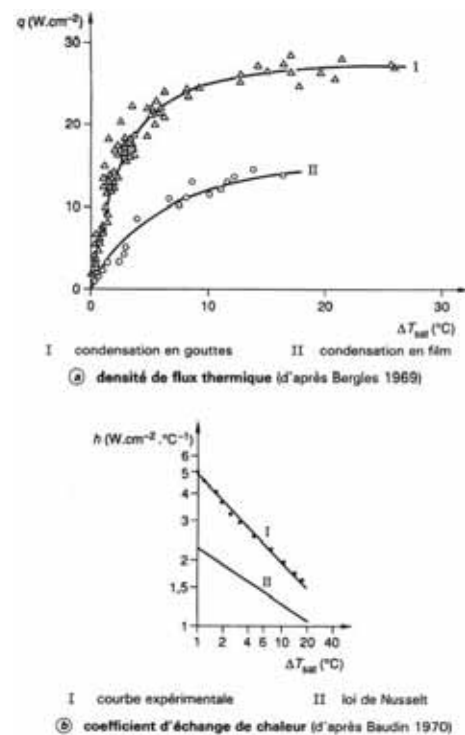


FIGURE 4.1 – Condensation sur une paroi de cuivre de la vapeur d'eau en présence d'oléate de cuivre.

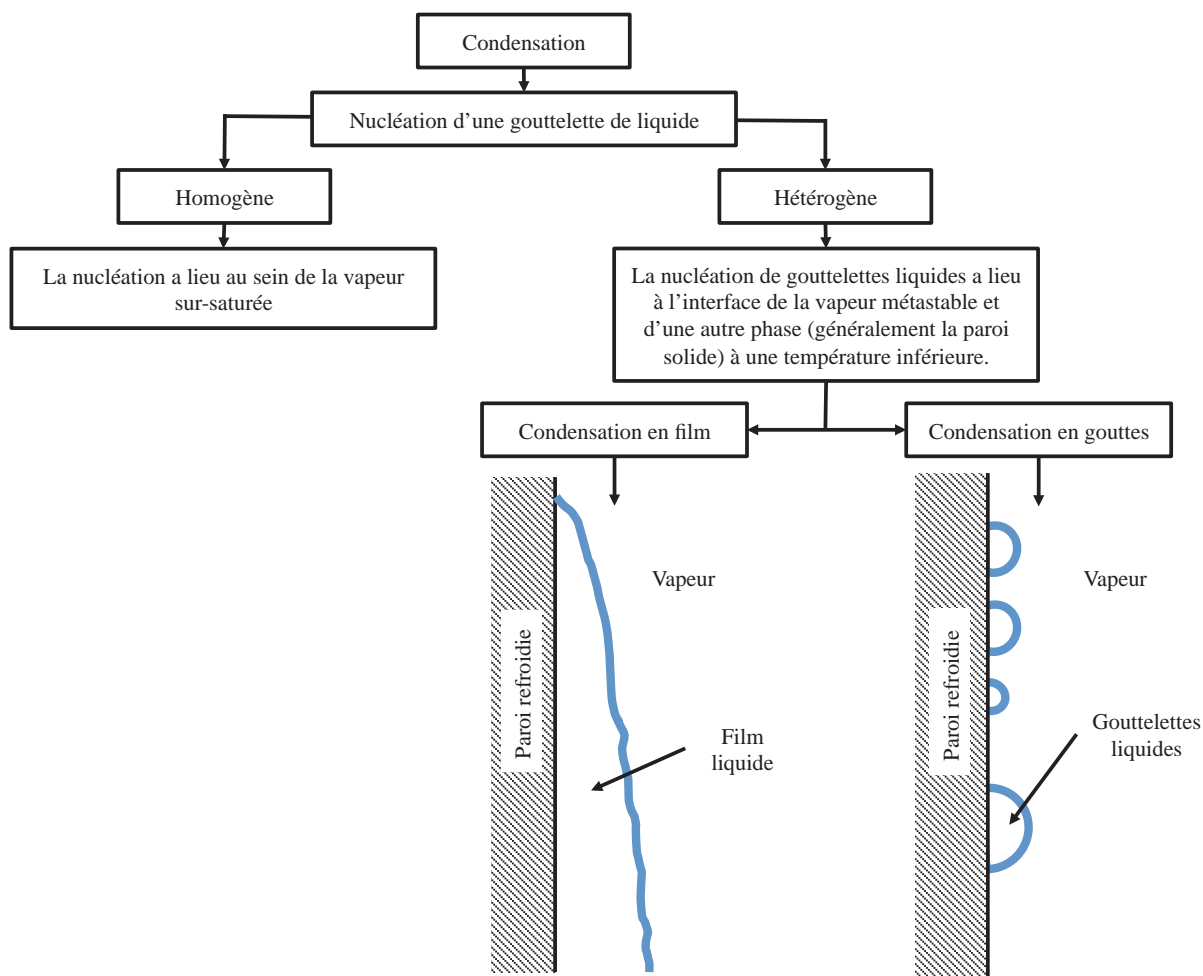


FIGURE 4.2 – Diagramme des différents modes de condensation.

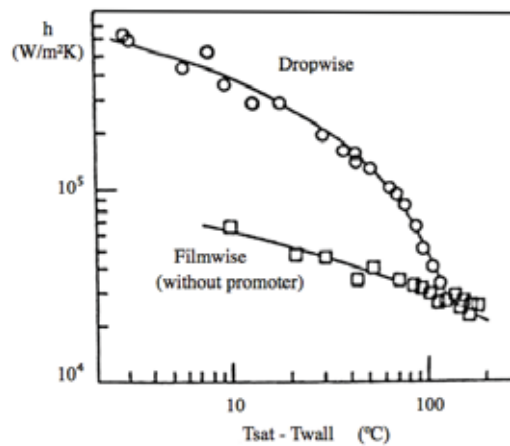


FIGURE 4.3 – Comparaison des coefficients d'échange de chaleur en condensation en film et en condensation en gouttes pour de la vapeur d'eau à pression atmosphérique. Graphique extrait de [4].

4.1.2 Théories sur la condensation en gouttes

Afin de rendre compte des phénomènes mis en jeu dans la condensation en gouttes, il est nécessaire de connaître le mécanisme de formation d'une goutte et les transferts associés, ainsi que la répartition des gouttes et la distribution de leur taille sur la surface. Deux théories ont été proposées pour expliquer le régime de condensation en gouttes. La première a été proposée par Jacob en 1936 [82] et suppose la formation d'un microfilm liquide instable et continu qui, lorsqu'il atteint une certaine épaisseur critique (de l'ordre du micromètre), se rompt en plusieurs micro-gouttelettes. La condensation a lieu dans ce cas non seulement à l'interface liquide-vapeur des micro-gouttelettes mais surtout sur la paroi froide entre les gouttelettes liquides du fait d'une résistance thermique plus faible.

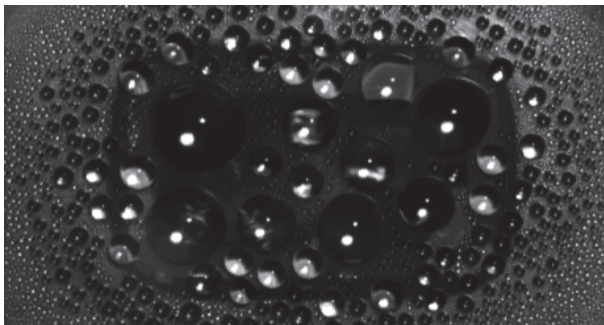


FIGURE 4.4 – Condensation en gouttes sur une plaque de verre refroidie rendue hydrophobe par silanisation de la surface effectuée dans notre laboratoire.

La deuxième théorie expliquant le régime de condensation en gouttes a été suggérée par Eucken [83] dans les années 30 et validée expérimentalement par plusieurs auteurs tels que McCormick et Westwater [84] ou Peterson et Westwater [85] quelques années plus tard. Le modèle est basé sur la théorie des sites préférentiels par analogie à la théorie de nucléation en ébullition, c'est-à-dire la présence de germes sur la paroi froide qui favorisent la formation des nucléi. Si la taille critique de l'embryon de liquide est atteinte alors la micro-gouttelette croît et coalesce avec les micro-gouttelettes environnantes. Les études de McCormick et Westwater [84] et Peterson et Westwater [85] n'ont pas mis en évidence le film liquide de condensat proposé par Jacob [82]. Les auteurs ont

montré par ailleurs que la densité des sites de nucléation est de l'ordre de 10^7 à 10^9 sites/mm² et que plusieurs milliers de coalescences se produisent pour former des gouttes de dimension millimétrique. Plus récemment, Tianqing et al. [86] ont montré que la vapeur se condense sur des sites bien définis et que la distribution des sites n'est pas uniforme. Lorsque le condensat atteint une masse conséquente, il est généralement évacué par gravité dans la plupart des systèmes thermiques, laissant ainsi la paroi à nouveau sèche. Cette évacuation périodique constitue l'avantage principal de la condensation en goutte. Dans la suite, nous avons choisi de modéliser la condensation en gouttes suivant cette méthode qui comme en ébullition s'est imposée suite à plusieurs vérifications expérimentales.

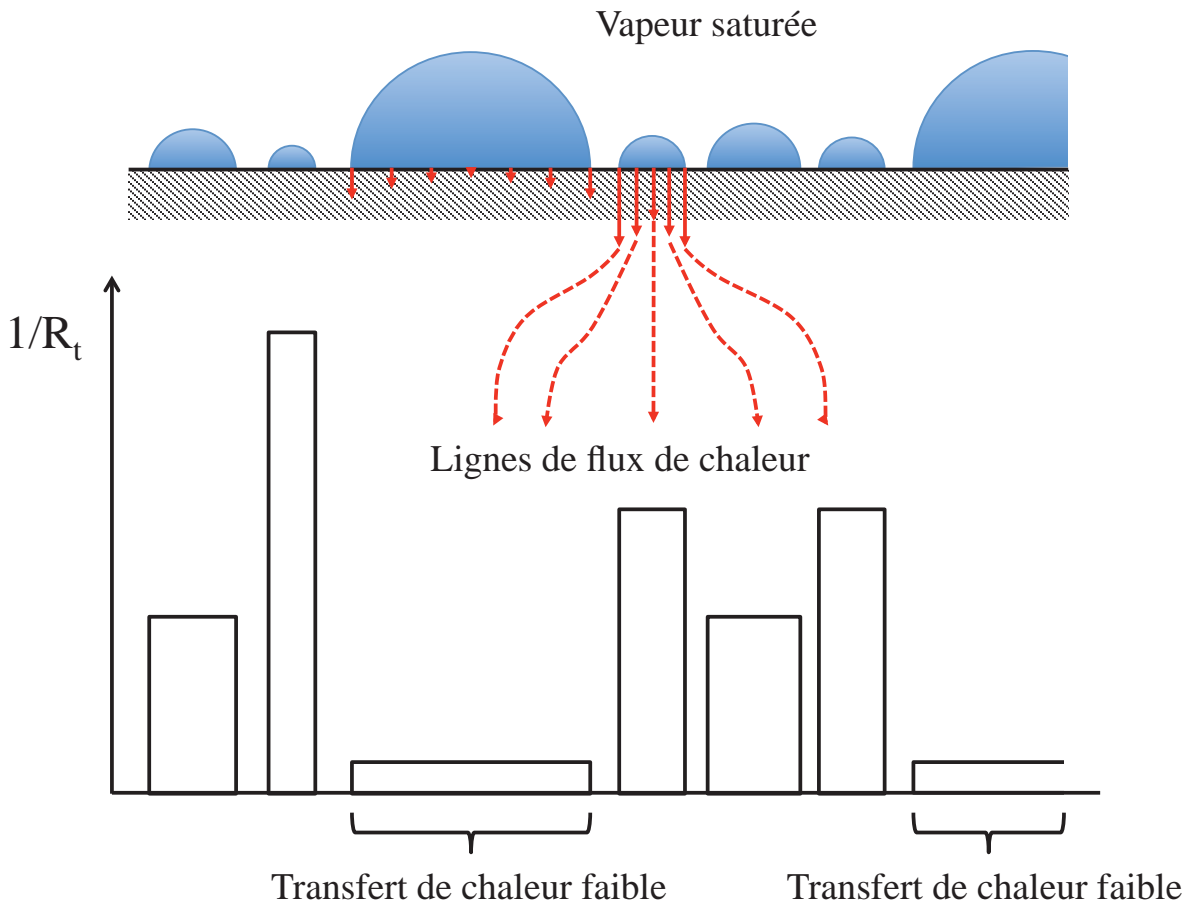


FIGURE 4.5 – Analyse qualitative du transfert de chaleur pour un mécanisme de condensation en goutte. Schéma inspiré de [4].

4.1.3 Résistances thermiques dans le processus de condensation

Le mécanisme de condensation en gouttes admet plusieurs résistances thermiques. Dans une première approximation, nous allons supposer que la résistance totale est équivalente à la somme d'une résistance thermique d'interface R^{int} , d'un saut de température due à la courbure de l'interface liquide-vapeur R^{courb} et d'une résistance thermique de conduction dans la gouttelette elle-même R^{cond} . Nous avons aussi choisi de négliger la conduction dans le dépôt effectué sur la paroi pour obtenir le gradient de mouillabilité. Nous supposons par ailleurs que la température de la paroi est imposée et homogène. Dans ce cas, la différence de température $\Delta T_t = T_{sat} - T_{paroi}$ entre la température moyenne de la paroi et la vapeur s'écrit comme la somme des différences de température associées aux différentes résistances thermiques décrites précédemment :

$$\Delta T_t = \Delta T_{int} + \Delta T_{courb} + \Delta T_{cond}, \quad (4.1)$$

où ΔT_{int} , ΔT_{courb} et ΔT_{cond} correspondent respectivement aux différences de températures associées à la résistance thermique d'interface, à la courbure de l'interface liquide-vapeur et à la résistance de conduction dans le liquide. Le schéma de la figure 4.6 montre les différentes résistances thermiques estimées ainsi que l'avantage d'un mécanisme de condensation en gouttes en terme de transferts d'énergie.

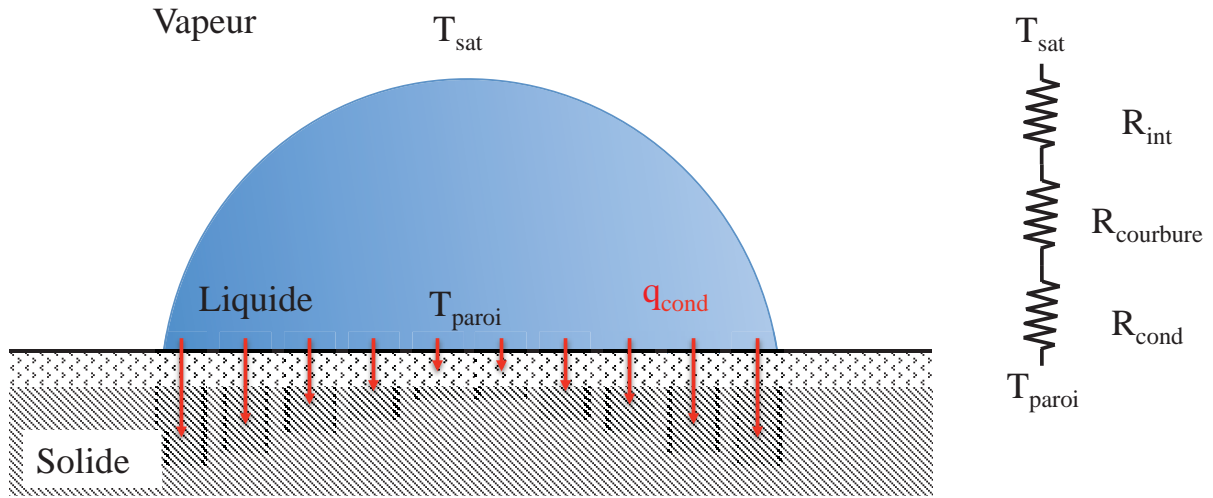


FIGURE 4.6 – Schéma des résistances thermiques prises en compte dans le modèle de transfert de chaleur.

4.1.3.1 Résistance thermique d'interface

La première résistance thermique devant être prise en compte est celle entre la vapeur et le liquide, c'est la résistance d'interface. La résistance d'interface représente la limite cinétique du transfert de masse au travers de l'interface liquide-vapeur. Ces transferts ne sont donc possibles que lorsqu'un déséquilibre de température et/ou de pression existe entre les deux phases. Le modèle choisi dans ces travaux est celui de Schrage [87]. L'expression du flux de chaleur à l'interface est donné entre autres par Faghri [88] :

$$q = \left(\frac{2\hat{\sigma}}{2 - \hat{\sigma}} \right) \left(\frac{h_{lv}^2}{T_v v_{lv}} \right) \sqrt{\frac{\bar{M}}{2\pi R T_v}} \left[1 - \frac{p_v v_{lv}}{2h_{lv}} \right] \Delta T_{int} \quad (4.2)$$

Dans cette expression, $\hat{\sigma}$ représente le facteur d'accommodation. Le deuxième terme dans les crochets est très petit devant l'unité pour la plupart des systèmes. On obtient donc après simplification et en faisant apparaître le coefficient d'échange de chaleur associé à l'interface liquide-vapeur :

$$h_{int} = \frac{q}{\Delta T_{int}} = \left(\frac{2\hat{\sigma}}{2 - \hat{\sigma}} \right) \left(\frac{h_{lv}^2}{T_v v_{lv}} \right) \sqrt{\frac{\bar{M}}{2\pi R T_v}} \quad (4.3)$$

Le saut de température à travers l'interface liquide-vapeur d'une gouttelette de liquide s'écrit alors, en tenant compte de l'angle de contact de la goutte [89] :

$$\Delta T_{int} = \frac{q}{2\pi R_c^2 h_{int} (1 - \cos \theta)} \quad (4.4)$$

avec $R_c = \frac{R}{\sin \theta}$ le rayon de courbure de la goutte, R le rayon de la base de la goutte et θ l'angle de contact que fait la goutte avec la paroi. On reconnaît l'aire de l'interface liquide-vapeur $A_{lv} = 2\pi R_c^2 (1 - \cos \theta)$.

4.1.3.2 Saut de température due à la courbure de l'interface liquide-vapeur

Lors de la formation des nucleus dans les sites, les micro-gouttelettes ne croissent que si le rayon d'équilibre est atteint. Ce rayon de micro-gouttelette minimal qui ne disparaîtra pas spontanément s'écrit d'après Faghri et Zhang [88] :

$$R_{c,min} = \frac{2\gamma_{lv} v_l}{RT \ln \left(\frac{p_v}{p_{sat}(T)} \right)} \quad (4.5)$$

En utilisant l'équation de Clapeyron-Clausius, une relation entre la pression de saturation et la température correspondante peut être obtenue (en négligeant le volume massique du liquide devant celui de la vapeur et en considérant la vapeur comme un gaz parfait) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h_{lv}p}{RT^2} \quad (4.6)$$

ce qui après intégration donne,

$$\ln\left(\frac{p_v}{p_{sat}}\right) = -\frac{h_{lv}}{R}\left(\frac{1}{T_{paroi}} - \frac{1}{T_{sat}}\right) \quad (4.7)$$

En substituant l'équation (4.7) dans l'équation (4.5) et en supposant que $T = T_{paroi}$ et que $T_{sat}T_{paroi} \approx T_{paroi}^2$ l'expression pour le rayon minimal de la micro-gouttelette devient :

$$R_{c,min} = \frac{2 v_l \gamma_v T_{sat}}{h_{lv}(T_{sat} - T_{paroi})} \quad (4.8)$$

Le saut de température due à la courbure de l'interface liquide-vapeur inclut la perte du potentiel de température due à la conduction de chaleur multidimensionnelle résultant de la courbure de la surface libre de la goutte. D'après Graham et Griffith [90] on peut écrire la différence de température associée à cette résistance à partir de l'équation (4.8) en remplaçant $T_{sat} - T_{paroi}$ par $\Delta T_{courb} = T_{sat} - T_{v,int}$ et le rayon minimal du nucleus $R_{c,min}$ par le rayon de courbure de la micro-gouttelette R_c , ce qui donne en fin de compte l'expression suivante,

$$\Delta T_{courbure} = \frac{2 v_l \gamma_v T_{paroi}}{h_{lv} R_c} \quad (4.9)$$

ΔT_{courb} correspond à l'écart de température qu'il y a entre la température d'équilibre d'une interface courbée de rayon R_c et la température d'équilibre de l'interface plane à la même pression. En combinant cette dernière expression avec la relation (4.8) on obtient,

$$\Delta T_{courbure} = \frac{R_{c,min}}{R_c} (T_{sat} - T_{paroi}) \quad (4.10)$$

D'après cette dernière relation (4.10) il est à noter que cet écart de température est indépendant du flux, c'est pourquoi on parlera de saut de température plutôt que résistance thermique.

4.1.3.3 Résistance thermique de conduction dans la gouttelette

La conduction à travers soit le liquide dans une micro-gouttelette, soit dans un film de liquide est habituellement le facteur déterminant dans la résistance au flux de chaleur. En effet, l'écart de température le plus important dans le mécanisme de condensation se produit généralement dans le condensat. Graham et Griffith [90] ont développé une expression pour la conduction à travers une goutte hémisphérique de rayon R_c de l'interface liquide-vapeur à la paroi refroidie. Dans la goutte, la normale du flux varie à cause de la sphéricité de l'interface liquide-vapeur. De plus, la distance parcourue par le flux de chaleur dépend fortement de la position (abscisse) considérée. En prenant en compte ces variations dans l'estimation du flux de conduction dans une goutte hémisphérique, les auteurs proposent l'expression suivante :

$$\Delta T_{cond} = \frac{q}{4 \pi k_l R_c} \quad (4.11)$$

Plusieurs études plus récentes ont permis de généraliser cette expression à des gouttes possédant un angle de contact quelconque. Sikarwar et al. [89] par exemple ont étendu cette dernière expression à des gouttes avec un angle θ quelconque en faisant apparaître le facteur $(1 - \cos \theta)$ dans l'expression :

$$\Delta T_{cond} = \frac{q R_c}{4 \pi k_l R_c^2 (1 - \cos \theta)} \quad (4.12)$$

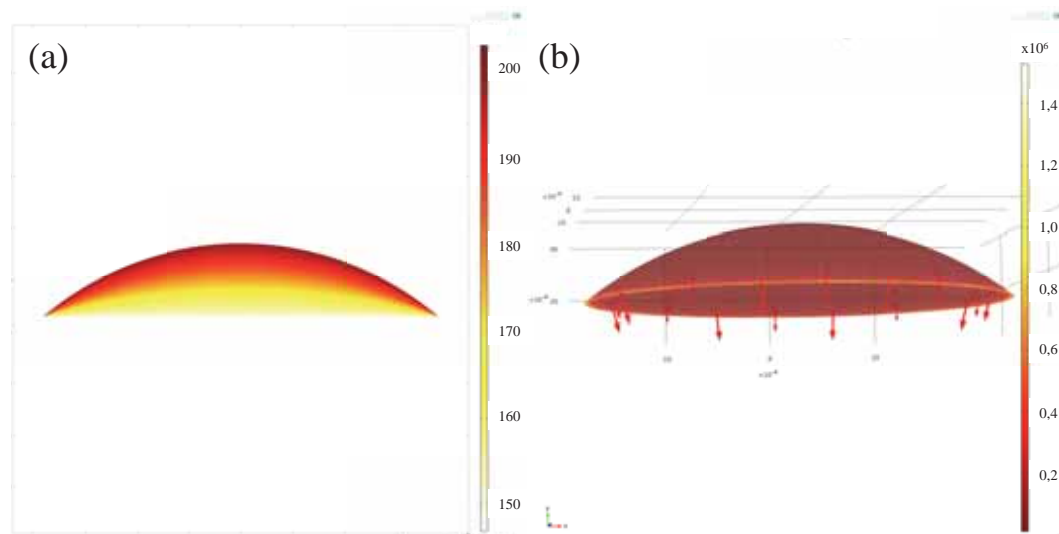


FIGURE 4.7 – Simulation avec le logiciel COMSOL Multiphysics du transfert par conduction thermique pure sur une gouttelette. (a) Champ de température sur une coupe de la goutte. L'écart de température entre l'interface liquide-vapeur et la paroi est de 50°C. (b) Champ du flux de chaleur sur la goutte. On observe qu'au niveau de la ligne triple l'échange thermique est très important.

Kim et Kim [91] ont déterminé une expression de la résistance de conduction dans une goutte possédant un angle superhydrophobe ($> 150^\circ$) :

$$\Delta T_{cond} = \frac{q \theta}{4 \pi k_l R_c \sin \theta} \quad (4.13)$$

Très récemment cette dernière expression a été étendue à toute la gamme d'angle par Lee et al. [92]. Les auteurs ont développé un modèle thermique de condensation en gouttes sur des surfaces structurées avec des plots.

Afin de quantifier, même grossièrement, et comparer les deux modèles présentés ci-dessus (Eq. (4.12) et (4.13)), des calculs avec le logiciel *COMSOL Multiphysics* ont été réalisés. Les conditions de simulation correspondent à plusieurs formes géométriques (rayon de pied de goutte et angle de contact) d'une goutte de tétraéthylène glycol posée sur une surface isotherme. Les calculs effectués tiennent compte d'un écart de température constant entre l'interface liquide-vapeur et la paroi de la surface est égale à 50°C. Le maillage choisi est constitué d'un nombre d'éléments assez important pour rendre les résultats indépendants du nombre de mailles. La figure 4.7 montre un exemple du champ de température obtenu. Les différentes couleurs indiquent les variations spatiales de température dans le système simulé. La figure de droite montre la norme du flux de chaleur par conduction sur l'ensemble de la goutte. On peut voir que le gradient de température est très important lorsqu'on se rapproche des coins de la goutte et par conséquent le flux croît lorsque l'épaisseur diminue. On retrouve sur cette simulation ce dont nous avons déjà parlé : les échanges de chaleur s'effectuent essentiellement sur les coins de la goutte.

Nous avons présenté sur le graphique de la figure 4.8 les différentes valeurs calculées des différentes résistances de conduction. Chaque valeur correspond à une goutte possédant un rayon de pied de goutte et un angle de contact différent (le volume étant lui constant). La résistance thermique de conduction calculée avec l'expression (4.13), même si l'écart est d'environ 50% comme le montre la figure 4.9, conduit à la même tendance, contrairement aux valeurs calculées avec la première expression de la résistance de conduction (4.12). Ces tendances montrent une résistance thermique de conduction qui diminue fortement avec le rayon de courbure de la goutte. Nous avons ainsi choisi pour la suite d'utiliser l'expression (4.13).

En vu des résultats obtenus, le choix de la résistance de conduction décrite par Kim et Kim [91]

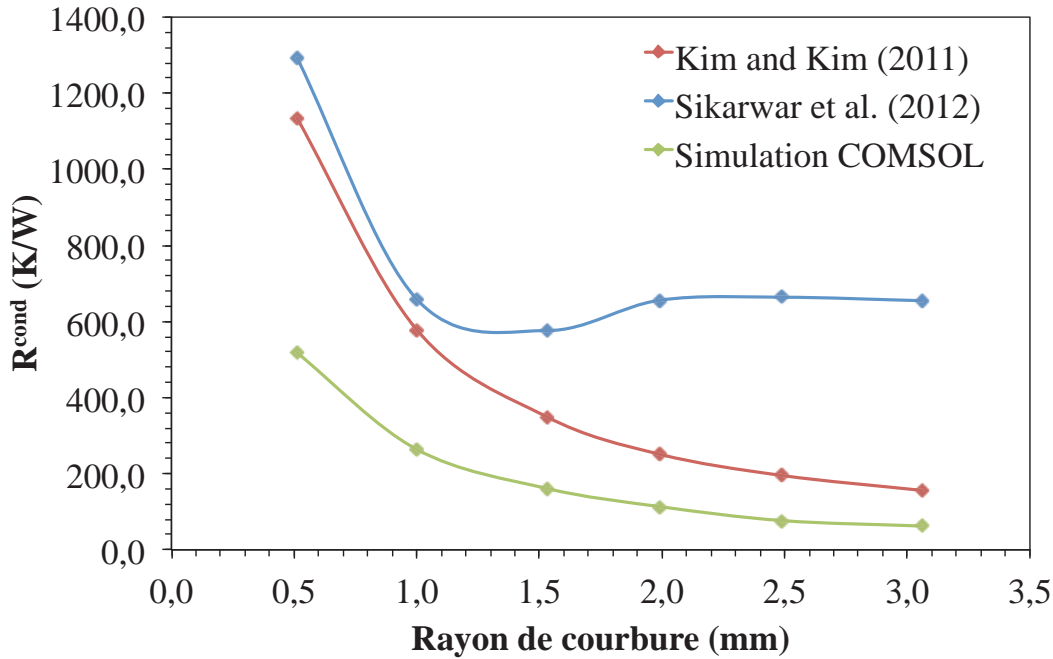


FIGURE 4.8 – Comparaison avec la simulation effectuée sur le logiciel COMSOL Multiphysics des deux modèles de résistances thermiques de conduction au travers une goutte tétraéthylène glycol de 500 nL glycol posée sur une surface isotherme. L'écart de température est égal à $\Delta T_i = 50^\circ\text{C}$.

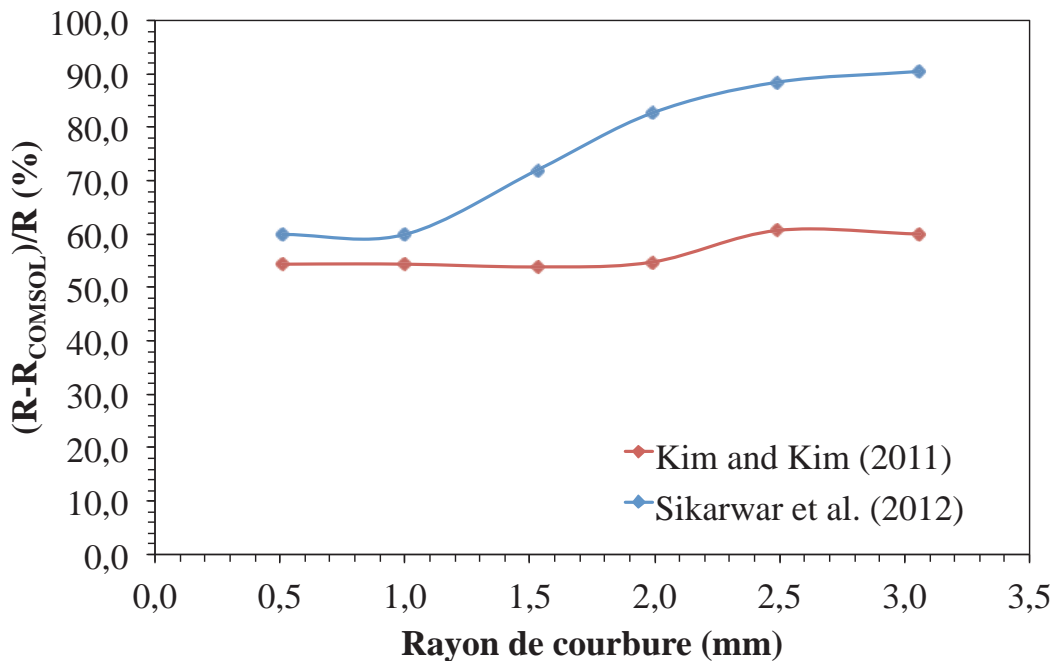


FIGURE 4.9 – Écart relatif entre les expressions des résistances thermiques de conduction (4.12) et (4.13) et la valeur simulé avec le logiciel COMSOL Multiphysics.

semble le plus raisonnable. Toutefois, l'écart relatif de 50% (voir figure 4.9) étant relativement constant on pourrait envisager de corriger l'expression (4.13) par un coefficient de correction. Nous avons décidé de conserver l'expression d'origine car il serait préférable tout de même de comparer et de vérifier pour plusieurs volumes de gouttes la fiabilité des simulations, ainsi que l'utilisation éventuelle d'un autre logiciel de simulation numérique pour corroborer l'ensemble des résultats.

4.1.4 Flux de chaleur à travers une goutte liquide

En regroupant les expressions des différents écarts de température (Eq.(4.4), Eq.(4.10) et Eq.(4.13)) associées aux deux résistances thermiques et au saut de température induit par l'interface courbe dans l'équation (4.1) de départ, on obtient l'expression suivante :

$$\Delta T_t = T_{sat} - T_{paroi} = \frac{q}{2 \pi R_c^2 h_{int} (1 - \cos \theta)} + \frac{R_{c,min}}{R_c} (T_{sat} - T_{paroi}) + \frac{q \theta}{4 \pi k_l R_c \sin \theta} \quad (4.14)$$

soit,

$$q = 4 \pi R_c^2 \left(1 - \frac{R_{c,min}}{R_c} \right) \left(\frac{\theta R_c}{k_l \sin \theta} + \frac{2}{h_{int} (1 - \cos \theta)} \right)^{-1} (T_{sat} - T_{paroi}) \quad (4.15)$$

Cette expression permet ainsi de calculer le flux total traversant une goutte de rayon R_c en fonction de l'écart de température $\Delta T_t = (T_{sat} - T_{paroi})$.

4.1.5 Modélisation de la dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène avec transferts de chaleur par condensation

4.1.5.1 Modèle thermodynamique

Dans le chapitre précédent la dynamique d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité a été décrite. On se propose ici de comprendre les conséquences sur le comportement dynamique de la goutte lorsque celle-ci est soumise à des transferts de chaleur et réciproquement de connaître les conséquences de la dynamique de la goutte sur les transferts. Nous avons vu dans la section 3.4.1 que l'augmentation du rayon de la base de la gouttelette peut déclencher le déplacement sur le substrat, en revanche la réduction du rayon de base de la goutte aura tendance à diminuer puis à stopper le mouvement de la goutte sur le gradient de mouillabilité. Les transferts de chaleur par condensation s'avèrent donc particulièrement adaptés à ces surfaces. Le principe fondamental de la dynamique avec variation de la masse s'écrit :

$$F_\theta - F_\mu = U \frac{dm}{dt} \quad (4.16)$$

La variation de la masse peut s'écrire simplement en considérant une gouttelette en forme de calotte sphérique,

$$\frac{dm}{dt} = \rho_l \frac{d}{dt} \left(\frac{\pi}{3} R_c^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right) \quad (4.17)$$

ce qui après dérivation donne,

$$\frac{dm}{dt} = \rho_l \left(\pi R_c^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \frac{dR_c}{dt} + \pi R_c^3 \sin^3 \theta \frac{d\theta}{dx} \frac{dx}{dt} \right) \quad (4.18)$$

La conservation de l'énergie s'écrivant :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{q}{h_{lv}} \quad (4.19)$$

on obtient,

$$\rho_l \left[\pi R_c^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \frac{dR_c}{dt} + \pi R_c^3 \sin^3 \theta \frac{d\theta}{dx} \frac{dx}{dt} \right] = \frac{4\pi\Delta T R_c^2}{h_{lv}} \frac{\left(1 - \frac{R_{c,min}}{R_c}\right)}{\left(\frac{\theta R_c}{k_l \sin \theta} + \frac{2}{h_{int}(1-\cos \theta)}\right)} \quad (4.21)$$

ce qui nous donne finalement l'expression du taux d'accroissement du rayon de courbure de la goutte posée sur un gradient de mouillabilité et soumise à des transferts de chaleur,

$$\frac{dR_c}{dt} = \underbrace{\frac{4\Delta T}{\rho_l h_{lv} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \frac{\left(1 - \frac{R_{c,min}}{R_c}\right)}{\frac{R_c \theta}{k_l \sin \theta} + \frac{2}{h_{int}(1-\cos \theta)}}}_{\text{croissance due au transferts de chaleur}} - \underbrace{\frac{R_c \sin^3 \theta}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \frac{d\theta}{dx} \frac{dx}{dt}}_{\text{croissance due au gradient de mouillabilité}} \quad (4.22)$$

On voit dans l'expression précédente (4.22) les deux composantes qui font croître le rayon de la gouttelette lorsque celle-ci est soumise à la fois à un gradient de mouillabilité et à des échanges de chaleur avec transferts de matière. La première contribution vient des échanges de masse induits par le transfert de chaleur comme l'indique le terme de chaleur latente h_{lv} . La deuxième contribution vient du gradient de mouillabilité lui-même. En effet, la forme de la goutte est fortement définie par le gradient de tension de surface, imprimé sur le substrat ce qui implique une variation du rayon en fonction du déplacement sur le gradient de mouillabilité. Nous avons déjà vu plus tôt que les gouttes se déplacent vers les régions les plus mouillables, c'est-à-dire vers les angles de contact plus petits ; par conséquent le terme $\frac{d\theta}{dx}$ est négatif. La contribution due au gradient de mouillabilité est ainsi positive. Contrairement à Sikarwar et al. [89] nous n'avons pas négligé la contribution sur R_c (second terme de l'équation (4.22)) de la variation de l'angle de contact devant la contribution du changement d'état (premier terme de l'équation (4.22)). En effet, nous avons déjà constaté que la forme de la calotte sphérique de la goutte est principalement définie par l'angle imposé par le gradient de mouillabilité. Négliger la variation de l'angle de contact suppose que les dynamiques de déplacement soit faibles devant la variation de masse induite par les effets thermiques ce qui n'est pas vraisemblable.

En reprenant les relations des différentes forces (motrice liée au gradient de mouillabilité et visqueuse), on obtient le système d'équations de la dynamique de la goutte avec transferts de chaleur :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \frac{\pi \gamma_{lv} R_c (\cos \theta_a(x_G+R) - \cos \theta_r(x_G-R))}{2 \left(6 \pi \mu R_c [g(\theta, 1-\varepsilon) - g(\theta, 0)] + \frac{\rho_l}{h_{lv}} \right)} \\ \frac{dR_c}{dt} = \left(\frac{1}{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta} \right) \left[\frac{4\Delta T}{\rho_l h_{lv}} \frac{\left(1 - \frac{R_{c,min}}{R_c}\right)}{\left(\frac{R_c \theta}{k_l \sin \theta} + \frac{2}{h_{int}(1-\cos \theta)}\right)} - R_c \sin^3 \theta \frac{d\theta}{dx} \frac{dx}{dt} \right] \end{cases} \quad (4.23)$$

4.1.5.2 Résultats

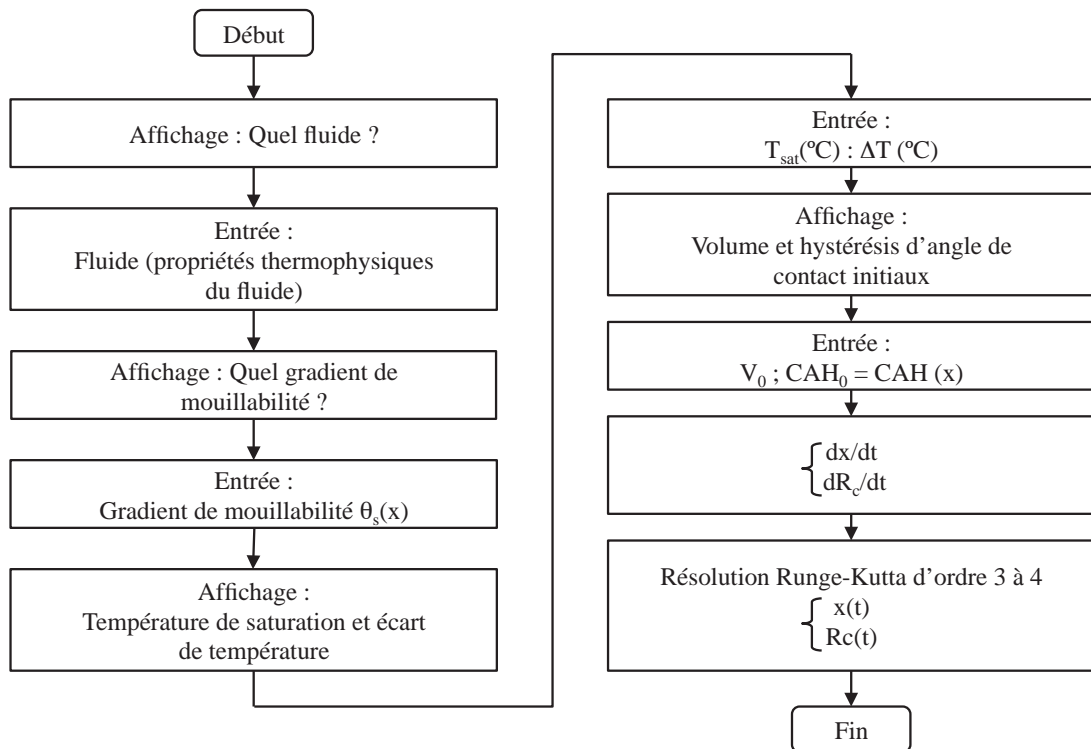


FIGURE 4.10 – *Algorithme de la résolution numérique du modèle physique d'une goutte de volume initial V_0 posée sur un gradient de mouillabilité avec hystérésis et soumise à des transferts de chaleur.*

Analyse du comportement dynamique avec transfert de chaleur

A partir des équations du système décrit dans la section précédente, nous pouvons simuler la dynamique et la croissance par condensation d'une micro-gouttelette posée sur un gradient de mouillabilité. Nous avons représenté l'algorithme sur la figure 4.10 que nous avons utilisé pour la résolution numérique de ce modèle. Nous avons considéré pour cette résolution que l'angle de contact dynamique correspond à l'angle de contact statique au centre de masse de la gouttelette pour des raisons de temps de calcul (cela évite une résolution numérique du type Newton). Cette hypothèse a déjà été vérifiée dans le chapitre précédent. Ainsi, nous pouvons à présent observer les effets des transferts de chaleur par condensation sur une micro-gouttelette posée sur un gradient de mouillabilité. La figure 4.11 montre une succession d'images extraites d'une simulation. La résolution permet de voir la croissance par condensation d'un nucleus de liquide sur une surface quelconque ainsi que le déplacement de la gouttelette liée au gradient de mouillabilité imprimé sur le substrat. La figure est accompagnée d'une échelle permettant de mesurer la croissance de la goutte. On remarque que la goutte atteint environ une hauteur maximale de $0,8 \text{ mm}$ puis elle décroît. Cette décroissance est directement corrélée à l'étalement induit par le gradient d'énergie de surface du substrat et ce malgré une croissance par condensation. En d'autres termes, la vitesse de croissance par condensation est plus faible que la vitesse d'étalement liée à la dynamique de la goutte elle-même. Afin d'y voir plus clair nous avons tracé plusieurs graphiques décrivant tout d'abord le comportement dynamique de la goutte, puis ceux montrant les effets des échanges de chaleur sur la goutte.

Les graphiques suivants montrent un embryon de tétraéthylène glycol liquide de volume initial $V_0 = 10^{-6} \mu\text{L}$ qui apparaît à la position initiale $x_0 = 10^{-3} \text{ mm}$ du gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen et al. [71] avec une hystérésis d'angle de contact constante égale à 5° . On rappelle qu'un tel volume ne permet pas le déclenchement du mouvement dans sur un tel gradient d'énergie de surface. Cependant, par condensation l'embryon de liquide croît et atteint le rayon critique de la base de la goutte permettant le mouvement sur le substrat traité. La figure 4.12 montre la croissance de l'embryon de tétraéthylène glycol liquide lorsque la température de saturation est $T_{\text{sat}} = 200^\circ\text{C}$ et l'écart de température entre la paroi et la vapeur saturée vaut 20°C , 30°C et 50°C respectivement. On remarque que la croissance de l'embryon de tétraéthylène glycol liquide est monotone au cours du temps. On peut voir que plus l'écart de température est élevé plus la croissance de la micro-gouttelette est importante. Les ordres de grandeurs de croissance par condensation directe semblent correspondre à ceux trouvés expérimentalement dans la littérature [89] ($\sim 0,2 \mu\text{L/s}$ pour un écart de température de 50°C). Nous avons aussi tracé dans la même figure 4.12 le volume en fonction de la position. Ce graphique montre bien que tant que

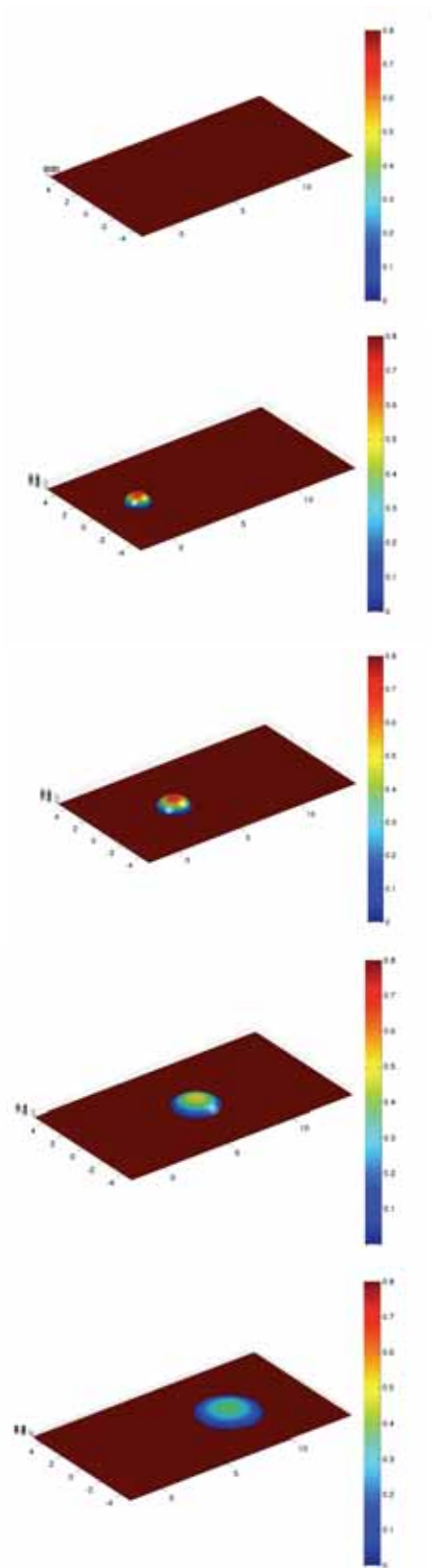


FIGURE 4.11 – Succession d'images montrant la croissance par condensation et déplacement d'un nucleus de liquide sur une surface avec gradient de mouillabilité.

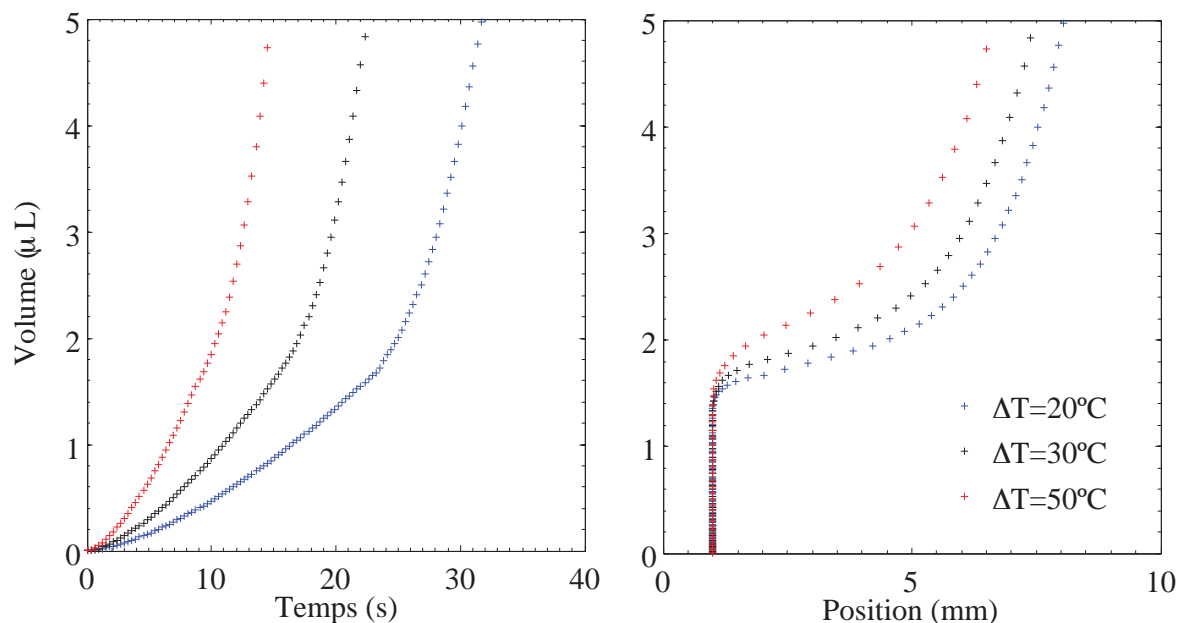


FIGURE 4.12 – Evolution du volume d'une micro-gouttelette de tétraéthylène glycol posée sur le gradient de mouillabilité de Moumen et al. [71] avec une hystérésis d'angle de contact égale à 5° en fonction du temps (gauche) et de la position sur le gradient (droite). Trois écarts de températures $T_{paroi} - T_{sat}$ sont représentés. L'échelle de couleur correspond à la position verticale de l'interface.

la goutte n'a pas atteint un volume critique, i.e. rayon de pied de goutte critique, tel que nous l'avons décrit précédemment (3.4.1) la goutte ne bouge pas. Ainsi, la condensation est un phénomène capable de déclencher le mouvement d'une goutte sur un gradient de mouillabilité.

Le graphique représentant le volume en fonction du temps de la figure 4.12 permet de mettre en évidence la compétition entre la vitesse de croissance par condensation et la vitesse de translation de la goutte sur la surface solide. Aux premiers instants, la goutte croît par condensation mais elle reste immobile. Lorsque la goutte atteint la taille critique alors la goutte se met à bouger et on observe une rupture de la pente $\frac{dV}{dt}$. Cette augmentation de la croissance provient de l'étalement (diminution de l'angle de contact) ce qui entraîne une diminution de la résistance thermique.

La figure suivante 4.13 montre l'évolution temporelle de la position du centre de masse du même nucleus de tétraéthylène glycol liquide, ainsi que son rayon de pied de goutte et son angle de contact dynamique. On constate à nouveau une immobilité de la goutte tant que le rayon critique n'est pas atteint : $R \simeq 1,13 \text{ mm}$. Ce rayon de base critique est le même quel que soit l'écart de température entre la paroi et la vapeur saturée. En effet, comme nous l'avons déjà justifié celui-ci dépend de la position du centre de masse de la goutte sur le gradient et de l'intensité du gradient lui-même et non pas des transferts de chaleur dans la goutte. Les échanges thermiques au sein de la goutte ont la capacité d'accélérer le processus de déclenchement du mouvement comme le montre les trois graphiques : plus l'écart de température $T_{paroi} - T_{sat}$ est important plus vite la goutte atteint le volume critique et plus vite elle est évacuée. De plus, on peut observer que le rayon de la base de la goutte se met à croître plus rapidement lorsqu'elle se met en mouvement (i.e. atteint le rayon critique). Ce phénomène s'explique par l'étalement de la goutte lorsqu'elle se déplace vers les zones hydrophiles. En effet, lorsque son angle de contact dynamique diminue le rayon de la base de la goutte augmente.

Finalement, la dernière figure 4.14 présente l'évolution et le profil de la vitesse du centre de masse de la goutte à nouveau pour les trois écarts de température considérés. Tout d'abord on remarque des profils de vitesses proches quel que soit l'écart de température. Une légère différence pour les pics de vitesse atteints est constatée lorsque l'écart de température est plus important mais cela reste relativement faible

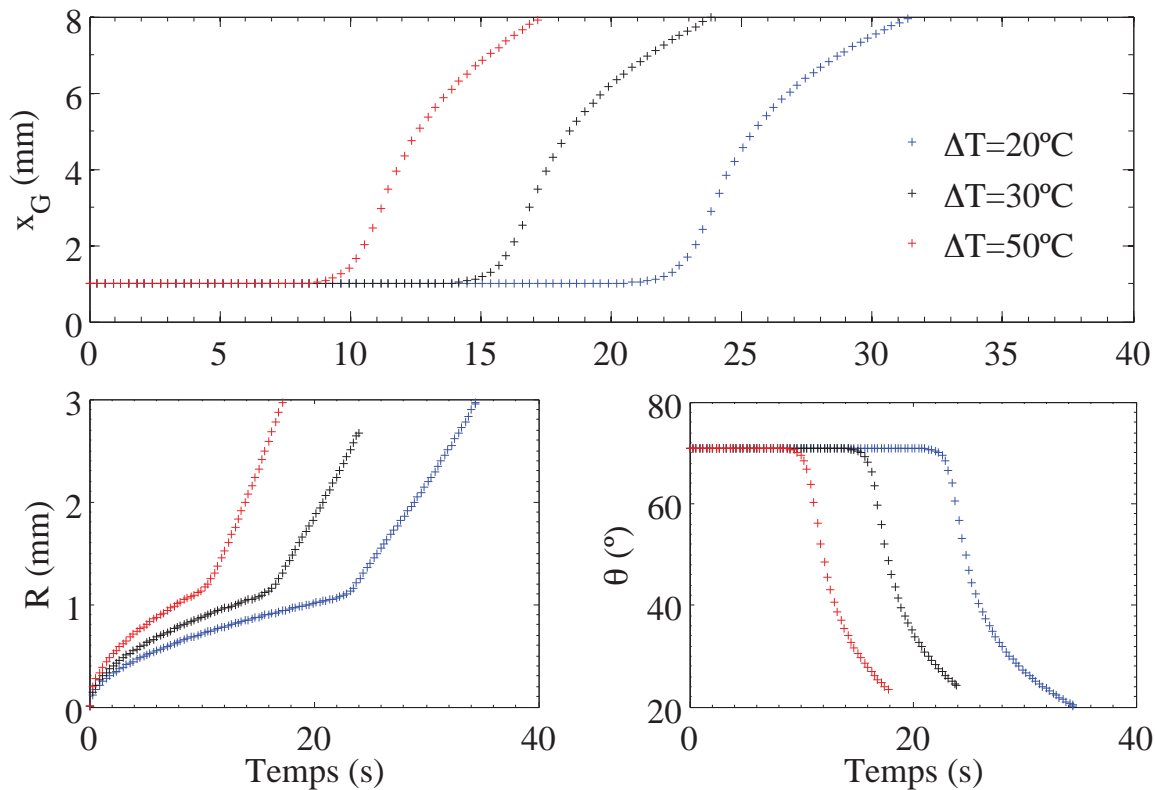


FIGURE 4.13 – Évolution temporelle de la position du centre de masse, du rayon de la base de la goutte et de l'angle de contact d'une micro-gouttelette de tétraéthylène glycol posée sur le gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen et al. [71] avec une hystérésis d'angle de contact constante de 5° . Trois écarts de températures $T_{\text{paroi}} - T_{\text{sat}}$ sont représentés.

(1,69 mm/s, 1,60 mm/s et 1,55 mm/s). Notons que la vitesse maximale est toujours atteinte à environ 3,0 mm du début de la zone présentant un gradient de mouillabilité. De plus, comme nous l'avons déjà remarqué dans les graphiques précédents, plus l'écart de température entre la paroi et la vapeur saturée est important plus vite la goutte atteint son volume critique et plus vite elle est évacuée par la force motrice liée au gradient de tension de surface. On peut aussi voir que la vitesse d'étalement est négligeable devant la vitesse du centre de masse de la goutte sauf dans les premiers instants car la croissance de la goutte par condensation est très importante et la vitesse de la goutte nulle. La vitesse d'étalement devient aussi importante à la fin de la trajectoire lorsque la goutte atteint des angles de contact très petits qui l'oblige à s'étaler beaucoup et à ralentir du à l'effet combiné de l'intensification des frottements visqueux et à la réduction de la force motrice lorsque la pente du gradient devient de plus en plus faible (voir graphique des gradients 3.10).

Nous avons présenté dans cette section un modèle physique de la croissance par condensation et du comportement dynamique d'une micro-gouttelette posée sur un gradient de mouillabilité. Les résultats montrent un effet très intéressant vis-à-vis de la condensation sur un substrat à mouillabilité hétérogène. En effet, grâce à un gradient de tension de surface imprimé sur la surface du substrat il est possible de conserver un régime de condensation en goutte. L'utilisation d'un gradient de mouillabilité permet non seulement de faire apparaître un mécanisme de condensation en gouttes, dont le coefficient d'échange est plusieurs ordres de grandeurs supérieur à celui de la condensation en film, mais il permet d'évacuer les grosses gouttes nettoyant la surface et laissant place à des micro-gouttelettes. Ce mécanisme de condensation en gouttes couplé avec l'évacuation des gouttes les plus grosses est largement utilisé de nos jours. Le moyen le moins coûteux de chasser une goutte consiste à utiliser le poids de la goutte elle-même.

Cependant, ajouter un gradient de mouillabilité non seulement permet d'augmenter l'efficacité d'un tel système mais rend également son utilisation possible lorsque la force de gravité devient négligeable (microsystèmes) ou même inexistante (microgravité).

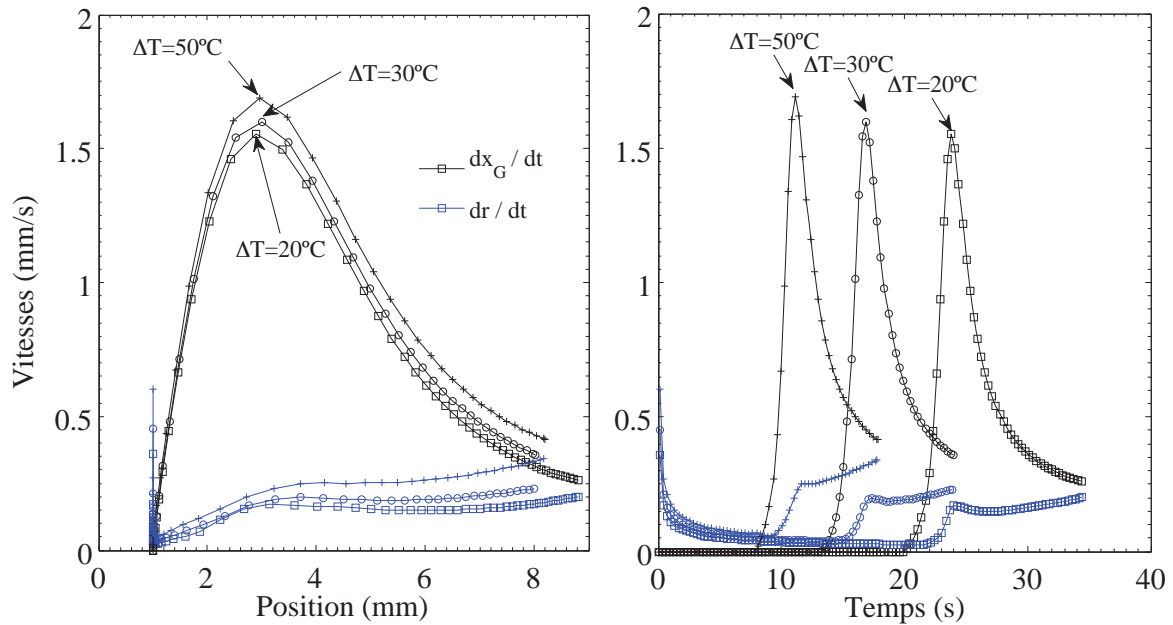


FIGURE 4.14 – Évolution de la vitesse de croissance et de la vitesse de translation du centre de masse d'une micro-gouttelette de tétraéthylène glycol posée sur le gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen et al. [71] avec une hystérésis d'angle de contact constante de 5° en fonction de la position sur le gradient (gauche) et du temps (droite). Trois écarts de températures $T_{\text{paroi}} - T_{\text{sat}}$ sont représentés.

Analyse du comportement thermique On se propose dans ce paragraphe d'analyser le comportement thermique liée à une goutte qui se condense sur une surface avec gradient de mouillabilité à partir du modèle thermohydraulique présenté précédemment. Nous simulons donc une goutte de volume initial égale à $10^{-6} \mu\text{L}$ et dont la position initiale sur le gradient intermédiaire est 1 mm (voir figure 4.13). La figure 4.15 montre le flux absorbé par une goutte de tétraéthylène glycol pour différents sous-refroidissements (ΔT égale à 20, 30 et 50°C correspondant aux courbes bleue, noire et rouge respectivement). Nous avons considéré une hystérésis constante de 5° et une température de saturation de 200°C . On peut voir dans la figure que le flux absorbé est de l'ordre de quelques dixièmes de watts ce qui s'explique par des surfaces mises en jeu très faibles. En effet, les densités de flux mises en jeu sont très importantes malgré un flux absorbé faible du à des surfaces mouillées très petites. De plus, comme il était prévisible, le flux absorbé par la goutte augmente avec le sous-refroidissement. En effet, le graphique flux en fonction du temps nous montre que le rayon critique est atteint à différents temps en fonction du sous-refroidissement : plus l'écart de température entre la paroi et la vapeur est important, plus la goutte croît est atteint le rayon critique rapidement avec une variation en fonction de R quasi linéaire. Ainsi, une première approximation consiste à considérer un flux proportionnel au rayon du pied de la goutte $q = K(\Delta T)R$ avec $K(\Delta T)$ une constante qui dépend de l'écart de température entre la paroi et la vapeur saturée. Afin d'identifier cette constante, regardons d'abord l'évolution des différentes résistances thermiques.

La figure 4.16 montre l'évolution des différentes résistances thermiques mises en jeu décrites dans la section 4.1.3. Nous rappelons que le modèle compte trois résistances thermiques : une résistance thermique de conduction dans la goutte R^{cond} représentée dans les différents graphiques par un cercle (\circ), une résistance d'interface notée R^{int} et symbolisée par des croix ($+$) et enfin une résistance liée à la courbure de l'interface liquide-vapeur R^{courb} qui est représentée par des losanges (\diamond). Ces trois

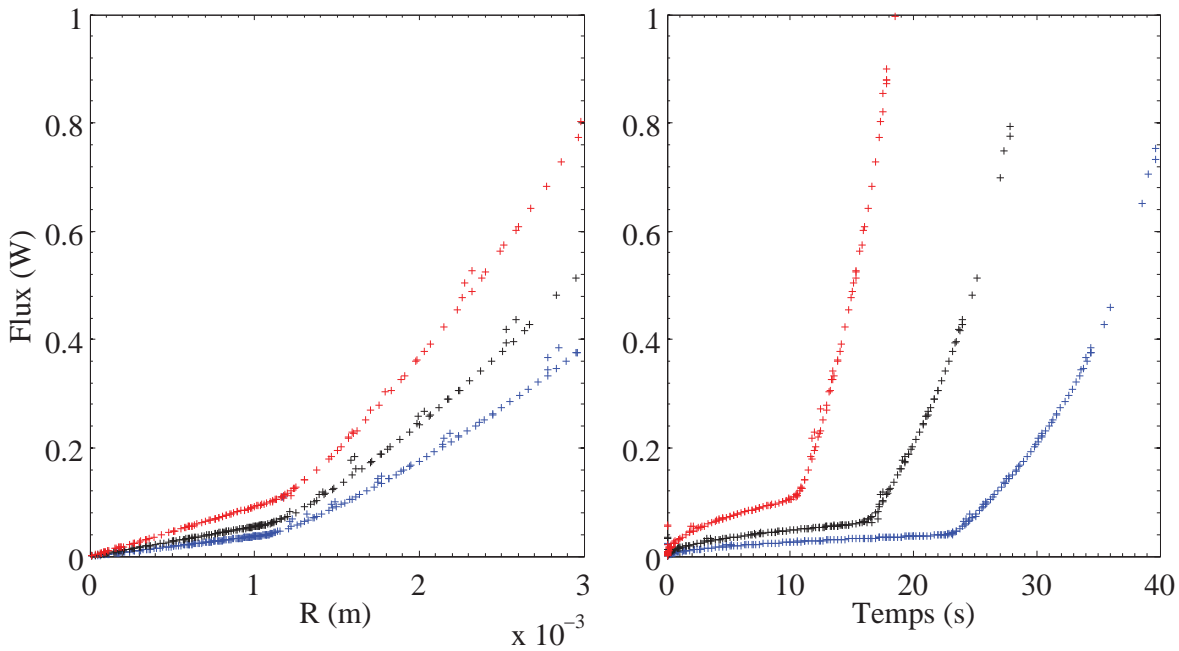


FIGURE 4.15 – Graphique représentant les flux absorbés par une goutte de tétraéthylène glycol posée à 1 mm d'un gradient de mouillabilité intermédiaire avec un volume initial de $10^{-6} \mu\text{L}$ et une hystérésis de 5° . À gauche, le flux est fonction du rayon de pied de goutte R et à droite, il est représenté en fonction du temps. Trois sous-refroidissements ont été simulés. Les courbes bleue, noire et rouge représentent des écarts de température de 20, 30 et 50°C respectivement.

résistances thermiques sont représentées en fonction de la variable temporelle et en fonction du rayon de pied de goutte. Rappelons les différentes expressions des résistances thermiques citées :

$$R^{cond} = \frac{\theta}{4\pi k_l R_c \sin \theta}$$

$$R^{int} = \frac{1}{2\pi h_{int} R_c^2 (1 - \cos \theta)}$$

$$R^{courb} = \frac{R_{min} \Delta T_t}{q R_c} = \frac{R_{min}}{R_c} R^{tot}$$

Dans un premier temps, les graphiques supérieurs de la figure 4.16 montrent que les résistances thermiques d'interface et de courbure deviennent très rapidement négligeables par rapport à la résistance de conduction thermique dans la goutte. Alors que les effets de la résistance de courbure R^{courb} sont négligeables tout le temps, les effets de la résistance d'interface sont importants aux tous premiers instants, lorsque le volume de la goutte est très petit ($V < 0,01 \mu\text{L}$), puis sa valeur chute très rapidement. Il faut noter que nous avons choisi un coefficient d'accommodation ou coefficient d'évaporation $\hat{\sigma}$ égal à l'unité. Il existe dans la littérature une très large gamme de valeurs possibles pour ce coefficient, comprises entre 0 et 1 en fonction du fluide utilisé et de la pression du système [93]. La variation de ce paramètre n'influencera pas les comportements thermique et dynamique de la goutte car la résistance d'interface devient très vite négligeable pour les volumes de gouttes considérés.

La valeur de la résistance de conduction dans la goutte diminue de façon importante en fonction du rayon de pied de goutte et du temps jusqu'à ce que la goutte atteigne le rayon critique. Dans cette première phase, i.e. phénomène purement thermique, la diminution de la résistance de conduction s'explique par une croissance de la goutte. La goutte croît par condensation tout en conservant sa position et sa forme de calotte sphérique, autrement dit elle conserve son angle de contact $\theta(x_G)$. Parce que la surface du pied

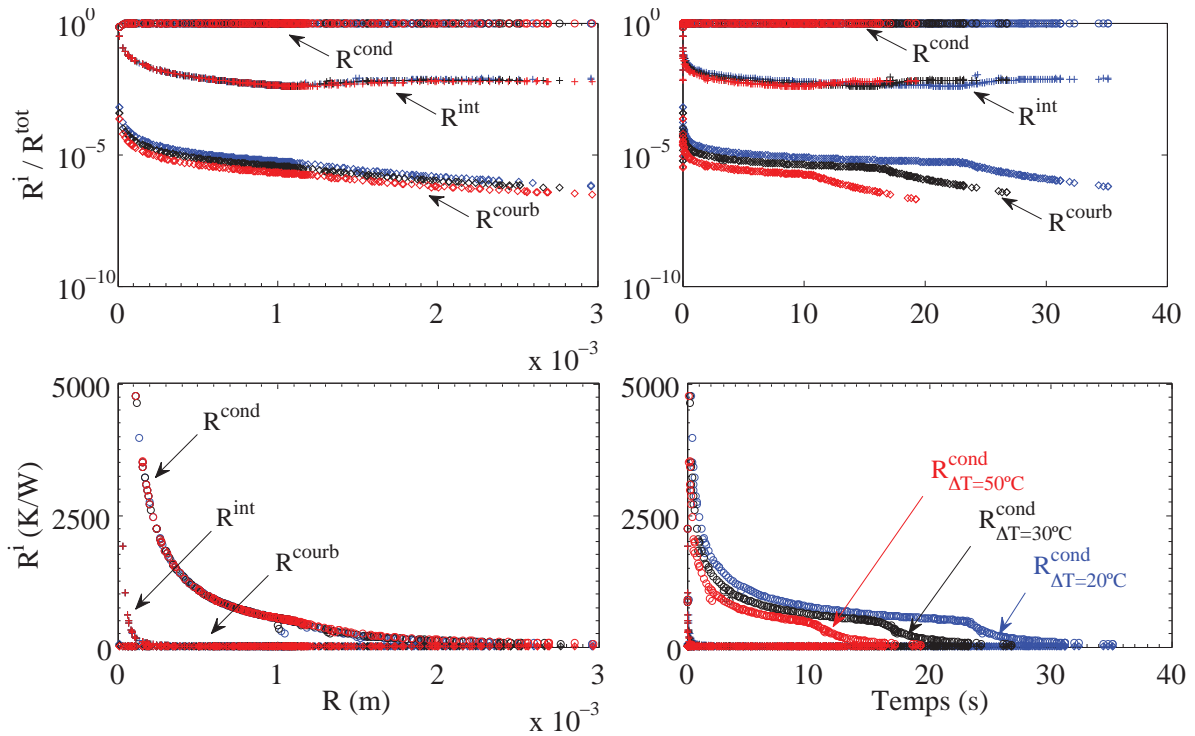


FIGURE 4.16 – Les graphiques de la partie supérieure de la figure représentent les rapports des différentes résistances sur la résistance totale en fonction du rayon de pied de goutte (à gauche) et du temps (à droite). Les graphiques de la partie inférieure correspondent aux évolutions des différentes résistances thermiques en fonction du rayon de pied de goutte R (à gauche) et du temps (à droite). La résistance de conduction est représentée par des (\circ), la résistance d’interface est identifiée par des ($+$) et enfin la résistance liée à la courbure est représentée en (\diamond). Les couleurs bleue, noire et rouge correspondent aux sous-refroidissements de 20, 30 et 50°C respectivement.

de goutte grandit, la résistance de conduction diminue. Lorsque la goutte atteint le rayon critique, on observe sur le graphique une rupture de pente indiquant que celle-ci se met à bouger grâce au gradient de mouillabilité. La résistance de conduction diminue alors brutalement. Cette diminution de la résistance de conduction provient de l’étalement de la goutte sur le gradient de tension de surface, i.e. l’angle de contact diminue. En effet, l’épaisseur moyenne de la goutte diminuant et la surface du pied de goutte continuant d’augmenter, le flux traversant par conduction augmente et donc la résistance décroît.

Compte tenu de l’évolution des différentes résistances thermiques et des rayons de pied de gouttes étudiés (de l’ordre du millimètre) on peut négliger la résistance d’interface et la résistance liée à la courbure de l’interface. Ainsi, en reprenant l’expression du flux thermique (4.15) et en négligeant les effets à l’interface liquide-vapeur on obtient une expression simplifiée et qui vérifie bien une évolution linéaire avec le rayon de pied de goutte lorsque la goutte croît par condensation :

$$q \simeq \frac{4\pi k_l R_c \sin \theta}{\theta} \Delta T_i \quad (4.24)$$

Finalement, la figure 4.17 nous montre le coefficient d’échange global sur la goutte. Celui-ci a été calculé à partir de la surface du pied de la goutte (surface mouillée). Le coefficient d’échange global s’écrit en considérant une seule résistance de conduction dans la goutte :

$$H^{global} \simeq \frac{4k_l R_c \sin \theta}{\theta A_{sl}} = \frac{4k_l}{\theta R_c \sin \theta} \quad (4.25)$$

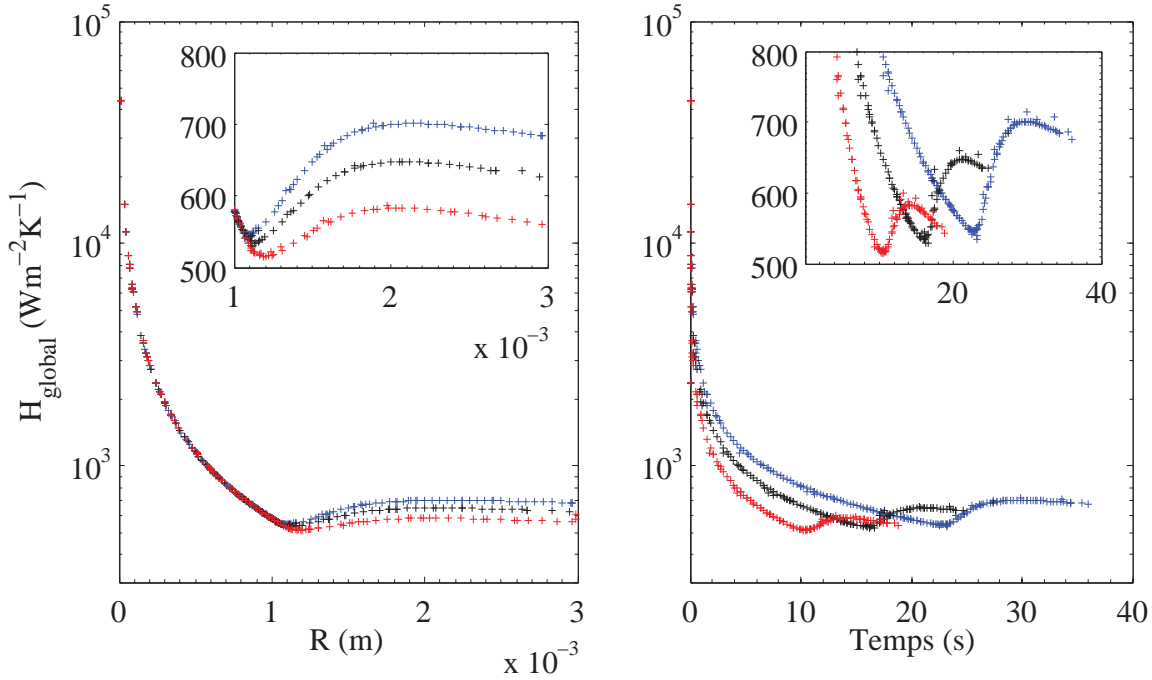


FIGURE 4.17 – Évolution du coefficient d'échange global calculé pour une surface d'interface liquide-solide. A gauche, le coefficient d'échange global est tracé en fonction du rayon de pied de goutte R et à droite il est représenté en fonction de la variable temporelle. Les couleurs bleue, noire et rouge correspondent aux sous-refroidissements 20, 30 et 50°C respectivement.

Lorsque la goutte est immobile, l'angle de contact reste le même au cours du temps. D'après cette expression le coefficient d'échange global est inversement proportionnel au rayon du pied de goutte R ce qui est en accord avec ce qu'on observe dans le graphique de gauche de la figure 4.17. Lorsque le rayon du pied de goutte atteint le rayon critique $R = R_{critique}$, la goutte se met à bouger et l'angle de contact diminue. En faisant apparaître la relation géométrique qui lie le rayon de la goutte au volume et à l'angle de contact (Eq. (3.36)) l'expression (4.25) du coefficient d'échange global s'écrit :

$$H^{global} \simeq \frac{4k_l (2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta)^{1/3}}{\theta \sin \theta \left(\frac{3V}{\pi}\right)^{1/3}} = 4k_l \left(\frac{\pi}{3V}\right)^{1/3} f(\theta) \quad (4.26)$$

avec,

$$f(\theta) = \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{1/3}}{\theta \sin \theta} \quad (4.27)$$

L'étude de la fonction $f(\theta)$ montre que pour des angles allant de $\pi/2$ à 0, cette fonction est croissante, toutefois comme le volume de la goutte augmente on ne peut pas définir le sens de variation du coefficient d'échange global. Si on considère un très faible sous-refroidissement $\Delta T \simeq 0$ alors la masse de la goutte reste quasiment inchangée, dans cette configuration le coefficient de transfert augmente pendant la phase dynamique. Par contre, si le volume augmente pendant le déplacement, i.e. sous-refroidissement très important, alors la compétition entre la valeur du gradient et la croissance de la goutte régit l'évolution du coefficient de transfert.

La figure 4.18 permet de comprendre l'influence du sous-refroidissement lorsque la goutte est en mouvement sur la paroi. En effet, outre le fait de régénérer la surface afin de faire apparaître de nouveaux embryons de liquide sur la paroi, phase dans laquelle le coefficient d'échange global est extrêmement importante ($H^{global} > 10^5 \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$), la création d'un gradient de mouillabilité permet aussi de conserver

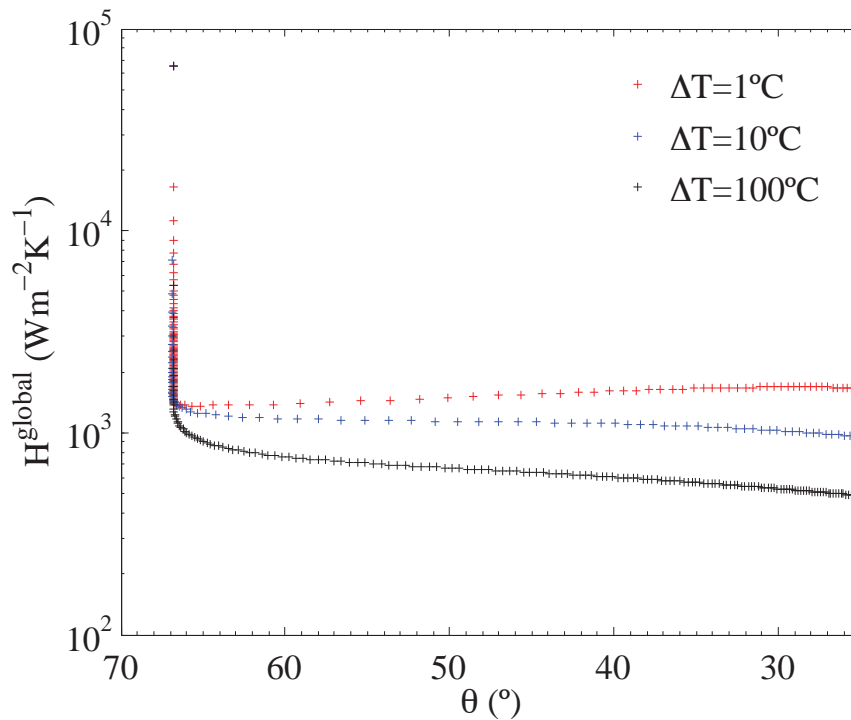


FIGURE 4.18 – Influence du sous-refroidissement sur le coefficient d'échange global dans la phase de déplacement de la goutte sur le gradient dit « intermédiaire » de mouillabilité. Les autres paramètres de simulations sont $V_0 = 10^{-6} \mu L$, $x_0 = 1 \text{ mm}$, $CAH = 5^\circ$ et $T_{sat} = 200^\circ C$.

un bon coefficient d'échange global pendant tout le déplacement de la goutte ($H^{global} \sim 10^3 Wm^{-2}K^{-1}$).

Le gradient de mouillabilité est un paramètre fondamental dans le comportement dynamique de la goutte comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent 3, ces études complémentaires montrent qu'il influence également le comportement thermique et notamment le coefficient de transfert. La figure 4.19 met ainsi en avant l'effet de l'intensité du gradient de mouillabilité en simulant une goutte de tétraéthylène glycol posée sur trois gradients d'énergie de surface différents. Le volume initial $V_0 = 10^{-6} \mu L$ est le même pour les trois simulations. La position initiale a cependant été choisie de sorte que l'angle de contact initial de la goutte soit le même pour les trois simulations. L'hystérésis d'angle de contact est quant à elle, constante sur toute la surface et égale à 5° . L'écart de température et la température de la vapeur saturée sont respectivement de $5^\circ C$ et $200^\circ C$. Nous avons choisi trois gradients constants de valeurs $\frac{d(\cos \theta_i)}{dx}$ égales à 0,1 ; 0,2 et 0,3 mm^{-1} . Conformément à l'analyse ci-dessus de l'équation (4.26), on observe voir que plus la valeur du gradient est forte plus le coefficient d'échange est important. La goutte se déplace dans les trois cas avec le même angle de contact initial, i.e. même rayon critique, mais elle s'étale plus ou moins rapidement en fonction du gradient de mouillabilité. En effet, plus la valeur du gradient de mouillabilité est importante, plus l'étalement de la goutte sera rapide et donc le coefficient de transfert thermique est intense.

La figure ?? est un exemple de vidéo permettant de voir la croissance de la micro-gouttelette de tétraéthylène glycol posée sur un gradient de mouillabilité intermédiaire de Moumen [71] obtenue grâce au modèle réalisé. L'écart de température entre la paroi et la vapeur saturée est de $30^\circ C$ et la position initiale est $x_0 = 1 \text{ mm}$ avec un volume initial $V_0 = 0,001 \mu L$. Nous avons considéré pour cette simulation une hystérésis d'angle de contact constante de 5° tout au long de la trajectoire. On peut voir dans cette vidéo deux phases bien distinctes. La première phase est la croissance par condensation de la micro-gouttelette et la deuxième partie est caractérisée par le déplacement de celle-ci lié au gradient de tension de surface imprimé sur la surface de la paroi solide.

Reprenons l'expression de la vitesse du centre de masse de la goutte (4.23) pour faire apparaître des

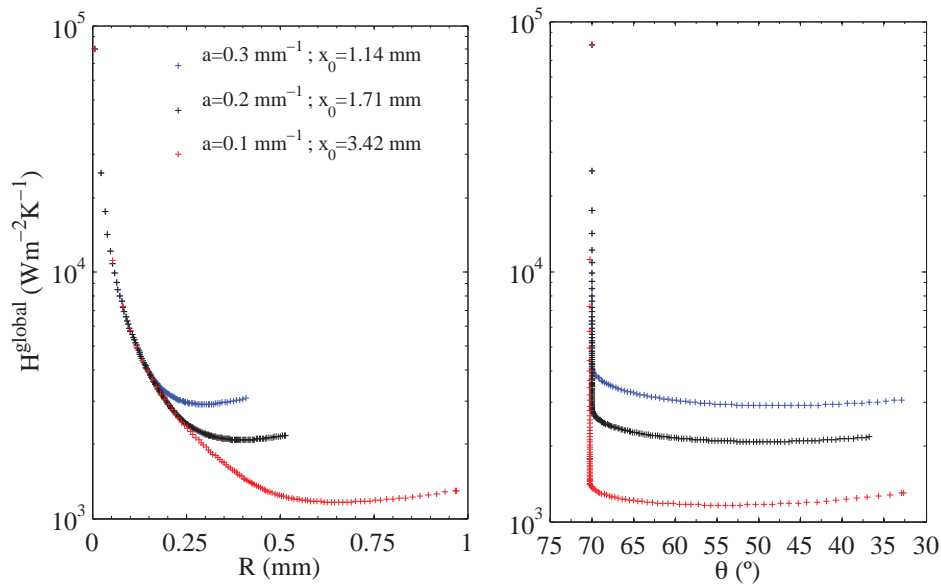


FIGURE 4.19 – Influence de la valeur du gradient de mouillabilité sur le coefficient d'échange global. Le volume initial de la goutte de tétraéthylène glycol est $V_0 = 10^{-6} \mu\text{L}$ et la position initiale varie en fonction des valeurs du gradient de façon à ce que l'angle de contact initial soit le même pour les trois simulations. L'hystérésis d'angle de contact est constante et égale à 5° . L'écart de température est de 5°C et la température de saturation est égale à 200°C .

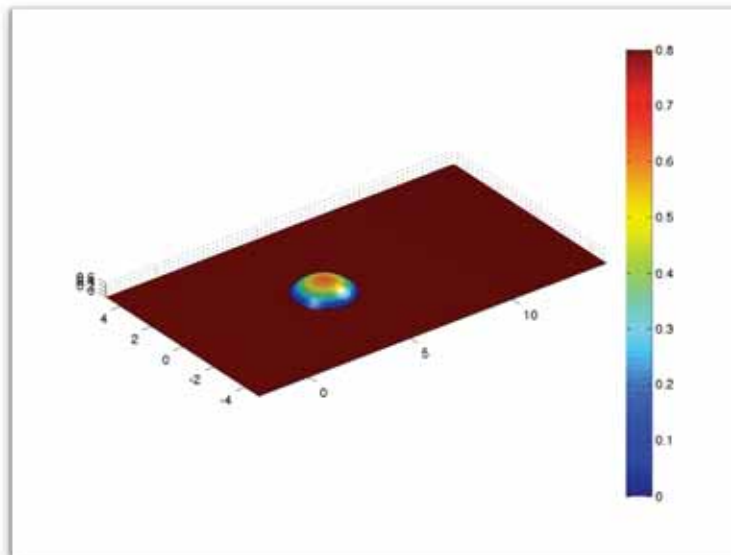


FIGURE 4.20 – Vidéo obtenue à partir du modèle thermodynamique décrit. La vidéo montre la croissance par condensation et le déplacement grâce au gradient de mouillabilité d'une goutte de tétraéthylène glycol posée sur un gradient de mouillabilité. La vidéo est disponible à l'adresse suivante : <http://youtu.be/SEbyBnV5WaU>.

nombre sans dimension et ainsi généraliser le comportement thermohydraulique d'une goutte de liquide posée sur un gradient de tension de surface :

$$\frac{qU(x_G)}{h_{lv}} = \frac{\pi}{2} R(x_G) \gamma_v \Delta \cos \theta_{a,r}(x_G, V) - 6\pi \mu R(x_G) U(x_G) \Delta g(\theta(x_G, V), \varepsilon) \quad (4.28)$$

avec $\Delta \cos \theta_{a,r}(x_G, V)$ la différence du cosinus de l'angle de contact incluant l'effet de l'hystérésis entre l'avant et l'arrière de la goutte et $\Delta g(\theta(x_G, V), \varepsilon)$ la fonction géométrique apparaissant dans l'expression de la force visqueuse déjà défini dans le modèle dynamique dans le chapitre 3. En divisant l'expression (45) par la vitesse massique $G(x_G) = \rho_l U(x_G)$ et en considérant la densité de flux de chaleur à travers la surface du pied de la goutte $q = J_q \pi R^2$ on fait apparaître le nombre capillaire Ca , le nombre de Reynolds Re et le nombre d'ébullition Bg ¹ :

$$\frac{J_q U(x_G)}{h_{lv} G(x_G)} \pi R(x_G)^2 = \frac{\pi \Delta \cos \theta_{a,r}(x_G, V)}{2} \frac{\gamma_v R(x_G)}{G(x_G)} - 6\pi \Delta g(\theta(x_G, V), \varepsilon) \frac{R(x_G) U(x_G)}{G(x_G)} \quad (4.29)$$

soit,

$$\underbrace{\frac{J_q}{h_{lv} G(x_G)}}_{Bg} = \frac{\Delta \cos \theta_{a,r}(x_G, V)}{2} \underbrace{\frac{\gamma_v}{U(x_G) \mu}}_{Ca^{-1}} \underbrace{\frac{\mu}{R(x_G) G(x_G)}}_{Re^{-1}} - 6\Delta g(\theta(x_G, V), \varepsilon) \underbrace{\frac{\mu}{R(x_G) G(x_G)}}_{Re^{-1}} \quad (4.30)$$

ce qui nous donne finalement l'équation sans dimension suivante,

$$BgRe = \frac{\Delta \cos \theta_{a,r}(x_G, V)}{2Ca} - 6\Delta g(\theta(x_G, V), \varepsilon) \quad (4.31)$$

soit,

$$\frac{2Ca}{\Delta \cos \theta_{a,r}(x_G, V)} = (BgRe + 6\Delta g(\theta(x_G, V), \varepsilon))^{-1} \quad (4.32)$$

À partir de l'équation (4.32), nous traçons le graphique de la figure 4.21. Le tracé de ces courbes s'est fait en considérant une gamme pour le produit du nombre d'ébullition par le nombre de Reynolds $BgRe = \frac{J_q R_c}{\mu h_{lv}}$ qui couvre une variation de la densité de flux ($\sim 0,05$ à $\sim 2000 \text{ W/cm}^2$) pour une large gamme de fluides présentés dans le tableau 4.2. Le graphique permet de connaître les ordres de grandeurs de la vitesse d'une goutte posée sur un gradient d'énergie de surface connu ($\Delta \cos \theta_{a,r}$) pour un angle de contact donné. Les croix noires sur le graphique représentent un exemple de simulation. L'expérience simulée est celle d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité intermédiaire avec une hystérésis d'angle de contact de 5° et l'écart de température est égal à 50°C .

Toujours dans la même figure 4.21, on remarque que le terme $\frac{2Ca}{\Delta \cos \theta_{a,r}}$ augmente avec l'angle de contact quel que soit la valeur de $BgRe$. De plus, pour des valeurs de $BgRe$ inférieures à l'unité les courbes sont très proches, ce qui signifie que le taux de changement de phase est négligeable dans le bilan de quantité de mouvement de la goutte. Par contre, pour de grandes valeurs de $BgRe$ devant l'unité il est important de prendre en compte la contribution du taux de changement d'état dans ce bilan. En suivant cette analyse, on observe sur le tableau 4.2 que pour des fluides comme l'éthanol ou l'eau lorsque la densité de flux de chaleur appliquée à la goutte est inférieure à environ 102 et 226 W/cm^2 respectivement, le terme de changement de phase peut être négligé. Au contraire, pour le pentane et le HFE7000 ce terme ne peut pas être négligé même pour des faibles densités de flux (supérieurs à $0,5$ et $0,7 \text{ W/cm}^2$ respectivement). Toutefois, d'un point de vue thermique, il est très difficile d'atteindre des densités de flux correspondant à $BgRe > 1$, ainsi le taux de changement de phase est quasiment toujours négligeable quel que soit le fluide utilisé.

1. Le nombre d'ébullition est noté Bg pour ne pas confondre avec le nombre de Bond Bo .

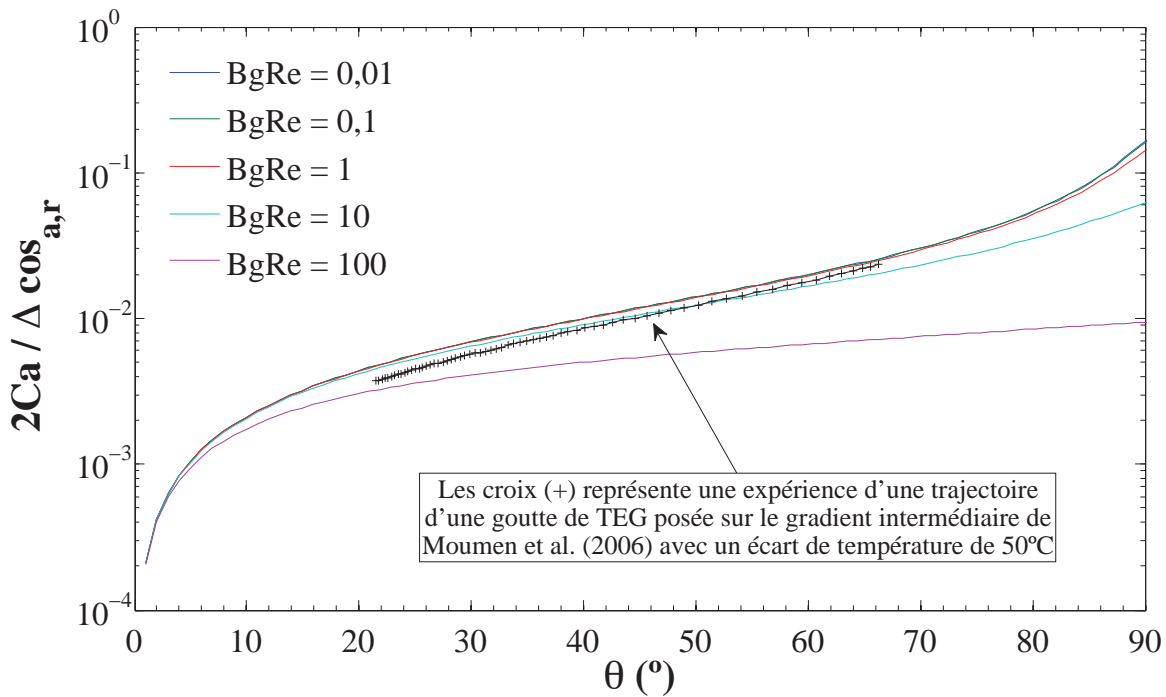


FIGURE 4.21 – Graphique représentant le terme sans dimension $2Ca/\Delta\cos\theta_{a,r}$ en fonction de l'angle de contact θ .

TABLE 4.1 – Tableau regroupant les viscosités dynamiques et les chaleurs latentes de vaporisation pour différents fluides courants.

	μ (mPa.s)	h_{lv} (kJ/Kg)
Eau	1	2260
Ethanol	1,2	855
Méthanol	0,598	1173
Acétone	0,32	525
Pentane	0,196	358
HFE 700	0,372	132

TABLE 4.2 – Tableau regroupant les densités de flux associées à la gamme de $BgRe$ choisie pour un rayon $R_c = 1$ mm.

	J_q (BgRe=0.01) (W/cm ²)	J_q (BgRe=0.1) (W/cm ²)	J_q (BgRe=1) (W/cm ²)	J_q (BgRe=10) (W/cm ²)
Eau	2,26	22,6	226	2260
Ethanol	1,026	10,26	102,6	1026
Méthanol	0,7015	7,015	70,15	701,5
Acétone	0,1678	1,678	16,78	167,8
Pentane	0,0702	0,702	7,02	70,2
HFE700	0,0491	0,491	4,91	49,1

4.2 Validation qualitative de l'intensification des transferts de chaleur

Comme cela a été décrit dans la section précédente, l'ajout d'un gradient de mouillabilité permet d'évacuer en théorie une goutte qui se condense sur une surface refroidie. Afin de mieux comprendre la condensation en goutte sur une surface possédant un gradient de tension de surface, un dispositif expérimental a été mis en place. Ce dispositif est conçu pour permettre l'étude de la condensation et de l'ébullition. En effet, nous avons étudié dans ce travail la condensation comme transfert de chaleur mais d'un point de vue purement théorique une bulle soumise à un gradient de mouillabilité devrait subir un comportement semblable. Dans cette section, nous commencerons par illustrer l'intérêt d'un traitement de surface sur les transferts en condensation en décrivant quelques résultats de la littérature. Nous présenterons ensuite le dispositif expérimental que nous avons développé et nous montrerons les premiers résultats expérimentaux obtenus en condensation.

4.2.1 Expérience de Daniel et al. (2001) [58]

Daniel et al. [58] ont été les premiers à quantifier thermiquement les effets d'un gradient de mouillabilité sur la condensation en gouttes. En effet, ils ont comparé quantitativement la valeur du nombre de Nusselt sur une surface de cuivre avec et sans traitement. L'expérience qu'ils ont développée, qui est représentée sur la figure 4.22(a), consiste à étudier des gouttes qui se forment par condensation sur la surface d'un bloc de cuivre dans lequel des thermocouples ont été insérés afin d'évaluer la densité de chaleur échangée à la surface du bloc. Ils ont ainsi quantifié le coefficient d'échange thermique et le nombre de Nusselt à partir de la relation (4.33) :

$$Nu = \frac{J_q D}{k_{eau} \Delta T} \quad (4.33)$$

avec D le diamètre du bloc de cuivre, ΔT le sous-refroidissement, c'est-à-dire la différence entre la température de saturation de l'eau et la température à la paroi ($T_{sat} - T_{paroi}$), k_{eau} la conductivité thermique de l'eau et J_q la densité de flux de chaleur égale à :

$$J_q = k_{Cu} \frac{dT}{dy} \quad (4.34)$$

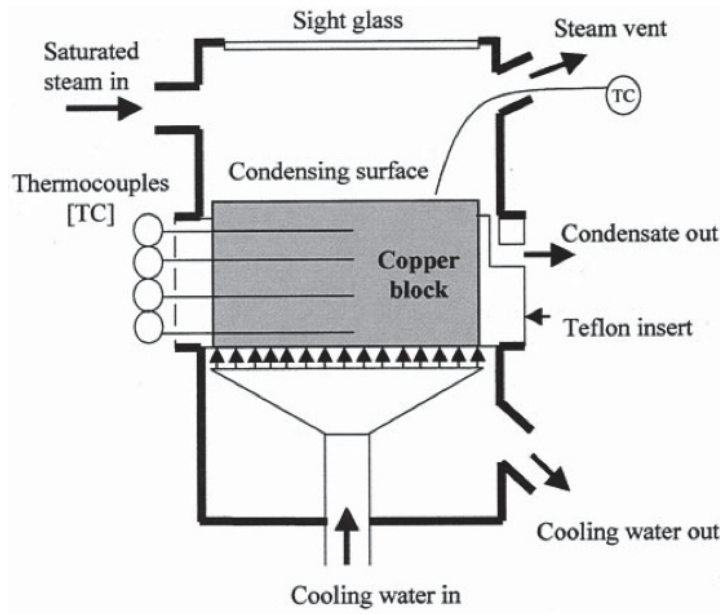
avec k_{Cu} la conductivité thermique du cuivre et dT/dy le gradient de température à la paroi.

La figure 4.22(b) compare les nombres de Nusselt de l'échangeur dans deux situations différentes. Dans le premier cas de figure, lorsque la surface est non traitée chimiquement, il y a formation d'un film sur la paroi horizontale. Dans le deuxième cas, lorsque la paroi possède un gradient de mouillabilité alors un régime de condensation en gouttes s'établit sur la paroi chimiquement modifiée. Le traitement de surface améliore l'échange thermique d'un facteur 3 lorsque la surface est sous-refroidie de 20°C, et d'un facteur 10 lorsque elle est sous-refroidie de 2°C. L'étude menée par Daniel et al. [58] est sans doute la plus proche, dans la littérature, de mon travail de thèse. Ainsi, de la même façon nous avons développé dans notre laboratoire un dispositif expérimental pour comprendre et quantifier les effets d'une mouillabilité variable sur des dispositifs thermiques tels que les condenseurs et/ou évaporateurs.

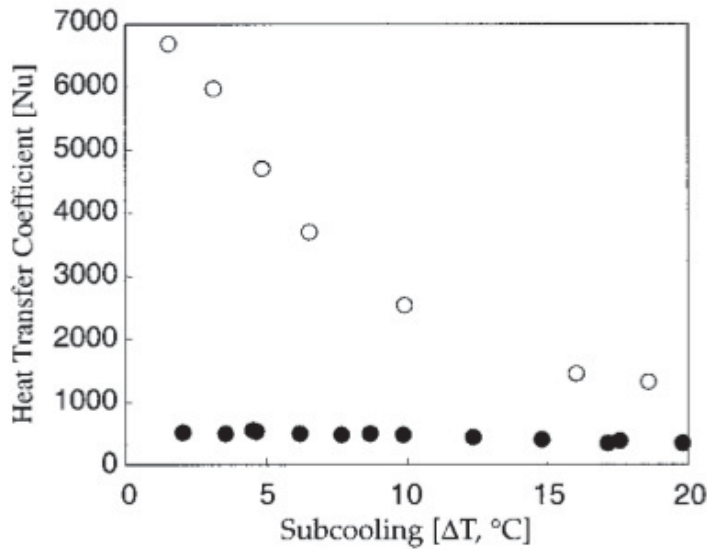
4.2.2 Dispositif expérimental

4.2.2.1 Enceinte thermo-régulée

L'enceinte développée en sein du laboratoire doit répondre à des exigences pour un fonctionnement en mode condensation et en mode ébullition. Dans le premier mode, le transfert de chaleur par condensation, le fluide utilisé doit être élevé en température jusqu'à température de saturation pour une pression donnée et l'échantillon refroidi par un circuit secondaire relié à un cryostat afin que la vapeur se condense à la



(a) Schéma illustrant l'expérience de Daniel et al. [58] de la formation de gouttes par condensation sur un bloc de cuivre



(b) Graphique représentant le nombre de Nusselt en fonction du degré de sous-refroidissement, comparaison entre une surface traitée chimiquement (○) et non traitée (●)

FIGURE 4.22 – Images extraites de Daniel et al. [58] illustrant l'expérience effectuée et les résultats obtenus.

surface du substrat. En ébullition, les exigences sont différentes. L'échantillon doit être totalement immergé dans le liquide et une résistance thermique vient élever la température en surface de l'échantillon pour faire apparaître l'ébullition. Ainsi, l'enceinte doit répondre à plusieurs contraintes :

- le fluide de travail doit être thermostaté,
- l'enceinte doit être pressurisée,
- des visualisations doivent pouvoir être effectuées afin d'observer et de détecter la présence de bulles ou gouttes en fonction du mode de transfert de chaleur étudié.

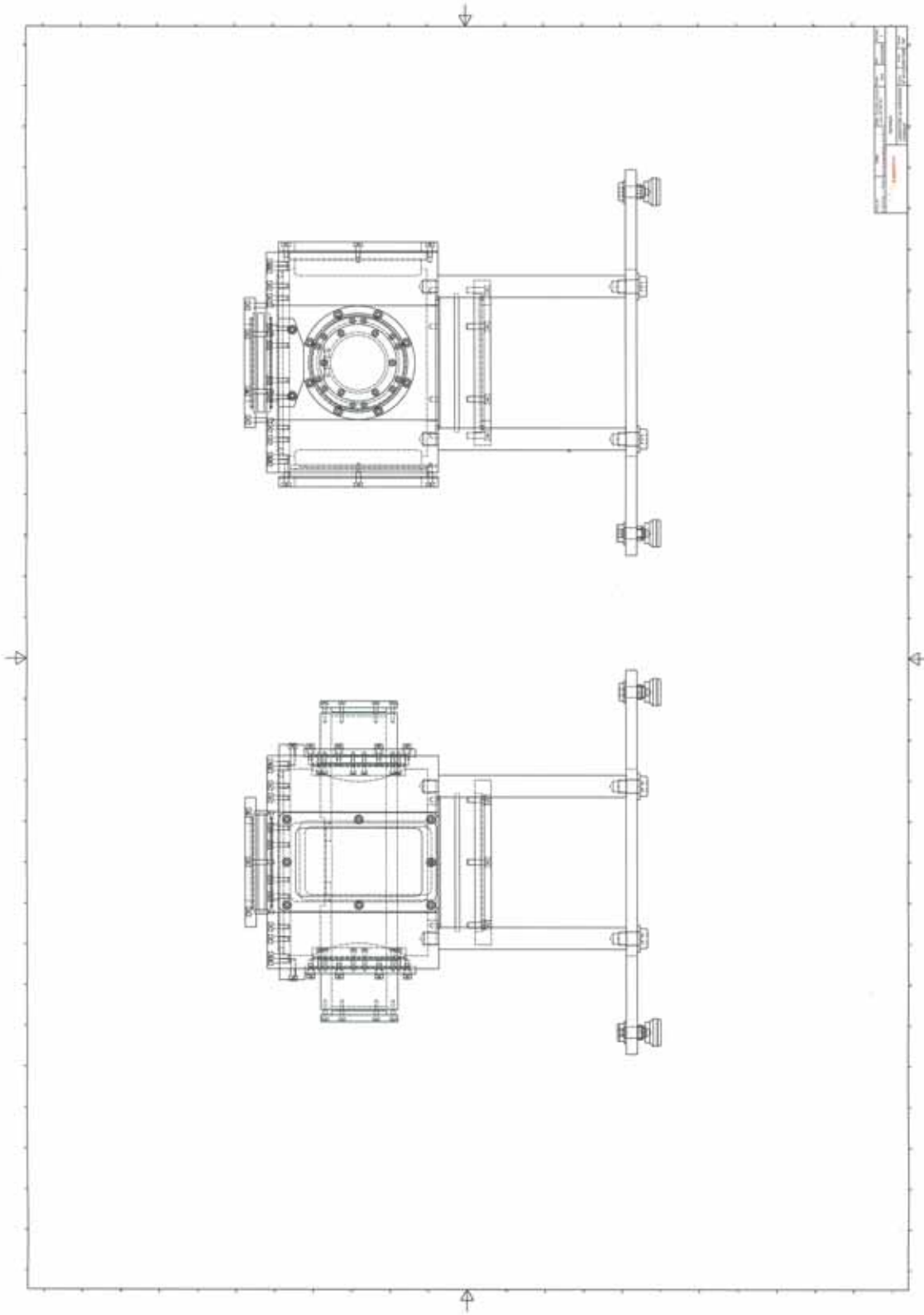


FIGURE 4.23 – Dessin assisté par ordinateur de l'enceinte thermique réalisé avec le logiciel de conception et modélisation 3D Autodesk Inventor.

L'enceinte réalisée est illustrée dans les figures 4.23 et 4.24. Elle consiste en un parallélépipède en duraluminium (AU4G) de dimensions extérieures $200 \times 200 \times 160 \text{ mm}^3$ dont les arêtes latérales ont été arrondies. L'épaisseur des différentes faces en duraluminium est de 20 mm . Des hublots en *Pyrex*[®] ont été placés sur quatre faces de l'enceinte : deux hublots rectangulaires latéraux de dimensions $60 \times 115 \text{ mm}^2$, un hublot circulaire sur la face supérieure de l'enceinte de diamètre 70 mm et un dernier hublot circulaire sur la face inférieure de l'enceinte de diamètre 110 mm . Chaque hublot est serré entre deux joints plats en fluorocarbure (*Viton*[®]) afin de conserver l'étanchéité. L'enceinte est traversée par un cylindre en duraluminium (AU4G) de diamètre extérieur 70 mm qui fait l'objet de la section suivante. Deux transmetteurs de pression piézorésistifs *Keller* ont été placés dans l'enceinte. Le premier capteur de pression absolue PAA33X est placé sous la face supérieure de l'enceinte, et le deuxième capteur de pression différentiel PD33X mesure la différence de pression entre l'intérieur de l'enceinte et l'intérieur du tube circulaire qui la traverse.

Le système de chauffe utilisé pour thermostatiser l'enceinte est un ensemble de huit cartouches chauffantes *Vulstar*[®] haute charge avec thermocouple de type K intégré. Les résistances ont été montées en parallèle et intégrées dans la masse de l'enceinte, deux cartouches à chaque coin arrondi de l'enceinte. Le diamètre externe de chaque résistance est égale à $6,35 \text{ mm}$ et la puissance maximale supportable est de 400 W pour une tension nominale de 230 V ce qui fait une résistance ohmique d'environ $132,2 \Omega$. Les gaines de sorties sont de type nickel-soie de verre radiale. La puissance électrique nécessaire aux cartouches chauffantes est fournie par une alimentation stabilisée continue *TDK Lambda UP120 – 3.6* ($120\text{V} – 3,6\text{A}$).

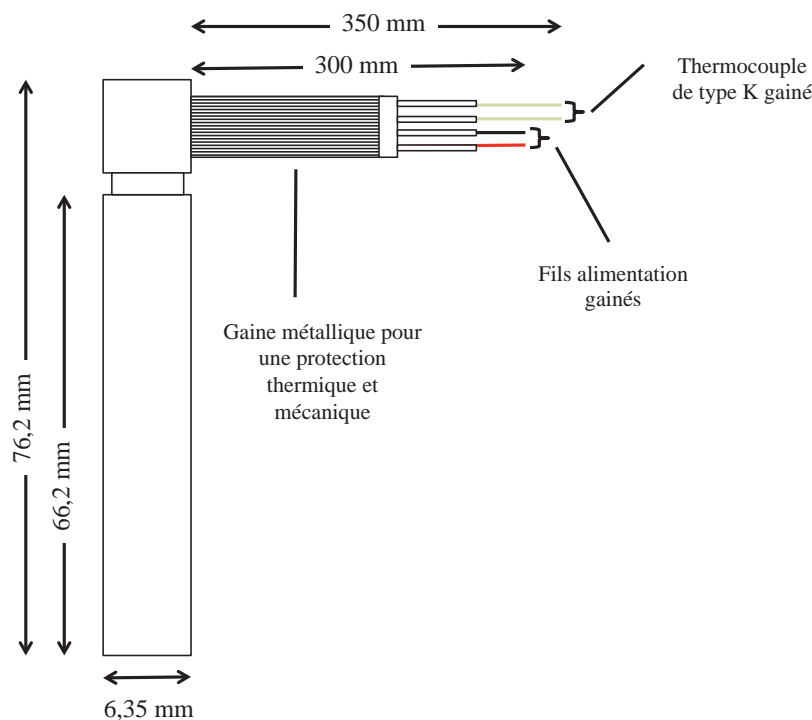


FIGURE 4.25 – Schéma d'une cartouche chauffante *Vulstar* haute charge avec thermocouple intégré.

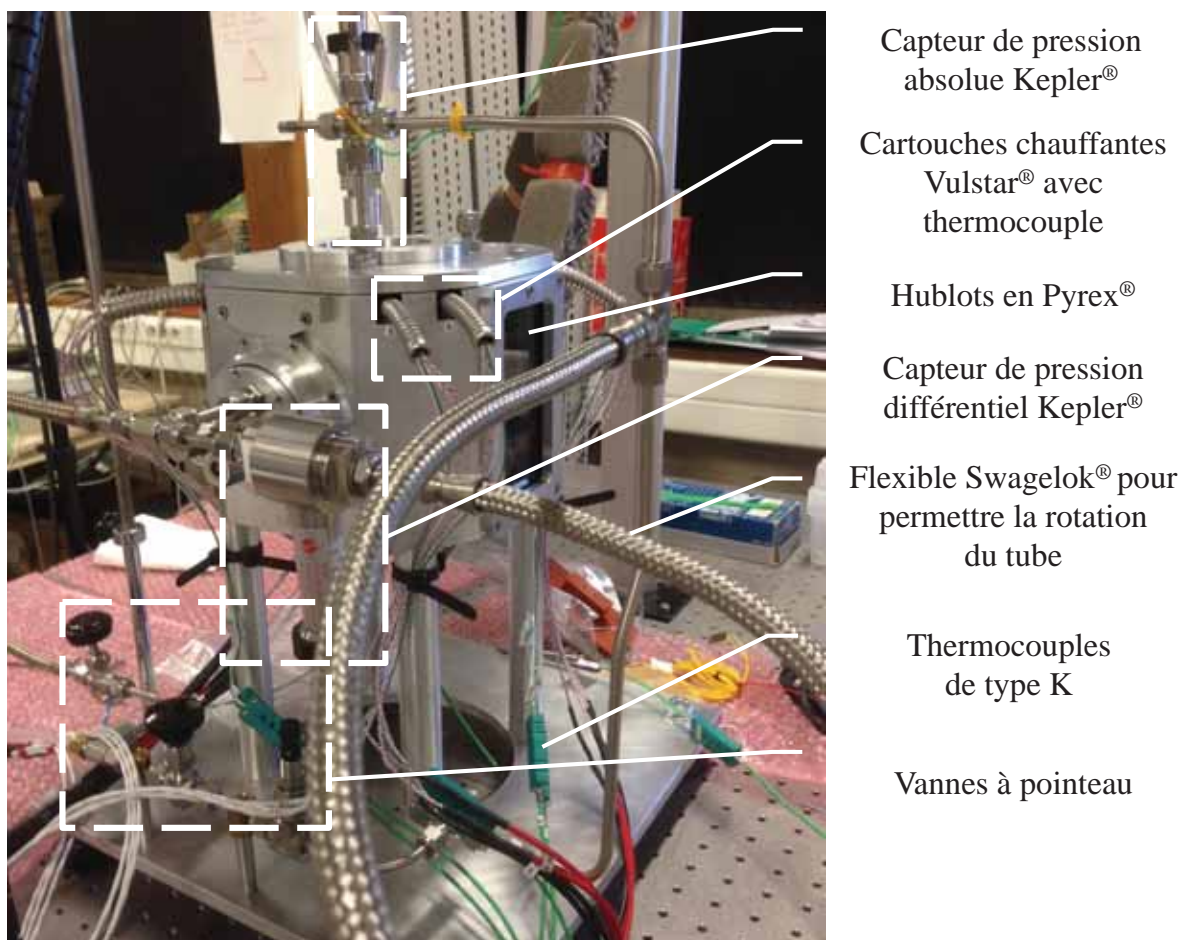


FIGURE 4.24 – Photographie de l'enceinte fabriquée avec l'instrumentation associée.

4.2.2.2 Porte-échantillon et système d'aspiration de l'échantillon

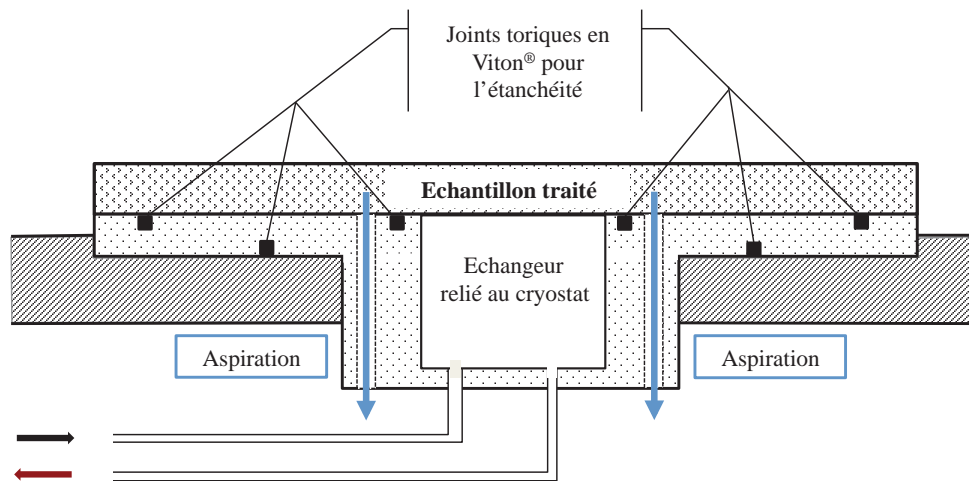


FIGURE 4.26 – Schéma du système d'aspiration au niveau du porte-échantillon et de l'échantillon traité.

L'échantillon traité est posé sur un porte-échantillon isolant thermiquement usiné par commande numérique en $PVC^{\text{®}}$ de conductivité thermique $\lambda = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'enceinte est traversée par un cylindre relié à une pompe à vide. Une différence de pression est créée entre l'enceinte et le tube de façon à aspirer le porte-échantillon et l'échantillon. Nous avons choisi cette réalisation car, bien que plus compliqué techniquement, elle permet d'avoir une surface propre et sans éléments mécaniques qui pourraient gêner la visibilité et modifier les comportements de gouttes en condensation et surtout des bulles en ébullition (notamment en créant des sites de nucléation « parasites »). Le porte-échantillon avec l'échantillon et le système d'aspiration est schématisé dans la figure 4.26. Des dessins assistés par ordinateur sont aussi illustrés dans les figures 4.27 et 4.28. La surface de l'échantillon est égale à $50 \times 110 \text{ mm}^2$ et les dimensions de l'échangeur au centre du porte-échantillon sont $10 \times 20 \times 26 \text{ mm}^3$. Ce dernier est relié à un bain thermostaté *VWR International* d'une capacité totale de 13 L. De plus, le tube traversant l'enceinte et supportant l'échantillon est monté de façon à ce qu'il puisse pivoter sur lui-même. Par conséquent, il est possible par la suite d'effectuer des études sur l'effet de la gravité sur le comportement dynamique sur une surface à mouillabilité hétérogène.

L'enceinte est instrumentée de plusieurs thermocouples de type K (chromel-alumel) protégés par des gaines *Inconel*. Pour insérer les thermocouples de 0,5 mm de diamètre des passages étanches ont été prévus. Avant d'être montés sur le dispositif expérimental, les thermocouples sont étalonnés à l'aide d'une sonde de platine PT100 et d'un bain thermostaté. La sonde PT100 mesure la température précisément (à 0,1°C près) et est utilisée comme référence pour l'étalonnage des thermocouples de type K. La sonde PT100 et les thermocouples sont insérés dans un bloc de laiton. Au régime permanent, ce dernier possède une température homogène ce qui permet de considérer que les thermocouples et la sonde ont la même température. Différentes températures sont imposées au bain thermostaté dans lequel le bloc de laiton est plongé. Pour chaque température le régime permanent est atteint. Ainsi, plusieurs mesures sont effectuées par les thermocouples de type K et la sonde PT100. Des coefficients correctifs sont appliqués à chaque thermocouple afin de diminuer l'écart entre leurs mesures de température et celles effectuées par la PT100. L'incertitude de mesure de température résultante est de 0,2°C.

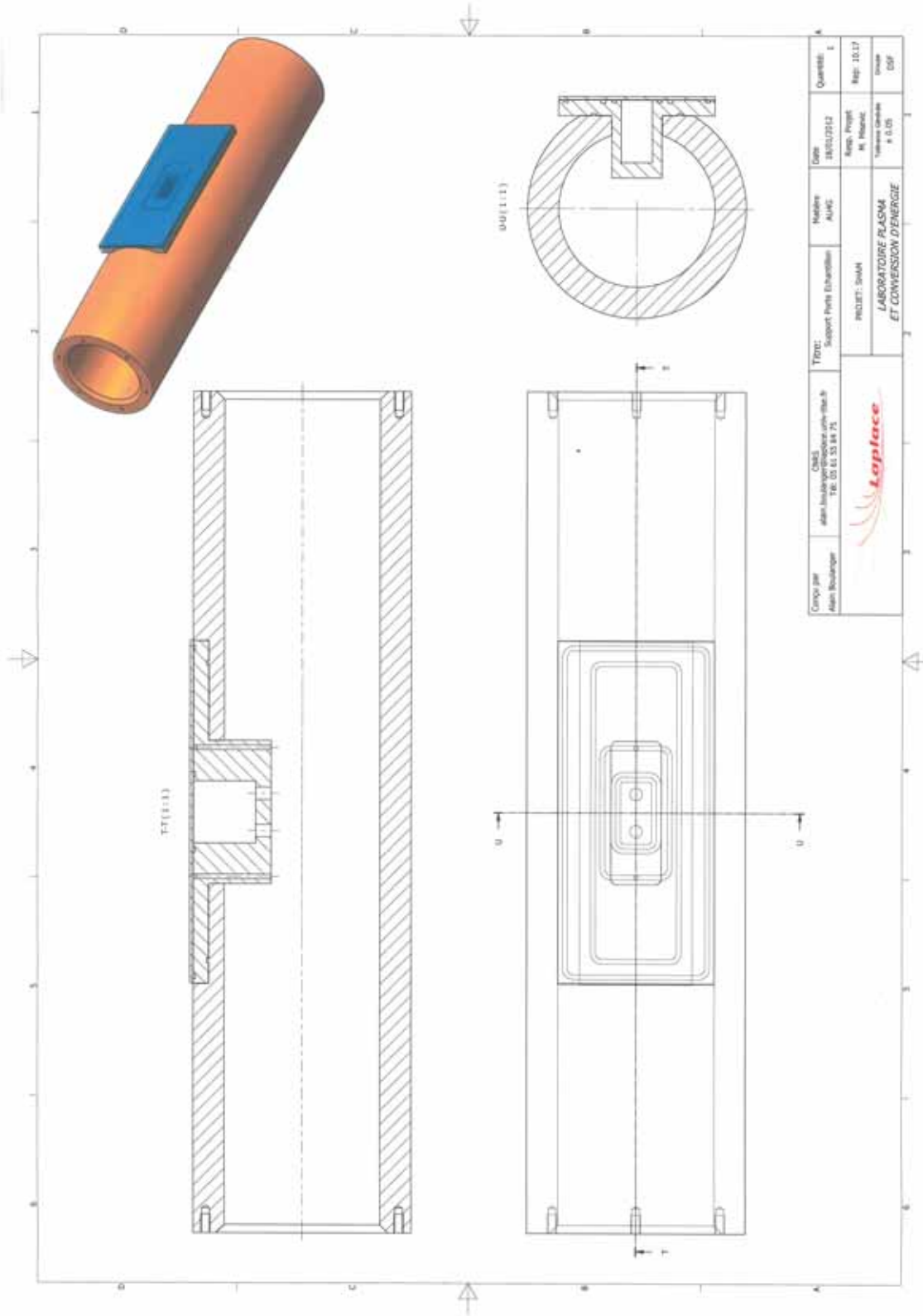


FIGURE 4.27 – Dessin assisté par ordinateur du cylindre de rotation avec système d'aspiration de l'échantillon réalisé avec le logiciel de conception et modélisation 3D Autodesk Inventor.

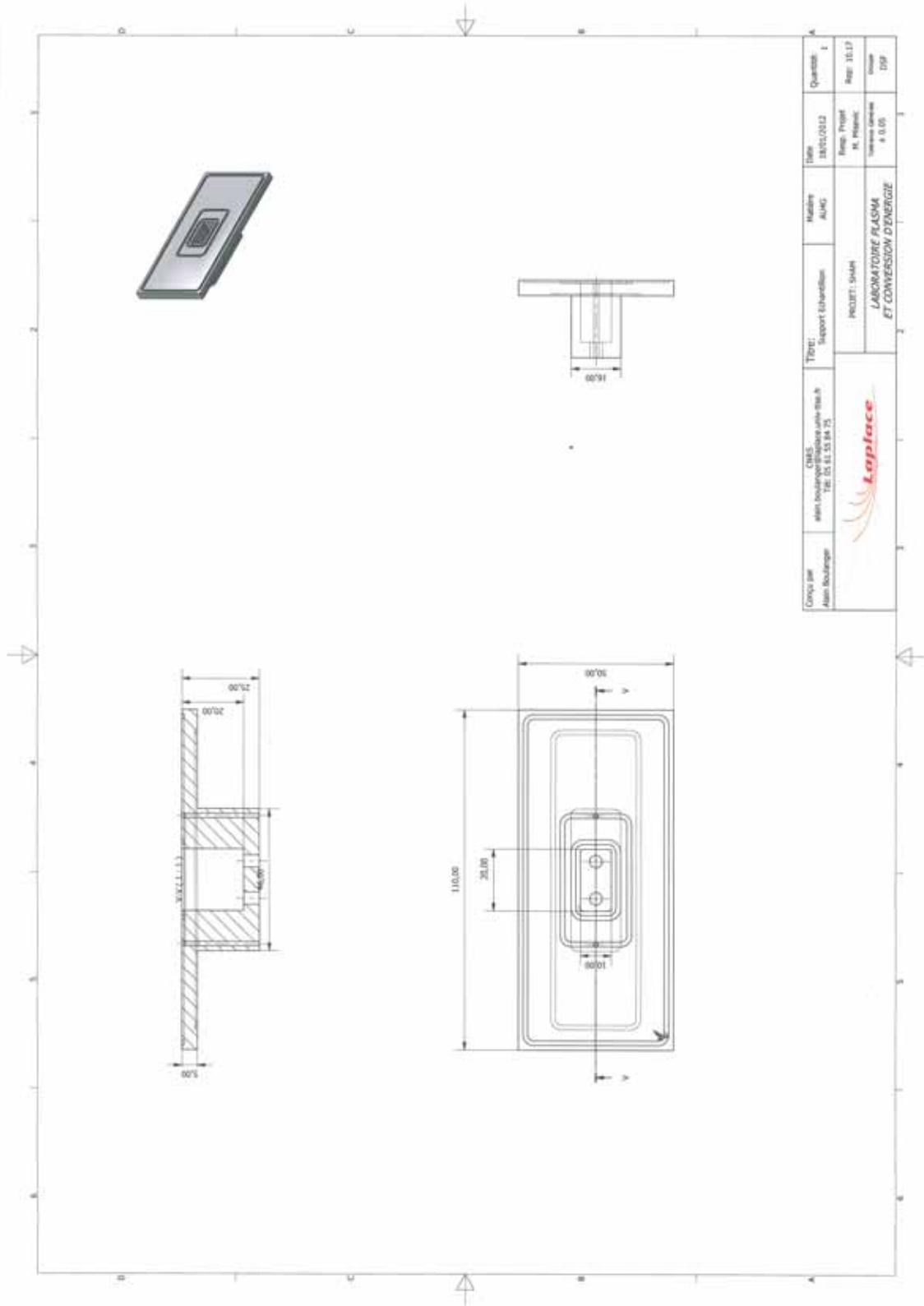


FIGURE 4.28 – Dessin assisté par ordinateur du porte-échantillon réalisé avec le logiciel de conception et modélisation 3D Autodesk Inventor.

4.2.2.3 Système d'acquisition et de visualisation

Système d'acquisition Le système d'acquisition permet d'enregistrer au cours des expériences les données suivantes :

- les températures d'entrée et de sortie de l'échangeur du porte échantillon (2 thermocouples),
- les températures des cartouches chauffantes (8 thermocouples),
- la température de la vapeur à l'intérieur de l'enceinte (1 thermocouple),
- la température ambiante de la pièce dans laquelle se trouve l'enceinte (1 thermocouple),
- la pression absolue dans l'enceinte et,
- la différence de pression entre l'enceinte et le cylindre.

L'acquisition des données est effectuée à l'aide d'une centrale d'acquisition de la marque *National Instruments*. La figure 4.29 schématise la chaîne d'acquisition des données. Le logiciel d'acquisition utilisé est *NI Labviews 7.1*.

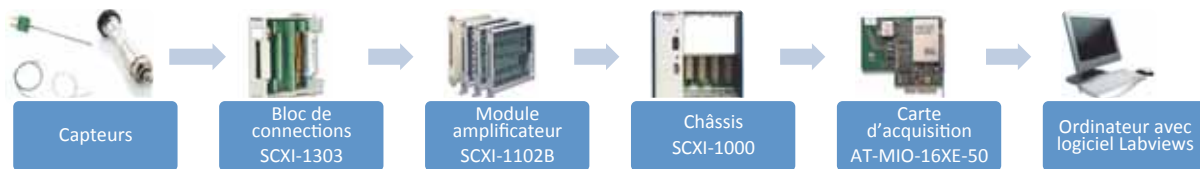


FIGURE 4.29 – Schéma de la chaîne d'acquisition.

Les thermocouples de type K sont reliés au bloc de connexion SCXI-1303. Celui-ci a pour but de compenser la température des connexions grâce à une compensation de type "soudure froide" : une sonde platine (PT100) permet de connaître la température du bloc de connexion et de corriger l'erreur qu'elle induit sur la mesure des températures effectuées par les thermocouples. Le module SCXI-1102B permet de conditionner le signal venant des thermocouples avant de les envoyer au niveau de la carte d'acquisition. Ce module agit comme un filtre passe-bas, c'est-à-dire que les hautes fréquences sont supprimées du signal des thermocouples ($< 200 \text{ Hz}$). Par la suite, dans le logiciel d'acquisition, un filtre passe-bas numérique est ajouté afin d'éviter la présence de parasites sur le signal provenant des thermocouples et des capteurs de pression. Le signal parasite provient essentiellement du champ électrique généré par les fils électriques entourant le dispositif expérimental. Le châssis SCXI-1000 permet à la fois d'alimenter électriquement le module SCXI-1102B et d'envoyer un signal multiplexé à la carte d'acquisition AT-MIO-16XE-50. Cette dernière reçoit les données du châssis et les enregistre temporairement dans un buffer tournant. Finalement, le logiciel de données récupère et traite les informations stockées dans ce buffer tournant pour ne conserver que 8 données par seconde et par thermocouple filtrées à 4 Hz (rapport obligatoire supérieur à 2).

Système de visualisation Le système de visualisation est principalement utilisé pour déterminer le comportement dynamique des gouttes ou bulles sur la surface de l'échantillon traité pour obtenir le gradient de mouillabilité. Le modèle de la caméra *Basler* utilisée est A202k. C'est une caméra possédant un capteur CCD de résolution maximale $1004 \times 1004 \text{ pixel}^2$ et une fréquence d'image de 48 fps . Plusieurs lentilles optiques ($\times 6$, $\times 12$ et $\times 24$) peuvent être placées sur l'objectif de la caméra de focale 50 mm . La mesure de la résolution est effectuée à l'aide d'une mire de calibration de la marque *Edmund* de type Ronchi Ruling (10 lp.mm^{-1}). Ce système permet d'atteindre une résolution spatiale pour l'objectif $\times 24$ de $6,25 \mu\text{m}/\text{pixel}$. La section d'essai, i.e. l'échantillon traité, est éclairé par une source de lumière froide de la marque *COOLH dedocool* avec une centrale du type COOLT3.

4.2.2.4 Modes de fonctionnement

Comme il a déjà été mentionné, l'enceinte permet d'effectuer des expériences de transferts de chaleur par condensation et par ébullition. Les deux schémas suivants montrent le montage du porte-échantillon

lorsqu'on veut de la condensation ou de l'ébullition.

Mode : condensation La figure ci-dessous 4.30 schématise le montage du porte-échantillon en mode condensation. Ce dernier est relié à un bain thermostaté qui permet de refroidir l'échantillon. Des thermocouples ont été placés en entrée et sortie de l'échangeur.

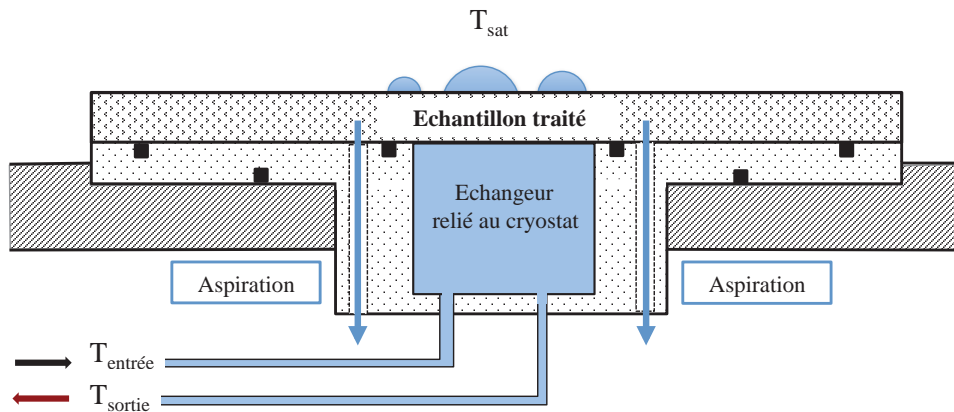


FIGURE 4.30 – Schéma du porte-échantillon en mode condensation.

Mode : ébullition La figure 4.31 schématise le montage du porte-échantillon en mode ébullition. Dans ce mode une résistance chauffante (équipée d'un fluxmètre intégré) est placée sous l'échantillon.

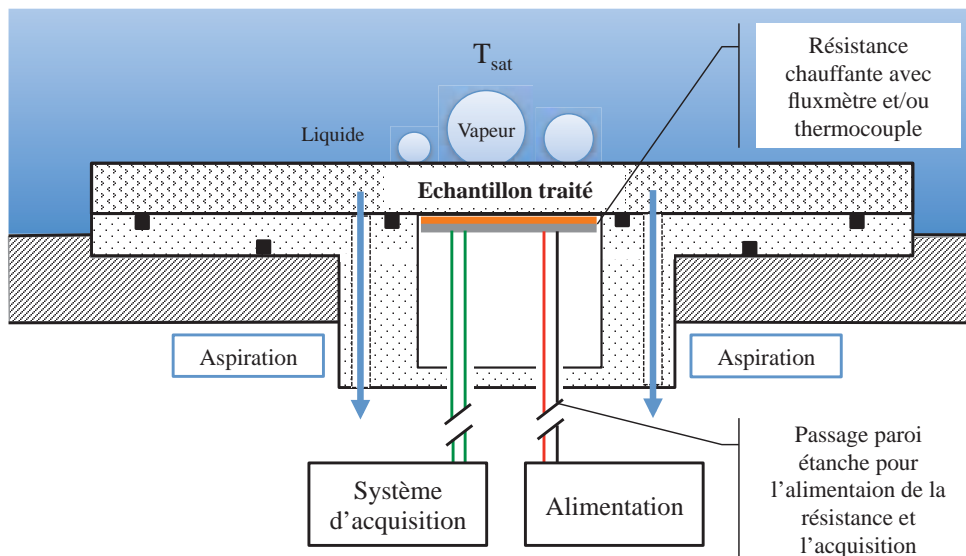


FIGURE 4.31 – Schéma du porte-échantillon en mode ébullition.

4.2.3 Premières expériences

Nous présentons ici les premiers tests effectués sur l'enceinte. Pour des raisons techniques nous avons commencé par des tests en condensation et le fluide choisi est de l'eau déminéralisée. Le banc expérimental a déjà été décrit précédemment.

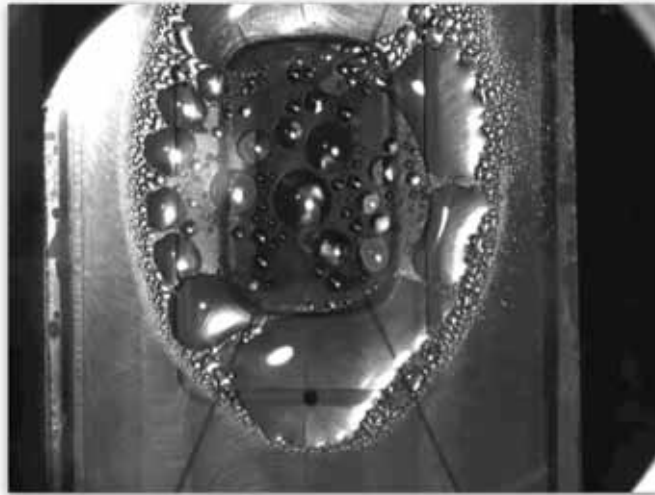


FIGURE 4.32 – Vidéo de la condensation en gouttes sur un gradient de mouillabilité obtenu par méthode de silanization. La vidéo a été accélérée (~ 5 heures d'enregistrement). La vidéo est disponible à l'adresse suivante : <http://youtu.be/y4ARqB3GbIM>

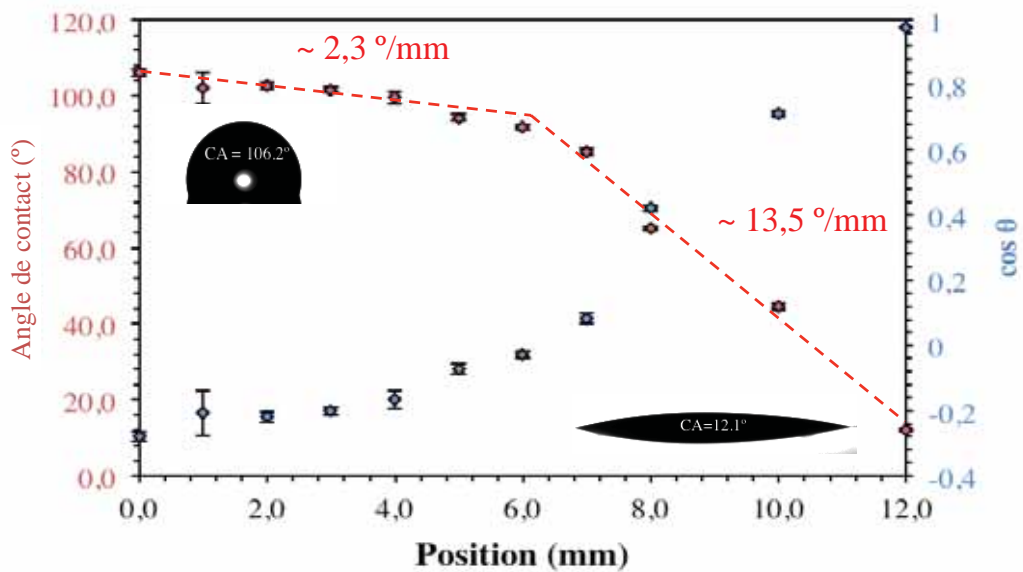


FIGURE 4.33 – Gradient de mouillabilité utilisé pour le premier test de condensation.

La vidéo 4.32 montre la condensation en goutte sur une surface possédant un gradient de mouillabilité. Le gradient de mouillabilité est celui possédant les caractéristiques présentées sur la figure 4.33. C'est un gradient radial, c'est-à-dire que la zone hydrophobe est située au centre et les isovalues de l'angle de contact sont des pseudo-cercles comme nous l'avons déjà vérifié au chapitre 2. Nous rappelons que le substrat sur lequel le gradient a été « imprimé » correspond à une lame de verre de dimensions $50 \times 110 \text{ mm}^2$ et une épaisseur de 1 mm . Le fluide utilisé dans ce test est de l'eau déminéralisée et l'échantillon est à l'horizontale. La vidéo originale est un enregistrement d'environ cinq heures. Nous avons imposé un écart de température d'environ 50 à 55°C entre l'eau qui circule sous l'échantillon et la température de la vapeur d'eau saturée à la surface du substrat. Les premiers tests ont été effectués dans des conditions atmosphériques ambiantes ($p_{int} = p_{atm}$) et la température ambiante de la pièce était de 25°C .

La figure 4.34 montre quatre photographies prises à différents intervalles de temps lors de la condensation de la vapeur d'eau sur la surface possédant le gradient de mouillabilité. L'intérieur du cercle rouge correspond à la zone traitée chimiquement. Aux premiers instants de la vidéo (photographie 1 de la figure 4.34), la condensation de la vapeur d'eau se fait au centre de l'échantillon. Le régime de condensation est un régime en gouttes de l'hydrophobicité de la surface au centre de l'échantillon comme nous l'avons décrit dans la section 4.1.1 précédente. L'intensité du gradient de mouillabilité au centre de l'échantillon étant faible (de l'ordre de $2,3 \text{ }^\circ/\text{mm}$ comme le montre figure 4.33), les gouttes croissent et coalescent jusqu'à atteindre la zone de forte intensité (environ $13,5 \text{ }^\circ/\text{mm}$) et sont ensuite évacuées grâce au déséquilibre des forces d'Young au niveau de la ligne triple. La coalescence des gouttes est un facteur que nous n'avons pas pris en compte dans notre modèle. Expérimentalement, ce paramètre s'avère fondamental dans le comportement dynamique des gouttes car il augmente la fréquence d'évacuation des gouttes sur un gradient de tension de surface ce qui augmente considérablement le coefficient d'échange de chaleur global. Au bout de quelques heures de condensation (photographie 3 et 4) on constate que le centre de l'échantillon, c'est-à-dire la zone traitée chimiquement, conserve un régime de condensation en gouttes tandis que la zone non traitée se voit recouverte par un film de liquide de plusieurs millimètres qui tend à diminuer fortement les transferts de chaleur.

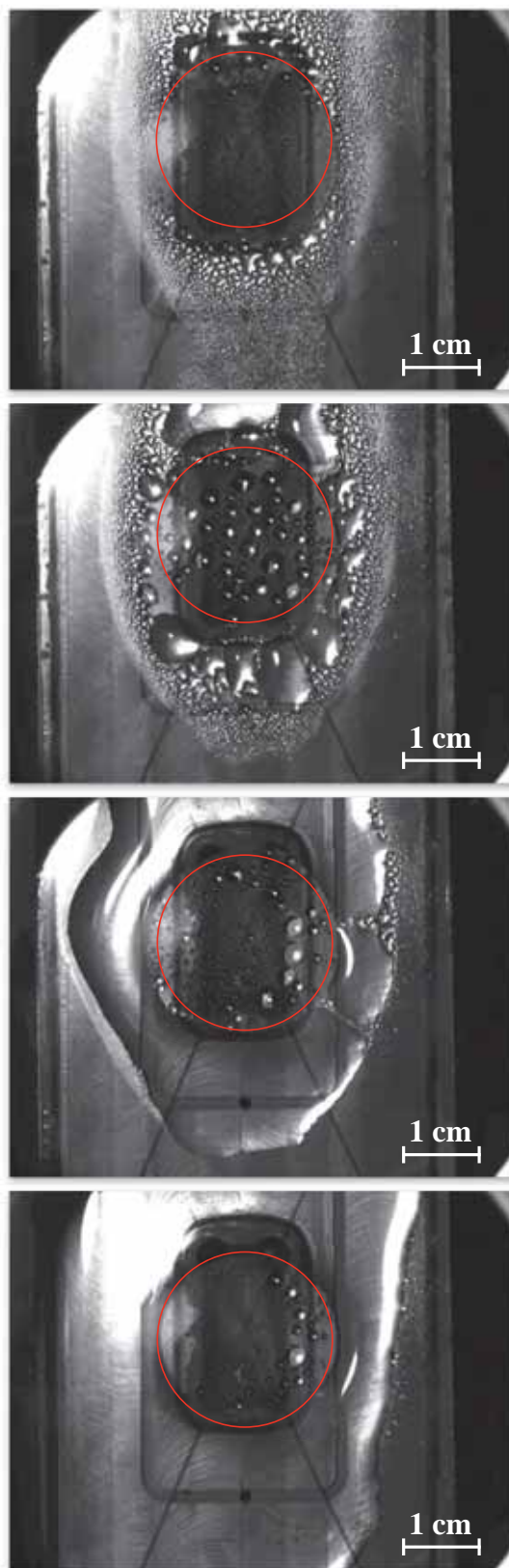


FIGURE 4.34 – Photographies prises à différents intervalles de la condensation de la vapeur d'eau sur une surface avec gradient de mouillabilité. Le cercle rouge représente la zone du gradient d'énergie de surface.

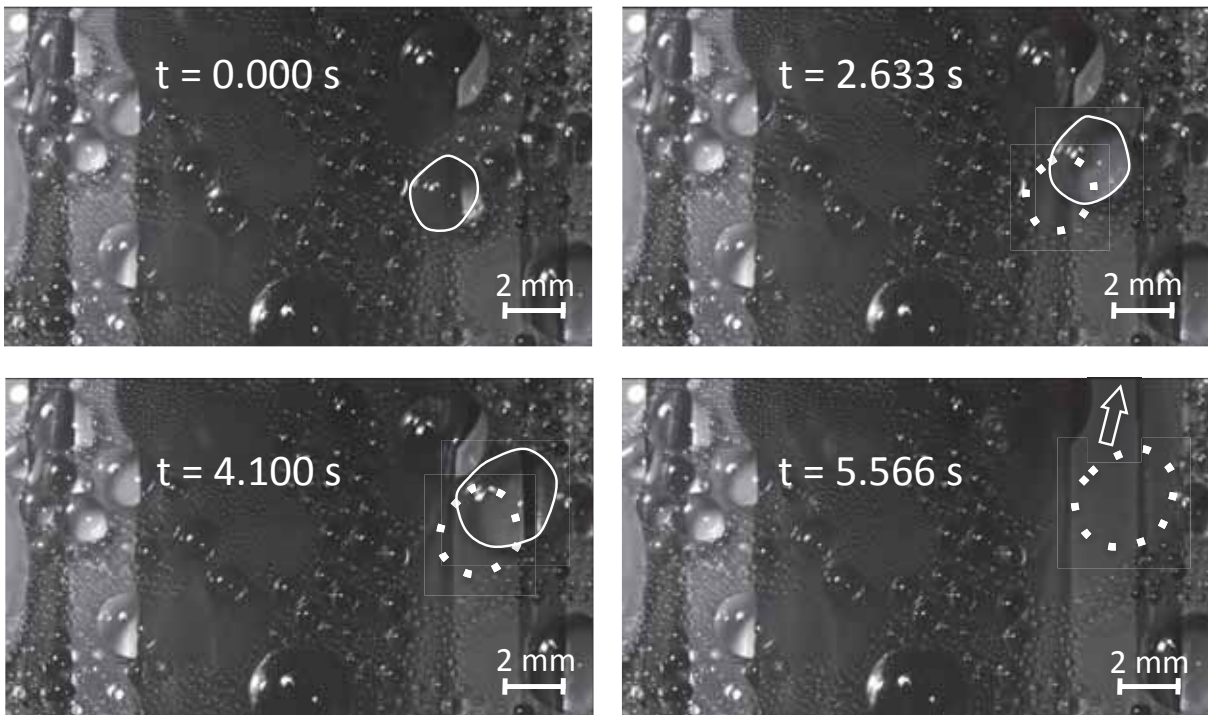


FIGURE 4.35 – Condensation de vapeur d’eau déminéralisée sur une surface de verre possédant un gradient de mouillabilité effectué par méthode chimique. Les lignes correspondent aux contours des gouttes d’eau au temps t tandis que les pointillés représentent la même goutte à l’instant précédent (photo précédente). Dans la dernière photo ($t = 5,566$ s) la goutte est évacuée en dehors du champ de la caméra.

Nous avons représenté dans la figure 4.35 quatre instants différents de la condensation avec les temps associés. Premièrement, on constate que la taille des gouttes se déplaçant sur le gradient correspondent à des petites gouttes (~ 1 mm de rayon de pied de goutte) tel que le rayon de pied de goutte soit petit devant la longueur capillaire de l’eau ($R < L_{cap}$). Un premier calcul de la vitesse de déplacement permet d’estimer une vitesse de l’ordre de 1 à 2 mm/s.

Très récemment Macner et al. [94] ont étudié et comparé la condensation de la vapeur d’eau sur des surfaces avec et sans gradient de mouillabilité et notamment la distribution des tailles des gouttes sur de telles surfaces. La figure 4.36 extraite de [94] montre le nombre de gouttes par unité de surface en fonction du temps ainsi que les distributions des tailles de gouttes pour des échantillons possédant une mouillabilité homogène (couleur rouge) et des échantillons avec gradient de mouillabilité chimique (couleur lilas) d’environ $22^\circ/mm$. Les auteurs distinguent trois régions notées I, II et III. Dans la première partie de la courbe, les auteurs observent une croissance du nombre de gouttes par unité de surface (graphique du haut) en fonction du temps et la distribution des tailles de gouttes est similaire pour des échantillons avec et sans gradient de mouillabilité. Cette augmentation provient de l’activation de l’ensemble des sites de nucléations. Pendant ce laps de temps le régime de condensation est largement dominé par le phénomène de nucléation. Dans la deuxième région, les gouttes grandissent et par conséquent le phénomène de coalescence devient plus important. La coalescence des gouttes a tendance à décaler la distribution des tailles de gouttes (gouttes plus grosses) au détriment du nombre ce qui explique la décroissance de la courbe. Le pic séparant la région I de la région II, qui représente le nombre maximum de gouttes par unité de surface, marque la séparation entre un régime de condensation en gouttes contrôlé par le phénomène de nucléation et le régime de condensation en goutte contrôlé par la coalescence. Enfin dans la dernière région on observe une diminution de la densité de gouttes en dents de scie pour la surface possédant une mouillabilité homogène alors que la surface possédant un gradient

de mouillabilité conserve une distribution de la taille des gouttes similaire aux deux autres régions. En effet, les plus grosses gouttes sont inévitablement évacuées par le gradient, soit par leur position (site de nucléation situé sur le gradient de forte intensité) soit par coalescence de plusieurs gouttes (la ligne triple de la goutte finit par se déplacer sur la zone possédant le gradient de mouillabilité).

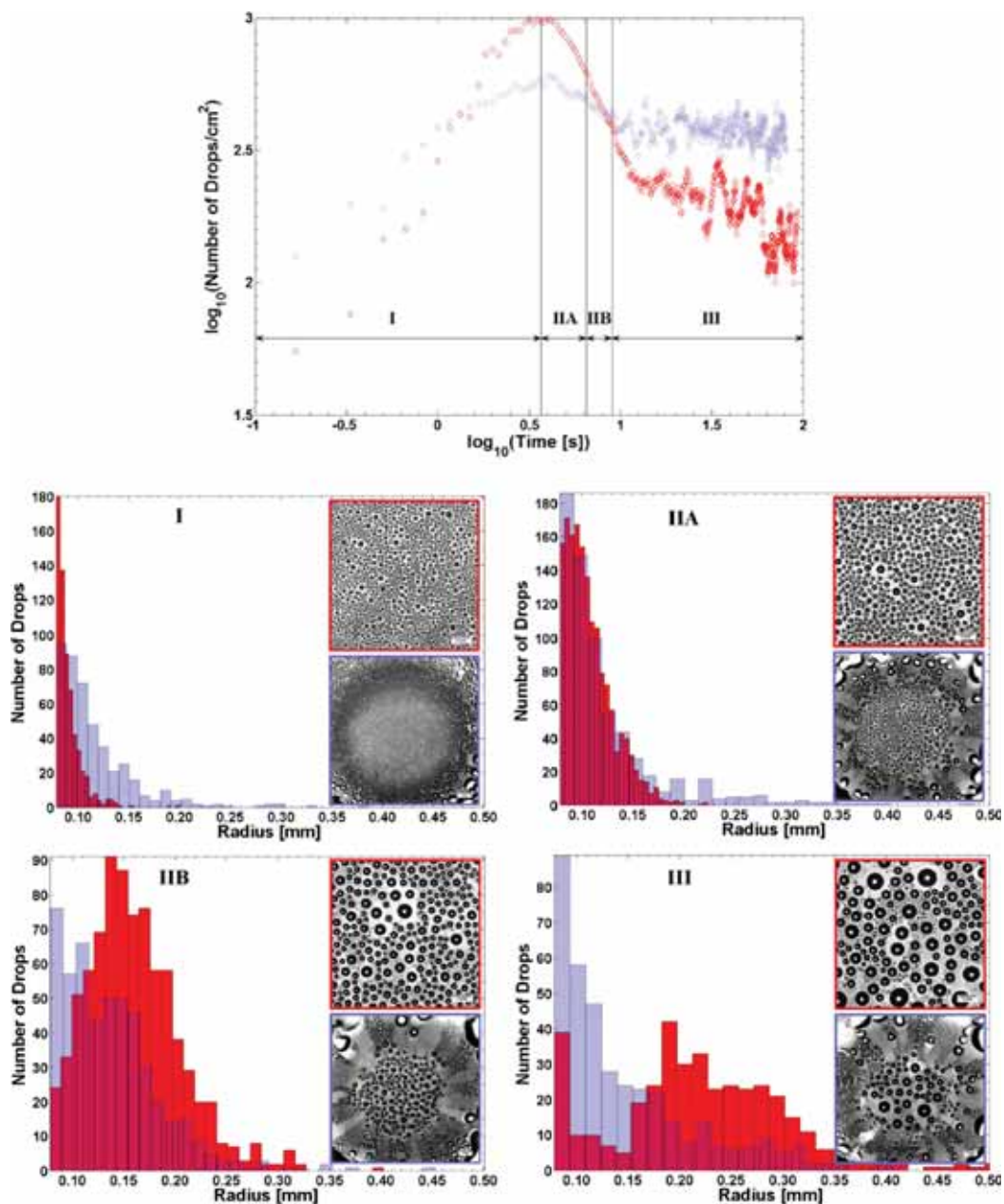


FIGURE 4.36 – Évolution de la distribution des rayons de gouttes d'eau condensées sur des surfaces à mouillabilité homogène (rouge) et avec gradient (lilas). Figure extraite de [94].

En définitive, les distributions de taille des gouttes nous permettent d'identifier le principal avantage de l'utilisation d'une surface avec gradient de mouillabilité en condensation : la densité de gouttes de petites tailles est et reste plus importante. En effet, le gradient de mouillabilité, comme nous l'avons montré dans la vidéo 4.32, permet aisément d'évacuer les grosses gouttes qui possèdent une résistance thermique de conduction importante. Les transferts de chaleur sont ainsi intensifiés.

4.3 Conclusion

Dans ce dernier chapitre la question initiale de l'effet du gradient de mouillabilité soumis à des échanges de chaleur avec changement d'état a été abordé d'un point de vu théorique et expérimental. Dans un premier temps, nous avons incorporé au modèle dynamique développé dans le chapitre 3 les transferts de chaleur avec changement d'état dans le cas de la condensation. Les résultats ont montré que même si le gradient de mouillabilité permettait de conserver un coefficient d'échange relativement bon pendant la phase de déplacement de la goutte, il était extrêmement élevé ($10^4 \sim 10^5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) dans la phase statique, lorsque les gouttes sont très petites ($< 0,1 \text{ mm}$). Dans un deuxième temps, nous avons présenté le banc expérimental qui a été développé dans le but de comprendre et d'analyser les effets de gradients d'énergie de surface sur les transferts de chaleur avec changement d'état. Celui-ci permet surtout de conserver un régime de condensation en gouttes de petites tailles en évacuant les gouttes qui atteignent un rayon critique.

En conclusion, l'optimisation de surfaces avec gradient de mouillabilité vise à augmenter le taux de couverture de la surface avec des gouttes de petites tailles pour permettre un échange de transfert de chaleur important. Une surface correctement conçue doit permettre à l'ensemble des gouttes d'accéder à la zone possédant le gradient au cours de leurs croissances, soit par la position du site de nucléation sur la surface, soit par coalescence de plusieurs gouttes. L'utilisation d'un tel gradient permet donc de maintenir un régime de condensation en gouttes, même dans le cas des systèmes où la gravité ne peut plus être utilisée comme mécanisme d'évacuation de gouttes. Les exemples d'applications dans lesquelles ce type de traitement de surface peut présenter un intérêt concernent les différents systèmes destinés à la microélectronique qui opèrent sur des échelles de longueur petites ou encore dans les systèmes thermiques destinés à fonctionner dans des conditions de microgravité.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans le développement d'une réponse à une demande croissante de solutions pour les systèmes permettant l'évacuation et le transport de la chaleur créés par l'électronique moderne. Le procédé de traitement de surface présente l'avantage de fonctionner même dans des conditions de microgravité, domaine dans lequel il est difficile d'évacuer des quantités importantes de chaleur. L'étude bibliographique menée révèle un sujet dont les phénomènes physiques mis en jeu sont loin d'être compris. En effet, la dynamique d'une goutte posée sur une surface à mouillabilité variable a fait l'objet de divers travaux scientifiques. Cependant, le couplage avec les transferts thermiques n'a que rarement été traité. Depuis des années, la dynamique des gouttes soumises à différentes forces a suscité la curiosité des scientifiques. Malgré les travaux réalisés, de nombreuses incompréhensions et lacunes demeurent sur l'origine et la modélisation de ces phénomènes à l'échelle micrométrique et de leur action combinée à l'échelle de la goutte, notamment concernant l'effet de l'hystérésis d'angle de contact.

Une revue de la littérature révèle un besoin d'effectuer une étude systématique pour comprendre le phénomène de migration d'une goutte posée sur un substrat possédant ou non une mouillabilité variable. Deux approches existent, la première théorie se focalise sur les mécanismes d'adsorption et de désorption des molécules du liquide au niveau de la ligne triple. La deuxième théorie est une approche classique de résolution de l'équation de Navier-Stokes dans le cas particulier de la théorie de lubrification (films minces). Dans cette approche, la dissipation visqueuse est évaluée jusqu'à une certaine distance de la ligne de contact pour éviter la singularité non intégrable dans le calcul des contraintes visqueuses. Dans ce travail, nous avons choisi cette dernière théorie. Les études expérimentales concernant de telles surfaces font pour la plupart référence à l'hystérésis d'angle de contact comme paramètre intrinsèque au couple fluide-paroi. Toutefois, malgré son importance cet effet qu'a l'hystérésis à retenir la goutte n'est pas pour autant pris en compte dans les modèles dynamiques de la goutte disponibles dans la littérature.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons retenu deux techniques pour obtenir un gradient de mouillabilité. La première technique concerne les dépôts par plasma à basse pression et la deuxième est un dépôt réalisé par traitement chimique : la silanisation. Ces deux techniques ont nécessité la mise en place d'un dispositif et d'un protocole expérimental ainsi que de nombreux tests d'étalonnage. Dans le but de valider les gradients d'énergie de surface par ces techniques expérimentales, deux méthodes de mesure des angles statiques, d'avancée et de recul ont été utilisées. La première méthode de mesure se base sur les résultats d'analyse du *DIGIDROP* lui-même et la seconde s'appuie sur la construction d'un algorithme de détection d'angle de contact basée sur l'analyse des vidéos. L'obtention d'un déplacement d'une goutte posée sur les gradients de mouillabilité s'est avérée loin d'être systématique et cela malgré un gradient de 10 à 12° par millimètre à certains endroits du substrat, ordre de grandeur conforme avec ceux trouvés dans la littérature. Une analyse de l'effet de l'hystérésis d'angle de contact du dépôt a montré des valeurs relativement importantes (30 à 40°) ce qui met en évidence l'aspect fondamental de ce paramètre quant à la mise en mouvement d'une goutte sur une surface solide. Par ailleurs d'importantes hétérogénéités spatiales de l'hystérésis d'angle de contact ont été décelées sur les substrats possédant

un gradient de mouillabilité ce qui explique que les modèles existants, qui ne tiennent pas compte de ce paramètre, ne soient pas capables d'expliquer le comportement dynamique d'une goutte posée sur un gradient d'énergie de surface.

Parallèlement à cette étude expérimentale, nous avons développé deux approches de modélisation du comportement dynamique d'une goutte posée sur une surface solide à mouillabilité variable. Le premier modèle est basé sur deux lignes de contact couplées (goutte cylindrique). Cette approche nous a permis de mettre en évidence les paramètres essentiels liés à la migration d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité. Dans un deuxième temps, nous avons complexifié l'étude en modélisant une goutte 3D. Dans cette approche, nous avons développé une expression de la force motrice liée au gradient de mouillabilité en faisant apparaître explicitement l'hystérésis d'angle de contact, paramètre clé dans la dynamique de déplacement d'une goutte. L'analyse de ce modèle sur une campagne expérimentale de la littérature a mis en évidence la forte influence de ce paramètre ainsi que de ses hétérogénéités spatiales et donc la nécessité de sa prise en compte dans les modèles prédictifs. Une seconde analyse a permis de distinguer les différences existant entre les approches physiques de la littérature et celle présentée dans ce travail. En effet, Moumen et al. [71] sont les seuls à proposer un modèle prenant en compte l'effet de l'hystérésis de la surface. Les auteurs utilisent la valeur minimale du rayon que doit avoir la base de la goutte pour se mettre à bouger sur la surface. Ils appellent cette grandeur le rayon critique. Les auteurs ont fait l'hypothèse d'homogénéité de la valeur de l'hystérésis d'angle de contact sur la zone correspondant à la taille de la goutte ce qui est fort discutable au regard de la campagne de mesure réalisée sur nos échantillons. Ensuite, une étude sur l'impact de la variation de masse de la goutte a mis en évidence ses effets notables que peut avoir le transport de masse par changement d'état sur le déplacement des gouttes. L'analyse des résultats a montré que l'accroissement de la masse permet de déclencher le déplacement d'une goutte initialement arrêtée dès que celle-ci atteint son rayon critique. Au contraire, la diminution de la masse tout au long du substrat pénalise sa dynamique.

Un banc expérimental destiné à l'étude thermique a été développé dans le but de comprendre et d'analyser les effets de gradients d'énergie de surface sur les transferts de chaleur avec changement d'état. Les premiers résultats ont montré que l'existence d'un tel gradient permettait de conserver un régime de condensation en gouttes de petites tailles en évacuant toutes celles qui atteignent le rayon critique. Le couplage du modèle dynamique 3D de déplacement aux transferts de chaleur avec changement d'état dans le cas de la condensation. L'analyse des résultats a montré que si le gradient de mouillabilité permet de conserver un coefficient d'échange relativement bon pendant la phase de déplacement, il est extrêmement important (10^4 à $10^5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) lorsque les gouttes sont micrométriques.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, bien que nous ayons choisi une approche classique du comportement dynamique de la goutte, il est souhaitable d'étudier la théorie cinétique moléculaire dans le cas particulier d'une goutte posée sur un gradient de mouillabilité et notamment l'incorporation du paramètre d'hystérésis d'angle de contact dans cette approche. Concernant la modélisation thermohydraulique, l'ajout du phénomène de coalescence dans le cas de la condensation s'avère indispensable. D'un point de vue expérimental, il est intéressant, d'une part, de poursuivre avec la réalisation des échantillons par la méthode plasma (dont le gradient est trop faible pour l'instant) et de perfectionner les gradients par méthode chimique, et d'autre part de rechercher d'autres traitements qui permettraient d'obtenir des surfaces possédant des gradients de mouillabilité présentant une faible hystérésis d'angle de contact. Pour chacun de ces procédés de réalisation, il serait intéressant de caractériser de façon systématique l'évolution du gradient au cours du temps dans le but de comprendre le vieillissement des surfaces. L'utilisation du banc expérimental thermique appliqué à l'ébullition permettra de vérifier expérimentalement si le gradient de mouillabilité est également à même de déplacer des bulles. Toutefois, d'autres mécanismes seront alors à prendre en compte à la fois d'un point expérimental, car il faudra être capable de réaliser un gradient de mouillabilité adapté à la nucléation des bulles et au déplacement de la ligne de contact vers les régions mouillantes mais également d'un point de vue théorique pour lequel des modélisations adaptées sont à développer (frottements visqueux à l'interface liquide-vapeur et

comportement de la ligne triple au niveau des singularités géométriques sur la surface).

PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DE L'EAU ET DU TÉTRAÉTHYLÈNE GLYCOL

Le tableau suivant présente les propriétés thermophysiques de l'eau et du tétraéthylène glycol à 25°C et la pression atmosphérique de 1,013 bar.

	Eau	Tétraéthylène glycol
Formule chimique	H_2O	$HO(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_2OH$
\hat{M} ($g.mol^{-1}$)	18,0153	194,226
ρ ($Kg.m^{-3}$)	1000	1125
γ_v ($N.m^{-1}$)	0,072	0,042
k_l ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,6	0,18
h_{lv} ($kJ.Kg^{-1}$)	2260	323,314
μ ($Pa.s$)	10^{-3}	$5,11 \times 10^{-2}$

INTERFACE D'UNE GOUTTE SOUMISE AU CHAMP GRAVITATIONNEL

L'équation de Young-Laplace joue un rôle fondamental dans la détermination de la forme de l'interface liquide-vapeur. Cette équation donne en tout point de l'interface : la tension superficielle, la géométrie de l'interface et la différence de pression entre les fluides. Si on considère une goutte sphérique, alors les rayons de courbure de la goutte sont égaux $r_1 = r_2 = R$ d'où :

$$p_1 - p_2 = p_{int} - p_{ext} = \frac{2\sigma}{R}$$

Dans le cas d'une goutte sessile posée sur une surface plane dans laquelle la pression de référence a été choisi au point O (cf. figure 37), on a les relations de pressions suivantes pour les deux fluides :

$$\begin{cases} p_1 = p_{10} + \rho_1 g z \\ p_2 = p_{20} + \rho_2 g z \end{cases}$$

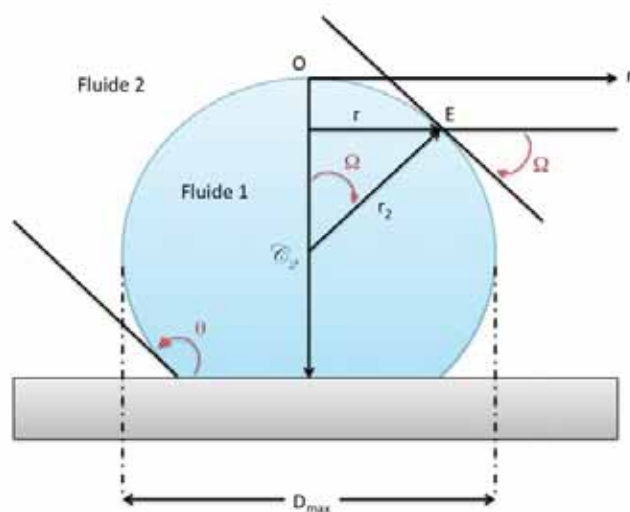


FIGURE 37 – Schéma d'une goutte de liquide posée sur une surface plane.

Si on fait l'hypothèse d'axisymétrie le rayon de courbure r_0 à l'origine O est le même dans tous les

plans verticaux passants par O d'où :

$$p_{1,0} - p_{2,0} = \frac{2\sigma}{r_0} \quad (35)$$

Et d'une façon générale l'équation de Young-Laplace s'écrit donc :

$$\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\sigma}{r_0} + (\rho_1 - \rho_2)gz \quad (36)$$

A partir de considérations purement géométriques, on peut écrire l'expression du rayon de courbure r_1 :

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d^2z/dr^2}{[1 + (dz/dr)^2]^{3/2}} \quad (37)$$

Le rayon de courbure r_2 est mesuré dans un plan normal au plan vertical de la figure et contenant le point E de l'interface. Le centre de la courbure pour r_2 est le centre de la goutte \mathcal{C}_2 . A partir de la figure on en déduit la relation trigonométrique suivante :

$$\sin \Omega = \frac{r}{r_2} \quad (38)$$

or on peut écrire :

$$\sin \Omega = \frac{\tan \Omega}{(1 + \tan^2 \Omega)^{1/2}} \quad (39)$$

En substituant l'équation (38) dans l'équation (39), on aboutit à la relation suivante :

$$\frac{r}{r_2} = \frac{\tan \Omega}{(1 + \tan^2 \Omega)^{1/2}} \quad (40)$$

et d'après la figure, on observe que la normale à l'interface au point E fait un angle Ω avec l'horizontale, par conséquent, on peut remplacer $\tan \Omega$ par dz/dr dans l'équation précédente, ce qui emmène à l'expression du rayon de courbure r_2 suivante :

$$\frac{1}{r_2} = \frac{dz/dr}{r(1 + (dz/dr)^2)^{1/2}} \quad (41)$$

Finalement, en remplaçant les expressions des rayons de courbures r_1 (37) et r_2 (41) dans l'expression (36), on obtient l'équation différentielle du second ordre suivante :

$$\sigma \left(\frac{d^2z/dr^2}{(1 + (dz/dr)^2)^{3/2}} + \frac{dz/dr}{r(1 + (dz/dr)^2)^{1/2}} \right) = \frac{2\sigma}{r_0} + (\rho_1 - \rho_2)gz$$

qui s'écrit plus simplement :

$$r_0 \left(\frac{d^2z/dr^2}{(1 + (dz/dr)^2)^{3/2}} + \frac{1}{r} \frac{dz/dr}{(1 + (dz/dr)^2)^{1/2}} \right) = 2 + Bo \frac{z}{r_0} \quad (42)$$

avec,

$$Bo = \frac{(\rho_1 - \rho_2)gr_0^2}{\sigma}$$

L'équation différentielle peut s'écrire également en fonction des variables sans dimension ξ et λ définis

comme suit :

$$\xi = \frac{z}{r_0} \quad \lambda = \frac{r}{r_0} \quad (43)$$

on obtient donc,

$$\frac{\xi''}{(1 + \xi'^2)^{3/2}} + \frac{\xi'}{\lambda (1 + \xi'^2)^{1/2}} = 2 + Bo \xi \quad (44)$$

Pour des équations différentielles du second ordre de ce type, il est nécessaire de définir deux conditions aux limites. D'après le système de coordonnées choisi et la symétrie de la goutte, pour $\lambda = 0$ on a $\xi = \xi' = 0$. Il est donc possible de résoudre l'équation (44) pour déterminer $\xi(\lambda)$ avec ces conditions aux limites et pour un nombre de Bond donné.

CALCUL DE DA_{LV}/DA_{SL} AVEC CONTRAINTE DE VOLUME CONSTANT

Volume d'un cône avec une calotte sphérique au-dessus :

$$V_1 = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\alpha=0}^{\theta} \int_{R=0}^{R_c} r^2 \sin \alpha d\phi d\alpha dR = \frac{2}{3} \pi R_c^3 (1 - \cos \theta) \quad (45)$$

Volume d'un cône :

$$V_2 = \frac{1}{3} \pi R^2 h \quad (46)$$

Sachant que :

$$R = R_c \sin \theta \text{ et } h = R_c \cos \theta \quad (47)$$

on peut réécrire l'équation (46) comme suit :

$$V_2 = \frac{1}{3} \pi R_c^2 \sin^2 \theta R_c \cos \theta = \frac{1}{3} \pi R_c^3 \sin^2 \theta \cos \theta \quad (48)$$

Ainsi le volume d'une calotte sphérique s'écrit :

$$V = V_1 - V_2 = \frac{2}{3} \pi R_c^3 (1 - \cos \theta) - \frac{1}{3} \pi R_c^3 \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$\frac{\pi}{3} R_c^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (49)$$

L'aire de la surface solide-liquide $A_{sl} = \pi r^2 = \pi R_c^2 \sin^2 \theta$ s'écrit en tenant compte de l'équation (49) :

$$A_{sl} \pi V^{2/3} \left[\frac{\pi}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]^{-2/3} \sin^2 \theta \quad (50)$$

Ainsi l'aire de la calotte sphérique symbolisant l'interface liquide-vapeur s'écrit :

$$A_{lv} = 2\pi \int_{\alpha=0}^{\theta} R_c^2 \sin \alpha d\alpha = 2\pi R_c^2 (1 - \cos \theta) \quad (51)$$

En combinant les équations (49) et (51) on obtient :

$$A_{lv} = 2\pi V^{2/3} \left[\frac{\pi}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]^{-2/3} (1 - \cos \theta) \quad (52)$$

Maintenant que les expressions de A_{sl} et A_{lv} sont exprimées en fonction du volume constant et de

l'angle de contact θ , on peut utiliser les règles de dérivation :

$$\frac{dA_{lv}}{dA_{sl}} = \frac{\left(\frac{dA_{lv}}{d\theta}\right)}{\left(\frac{dA_{sl}}{d\theta}\right)} \quad (53)$$

Après dérivation des deux termes on obtient donc :

$$\frac{dA_{lv}}{dA_{sl}} = \cos \theta \quad (54)$$

RÉSUMÉ

Dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène : Application à l'intensification des transferts de chaleur avec changement d'état

Les systèmes utilisant le changement d'état liquide-vapeur sont parmi les plus efficaces pour le transfert de chaleur. Dans ce type de systèmes l'un des enjeux consiste à évacuer la phase dispersée afin de permettre d'atteindre une fréquence importante de nucléation. La présente étude porte sur l'utilisation des forces de tension de surface créées par une mouillabilité hétérogène afin de faciliter l'évacuation des gouttes. La mouillabilité hétérogène de la surface solide permet le déséquilibre mécanique au niveau de la ligne triple des embryons de gouttes se formant à la paroi, entraînant ainsi leur déplacement. Expérimentalement, l'hystérésis d'angle de contact a tendance à retenir la ligne de contact et donc à limiter le mouvement de la gouttelette. Théoriquement, l'hystérésis d'angle de contact a été négligée dans la plupart des études mettant en œuvre des gradients de mouillabilité, mais identifié comme ayant un rôle important sur le mouvement. Nous avons développé par conséquent un modèle dynamique qui prend en compte explicitement l'hystérésis d'angle de contact et une comparaison avec des données expérimentales de la littérature a été effectuée. Le transfert de masse a été par la suite ajouté à ce même modèle pour comprendre l'effet d'un gradient de mouillabilité sur les transferts de chaleur en régime de condensation en gouttes. L'analyse quantitative des résultats théoriques montre que l'hystérésis réduit fortement les vitesses de déplacement de la gouttelette. De plus, le modèle a permis d'identifier l'importance des hétérogénéités spatiales de l'hystérésis d'angle de contact sur le comportement dynamique de la goutte. Enfin il a été montré que les transferts sont nettement plus intenses dans la phase de croissance que pendant la phase dynamique. L'intérêt consiste donc à réduire au maximum la taille de la goutte évacuée afin de permettre à la fois une densité et fréquence élevée de nucléation. Parallèlement à cette approche théorique, un dispositif expérimental a été développé pour étudier la condensation de la vapeur d'eau sur une surface avec gradient de mouillabilité. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence la faculté du gradient de mouillabilité à maintenir un régime de condensation en gouttes plutôt qu'un régime en film. L'occurrence de la nucléation et du grossissement de gouttes de petites dimensions, phase durant laquelle les transferts de chaleur sont importants, est largement favorisée par une évacuation rapide des gouttes.

Mots clés : gradient de mouillabilité, angle de contact, hystérésis d'angle de contact, transferts de chaleur, condensation en gouttes, dynamique de goutte, modèle, expériences

ABSTRACT

Dynamics of a drop on a heterogeneous wettability surface : Application to the enhancement of heat transfer with change of state

Liquid-vapor systems are among the most efficient to transfer large heat fluxes. In such systems the major issue is to remove the dispersed phase in order to achieve a high frequency of nucleation. The present work deals with the use of surface tension forces induced by heterogeneous wettability to solve this problem. It is considered that heterogeneous wettability of a solid surface enables the mechanical non-equilibrium of the drop embryos forming at the wall. Experimentally, contact angle hysteresis tends to restrain the contact line and hence to limit the motion of the droplet. Theoretically, contact angle hysteresis has been neglected in most of the studies about wettability gradients but recently found to be a major phenomenon deserving attention. Therefore, we developed a dynamic model that explicitly takes into account the contact angle hysteresis. Results of this model were compared with experimental data found in the literature. Subsequently mass transfer was added to this same model in order to understand the effect of a wettability gradient on heat transfer during dropwise condensation process. Quantitative analysis of the results showed that the theoretical hysteresis greatly reduced the droplet velocity. In addition, the model identified the importance of spatial heterogeneities of contact angle hysteresis on the dynamic behavior of the drop. Finally the heat transfers during the growth phase proved to be much more intense than during the dynamic phase. The interest is therefore to minimize the size of the droplet removed to enable both high density and nucleation frequency. The theoretical results analysis showed that such surface energy gradient enhances the transfers. Simultaneously with this theoretical approach, an experimental setup has been developed to study the effects of wettability surfaces when water vapor condensation occurs. Experimental results revealed the ability of wettability gradient to maintain a dropwise condensation regime rather than a filmwise regime. The occurrence of nucleation and growth of small droplets, that involve important heat transfer rate, is widely promoted by the fast droplet removal.

Keywords : wettability gradient, contact angle, contact angle hysteresis, heat transfer, dropwise condensation, droplet dynamics, model, experiments

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. P. Greenspan. On the motion of a small viscous droplet that wets a surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 84 :125–143, 1978.
- [2] Manoj K. Chaudhury and George M. Whitesides. How to make water run uphill. *Science*, 256(5063) :1539–1541, 1992.
- [3] P.S. Laplace. Sur la théorie des tubes capillaires. *Journal de Physique*, 62 :120–128, 1806.
- [4] V.P. Carey. *Liquid Vapor Phase Change Phenomena : An Introduction to the Thermophysics of Vaporization and Condensation Processes in Heat Transfer Equipment, Second Edition*. Taylor & Francis, 2007.
- [5] Robert N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, 28(8) :988–994, 1936.
- [6] A. B. D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40 :546–551, 1944.
- [7] Ying Chen, Hao Wang, Changsong Wang, Xin Feng, and Xiaohua Lu. Wetting behaviors of ethanol/water on rough {PTFE} surface. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23(8) :1168 – 1172, 2007.
- [8] Yong Chae Jung and Bharat Bhushan. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. *Scripta Materialia*, 57(12) :1057 – 1060, 2007.
- [9] Michael Nosonovsky and Bharat Bhushan. Superhydrophobic surfaces and emerging applications : Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 14(4) :270 – 280, 2009.
- [10] Mathilde Reyssat, Denis Richard, Christophe Clanet, and David Quere. Dynamical superhydrophobicity. *Faraday Discuss.*, 146 :19–33, 2010.
- [11] Geoff R. Willmott, Chiara Neto, and Shaun C. Hendy. An experimental study of interactions between droplets and a nonwetting microfluidic capillary. *Faraday Discuss.*, 146 :233–245, 2010.
- [12] Helmut Rathgen and Frieder Mugele. Microscopic shape and contact angle measurement at a superhydrophobic surface. *Faraday Discuss.*, 146 :49–56, 2010.
- [13] F. Lapierre, P. Brunet, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Blossey, and R. Boukherroub. Electrowetting and droplet impalement experiments on superhydrophobic multiscale structures. *Faraday Discuss.*, 146 :125–139, 2010.

- [14] Guangming Liu, Lan Fu, Andrei V. Rode, and Vincent S. J. Craig. Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces : Exploiting the wenzel-to-cassie transition. *Langmuir*, 27(6) :2595–2600, 2011.
- [15] Samuel Beckford and Min Zou. Micro/nano engineering on stainless steel substrates to produce superhydrophobic surfaces. *Thin Solid Films*, 520(5) :1520 – 1524, 2011. 38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2011).
- [16] B. Emami, T.M. Bucher, H. Vahedi Tafreshi, D. Pestov, M. Gad el Hak, and G.C. Tepper. Simulation of meniscus stability in superhydrophobic granular surfaces under hydrostatic pressures. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 385(1–3) :95 – 103, 2011.
- [17] Guang yang Li, Xue ping Li, Hong Wang, Zhuo qing Yang, Jin yuan Yao, and Gui fu Ding. Fabrication and characterization of superhydrophobic surface by electroplating regular rough microstructures of metal nickel. *Microelectronic Engineering*, 95(0) :130 – 134, 2012.
- [18] Anjishnu Sarkar and Anne-Marie Kietzig. General equation of wettability : A tool to calculate the contact angle for a rough surface. *Chemical Physics Letters*, 574(0) :106 – 111, 2013.
- [19] D. Dilip, Narsing K. Jha, Raghuraman N. Govardhan, and M.S. Bobji. Controlling air solubility to maintain “cassie” state for sustained drag reduction. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 459(0) :217 – 224, 2014.
- [20] Rosa Di Mundo, Francesco Bottiglione, and Giuseppe Carbone. Cassie state robustness of plasma generated randomly nano-rough surfaces. *Applied Surface Science*, 316(0) :324 – 332, 2014.
- [21] Abraham Marmur. Soft contact : measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter*, 2 :12–17, 2006.
- [22] Gershon Wolansky and Abraham Marmur. Apparent contact angles on rough surfaces : the wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1–3) :381 – 388, 1999.
- [23] T.D. Blake. *The contact angle and two-phase flow*. PhD thesis, University of Bristol, 1968.
- [24] E B Dussan. On the spreading of liquids on solid surfaces : Static and dynamic contact lines. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 11(1) :371–400, 1979.
- [25] Jaroslaw Drelich, Jan D. Miller, and Robert J. Good. The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(1) :37 – 50, 1996.
- [26] Jaroslaw Drelich. The effect of drop (bubble) size on contact angle at solid surfaces. *The Journal of Adhesion*, 63(1-3) :31–51, 1997.
- [27] A. Amirfazli, D.Y. Kwok, J. Gaydos, and A.W. Neumann. Line tension measurements through drop size dependence of contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(1) :1 – 11, 1998.
- [28] David Quéré, Marie-José Azzopardi, and Laurent Delattre. Drops at rest on a tilted plane. *Langmuir*, 14(8) :2213–2216, 1998.
- [29] J. W. Gibbs. *On the equilibrium of heterogeneous substances. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, volume 1. Ox Bow Press, Woodbridge, Connecticut, 1993.
- [30] L. Boruvka and A. W. Neumann. Generalization of the classical theory of capillarity. *The Journal of Chemical Physics*, 66(12) :5464–5476, 1977.

- [31] A. Amirfazli and A.W. Neumann. Status of the three-phase line tension : a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110(3) :121 – 141, 2004.
- [32] P. G. de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863, Jul 1985.
- [33] B. V. Derjaguin. On the dependence of the contact angle on the microrelief or roughness of a wetted solid surface. *Acad. Sci. URSS*, 51 :361–364, 1946.
- [34] Rafael Tadmor. Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. *Langmuir*, 20(18) :7659–7664, 2004. PMID : 15323516.
- [35] Rafael Tadmor. Line energy, line tension and drop size. *Surface Science*, 602(14) :L108 – L111, 2008.
- [36] Rafael Tadmor and Preeti S. Yadav. As-placed contact angles for sessile drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(1) :241 – 246, 2008.
- [37] Dettre R. H. and Johnson R. E. *Contact Angle Hysteresis*, chapter 9, pages 136–144. 1964.
- [38] V. de Jonghe and D. Chatain. Experimental study of wetting hysteresis on surfaces with controlled geometrical and/or chemical defects. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(4) :1505 – 1515, 1995.
- [39] C.W. Extrand and Y. Kumagai. Liquid drops on an inclined plane : The relation between contact angles, drop shape, and retentive force. *Journal of Colloid and Interface Science*, 170(2) :515 – 521, 1995.
- [40] C.W. Extrand and Y. Kumagai. An experimental study of contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191(2) :378 – 383, 1997.
- [41] S. M. M. Ramos, E. Charlaix, A. Benyagoub, and M. Toulemonde. Wetting on nanorough surfaces. *Phys. Rev. E*, 67 :031604, Mar 2003.
- [42] Antonin Marchand. *Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires*. PhD thesis, Ecole Doctorale de physique de la région parisienne (ED107), Janvier 2012.
- [43] E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, and L. Limat. Boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line : Experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :024503, Jan 2005.
- [44] Giles Delon, Marc Fermigier, Jacco H. Snoeijer, and Bruno Andreotti. Relaxation of a dewetting contact line. part 2. experiments. *Journal of Fluid Mechanics*, 604 :55–75, 6 2008.
- [45] Chun Huh and L.E Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of Colloid and Interface Science*, 35(1) :85 – 101, 1971.
- [46] L. M. Hocking. A moving fluid interface. part 2. the removal of the force singularity by a slip flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 79 :209–229, 2 1977.
- [47] P. Colinet and A. Rednikov. On integrable singularities and apparent contact angles within a classical paradigm. *The European Physical Journal Special Topics*, 197(1) :89–113, 2011.
- [48] R. G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 168 :169–194, 1986.
- [49] Enrique Ramé E. B. Dussan V. and Stephen Garoff. On identifying the appropriate boundary conditions at a moving contact line : an experimental investigation. *Journal of Fluid Mechanics*, 230 :97–116, 1991.

- [50] F. Brochard-Wyart and P.G. de Gennes. Dynamics of partial wetting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39(0) :1 – 11, 1992.
- [51] T.D Blake and J.M Haynes. Kinetics of liquid/liquid displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30(3) :421 – 423, 1969.
- [52] M. J. de Ruijter, T. D. Blake, and J. De Coninck. Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading. *Langmuir*, 15(22) :7836–7847, 1999.
- [53] Srinivas R. Ranabothu, Cassandra Karnezis, and Lenore L. Dai. Dynamic wetting : Hydrodynamic or molecular-kinetic ? *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(1) :213 – 221, 2005.
- [54] F. Brochard. Motions of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. *Langmuir*, 5(2) :432–438, 1989.
- [55] R. Shankar Subramanian, Nadjoua Moumen, and John B. McLaughlin. Motion of a drop on a solid surface due to a wettability gradient. *Langmuir*, 21(25) :11844–11849, 2005.
- [56] A. K. Das and P. K. Das. Multimode dynamics of a liquid drop over an inclined surface with a wettability gradient. *Langmuir*, 26(12) :9547–9555, 2010. PMID : 20481583.
- [57] H. Bouasse. *Capillarité : Phénomènes superficiels*. Bibliothèque scientifique de l'ingénieur et du physicien. Librairie Delagrave, 1924.
- [58] Susan Daniel, Manoj K. Chaudhury, and John C. Chen. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface. *Science*, 291(5504) :633–636, 2001.
- [59] Susan Daniel and Manoj K. Chaudhury. Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration. *Langmuir*, 18(9) :3404–3407, 2002.
- [60] Daniel S., Sircar S., Gliem J., and M. K. Chaudhury. Ratcheting motion of liquid drops on gradient surfaces. *Langmuir*, 20(10) :4085–4092, 2004.
- [61] Xi Yu, Zhiqiang Wang, Yugui Jiang, and Xi Zhang. Surface gradient material : from superhydrophobicity to superhydrophilicity. *Langmuir*, 22(10) :4483–4486, 2006. PMID : 16649753.
- [62] Hitoshi Suda and Satoshi Yamada. Force measurements for the movement of a water drop on a surface with a surface tension gradient. *Langmuir*, 19 :529–531, 2003.
- [63] Seok-Won Lee and Paul E. Laibinis. Directed movement of liquids on patterned surfaces using noncovalent molecular adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 122(22) :5395–5396, 2000.
- [64] A.I. ElSherbini and A.M. Jacobi. Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(2) :841 – 849, 2006.
- [65] A.I ElSherbini and A.M Jacobi. Liquid drops on vertical and inclined surfaces : I. an experimental study of drop geometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2) :556 – 565, 2004.
- [66] A.I. ElSherbini and A.M. Jacobi. Liquid drops on vertical and inclined surfaces : II. a method for approximating drop shapes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2) :566 – 575, 2004.
- [67] R. A Brown, F. M Orr Jr., and L. E Scriven. Static drop on an inclined plate : Analysis by the finite element method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 73(1) :76–87, 1 1980.
- [68] E. B. Dussan V. and Robert Tao-Ping Chow. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. *Journal of Fluid Mechanics*, 137 :1–29, 12 1983.

- [69] E. Wolfram and R. Faust. *Wetting, Spreading, and Adhesion*. J. F. Padday, 1978.
- [70] Benoit Chandesris, Ulrich Soupremanien, and Nicolas Dunoyer. Uphill motion of droplets on tilted and vertical grooved substrates induced by a wettability gradient. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 434(0) :126 – 135, 2013.
- [71] Nadjoua Moumen, R. Shankar Subramanian, and John B. McLaughlin. Experiments on the motion of drops on a horizontal solid surface due to a wettability gradient. *Langmuir*, 22(6) :2682–2690, 2006.
- [72] Hans Elwing, Stefan Welin, Agneta Askendal, Ulf Nilsson, and Ingemar Lundström. A wettability gradient method for studies of macromolecular interactions at the liquid/solid interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 119(1) :203 – 210, 1987.
- [73] William G Pitt. Fabrication of a continuous wettability gradient by radio frequency plasma discharge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133(1) :223 – 227, 1989.
- [74] Moon Suk Kim, Gilson Khang, and Hai Bang Lee. Gradient polymer surfaces for biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 33(1) :138 – 164, 2008.
- [75] Jilin Zhang and Yanchun Han. Shape-gradient composite surfaces :à water droplets move uphill. *Langmuir*, 23(11) :6136–6141, 2007. PMID : 17444664.
- [76] Jilin Zhang and Yanchun Han. "dual-parallel-channel" shape-gradient surfaces : Toward oriented and reversible movement of water droplets. *Langmuir*, 25(24) :14195–14199, 2009. PMID : 19685882.
- [77] Yoshihiro Ito, Mojgan Heydari, Ayako Hashimoto, Tomohiro Konno, Ayaka Hirasawa, Satomi Hori, Kimio Kurita, and Akira Nakajima. The movement of a water droplet on a gradient surface prepared by photodegradation. *Langmuir*, 23(4) :1845–1850, 2007.
- [78] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Collection échelles. Belin, 2005.
- [79] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena*. New York : Springer, 2003.
- [80] J.F. Welch and J.W. Westwater. Microscopic study of dropwise condensation. *International Developments in Heat Transfer*, 2 :302, 1961.
- [81] Takeyama T. and Shimizu S. On the transition of dropwise condensation. In Proc. 5th Int. Heat Transfer Conf., editor, *Heat Transfer*, volume 3, page 274, 1974.
- [82] M. Jakob. Heat transfer in evaporation and condensation. *Mech. Eng.*, 58 :729, 1936.
- [83] A. Eucken. *Naturwissenschaften*, 25 :209, 1937.
- [84] J.L. McCormick and J.W. Westwater. Nucleation sites for dropwise condensation. *Chemical Engineering Science*, 20(12) :1021 – 1036, 1965.
- [85] A.C. Peterson and J.W. Westwater. Dropwise condensation of ethylene glycol. *Chem. Engng Prog. Symp. Ser. No. 64 (2nd Ed.)*, 62 :135, 1966.
- [86] Chunfeng Mu, Jingjing Pang, Qiaoyu Lu, and Tianqing Liu. Effects of surface topography of material on nucleation site density of dropwise condensation. *Chemical Engineering Science*, 63(4) :874 – 880, 2008.

- [87] R.W. Schrage. *A theoretical study of interphase mass transfer*. Columbia University Press, 1953.
- [88] Amir Faghri and Yuwen Zhang. *Transport phenomena in multiphase systems*. Academic Press, 2006.
- [89] Basant Singh Sikarwar, Sameer Khandekar, Smita Agrawal, Sumeet Kumar, and K. Muralidhar. Dropwise condensation studies on multiple scales. *Heat Transfer Engineering*, 33(4-5) :301–341, 2012.
- [90] Clark Graham and Peter Griffith. Drop size distributions and heat transfer in dropwise condensation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16(2) :337 – 346, 1973.
- [91] Sunwoo Kim and Kwang J. Kim. Dropwise condensation modeling suitable for superhydrophobic surfaces. *Journal of Heat Transfer*, 133(8) :081502–081502, 05 2011.
- [92] Sangsoo Lee, Hyung Kee Yoon, Kwang J. Kim, Sunwoo Kim, Mike Kennedy, and Bong June Zhang. A dropwise condensation model using a nano-scale, pin structured surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60(0) :664 – 671, 2013.
- [93] Benoît Mathieu. *Etudes Physiques, Expérimentale et Numérique des Mécanismes de Base Intervenant dans les Écoulements Diphasiques en Micro-Fluidique*. PhD thesis, Université de Provence-CNRS-UMR 6595, 2003.
- [94] Ashley M. Macner, Susan Daniel, and Paul H. Steen. Condensation on surface energy gradient shifts drop size distribution toward small drops. *Langmuir*, 30(7) :1788–1798, 2014. PMID : 24490757.

