



HAL
open science

Gouttes, Flaques et Arches Sèches: des lignes de contact en présence d'un écoulement

Rio Emmanuelle

► **To cite this version:**

Rio Emmanuelle. Gouttes, Flaques et Arches Sèches: des lignes de contact en présence d'un écoulement. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00010338v1

HAL Id: tel-00010338

<https://pastel.hal.science/tel-00010338v1>

Submitted on 27 Sep 2005 (v1), last revised 7 Nov 2005 (v3)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE
PARIS 6

Spécialité :
PHYSIQUE DES LIQUIDES

présentée par M^{elle} Emmanuelle RIO

pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'UNIVERSITE PARIS 6

**Gouttes, Flaques et Arches sèches :
des lignes de contact en présence
d'un écoulement**

Soutenue le 12 septembre 2005

devant un jury composé de :

M Tomas BOHR

Mme Elisabeth CHARLAIX Rapporteur

M Laurent LIMAT Directeur de thèse

M David QUERE Rapporteur

M Etienne ROLLEY

M Stéphane ZALESKI Président

M Adrian DAERR Membre invité

Mme Marie-Isabelle WATCHI Membre invité

Remerciements

J'ai rencontré Laurent Limat lors d'un stage court de troisième année à l'ESPCI et ne l'ai plus quitté depuis. Malgré quelques tentatives pour partir de l'ESPCI avant d'y avoir passé 7 ans, j'ai rempli d'années en années, en DEA puis en thèse. Il faut dire que Laurent sait fidéliser ses étudiants. Grâce aux sujets qu'il propose, j'ai pu travailler sur de jolies expériences, variées et à taille humaine qui m'ont permis de prendre beaucoup de plaisir pendant les longues journées passées en leur compagnie.

Laurent a su me laisser mener mon travail comme je l'entendais, y compris dans des directions qu'il n'avait pas nécessairement choisies. Depuis le début il a su me laisser une autonomie complète tout en prenant le temps de discuter (de tout, mais aussi de physique) toutes les fois où je l'ai sollicité. Laurent a été, entre autres, très précieux en ce qui concerne la communication orale et écrite. Que ce soit pour les articles, le manuscrit ou les présentations, ses conseils ont toujours été judicieux, chaque fois constructifs, et suffisamment pédagogiques pour permettre de progresser un peu à chaque fois. Après 5 ans passés à travailler en sa compagnie, je me décide enfin à larguer les amarres et à partir travailler avec Tomas Bohr. Non sans inquiétude, j'ai pourtant l'impression de partir plus armée que je ne l'étais en arrivant au laboratoire.

L'ambiance qui règne au PMMH ainsi que les beaux sujets qui y sont explorés en font un laboratoire d'accueil bien sympathique. Je remercie Jose-Edouardo Wesfreid de m'y avoir accueillie toutes ces années.

David Quéré a été mon tuteur de physique des liquides à l'ESPCI et a largement contribué à mon envie de découvrir un peu mieux cette science. Je lui suis reconnaissante, ainsi qu'à Elisabeth Charlaix, d'avoir accepté de rapporter ma thèse. Je remercie aussi Stéphane Zaleski et Etienne Rolley d'avoir participé à mon jury et Tomas Bohr qui a traversé 1200 km pour venir participer à ma soutenance.

Ces trois années ont été l'occasion de nombreuses collaborations avec toute l'équipe du groupe dirigé par Laurent ... et même un peu plus largement.

Premier arrivé dans le groupe, Adrian Daerr m'a été d'un grand secours pour de nombreux problèmes informatiques. Grâce à lui le Java et les lignes de commandes n'ont plus de secret pour moi et mon moteur a tourné à temps (une nuit de travail, en urgence pour parler en ASCII à un moteur) ! Et malgré ses moeurs étranges qui le font être au labo avec un décalage horaire d'environ 8 heures, nous avons réussi à avoir quelques discussions

scientifiques fructueuses !

Jacco Snoeijer, post-doc dans le groupe pendant deux ans, m'a permis de découvrir ce qu'était une collaboration vraiment riche entre théoricien et expérimentatrice. Il a pris le temps et eu la patience de passer des heures à m'expliquer ses modèles et ses simulations et parfois de m'aider à remettre de l'ordre dans mon cerveau. Cette collaboration a donné lieu à un très joli travail, entre autre, grâce au respect profond que Jacco a pour les manip ... qui ont toujours raison.

J'ai travaillé avec Bruno Andreotti lors de ma deuxième année. Pour lui consacrer un paragraphe dans ces remerciements, je voulais trouver des allusions à une chanson de Renaud. Après avoir hésité longuement, je me suis rappelée que je n'étais pas capable de mettre autant de jeux de mots que lui dans un paragraphe. Je me contente donc de rappeler les bons moments passés durant ces deux années. Je voulais donc le remercier pour les longues journées de manip rythmées par Renaud (et, exceptionnellement par d'autres chanteurs que je ne connais pas), pour de nombreuses "valuable discussions", pour m'avoir obligée à intégrer mes profils de gouttes, pour avoir contribué à l'amélioration de mon manuscrit et de ma soutenance et, plus généralement, pour m'avoir tirée vers le haut (même si la montée est parfois difficile).

Le travail sur les gouttes de suspension colloïdale m'a donné l'occasion de travailler avec François Lequeux et avec Marie-Isabelle Watchi. François a été très présent sur ce sujet et m'a accompagnée pour mes premiers pas dans la modélisation. Je lui suis très reconnaissante de ce travail et je me sens plus à même de construire quelques modèles par moi-même. La collaboration avec Marie-Isabelle Watchi a été elle aussi très agréable. Nos quelques réunions nous ont permis d'échanger de manière très sympathique. Elle a toujours accepté que l'on aie une approche assez fondamentale des problèmes posés, quitte à s'éloigner un peu de la question industrielle.

J'ai eu l'occasion, lors de ma thèse, d'avoir de premières expériences d'encadrement de stagiaires. Guillaume Berteloot a passé 3 mois en stage de troisième année pendant lesquels il a travaillé sur les gouttes de suspension colloïdale. Je le remercie ici de son enthousiasme sur des expériences délicates de contrôle de l'évaporation et lui souhaite bon vent (et bon courage) pour son stage de DEA. Je me dois, de plus, de remercier Frédéric Mahe et Alexandre Villedieu qui ont passé quelques jours sur la mesure de Θ autour d'une goutte. Je leur dois le très joli film que j'ai utilisé lors de ma soutenance.

Pour en finir avec les collaborations scientifiques, je voudrais remercier Jean-Christophe Baret, mon jumeau depuis l'ESPCI, pour les nombreuses discussions "philosophiques" sur l'existence de l'angle de contact que nous avons eues, pour avoir lu mes articles, gardé mes présentations "au cas où", pour m'avoir emmenée en voiture à tous les congrès et pour avoir introduit le loup-garou dans un work-shop.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans le bureau de choc que j'ai partagé avec Nolwenn et Giles : les batailles d'eau (promis c'était pas de l'ethanol) et de polystyrène,

les après-midi fabrication de T-Shirt, les lancers de pingouins, les concours de petits Lu, les nombreux anniversaires, les goûters "remonte moral" et les goûters tout court ont ponctué trois années de bonne humeur. Plutôt que d'accepter l'éclatement de notre fine équipe, nous avons vécu trois mois à trois dans trois fois trois m² ... La promiscuité ça crée des liens! Nolwenn, qui est ma petite soeur de thèse a aussi partagé mes errances scientifiques, refait les calculs dont je n'étais pas sûre, partagé mes doutes sur les mesures d'angle de contact ... Giles, entre deux blagues a pris le temps de mettre au point un protocole de nettoyage du verre avec moi ce qui a largement contribué aux expériences sur les colloïdes. C'est aussi pour ces collaborations scientifiques que je les remercie ici. En espérant que celui qui me remplacera est capable de tracer un carré avec la main droite et un rond avec la main gauche (et le contraire) ... bon courage pour la fin.

Il est temps, en fin de thèse de remercier Marc Fermigier, pour le cours qu'il nous a fait en deuxième année à l'ESPCI, première approche de la physique des liquides. J'ai pu apprécier d'encadrer des TP avec lui, préparer la fête de la science et ... d'emprunter beaucoup de son matériel, qu'il m'a gentiment prêté, parfois mis devant le fait accompli. Dans ce groupe frère, je dois citer la présence de José, toujours disponible pour aller prendre une glace ou monter une manip.

La vie des chercheurs en laboratoire est largement facilitée par toutes les personnes qui nous soutiennent dans les tâches quelque peu hors de notre portée. Je tiens donc à remercier Françoise, Serge et Antonio qui se sont succédés au poste de responsable réseau. Frédérique, quant à elle m'a sauvée plus d'une fois, se souvenant de chaque commande et du fournisseur correspondant, arrangeant mes missions Paris-Bruxelles-Dresdes-Nancy-Paris, pensant à réserver un amphi et me prêtant les clefs de mon bureau environ une fois par semaine (ce qui doit faire environ 200 fois durant ma présence au laboratoire) ... Un mot aussi pour Marie-France qui a égayé mes matinées de conversations ensoleillées.

A l'atelier, Denis Vallet a passé beaucoup de temps à comprendre l'expérience que je voulais monter pour mes gouttes de suspension, corrigeant mes erreurs de cote (comment, je ne peux pas donner la longueur en cm et la largeur en mm?) ... Je le remercie ainsi que Jean-Claude Guibert et Olivier Brouard d'avoir permis que mon expérience tourne en temps et en heure. Mais ces efforts auraient été inutiles sans Daniel Pradal, véritable génie de la mécanique qui m'a réparé cette manip en urgence de nombreuses fois (Il a aussi sauvé une de mes caméras in extremis).

La rédaction est longue et, parfois, difficile, mais elle a été largement facilitée par la semaine de rédaction passée avec Sandrine, JC et Anne (vive les soirées mise en page latex!) et par tout ceux qui ont lu et, parfois, relu ce manuscrit : JC, José, Nolwenn, Luc, Giles, Isa et Diane (si, si c'est gentil d'avoir essayé, et puis, les dessins de souris sur les gouttes, ça détend!). Enfin, le thé traditionnel assorti du goûter, non moins traditionnel, en compagnie de José (tu crois qu'ils font des chocolaines à Copenhague?), Benoît, Marc, Giles et Olivia m'ont aidé à garder le sourire pendant cette période. Merci aussi à la folle

équipe des "mercredi à la piscine" : quelques heures chaque semaine avec Christophe, Luc, David, Giles me permettent d'être aujourd'hui imbattable en bulles toriques !

Si la soutenance a été une journée plutôt sympathique, c'est grâce à tout ceux qui m'ont tenu la main. Merci donc à José, José-Edouardo, Luc, Pascal, Adrian et Bruno pour avoir amélioré ma soutenance par leurs nombreux conseils. Merci enfin à Christophe, Evelyne, Anne, JC, Isa, Diane, Edouard, Julien, Nolwenn, Jean-Claude, Thomas, José, Justin, et mes parents sans lesquels le pot aurait à peine suffi au jury (j'ai quand même fait un gâteau!)

Je voudrais aussi profiter de ces remerciements pour saluer tous les thésards et postdocs avec lesquels j'ai partagé, en 4 ans, pas loin de 800 repas de midi. On peut les classer en trois équipes, les partisans du RU les premières années : Yannis, Marc, Philippe, Stéphane (thésard d'honneur), Sandra et Dora et les partisans de la cantine par la suite : Natacha, Giles, Nolwenn, Jacques, Jean-Sébastien, Joachim et Laurent. Ils sont tous aujourd'hui réconciliés grâce à la fermeture de la cantine de PC. La troisième équipe est formée des partisans du sandwich (ou du déjeuner sans nous?). Julien, Jacco, Thomas ... j'ai toujours espéré vous convertir un jour à la cantine mais peut être faudrait-il qu'on arrête d'y jouer avec l'eau et les couverts aimantés. J'ai appris en deuxième année qu'il était aussi possible de communiquer avec l'espèce étrange qui peuple le bâtiment T, "les granus", et ai fait la connaissance de Christophe, Florent, Hicham et Gabriel. J'ai enfin une pensée pour tout les autres : Jean-François, Benjamin, Germain, Mariana, Harunori, Sorin, Yvan, Leonardo, Caroline, Guillaume, Pierre.

Et, en vrac, merci à tous ceux que j'ai croisé si souvent dans les couloirs du laboratoire, échangeant sourires et goûters : Christian Barradel, Olivia, Chay, Michel B, Daniel, Bernard C., Jean-Claude C., Philippe Claudin (je peux dire maintenant que Brassens, à part quand il est chanté par Renaud ... je n'y connais pas grand chose), Eric (grâce à qui ma famille se passionne pour les matériaux granulaires), Evelyne, Michel DSA, François F., Sophie, Etienne, Mauricio, Patrice, Antonio, Jorge, Jose L., Anke (spéciale dédicace pour notre rencontre surnaturelle au petit matin à Nation, le jour de mon anniversaire), Michel M., Iryna, Anne, Vadim, Philippe P., David, Patrice (devinette : tes blagues vont elles me manquer ?), Claudine.

Pour le soutien moral, je tiens à remercier tous les inscrits à `anne_en_stage` (bon courage à ceux qui n'ont pas fini leur rédaction), tous ceux qui m'ont envoyé un encouragement avant ma soutenance et tous ceux qui sont venus y assister. Enfin, je ne peux pas terminer sans citer les noms de Guillaume, Julien, José, Diane et Isa qui m'ont si souvent fait à dîner au cours de ces trois années de thèse m'empêchant ainsi de suivre un régime pâtes/pizza que je m'en vais, de ce pas suivre à Copenhague (où il y a, paraît-il moins de maniaques des bons repas qui essaieraient de m'obliger à déguster des tajines, barbecues, gratins, soupes chinoises et autres petits plats).

Table des matières

I	Angles de contact dynamiques : paradoxes, méthodes et questionnement	17
1	Introduction	19
1.1	Gouttes Statiques	19
1.2	L’hystérésis du mouillage	20
1.3	Gouttes en mouvement et dynamique du mouillage	21
1.4	Problèmes ouverts et plan de l’étude	29
2	Mesure d’angles de contact dynamiques	33
2.1	Etat de l’art	33
2.2	Profilage d’une goutte : utilisation d’un spot laser	34
2.3	Utilisation d’une nappe laser	41
2.4	Vues de côté : des paradoxes préoccupant	47
2.5	Comparaison aux modèles théoriques	52
3	Exploration du profil d’une goutte	57
3.1	Profil d’une goutte	57
3.2	Comparaison aux simulations	61
3.3	Retour sur les deux méthodes de mesure	65
II	Ruissellement de gouttes	69
1	Introduction : des gouttes pointues ...	71
2	Tourner autour d’une goutte	75
2.1	Train de gouttes, flaques et nappe laser	76
2.2	Une courbe maîtresse pour Θ	78
3	Champ de vitesse dans une goutte arrondie	83
3.1	Poudrage de gouttes	83
3.2	Un argument théorique	85

4	Champ de vitesse près d'une singularité en coin	87
III	Arches sèches, archi sèches	99
1	Introduction	101
1.1	Trous dans des films liquides	101
1.2	Forme des arches sèches	103
1.3	Calcul du débit critique	106
1.4	Plan de l'étude	107
2	Dispositif expérimental	109
2.1	Création d'arches sèches	109
3	Evolution de l'arche avec le débit	117
3.1	Mode opératoire	117
3.2	Sélection de la forme de l'arche	118
4	Distribution de l'angle de contact	125
4.1	Une récurrence de la nappe laser	125
4.2	Résultats obtenus	127
4.3	Hétérogénéités de la ligne de contact	130
5	Débits critiques : stabilité de la zone sèche	135
5.1	Initiation d'une zone sèche	135
5.2	Advection d'une zone sèche	136
5.3	Démouillage d'une zone sèche	140
IV	Gouttes de suspension colloïdale	145
1	Introduction	147
1.1	Recouvrir un substrat d'une couche de particules	147
1.2	taches de café	152
1.3	Plan de l'étude	155
2	Gouttes gonflées	157
2.1	Des gouttes sauteuses	157
2.2	Contrôle du temps d'accrochage	160
3	Gouttes poussées	163
3.1	Comment pousser une goutte?	163
3.2	Conditions expérimentales	164

3.3	Du <i>stick-slip</i> dans cette nouvelle configuration	167
4	Que dépose-t-on réellement ?	173
4.1	Préparation des échantillons	173
4.2	Sans <i>stick-slip</i> : un dépôt homogène	174
4.3	La trace du <i>stick-slip</i>	175
5	Une tentative de modélisation	179
5.1	Que se passe-t-il en l'absence de <i>stick-slip</i> ?	179
5.2	Etude du <i>stick-slip</i>	182
A	Huile utilisée	199
B	Revêtement de surface	201
C	Comparaison des domaines visqueux et gravitaires	203
D	Test de la méthode des cercles sur des fonctions connues	207
E	Journal of Colloid and Interface Science 269 (2004) 164–170	209
F	Physics Review Letters 94, 024503 (2005)	219
G	Phys. Fluids 17, 072101 (2005)	225

Introduction

Lorsque l'on dépose une petite quantité de liquide sur un solide, deux situations peuvent se présenter : soit il s'étale complètement (mouillage total, figure 1(a)), soit il se rassemble en forme de goutte (mouillage partiel, figure 1(b)). Ce phénomène est très présent dans la vie quotidienne. Ainsi, la pluie ou la rosée laissent de petites gouttes sur les plantes, les toiles d'araignées, l'herbe (voir figure 2¹) ...

La grande diversité de comportements des liquides déposés sur des solides est due à l'importance des interactions ou énergies de surface qui dépendent de chaque matériau (liquide, substrat et air) utilisé. Les molécules de liquide préfèrent autant que possible être en contact avec des molécules identiques plutôt qu'avec des molécules du gaz ou du substrat. Par conséquent, augmenter l'interface liquide/solide ou liquide/gaz en étalant une goutte coûte de l'énergie. Cette énergie est décrite par l'énergie de surface notée γ_{ls} pour une interface liquide/solide et γ pour une interface liquide/gaz. Lorsque la goutte s'étale, l'interface solide/gaz, au contraire, diminue. Il y a alors un gain d'énergie dû à la tension de surface γ_{sg} de l'interface solide/gaz. L'importance relative de ces différentes énergies permet d'expliquer les différences de comportement. Le paramètre d'étalement $S = \gamma_{sg} - \gamma - \gamma_{ls}$ permet de décrire ces différences. Si celui-ci est négatif, le liquide a énergétiquement intérêt à former des petites gouttes, c'est une situation de mouillage partiel. Si S est positif, au contraire, le mouillage est total [1].

¹<http://www.enseiht.fr/douze/photo/macro/> <http://olivier.paris2.free.fr/divers/macro/>

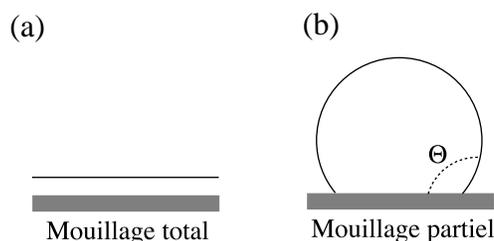


FIG. 1 – (a) Situation de mouillage total : une goutte déposée sur un solide s'étale complètement. (b) Situation de mouillage partiel : une petite goutte déposée sur un liquide forme une calotte sphérique. Son étalement est décrit par la valeur Θ de l'angle de contact.



FIG. 2 – Des gouttes dans la vie quotidienne : (a) Gouttes de pluie sur de l’herbe (b) Gouttes de rosée sur une toile d’araignée

Le contrôle du caractère mouillant ou non mouillant d’un couple liquide/solide est très important dans de nombreuses applications. Par exemple, pour rendre des vêtements imperméables, on recherche des matériaux les plus hydrophobes possible afin qu’une goutte se déposant sur l’étoffe ruisselle et ne se fixe pas dans les fibres. De la même manière, les avions sont aspergés de liquides hydrophobes avant leur décollage pour éviter que l’eau n’adhère à leur carlingue et ne se transforme en givre en haute altitude [2]. Au contraire, les produits phytosanitaires doivent s’étaler le mieux possible sur les végétaux arrosés (et limiter ainsi la pollution par ruissellement).

Cette capacité plus ou moins grande d’étalement des liquides est assez bien comprise. Celle-ci peut, en effet, être caractérisée pour différents couples liquide/solide par l’angle de contact statique Θ , angle entre le substrat et l’interface liquide/vapeur (voir figure 1). Pourtant, tout se complique dès lors qu’un écoulement est introduit dans le problème. Il y a alors une interaction entre la ligne triple (ligne unidimensionnelle qui marque la limite entre les trois phases solide/liquide/vapeur) et cet écoulement. Cette interaction modifie la forme de l’interface et en particulier la valeur de l’angle de contact, dynamique cette fois. Nous verrons que la définition, la modélisation et la mesure de cet angle de contact dynamique sont loin d’être triviales pour des raisons profondes, liées à l’hydrodynamique.

Or, l’étalement de liquides (*coating*), qui est très utilisé pour la fabrication d’objets, met justement en jeu des situations dynamiques. Les pellicules photographiques, la décoration de cannettes, la fabrication d’autocollants, le traitement du verre pour lui conférer des propriétés particulières (hydrophobie, anti-reflet, verre sans teint ...) sont autant de procédés divers impliquant le mouillage dynamique [3]. Les moyens utilisés pour l’enduisage de solides sont aussi variés que les applications : retirer le substrat hors d’un bain liquide, coucher un rideau liquide d’épaisseur contrôlée sur le substrat, utiliser des suspensions des particules à déposer ... Tous ces procédés mettent en jeu une ligne triple liquide/solide/gaz dont le comportement peut engendrer des hétérogénéités de la couche finale.

Une autre situation très courante, impliquant elle aussi des lignes de contact dy-

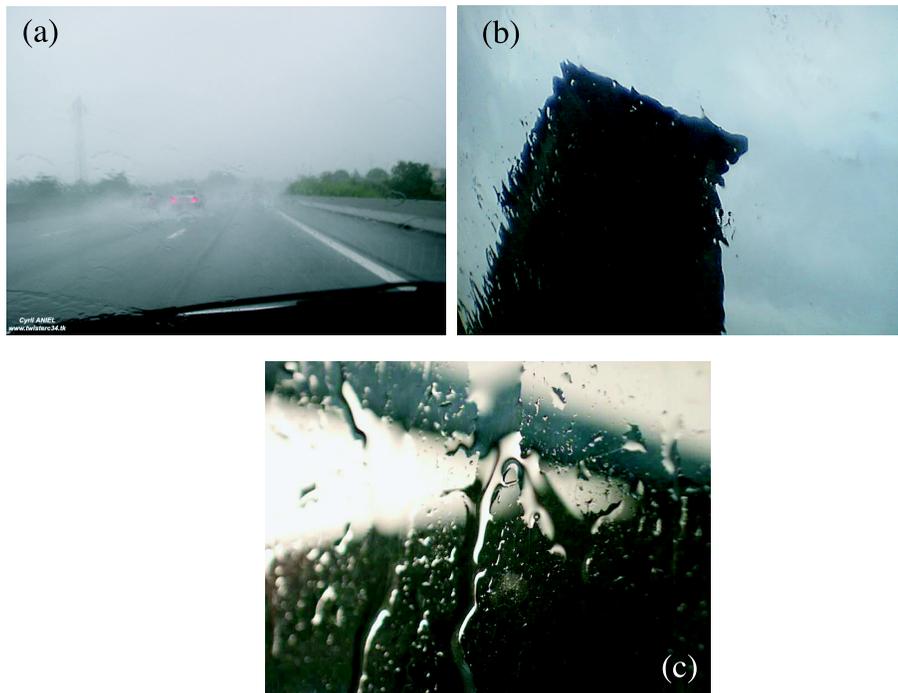


FIG. 3 – De la pluie sur des vitres : on ne voit plus à travers le pare-brise (a) ou la fenêtre (b) et (c)

namiques, est celle du ruissellement de liquide. La pluie, par exemple est à l'origine d'écoulements de films ou de ruisselets liquides sur les vitres ou les pare-brise qui peuvent être gênants. La figure 3² montre, ainsi, une claire diminution de la visibilité par temps de pluie. Le ruissellement peut être à son tour utilisé dans le cadre de procédés industriels. Ainsi dans certains échangeurs de chaleur, un film liquide refroidit le solide sur lequel il s'écoule. Certains procédés de dessalement de l'eau de mer peuvent utiliser le ruissellement sur un substrat chaud pour récolter la vapeur débarrassée du sel.

Contexte de ce travail et plan de l'étude Le travail de thèse que j'ai effectué durant ces trois ans prolonge en partie celle de Thomas Podgorski sur le ruissellement de liquides en situation de mouillage partiel [4]. Deux sujets, en particulier ont été repris, le premier lié au *coating* et l'autre au ruissellement. Un troisième sujet, complètement nouveau, sur des gouttes de suspension colloïdale a été abordé.

La **partie I, "Angles de contact dynamiques : paradoxes, méthodes et questionnement"** pose les problèmes théoriques et expérimentaux que l'on rencontre dans la mesure et la définition d'un angle de contact dynamique. Nous avons essayé de poser les limites de compréhension des lignes de contact dynamiques. De nombreuses questions restent en suspens qui relativisent le travail précédemment effectué et permettent de cadrer

²www.salebete.net/ <http://badplayer.free.fr>

la suite de l'étude.

Le ruissellement de gouttes sur un plan incliné en situation de mouillage partiel avait été étudié. A l'époque, l'équipe s'était essentiellement intéressée à la forme prise par de telles gouttes vues du dessus. Il s'avère que lorsque les gouttes ruissent à une vitesse supérieure à une vitesse critique, il apparaît une instabilité à l'arrière, la ligne de contact s'inclinant pour donner naissance à une singularité en coin. Par la suite, la courbure s'inverse à l'arrière de la goutte et celle-ci finit par laisser derrière elle un train de petites gouttelettes. T. Podgorski a étudié les seuils de transition entre ces différents domaines. De plus, il a montré que l'ouverture Φ du coin était liée à la vitesse U de la goutte par la relation $U \sin \Phi = \text{cste}$. Par la suite, N. Le Grand [5] a, à son tour, contribué à ce sujet, montrant que, contrairement à une idée reçue, l'angle de contact à l'arrière de la goutte était non nul au moment de la transition vers le coin. Elle a, en effet, été capable d'effectuer simultanément des vues de dessus et des vues de côté de telles gouttes. La **partie II, "Ruissellement de gouttes"**, se concentre sur cette instabilité de la ligne triple qui engendre des gouttes en coin. Nous avons effectué les premières mesures qui permettent d'avoir un accès à la structure tri-dimensionnelle de la goutte. Tout d'abord en effectuant des mesures d'angles de contact tout autour de la goutte et, par la suite, en faisant des mesures de champ de vitesse. Ces mesures ont, entre autres, abouti à la première justification de l'observation de Podgorski sur l'ouverture du coin ($U \sin \Phi = \text{cste}$). De plus, nous avons pu valider le modèle de la goutte en coin [6].

Un autre sujet abordé avant mon arrivée concerne le ruissellement et la rupture de films liquides sur un substrat incliné, toujours en situation de mouillage partiel. Podgorski avait observé des zones sèches, stables, apparaissant dans un film en écoulement. Il a proposé un modèle de la forme et de l'évolution de ces zones sèches et a pu le comparer à ses expériences. La suite de ce travail est présentée dans la partie III de cette thèse. La **partie III, "Arches sèches, archi sèches"**, aborde la question des zones sèches dans un film en écoulement. Ce travail complète celui de Podgorski en exploitant le fait que la surface sur laquelle on travaille est hystérétique. L'importance de l'histoire des zones sèches est ainsi mise en évidence. De plus, nous avons pu effectuer les premières mesures d'angle de contact autour de telles zones, ce qui apporte des informations précieuses pour la modélisation.

La **partie IV, "Gouttes de suspension colloïdale"**, est celle qui se rapproche le plus du problème industriel de revêtement de surface. L'étude présentée a en effet, été effectuée à la demande de Saint-Gobain Recherche. Il s'agit d'étudier l'influence de colloïdes en suspension dans un liquide lors du revêtement d'un solide par des particules colloïdales par étalement/séchage d'une suspension. La dynamique d'une telle ligne de contact est, en effet, impliquée dans du revêtement d'une surface et fortement modifiée par la présence de ces particules en suspension. Le problème a tout d'abord été abordé d'un point de vue expérimental. Nous avons, en particulier pu mettre en évidence un phénomène

de *stick-slip* de la ligne de contact dans certaines conditions par la mise en place de plusieurs techniques d'exploration : étude de gouttes de suspension, visualisations du dépôt à l'AFM. Une tentative de modélisation permettant de comprendre les phénomènes mis en jeu dans le problème est ensuite proposée.

Première partie

Angles de contact dynamiques : paradoxes, méthodes et questionnement

Chapitre 1

Introduction

Le mouillage a donc de nombreuses applications industrielles puisque ce phénomène est présent dans de nombreux procédés, en particulier le revêtement de surface (coating). Deux revues proposées par Dussan [7] et par de Gennes [8] permettent d'aborder l'état de l'art. Un chapitre de "Liquid film coating", écrit par Blake et Ruschak est aussi un bon résumé des connaissances actuelles [9]. D'un point de vue fondamental, le mouillage est très bien compris dans les situations statiques (même si l'hystérésis n'est pas parfaitement décrit) : par exemple, on connaît très bien l'épaisseur d'un film de liquide en fonction de son volume ou la forme d'une goutte posée sur un substrat horizontal. Par contre, le mouillage dynamique, incluant une ligne de contact qui avance ou recule, pose encore de nombreuses questions.

Le système le plus simple pour étudier le mouillage est une goutte de liquide déposée sur un substrat. C'est en effet un objet de la vie quotidienne que l'on peut contrôler facilement. Dans ce chapitre, consacré à une introduction sur le mouillage, nous avons donc travaillé sur l'exemple concret des gouttes. Nous avons essayé d'exhiber les questions non encore résolues à ce jour et de montrer les problèmes concrets qu'elles posent aux expérimentateurs, en particulier en terme de description de la forme de l'interface et de la mesure des angles de contact.

Le travail de cette partie a été effectué grâce à de nombreuses collaborations. Les expériences de profilage de gouttes ont été faites avec Bruno Andreotti et comparées à des simulations numériques de Jacco Snoeijer. La comparaison des différentes mesures d'angles de contact a été faite avec Nolwenn Le Grand et les gouttes "numériques" utilisées ont été générées par Valery Roy.

1.1 Gouttes Statiques

La situation la plus simple imaginable est celle d'une petite goutte statique posée sur un substrat horizontal, idéalement lisse et homogène. La valeur de l'angle de contact

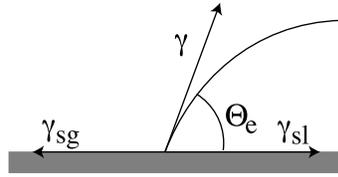


FIG. 1.1 – Relation d’Young-Dupré. L’équilibre des forces de tension de surface permet de définir la valeur de l’angle de contact.

dépend alors uniquement des énergies de surface (voir figure 1.1). L’équilibre des forces linéiques s’appliquant à la ligne de contact, projeté perpendiculairement à la ligne de contact donne alors la relation de Young-Dupré liant l’angle de contact aux différentes énergies de surface :

$$\gamma_{sl} + \gamma \cos \Theta_e - \gamma_{sg} = 0 \quad (1.1)$$

Cette relation permet de calculer une valeur de l’angle de contact d’équilibre (ou angle de contact statique) :

$$\cos \Theta_e = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (1.2)$$

1.2 L’hystérésis du mouillage

En réalité, la situation est plus compliquée. L’angle de contact statique peut prendre un continuum de valeurs à cause de l’hystérésis de l’angle de contact. Une goutte posée sur un substrat incliné (une vitre de pare-brise, par exemple) peut alors rester accrochée bien que la gravité tende à la faire glisser. La goutte, déformée par la gravité présente alors un angle de contact différent à l’avant (Θ_a) et à l’arrière (Θ_r). Cette différence d’angle entre l’avant et l’arrière crée une force de rappel qui s’oppose au poids de la goutte (voir figure 1.2).

Si l’on incline de plus en plus un substrat, la goutte se déforme jusqu’à ce que les angles de contact soient égaux respectivement aux valeurs limites de Θ_a et de Θ_r pour lesquelles la force de rappel compense exactement le poids. A deux dimensions cet équilibre s’écrit comme suit :

$$\rho g_{//} S = \gamma (\cos \Theta_r - \cos \Theta_a)$$

où ρ est la densité du fluide, $g_{//} = g \sin \alpha$ est la gravité projetée parallèlement au substrat incliné d’un angle α et S la surface de la section de la goutte.

La goutte se met alors à ruisseler. Cet hystérésis est la plupart du temps attribué à la présence d’hétérogénéités chimiques ou de rugosité à la surface du substrat [7] [8] [10] [11].

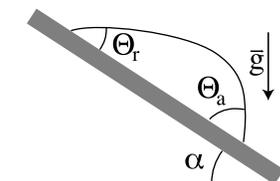


FIG. 1.2 – Hystérésis de l’angle de contact : cette goutte statique est très déformée par l’hystérésis. Si l’on incline à peine plus le substrat, elle va commencer à se déplacer. L’angle de contact est égal à l’angle d’avancée Θ_a à l’avant de la goutte et à l’angle de reculée Θ_r à l’arrière.

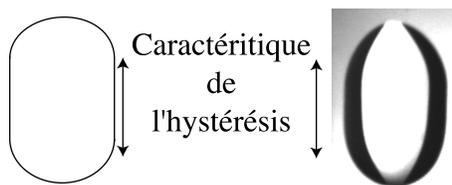


FIG. 1.3 – Apparition d’une zone où la ligne de contact est parallèle à la vitesse de la goutte (a)Schéma (b) Vue de dessus d’une goutte ruisselant le long d’un substrat incliné. La goutte observée est une grosse goutte, aplatie par la gravité. Le centre (en blanc) correspond à la partie plate de la goutte et les bords (en noir) à la longueur sur laquelle il existe des variations d’épaisseur (la longueur capillaire). La méthode de prise de vue et l’éclairage sont détaillés au début de la deuxième partie ”Ruissellement de gouttes”.

La présence de l’hystérésis a de plus une influence importante sur la forme macroscopique de gouttes en mouvement. Un calcul proposé par Dussan [12] a montré qu’il déformait la goutte, induisant une ligne de contact droite, parallèle à la vitesse de la goutte comme sur la figure 1.3. Plus l’écart entre l’angle d’avancée et l’angle de reculée est important, plus cette partie verticale du pourtour de la goutte est grande. Cette remarque sera justifiée dans la partie 2 lors de la mesure de la distribution d’angles de contact tout autour d’une goutte.

1.3 Gouttes en mouvement et dynamique du mouillage

Si la situation des lignes de contact statiques décrite ci-dessus est relativement bien comprise (la modélisation de l’hystérésis de l’angle de contact demeure toutefois délicate), les lignes de contact dynamiques posent des problèmes plus ardues. Des phénomènes aussi familiers que le ruissellement d’une goutte ou le mouvement de filets de liquide sur une vitre posent des problèmes fondamentaux de l’hydrodynamique.

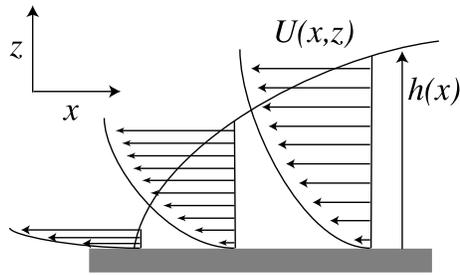


FIG. 1.4 – Divergence des contraintes visqueuses au voisinage de la ligne de contact.

Divergence des contraintes visqueuses Lorsqu'une ligne de contact est en mouvement (voir figure 1.4), les conditions aux limites imposent que la vitesse soit nulle à l'interface liquide/solide et non nulle à la surface du liquide. En s'approchant de la ligne de contact, la hauteur de liquide tend vers 0 et le gradient de vitesse diverge, induisant une divergence des contraintes visqueuses [7] [13]. Celles-ci s'écrivent :

$$\sigma = \eta \frac{\partial U}{\partial z} \propto \eta \frac{U}{h} \rightarrow \infty \quad \text{lorsque } h \rightarrow 0 \quad (1.3)$$

Cette divergence des contraintes visqueuses devrait bloquer tout mouvement de la ligne de contact. Notre expérience quotidienne dément cette conclusion. Pour lever ce paradoxe, un écrantage des forces visqueuses à l'échelle microscopique est souvent introduit, par l'intermédiaire d'une longueur de glissement [14] [15] [16], des forces de Van der Waals [17] ou d'une interface diffuse [18] [19]. Des modèles introduisant des sauts moléculaires sur le substrat ont aussi été proposés [20]. Chacun de ces modèles mène à une loi différente prédisant la variation de l'angle de contact dynamique avec la vitesse de la ligne de contact.

Avant même d'introduire un tel écrantage des contraintes visqueuses, on imagine bien que l'hydrodynamique permet, dans le cadre de la lubrification, de décrire l'interface, au moins jusqu'à l'échelle où le liquide commence à "sentir" le substrat par l'intermédiaire des forces de Van der Waals ($\simeq 100$ nm). Ce calcul permet de pousser l'hydrodynamique aussi loin que possible pour voir concrètement les problèmes théoriques posés au niveau microscopique.

Description hydrodynamique de l'interface A faible nombre de Reynolds, l'équation de Stokes permet de lier le champ de vitesse, la pression à l'intérieur du liquide et la forme de l'interface (par l'intermédiaire de la pression capillaire) :

$$\vec{\nabla} P + \eta \Delta \vec{U} = 0 \quad (1.4)$$

Pour résoudre cette équation, on peut se placer dans les hypothèses de lubrification, c'est à dire qu'on considère la limite des faibles pentes de l'interface par rapport au substrat.

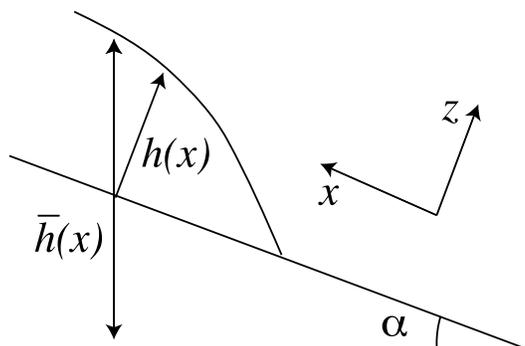


FIG. 1.5 – Calcul de la pression hydrostatique dans une goutte. La pression s'exerce sur hauteur de liquide efficace différente de l'épaisseur de l'interface.

La vitesse du liquide est alors parallèle au substrat et ne dépend que de la coordonnée z . Dans le cadre de ces hypothèses, l'équation de Stokes devient :

$$\partial_x P + \eta \frac{\partial^2 U_x(z)}{\partial z^2} = 0 \quad (1.5)$$

Cette équation s'intègre facilement et permet de calculer le champ de vitesse dans la goutte, qui est alors un demi-Poiseuille.

$$U_x(z) = -\frac{\partial_x P}{2\eta}(z^2 - 2zh) = -\frac{3 \langle U \rangle}{h^2}(z^2 - 2zh) \quad (1.6)$$

où $\langle U \rangle = \int_0^h U_x(z) dz$ est la valeur de $U_x(z)$ moyennée sur la hauteur h . On peut alors réécrire l'équation de Stokes en remplaçant la vitesse par l'expression de l'équation 1.6 et on obtient :

$$\partial_x P = \frac{3\eta U}{h^2} \quad (1.7)$$

Or, le gradient de la pression contient à la fois des termes capillaires et des termes de gravité. La pression capillaire s'écrit $\gamma \partial_{xx} h$ et la pression hydrostatique $\rho g \bar{h}(x)$ où $\bar{h}(x)$ est la hauteur du liquide sur laquelle s'applique la gravité (ici, on a pris le sol comme référence de hauteur). La figure 1.5 illustre le fait que la colonne de liquide dont il faut calculer le poids a une hauteur $\bar{h}(x) = h \cos \alpha - x \sin \alpha$ différente de la hauteur $h(x)$ de l'interface. L'équation complète obtenue dans le cadre de la lubrification est alors :

$$\frac{3\eta U}{\gamma h^2} = \frac{3Ca}{h^2} = \partial_{xxx} h + \frac{1}{l_c^2}(\sin \alpha - \cos \alpha \partial_x h) \quad (1.8)$$

où $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est la longueur capillaire et Ca est le nombre capillaire, obtenu par la normalisation de la vitesse de la ligne de contact par la vitesse capillaire $U_c = \gamma/\eta^1$, un nombre sans dimension qui s'écrit $Ca = \frac{U}{U_c} = \frac{\eta U}{\gamma}$.

¹Dans les conditions de l'expérience, la vitesse capillaire est $U_c = 0,43$ m/s.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur cette équation :

- C’est une équation fortement non linéaire. La divergence lorsque $h \rightarrow 0$ se retrouve dans cette équation. Cette divergence est à l’origine d’une grande courbure à l’approche de la ligne de contact.
- La présence d’une dérivée troisième de l’épaisseur impose qu’il y ait trois conditions aux limites pour résoudre l’équation. Le seul choix physique qui peut être fait est de déterminer la valeur de la pente de l’interface à une certaine distance microscopique de la ligne de contact, ce qui fixe une valeur microscopique de l’angle de contact et une échelle caractéristique. Il reste une condition à fixer et, pour s’en sortir, il faut utiliser un matching avec l’interface macroscopique, ce qui pose de nombreux problèmes puisque le matching risque d’être différent selon le système sur lequel on travaille (une goutte, une plaque tirée hors d’un bain ...).
- Pour intégrer numériquement une telle équation, il est plus agréable de ne pas considérer tous les termes en même temps. Or, dans l’équation 1.8, la comparaison du terme visqueux et du terme de gravité montre que si la hauteur h est très petite devant la longueur capillaire, la gravité doit pouvoir être négligée. Quantitativement, la figure 1.6 montre dans quelle partie d’une goutte domine la gravité ou la viscosité. La ligne blanche représente la distance à la ligne de contact à laquelle les poids respectifs de la gravité et de la viscosité dans l’équation 1.8 sont comparables (voir annexe pour des précisions sur le calcul effectué). De manière évidente sur une telle goutte, ruisselant à faible nombre capillaire, la gravité domine dans la majeure partie de la goutte. Les termes visqueux ne prennent de l’importance que très près de la ligne de contact.
- Enfin, la confrontation à l’expérience va poser un problème supplémentaire. En effet, la quantité facilement accessible expérimentalement, est l’angle de contact dynamique qui est la pente de l’interface mesurée à échelle macroscopique. Or, l’intégration de l’équation 1.8 montre une variation continue de la pente de l’interface à partir de la condition aux limites microscopique. D’un point de vue théorique, cet angle de contact apparent est donc une quantité que l’on ne peut pas définir proprement.

Ces remarques montrent que nous allons maintenant avoir deux approches possibles : essayer de résoudre le plus physiquement possible les problèmes de conditions aux limites posés à l’approche de la ligne de contact ou prendre une ”hauteur” suffisante pour pouvoir tirer des conclusions sans s’attaquer réellement à ces problèmes. Ce sont respectivement les approches utilisées par Cox-Voinov [15] [16] et par de Gennes [8] pour construire les modèles de dynamique de l’angle de contact.

Approche de Cox-Voinov Il s’agit d’une approximation du calcul hydrodynamique présenté ci-dessus permettant de le calcul complet de manière analytique. Cette approche

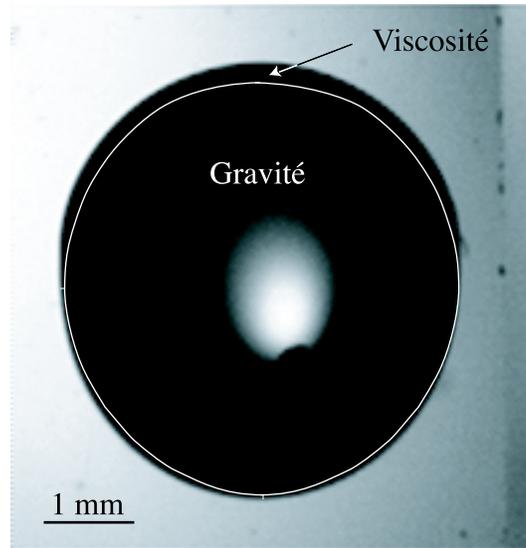


FIG. 1.6 – Domaines de prédominance de la viscosité et de la gravité dans une goutte d’huile ruisselant à un nombre capillaire de $1,85 \cdot 10^{-3}$ avec une viscosité $\eta = 10$ cP et une vitesse $U = 10,5$ mm/s sur du verre revêtu d’un fluoropolymère afin d’être en situation de mouillage partiel (voir annexe B).

permet de mettre en évidence une interface de pente variable comme celle de la figure 1.7 et de donner une expression du passage de l’échelle microscopique à l’échelle macroscopique. Elle nécessite une condition aux limites imposant la pente de l’interface à une échelle microscopique. Celle-ci est arbitrairement fixée à la valeur de l’angle de contact d’équilibre Θ_e .

L’équation 1.8 est alors résolue en négligeant la gravité (on peut voir sur la figure 1.6 que cette approximation n’est valable que très près de la ligne de contact). L’équation de départ est alors la suivante :

$$\frac{3Ca}{h^2} = \partial_{xxx}h \quad (1.9)$$

La résolution de l’équation $\partial_{xxx}h \propto 1/h^2$ conduit à chercher des solutions sous la forme $x(\ln x)^\beta$. Pour x suffisamment grand, cette fonction est solution si $\beta = 1/3$. Dans l’hypothèse d’angles de contact petits, on obtient alors :

$$\Theta^3 - \Theta_e^3 = 9Ca \ln \frac{L}{l} \quad (1.10)$$

Θ est l’angle de contact dynamique macroscopique observé à une certaine échelle L et Θ_e est l’angle d’équilibre imposé comme condition aux limites au niveau microscopique, à l’échelle l . Si $L \gg l$, on est bien dans les conditions où x est suffisamment grand pour que la fonction en question soit solution de l’équation 1.9.

Une autre manière d’arriver au résultat proposé par Cox-Voinov est de considérer Θ est lentement variable, ce qui est un peu en contradiction avec la présence d’une divergence

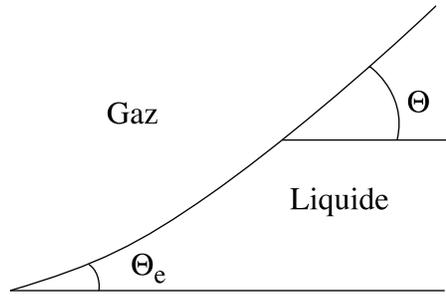


FIG. 1.7 – Interface liquide/gaz à l’approche d’une ligne de contact dynamique. L’angle de contact macroscopique Θ n’est observé qu’à grande échelle. La pente de l’interface varie ensuite continûment pour atteindre la valeur de l’angle de contact d’équilibre Θ_e (égal respectivement à Θ_a ou à Θ_r si l’on est à l’avant ou à l’arrière de la goutte) à la ligne de contact.

de la courbure à l’approche de la ligne de contact. L’astuce d’intégration suivante peut alors être utilisée :

On remarque que

$$\frac{\partial \Theta}{\partial h} = \frac{\partial \Theta}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial h} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Theta}{\partial x} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (1.11)$$

d’où

$$\frac{\partial^3 h}{\partial x^3} = \Theta \frac{\partial}{\partial h} \Theta \frac{\partial \Theta}{\partial h} \quad (1.12)$$

Si on considère que Θ est lentement variable, il est possible de le ”rentrer” dans la dérivée et d’obtenir une expression de l’équation 1.9 intégrable facilement :

$$\frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \simeq \frac{\partial}{\partial h} \Theta^2 \frac{\partial \Theta}{\partial h} = \frac{3Ca}{h^2} \quad (1.13)$$

C’est incorrect puisque ce calcul nécessite de considérer Θ constant mais permet de retrouver le modèle. On obtient alors, dans l’hypothèse d’angles de contact petits et en intégrant entre une longueur microscopique et une longueur macroscopique, l’équation 1.10 comme précédemment.

Approche de de Gennes Il s’agit ici de travailler sur un prisme liquide (voir figure 1.8) et d’écrire un bilan d’énergie entre les forces capillaires à la ligne de contact et la dissipation des forces visqueuses. La variation de l’angle de contact avec le nombre capillaire est, en effet, à l’origine d’une dissipation qui peut compenser les contraintes visqueuses. Pour résoudre la question de la divergence des contraintes visqueuses, le calcul se fait entre deux longueurs de coupure microscopique et macroscopique.

Pour calculer le travail des forces capillaires, revenons au calcul de Young. Nous avons vu que l’équilibre des forces capillaires abouti à l’expression 1.2 pour l’angle de contact.

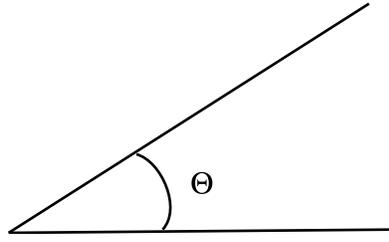


FIG. 1.8 – Prisme liquide d’angle constant sur toute l’interface, égal à l’angle de contact dynamique Θ .

Une variation de l’angle de contact entraîne donc un écart à cet équilibre et le travail de ces forces capillaires s’écrit :

$$dW_c = \gamma(\cos \Theta_e - \cos \Theta)U dt \quad (1.14)$$

Le travail des forces visqueuses s’obtient par intégration de la contrainte $\sigma = \eta(\frac{\partial U}{\partial z})^2$. Comme celui-ci diverge à la ligne de contact, l’intégration se fait entre deux longueurs de coupure : l (longueur de coupure microscopique) et L (longueur de coupure macroscopique, correspondant à l’échelle de mesure). On obtient alors :

$$dW_\eta = \eta \frac{3U^2}{\tan \Theta} \ln \frac{L}{l} dt \quad (1.15)$$

Le bilan d’énergie entre le travail des forces visqueuses et le travail des forces capillaires à la ligne de contact lorsque celle-ci avance d’une longueur $U dt$ où U est la vitesse moyenne de la goutte s’écrit alors :

$$\tan \Theta (\cos \Theta_e - \cos \Theta) = \frac{3\eta U}{\gamma} \ln \frac{L}{l} \quad (1.16)$$

où Θ_e prend la valeur de Θ_a ou de Θ_r selon que la ligne triple avance ou recule. En considérant que les valeurs de Θ sont petites, on obtient alors :

$$\Theta(\Theta^2 - \Theta_e^2) = 6Ca \ln \frac{L}{l} \quad (1.17)$$

Pour résumer, les deux modèles mènent respectivement aux équations 1.10 et 1.17 qui se ressemblent beaucoup puisqu’à chaque fois un polynôme d’ordre 3 dépendant de Θ est proportionnel au nombre capillaire. Les prédictions de ces modèles sont représentées sur la figure 1.9. Quantitativement, sur des variations faibles du nombre capillaire comme celles observées expérimentalement, les deux modèles sont très proches l’un de l’autre. Sur la majeure partie de la courbe, ils sont même indifférentiables.

Il est important de remarquer que les deux modèles prédisent une transition à l’arrière de la goutte : au dessus d’un certain nombre capillaire critique Ca_c , il n’y a plus de solution en reculée. Cette transition est marquée, dans les nombres capillaires négatifs

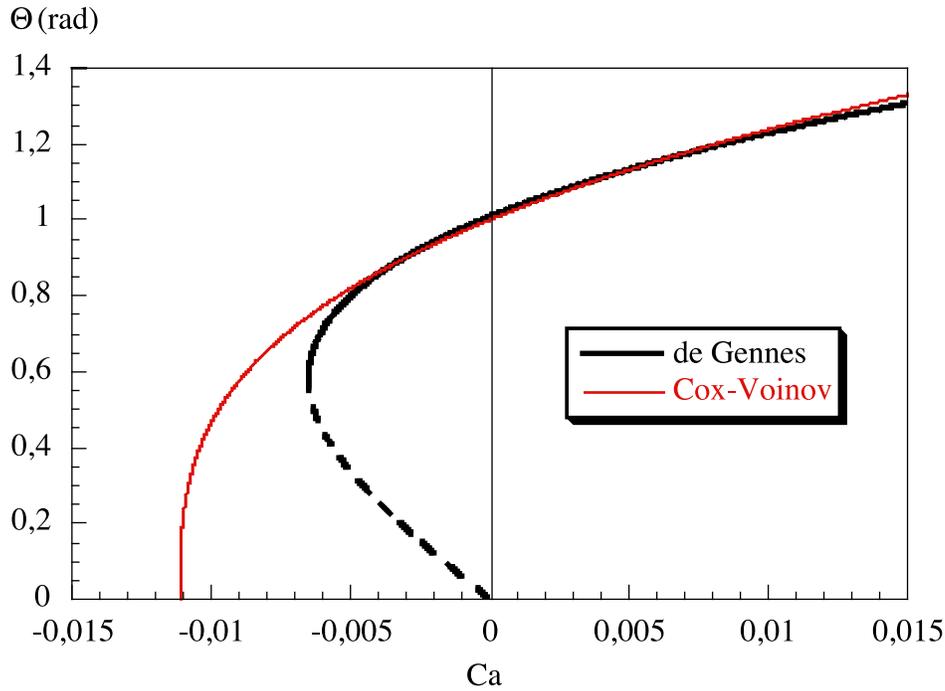


FIG. 1.9 – Prédiction de l'évolution de l'angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire par le modèle de de Gennes et de Cox-Voinov. On a pris un angle de contact d'équilibre $\Theta_e = 1 \text{ rad} = 57^\circ$ et un rapport d'échelle tel que $\ln(L/l) = 10$ soit $L/l \simeq 22000$.

(qui correspondent à une ligne de contact qui recule) par une tangente infinie de la courbe $\Theta = f(Ca)$. Cette transition (sur laquelle on reviendra largement dans le chapitre suivant) est souvent assimilée à la transition de mouillage : lorsqu'une ligne de contact recule à une vitesse trop importante, le substrat entraîne un film de liquide. Sur des gouttes, on n'observe pas de dépôt d'un film liquide mais les gouttes changent de forme au dessus d'un certain nombre capillaire. En effet, au dessus d'un nombre capillaire critique, les gouttes présentent une singularité en coin à l'arrière [21]. Une différence remarquable entre les deux modèles est que la transition est prédite pour des nombres capillaires et des angles de contact différents. En particulier, seul le modèle de de Gennes prédit un angle de contact non nul à la transition, ce qui est observé en réalité [5].

En ce qui concerne les différences théoriques entre les deux modèles, le modèle de Cox-Voinov cache moins les problèmes fondamentaux comme la condition aux limites à l'échelle microscopique et le fait que la valeur de l'angle de contact ne soit pas la même selon l'échelle à laquelle on se place. Dans le modèle de de Gennes, le terme de pression $\partial_x P$ a disparu, ce qui pose un problème puisque le gradient de pression capillaire, dû à la courbure de l'interface est le moteur de l'écoulement. Ceci dit, formellement, le modèle de de Gennes retombe sur les mêmes conclusions. En effet, ici, l'angle de contact d'équilibre est l'extrapolation de l'angle de contact dynamique à capillaire nul. Mais, le rapport L/l qui apparaît aussi dans un facteur logarithmique peut être interprété comme une

variation de la valeur de l'angle de contact en fonction de l'échelle de mesure. Alors l'angle de contact d'équilibre est aussi l'extrapolation de l'angle de contact dynamique à échelle microscopique. On peut alors considérer que c'est une condition aux limites microscopique.

1.4 Problèmes ouverts et plan de l'étude

Bien que l'écoulement d'une goutte sur une surface soit un phénomène banal, sa description demeure manifestement imparfaite. Nous allons nous focaliser sur deux questions qui restent non élucidées.

Condition aux limites à la ligne de contact et transfert d'échelle Le calcul hydrodynamique et les modèles qui en découlent posent tout d'abord la question du transfert d'échelle : dans le modèle de Cox-Voinov, comme dans celui de de Gennes, l'angle de contact dynamique Θ prédit dépend de l'échelle L à laquelle on se place. Microscopiquement, à l'échelle l , celui-ci est considéré comme égal à l'angle de contact statique. Les deux modèles prédisent une variation logarithmique de l'angle de contact local entre les deux échelles.

La première question est donc de savoir si ce transfert d'échelle est bien logarithmique et à quelle échelle celui-ci peut être observé. La réponse à cette question pourrait, en effet, permettre de donner un domaine de validité des modèles.

La seconde question est celle de la valeur de l'angle de contact à une échelle microscopique. C'est, en effet, une condition aux limites nécessaire pour modéliser ou simuler la dynamique des lignes de contact. L'idée généralement proposée est que l'angle de contact soit égal à l'angle d'Young à l'échelle microscopique. Cette condition aux limites (angle de contact statique à une échelle microscopique) n'est pourtant toujours pas démontrée, ni expérimentalement, ni théoriquement. De plus, elle pose un autre problème : celui de l'hystérésis. En effet, l'angle d'Young n'est jamais observé et nous avons vu que l'angle de contact pouvait prendre une infinité de valeurs à l'équilibre. Pour choisir une condition aux limites et comparer les modèles à des données expérimentales, le problème est détourné par les expérimentateurs en remplaçant Θ_e par les valeurs extrêmes de l'hystérésis, Θ_a à l'avant et Θ_r à l'arrière de la goutte, mais ce n'est qu'une manière formelle de s'en sortir.

Récemment, il a été démontré par des simulations numériques que cette hypothèse était vérifiée dans le cas de l'électromouillage [22]. En effet, il est possible de faire varier l'angle de contact d'un liquide sur un solide en imposant un champ électrique entre une goutte et son substrat. Macroscopiquement, on observe alors un angle de contact modifié, plus petit que l'angle statique, dit angle de Lippmann. Mais au niveau microscopique, l'angle de contact augmenterait pour atteindre l'angle de contact statique à la ligne de contact. Bien que cette situation statique soit très différente de celle d'une ligne de contact

dynamique la question de la divergence du champ électrique présente des analogies avec la divergence des contraintes visqueuses.

Lien avec l'expérience Ces problèmes de description théorique de l'interface et de définition de l'angle de contact posent de réelles questions d'un point de vue expérimental. Il a, en effet, été remarqué [23] que lorsqu'on effectue des mesures d'angles de contact à différentes échelles on n'obtient pas la même valeur. De plus, les observations faites en mouillage total on montré qu'effectivement, la pente variait fortement à l'approche de la ligne de contact, jusqu'à se raccorder à un film microscopique [24].

Pourtant, il est possible de travailler à échelle macroscopique et d'obtenir une valeur d'angle de contact. Ainsi, en mouillage total l'angle de contact mesuré varie comme une puissance de ce nombre capillaire [24] [25] : $\Theta^3 \propto Ca$, ce qui correspond à la loi de Tanner [8] [26]. De même, en mouillage partiel, l'angle de contact liquide/liquide dans des capillaires a été mesuré en fonction de la vitesse d'avancée du front [27]. Des expériences ont également été effectuées sur des gouttes ruisselant sur un plan incliné [5] ou sur des plaques entrant dans un bain de liquide [28]. L'observation générale est que l'angle de contact augmente avec le nombre capillaire². Par exemple, les données de Le Grand *et al.* [5] sont portées sur la figure 1.10 où l'on observe la variation de l'angle de contact dynamique Θ avec le nombre capillaire. On note, en plus de la croissance de Θ avec le nombre capillaire, que l'extrapolation de l'angle dynamique à vitesse nulle donne un résultat différent à l'avant et à l'arrière de la goutte à cause de l'hystérésis. Sur ces données, l'hystérésis est faible (de l'ordre de quelques degrés) mais on observe malgré tout une légère différence.

Dans la mesure où il semble impossible de définir proprement une valeur macroscopique de l'angle de contact, on peut légitimement se demander ce que l'on mesure dans toutes ces expériences [27] [5].

Plan de l'étude Par conséquent, nous avons commencé par caractériser proprement les méthodes de mesure d'angle de contact couramment utilisées aux laboratoire : la méthode "des cercles" [5] et la méthode "laser" que nous avons utilisée tout au long de cette étude. Cette caractérisation pose de nombreux problèmes. Tout d'abord, toutes les méthodes ne donnent pas les mêmes résultats. De plus, la comparaison des résultats obtenus avec les modèles théoriques de Cox-Voinov et de de Gennes conduisent à des incohérences.

Nous avons ensuite utilisé un spot laser pour reconstruire l'interface d'une goutte sur son axe de symétrie. Cette expérience permet d'atteindre la valeur de la pente de l'interface le plus près possible de la ligne de contact afin d'avoir une idée de la condition aux limites

²Si l'on considère que le nombre capillaire dont dépend l'angle de contact dynamique à l'arrière de la goutte est $-Ca$ (où Ca est le nombre capillaire de la goutte).

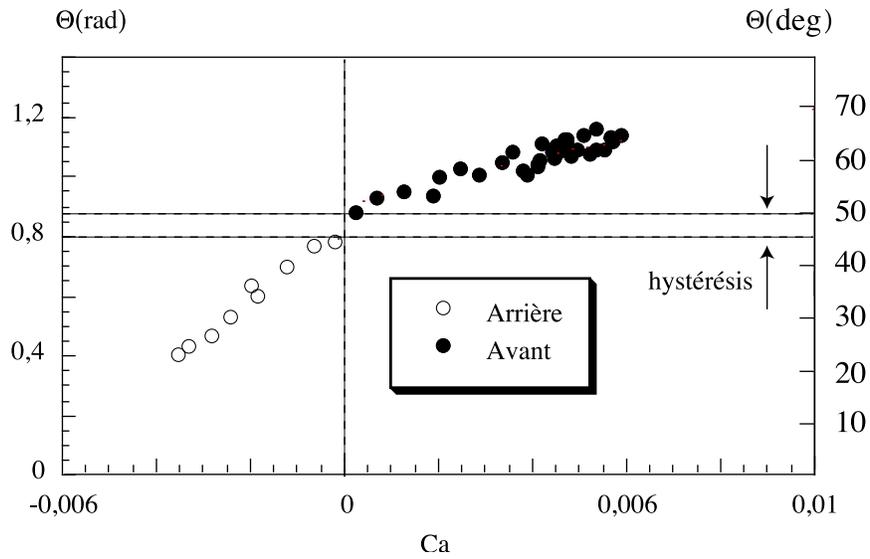


FIG. 1.10 – Variation de l'angle de contact avec le nombre capillaire à l'avant et à l'arrière d'une goutte en écoulement. Mesures effectuées par N. Le Grand *et al.*

sur l'angle de contact (même si le domaine microscopique ne peut pas être atteint avec un spot laser) et de regarder si une zone de transfert d'échelle logarithmique est observée. De plus, l'extraction de la variation de pente permet de comprendre pourquoi les mesures d'angles de contact sont différentes en fonction de la méthode utilisée.

Chapitre 2

Mesure d'angles de contact dynamiques

Nous allons donc commencer par présenter et caractériser nos méthodes de mesure d'angles de contact. Après avoir présenté les différentes techniques utilisées pour mesurer l'angle de contact macroscopiquement, nous présenterons trois méthodes mises au point et utilisées au laboratoire. En effet, nous avons rencontré de nombreux problèmes de définition de l'angle de contact et de comparaison des méthodes de mesure entre elles. Nous avons donc été amenés à préciser les protocoles employés et à caractériser les résultats obtenus.

La première méthode consiste à extraire non seulement l'angle de contact mais aussi tout le profil d'une goutte en mouvement, le long de son axe de symétrie, grâce à un spot laser. Cette méthode est très puissante mais assez lourde lorsque l'on ne veut extraire que l'angle de contact. La deuxième méthode proposée permet la mesure d'angles de contact à l'aide d'une nappe laser [29]. Cette méthode est très efficace pour faire des mesures d'angle de contact tout autour d'une goutte, ce qui sera exploité dans la deuxième partie. Enfin, une troisième méthode est l'ajustement de photos de gouttes vues de côté par des cercles. La précision et la validité des différentes mesures sont discutées.

2.1 Etat de l'art

Angles de contact statiques Sur des interfaces statiques, la mesure est facilitée par le fait que l'on connaît très bien les formes théoriques prises par les interfaces. Ainsi, une petite goutte de liquide posée sur un substrat horizontal prend la forme d'une calotte sphérique. L'angle de contact peut être extrait facilement à partir d'un cliché en ajustant le profil par un cercle [5] [21]. De nombreuses autres techniques peuvent être utilisées à commencer par la simple prise de vue, avec la meilleure résolution possible [30].

Une autre méthode de mesure très précise a été proposée par Allain *et al.* [31]. Il s'agit

de placer une goutte de symétrie circulaire dans un faisceau laser élargi. Le faisceau laser est réfracté par l'interface et, en observant la lumière réfractée, on peut déduire, via les relations de Descartes, la valeur de l'angle de contact.

Enfin, il existe des méthodes de mesure indirecte. Par exemple, la montée de liquide dans un capillaire est liée à son angle de contact [30], ainsi que l'épaisseur d'une flaque de liquide aplatie par la gravité [1].

Angles de contact dynamiques La situation se complique dès que la goutte est en mouvement. En particulier, on connaît mal la forme exacte de l'interface proche d'une ligne de contact en mouvement. L'angle de contact ne peut donc pas être déduit de la forme de la goutte.

Si l'on travaille sur de petits angles de contact, il est possible d'utiliser des méthodes telles que l'interférométrie [32], le Moiré [33], l'observation de la déformation d'une grille [34], la fluorescence [35] ou l'absorption [36]. Mais ces méthodes sont plus difficiles à utiliser lorsque les angles de contact sont grands. Dès lors, la méthode la plus couramment utilisée est la mesure des angles de contact sur des prises de vue directes [5] [27] [21].

Reconstruction d'un profil d'interface Des méthodes d'investigation plus poussées permettent non seulement de mesurer la valeur de l'angle de contact mais aussi de reconstruire l'interface liquide/gaz de manière plus complète. Ainsi, pour étudier la forme du bourrelet entourant un trou sec s'ouvrant dans un film liquide, Buguin *et al.* [37] ont utilisé une méthode de détection de la déviation d'un spot laser placé perpendiculairement au substrat. Une photodiode permet alors d'observer avec précision la déviation en fonction du temps et donc de reconstruire le bourrelet.

Un autre méthode a été proposée par Diez *et al.* [38] : il s'agit de placer une lentille anamorphique (qui peut être modélisée par deux lentilles cylindriques croisées) entre une nappe laser et l'interface à observer. On observe alors de très jolies figures de réfraction qui donnent directement la pente de l'interface en fonction de la position de la mesure. Le seul inconvénient est que, pour obtenir des résultats fiables, il faut que la nappe laser coupe l'interface perpendiculairement à la ligne de contact. C'est donc un outil très puissant pour étudier des lignes de contact unidimensionnelles.

Recemment, Kavehpour *et al.* [24] ont utilisé un microscope à modulation de phase pour étudier l'interface d'une goutte lors de son étalement en situation de mouillage total.

2.2 Profilage d'une goutte : utilisation d'un spot laser

A l'aide d'un pousse seringue, un train de gouttelettes d'huile silicone de viscosité 50 cP, de volume donné est généré. Ces gouttes ruissellent sur une plaque de verre revêtue

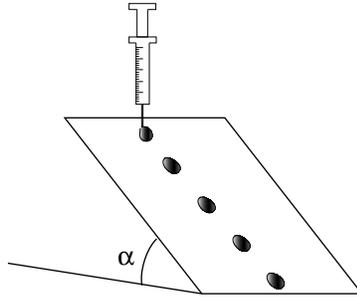


FIG. 2.1 – Montage utilisé pour générer des trains continus de gouttelettes ruisselant sur un plan incliné en situation de mouillage partiel.

d'un fluopolymère permettant d'assurer une situation de mouillage partiel (voir les annexes pour les détails concernant le liquide et le substrat utilisés). Pour extraire le profil de ces gouttes, les visualisations directes ne peuvent être utilisées. En effet, pour calculer la pente, il faut dériver l'interface obtenue, ce qui engendre du bruit, étant donnée la résolution de nos images. Le montage utilisé pour ces expériences est donc celui de la figure 2.2.

Un spot laser est placé perpendiculairement à la plaque de verre (voir figure 2.2). La goutte glisse sur la plaque et croise le spot statique qui est alors dévié. Cette déviation, liée à la pente locale de la goutte, est observée sur un écran placé derrière la plaque. Au fur et à mesure que la goutte avance, la position du spot dévié varie et est filmée à l'aide d'une caméra rapide (jusqu'à 1000 images par seconde). Chaque film dure quelques secondes et contient quelques milliers d'images de la tache laissée par le spot laser.

Pour traiter ces images, on effectue un diagramme spatio-temporel comme celui de la figure 2.3. L'ordonnée donne la position du spot laser et l'abscisse le temps. A temps court, la goutte n'a pas encore traversé le spot et celui-ci n'est pas dévié (ligne horizontale). Puis, l'avant de la goutte croise le spot qui est dévié (ici vers le haut). La déviation varie au fur et à mesure du passage de la goutte, passe par zéro au sommet de la goutte et le spot est dévié vers le bas par l'arrière de la goutte.

Traitement et analyse Une courbe exploitable est extraite des données brutes présentées sur la figure 2.3. Sur chaque image (c'est-à-dire sur chaque verticale du diagramme spatio-temporel), le centre du spot est détecté en recherchant le maximum d'une convolution entre une gaussienne et l'image obtenue. La fréquence d'acquisition de la caméra rapide et la vitesse de la goutte permettent de remonter à la position x de la mesure sur l'axe de symétrie de la goutte. Le résultat obtenu est celui de la figure 2.4.

La méthode employée permet d'extraire une déviation laser sensible, essentiellement à la pente de l'interface, mais aussi à l'épaisseur de liquide. Il s'agit donc d'extraire $h'(x)$ et $h(x)$ de la courbe de la figure 2.4. Rappelons les équations de Snell-Descartes qui

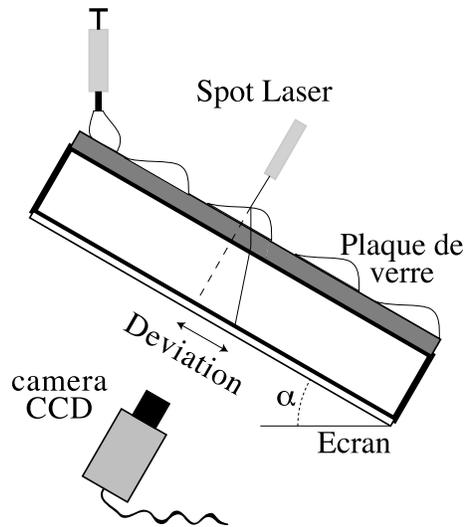


FIG. 2.2 – Principe de mesure du profilage d’une goutte par observation de la déflexion d’un spot laser.

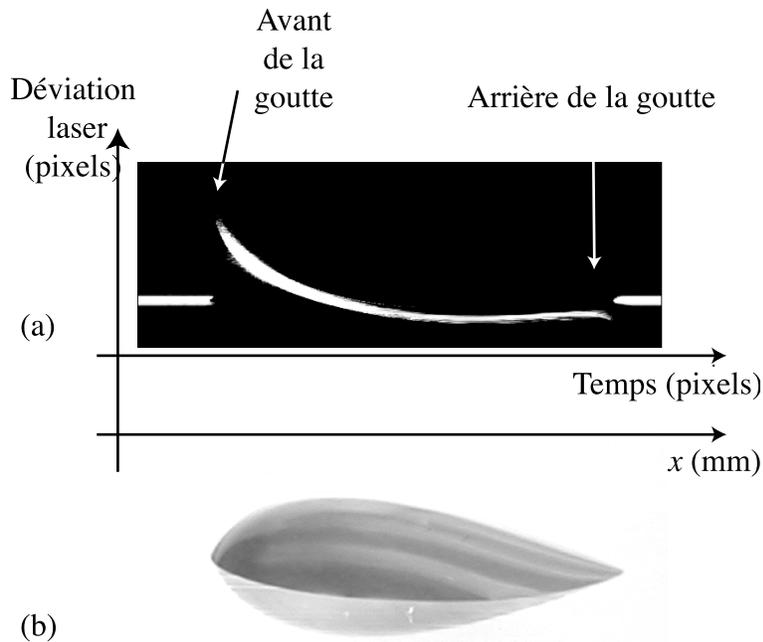
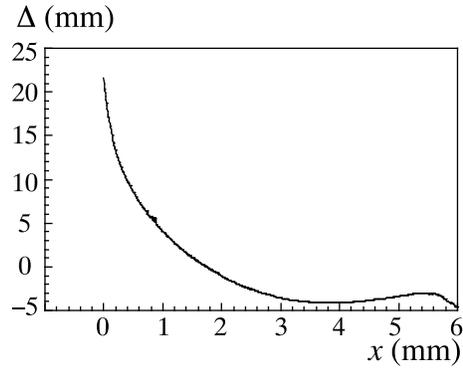


FIG. 2.3 – Résultats bruts observés sur une goutte ruisselant à 3.2 mm/s, $Ca = 0.008$ (a) Spatio-temporel de la déviation laser. La déviation est portée en ordonnée et le temps en abscisse. Un pixel en abscisse correspond à une image obtenue par caméra rapide. Parce que la goutte avance à vitesse constante au cours de l’expérience, l’axe des temps correspond aussi à l’abscisse de la mesure sur l’axe de symétrie de la goutte. (b) Goutte vue de profil


 FIG. 2.4 – Valeur Δ de la déviation du spot laser lors du passage de la goutte.

permettent de lier la déviation laser à la pente locale de l'interface (voir notations de la figure 2.5) :

$$\Delta = h(x) \tan(\Theta(x) - i_1(x) + e \tan(r_2(x)) + D \tan(r_3(x))) \quad (2.1)$$

$$h'(x) = \tan \Theta \quad (2.2)$$

$$\sin \Theta = n_0 \sin i_1(x) \quad (2.3)$$

$$n_0 \sin(\Theta(x) - i_1(x)) = n_1 \sin r_2(x) \quad (2.4)$$

$$n_1 \sin r_2(x) = \sin r_3(x) \quad (2.5)$$

avec les notations suivantes (voir figure 2.5) :

h	Hauteur de l'interface
h'	Dérivée locale de l'interface
Θ	Pente locale de l'interface
e	Épaisseur de la plaque de verre
D	Distance entre la plaque de verre et l'écran
x	Distance à la ligne de contact
$n_0 = 1,4$	Indice de réfraction de l'huile silicone
$n_1 = 1,5$	Indice du verre
$n_2 = 1$	Indice de l'air

Pour déduire de la courbe brute de la figure 2.4 le profil et la pente de la goutte, il faut intégrer ce système d'équations sans perdre de résolution. Il est donc plus judicieux d'intégrer, non pas la déviation en chaque point en utilisant ces équations mais l'ensemble

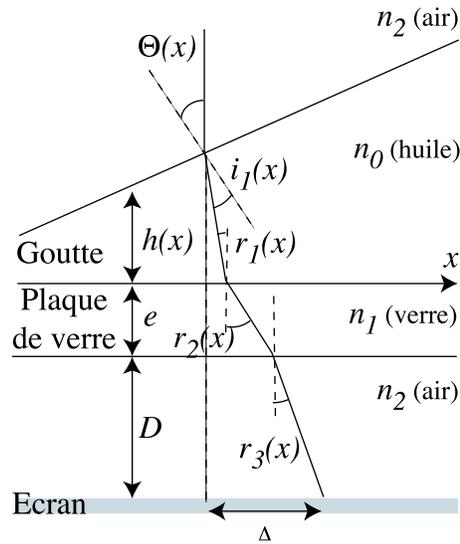


FIG. 2.5 – Notations utilisées pour le calcul de la déviation laser.

de la courbe. Si N images sont disponibles, correspondant à N pas de temps, on ne résoud donc pas N systèmes d'équations indépendants mais bien un seul système de $6N$ équations couplées.

La sixième équation permet de coupler entre elles les équations 2.1 à 2.5 grâce à l'écriture de la dérivée $h'(x)$. En effet, la valeur de la hauteur de l'interface n'est pas directement déduite de l'expérience. Il faut donc lier $h(x)$ et $h'(x)$ par une dérivée discrète :

$$h'(x) = \frac{h(i+1) - h(i-1)}{x(i+1) - x(i-1)} \quad \text{avec} \quad 1 \leq i \leq N \quad (2.6)$$

Les conditions aux limites utilisées imposent que la hauteur à l'avant de la goutte $h(0)$ soit égale à $-h(N)$, la hauteur à l'arrière. C'est à dire que même si des imperfections de mesure induisent une goutte "bancale" (dont les deux "pieds" ne sont pas à la même hauteur), ces conditions aux limites imposent qu'elle le soit de manière symétrique.

Il faut alors intégrer un système de $6N$ équations (équations 2.1 à 2.6). L'intégration de ce système donne la forme de la goutte (figure 2.6(a)) ainsi que sa dérivée (figure 2.6(b)). A partir de ces valeurs on peut d'ailleurs recalculer la déviation théorique attendue et la figure 2.6(c) montre qu'elle est en très bon accord avec les résultats bruts.

Discussion de la résolution de la méthode Il y a plusieurs limites possibles à la résolution de cette méthode de mesure :

1. La taille du spot laser : le laser est collimaté sur la plaque de verre par une lentille après être passé dans un diaphragme de $10 \mu\text{m}$ (voir figure 2.7). La relation entre la taille du spot dans le plan de focalisation (waist) ω_0 , l'angle d'ouverture du faisceau α et la longueur d'onde du laser λ est donnée par : $\alpha = \frac{\lambda}{\omega_0}$. L'angle α d'élargissement

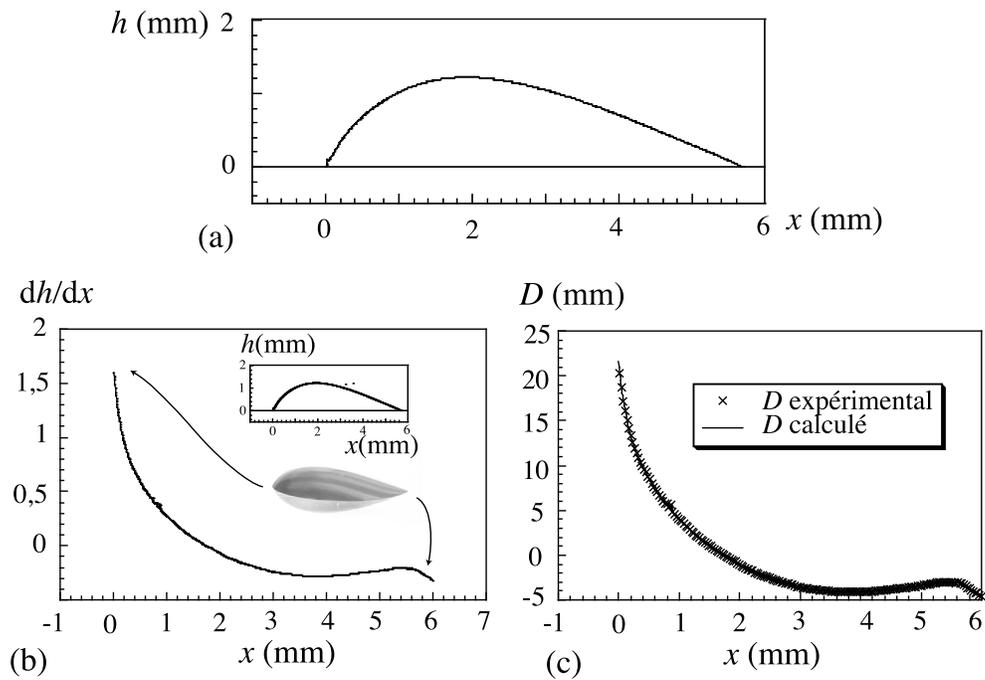


FIG. 2.6 – (a) Pente de la goutte reconstruite par intégration de la déviation du spot laser. (b) Vérification du bon ajustement de la courbe expérimentale de déviation du spot laser par la déviation recalculée à partir de la goutte intégrée. (c) Forme de la goutte après intégration.

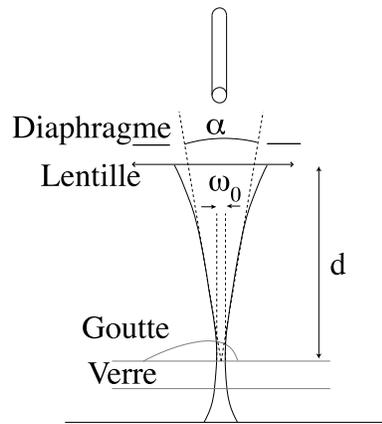


FIG. 2.7 – Schéma du montage optique. Notations utilisées pour le calcul de la taille du spot laser.

du faisceau est relié à la tâche du laser $l = 2 - 5$ mm sur la lentille et à la distance d entre la lentille et la plaque de verre : $\alpha = l/2d$. Or $d = 150$ mm et $\lambda = 654$ nm donc $\alpha = 1 - 3.10^{-3}$ rad et $\omega_0 = 10 - 50$ μm .

2. La vitesse d'acquisition de la caméra rapide : la goutte va à une vitesse d'environ 2 mm/s. La fréquence d'acquisition de la camera est de 500 images/s. Ce qui donne une résolution d'environ 4 μm .

Pour avoir une valeur plus précise de la résolution, on peut utiliser les franges d'interférence qui apparaissent lors du passage du spot. En effet, lorsque le spot laser est à cheval sur la ligne de contact, seule une petite partie est réfractée, le reste du spot traversant la plaque de verre sans être dévié (voir figures 2.8 (a) et (b)). Juste avant la disparition du spot, la taille de la portion réfractée du spot est suffisamment faible pour qu'il y ait des franges d'interférence sur l'écran (voir figure 2.8(c)).

Les franges observées sont les plus grandes lorsque la taille du spot refracté est la plus petite. Il s'agit du moment où l'on observe la meilleure résolution. La taille des franges observées est alors de l'ordre de $i = 600$ μm . Ce qui correspond à une taille de spot $\delta x = \frac{n\lambda D}{i} = 30$ μm . On trouve une résolution typique de 30 microns, en accord avec le calcul précédent.

Cette méthode permet donc de reconstruire avec une résolution de 30 μm environ le profil d'une goutte et la pente locale le long de ce profil. Elle est assez puissante pour étudier l'interface mais elle implique une durée d'expérimentation très longue pour n'obtenir que l'angle de contact à l'avant et à l'arrière de la goutte : on pourrait alors se contenter de prendre les valeurs de déviation extrême. En pratique, le spot a donc été remplacé par une nappe laser, ce qui permet d'atteindre l'angle de contact de manière plus simple et plus visuelle.

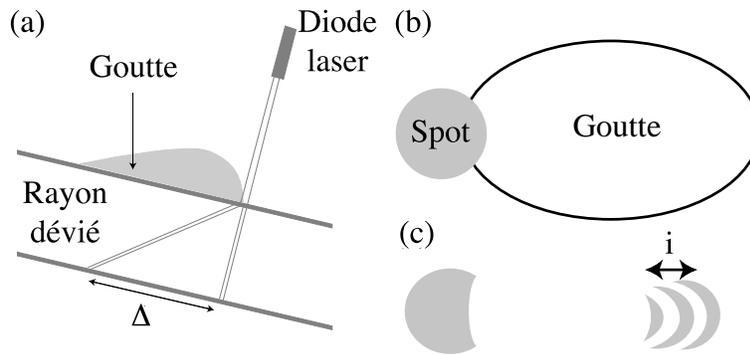


FIG. 2.8 – (a) Arrivée d'une goutte sur un spot laser (b) Vue du dessus d'une goutte intersectée par un spot laser. (c) Visualisation sur un écran de la partie du spot non réfractée et des franges provenant du spot laser dévié.

2.3 Utilisation d'une nappe laser

Cette méthode de mesure est très proche de celle du spot laser. Celui-ci est simplement remplacé par une nappe laser. La mesure est alors beaucoup moins lourde à utiliser. Nous verrons également dans la partie suivante que cette méthode, très simple d'utilisation permet aussi d'effectuer des mesures 3D d'angle de contact tout autour d'une goutte en mouvement. Ici, la méthode est décrite sur une goutte statique et ne permet donc d'atteindre l'angle de contact qu'en deux points de la ligne de contact (à l'endroit où la nappe laser la coupe).

Description du dispositif Une goutte d'huile silicone de viscosité 50 cP (voir annexe) est déposée sur un substrat horizontal fluoré pour être en condition de mouillage partiel. Un spot laser ("lasiris") de longueur d'onde $\lambda = 654$ nm adapté sur une lentille cylindrique est placé de manière à générer une nappe laser perpendiculaire au substrat (voir figure 2.9) afin de couper la goutte statique déposée. Lorsque la nappe coupe la goutte, une figure de réfraction est observée sur l'écran placé derrière le substrat (figure 2.10). La valeur de l'angle de contact à l'endroit où la nappe coupe la ligne de contact peut être déduite d'une telle figure en prenant le maximum de la déviation.

Interprétation des figures de réfraction Qualitativement (voir figure 2.10(a)), la ligne droite observée sur les figures de réfraction est liée aux endroits où la lumière traverse, sans être réfractée, soit la plaque de verre soit la partie de la goutte aplatie par la gravité. Les deux "cornes" lumineuses correspondent à la déviation due à la pente de l'interface au bord de la goutte (typiquement sur une distance de l'ordre de la longueur capillaire). Cette déviation est une simple réfraction lumineuse, la lumière étant déviée par la pente de l'interface. Plus l'interface est pentue à l'endroit où la nappe lumineuse l'intersecte,

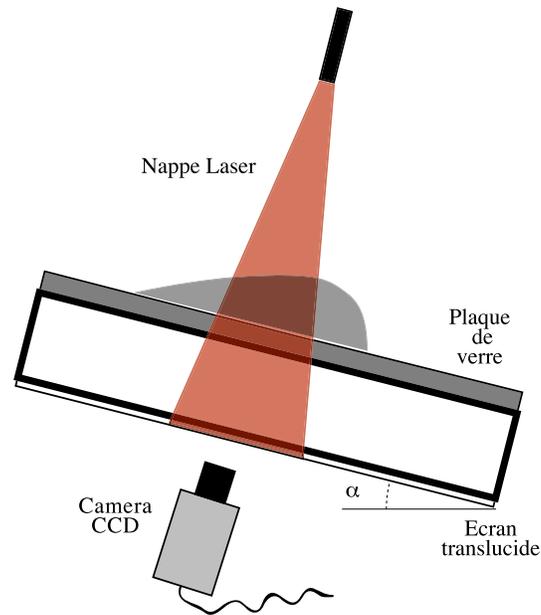


FIG. 2.9 – Goutte statique déposée sur un plan incliné d'un angle α . Une nappe laser placée perpendiculairement au plan traverse la goutte et la figure de réfraction obtenue est observée sur un écran translucide.

plus cette déviation est importante. La longueur Δ des cornes lumineuses permet ainsi de remonter à la plus grande pente de l'interface, liée à Θ . Cette valeur va être calculée par la suite en utilisant simplement les lois de Descartes.

De plus, la réfraction de la lumière a lieu dans le plan formé par le rayon incident et la normale à la surface du liquide au point d'incidence. La réfraction a donc lieu dans un plan perpendiculaire au substrat et à la ligne de contact. Par conséquent, la direction de la déviation de la lumière nous donne la direction de la ligne de contact. Les notations utilisées sont celles de la figure 2.9(b) : l'angle Φ entre la direction de l'écoulement et la ligne de contact se retrouve, au niveau de la figure de réfraction, entre l'horizontale et la déviation lumineuse. Cette méthode permet donc très facilement d'atteindre la valeur de l'angle de contact local en n'importe quel point de la ligne de contact et de mesurer simultanément la valeur de l'angle Φ qui permet de situer très précisément la mesure sur la ligne de contact.

Calcul de la déviation laser Les lois de l'optique géométrique donnent les valeurs des différents angles de réfraction de la même manière que cela a été exposé dans le chapitre précédent pour le calcul de la déviation du spot (équations 2.1 à 2.5). Ces équations lient donc la déviation de la lumière à la pente locale de l'interface. En faisant l'hypothèse que la plus grande déviation (correspondant à la plus grande pente de l'interface) correspond

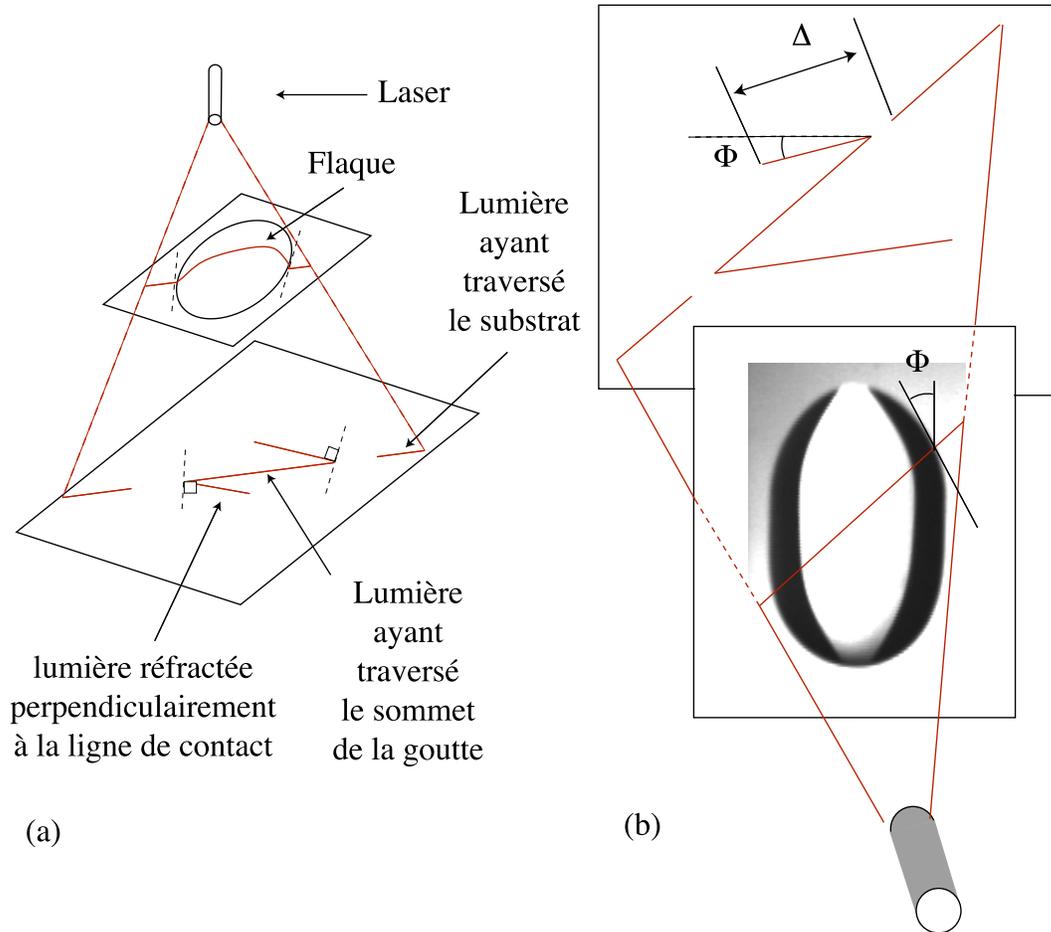


FIG. 2.10 – (a) Explication de la figure de réfraction observée lorsque la nappe laser a traversé une flaque. Lorsque le laser traverse une interface plane, on obtient une ligne droite sur l'écran. Lorsque l'interface est courbée, la lumière est déviée, perpendiculairement à la ligne de contact. La déviation est plus importante à l'avant de la goutte car l'angle de contact est plus grand. (b) Notation utilisées : la longueur de la déviation est notée Δ et son inclinaison par rapport à l'horizontale, Φ . Cet angle Φ est aussi l'inclinaison de la ligne de contact par rapport à la verticale.

toujours à la pente observée la plus proche de la ligne de contact¹, il suffit de mesurer la déviation la plus importante en considérant qu'elle est liée à la valeur de l'angle de contact. A cet endroit, on a donc $x = 0$ et $h(0) = 0$ ce qui simplifie le système d'équations à utiliser :

$$\Delta = e \tan(r_2) + D \tan(r_3) \quad (2.7)$$

$$\sin \Theta = n_0 \sin i_1 \quad (2.8)$$

$$n_0 \sin(\Theta - i_1) = n_1 \sin r_2 \quad (2.9)$$

$$n_1 \sin r_2 = \sin r_3 \quad (2.10)$$

Un programme de minimisation de la quantité $|\Delta - e \tan(r_2) - D \tan(r_3)|$ (où Δ est la valeur mesurée expérimentalement), utilisé sous Matlab permet ensuite de calculer la valeur de Θ en fonction de la déviation Δ observée, sans inverser explicitement la fonction $\Delta(\Theta)$.

Discussion de la précision de la méthode Lorsqu'on utilise cette méthode, le facteur limitant la résolution est essentiellement la quantité de lumière visible. La difficulté est en effet de voir le bout de la déviation lumineuse : la lumière qui arrive sur un pixel de la caméra provient d'un endroit de la goutte où la pente a une valeur donnée. Plus la courbure est forte (ce qui est le cas près de la ligne de contact), plus la quantité de lumière reçue par ce pixel est faible.

La lumière qui arrive sur un pixel de largeur δx provient d'un endroit sur la goutte où la variation de pente est inférieure à $\delta\Theta = \delta x/D$ (voir figure 2.11). La longueur dx sur laquelle cette pente varie de $\delta\Theta$ s'exprime en fonction de la courbure locale κ de l'interface : $dx = \delta\Theta/\kappa$.

L'intensité reçue par la caméra est codée sur 256 niveaux de gris mais la lumière provenant directement du laser est fortement atténuée (par un papier noir posé sur l'écran) afin qu'elle ne sature pas la caméra. On considère arbitrairement que le niveau de gris minimum exploitable (correspondant à un niveau 10) est au moins 50 fois plus faible que l'intensité de départ (ce qui place le niveau de gris de la lumière provenant directement du laser à un niveau de gris fictif de 500). L'intensité récoltée sur le dernier pixel exploité est donc $\delta x I_0/50 = I_0 dx$. d'où

$$\kappa_{critique} = \frac{50\delta\Theta}{\delta x} = \frac{50}{D}$$

On a ainsi une courbure critique mesurable. Pour estimer à quelle distance de la ligne de contact se trouve cette valeur de la courbure, on peut utiliser le modèle de Cox-Voinov, qui, justement, postule une divergence de la courbure proche de la ligne de

¹Cette hypothèse sera vérifiée par la suite grâce aux mesures de pente le long du profil d'une goutte.

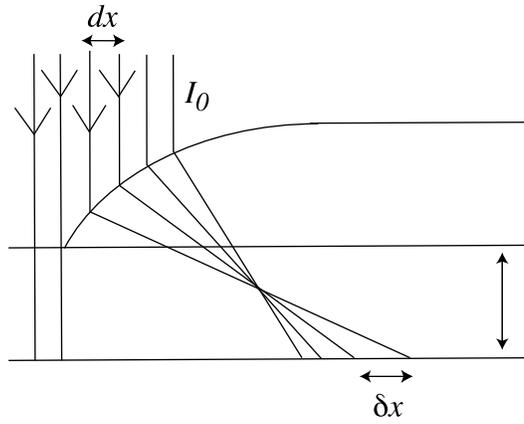


FIG. 2.11 – Calcul de la limite de résolution due à l'intensité de lumière reçue par un pixel de la caméra.

contact. Rappelons l'évolution de l'angle de contact prédite, pour un nombre capillaire donné, en fonction de l'échelle de mesure à laquelle on se place :

$$\Theta^3 - \Theta_e^3 = \pm 9Ca \ln \frac{x}{l}$$

où Θ^3 est l'angle de contact dynamique, Θ_e l'angle de contact statique, Ca le nombre capillaire, x la longueur macroscopique à laquelle on se place et l une longueur de coupure microscopique. La différenciation de cette formule donne $3\Theta^2\kappa = 9Ca/l$, d'où, finalement,

$$l = \frac{3CaD}{50\Theta^2}$$

avec $Ca \simeq 10^{-3}$, $D \simeq 3.10^{-2}\text{mm}$ et $\Theta \simeq 1 \text{ rad}$ d'où $l = 3\mu\text{m}$.

Cette valeur de l est très faible. Or, autour de $10 \mu\text{m}$, de la diffraction risque d'apparaître. On peut donc considérer que les valeurs obtenues par cette méthode de mesure donnent la valeur de l'angle de contact à une échelle de $10\mu\text{m}$.

Vérification de la méthode Nous avons utilisé deux méthodes nous permettant de valider la mesure laser. Tout d'abord, nous avons mesuré l'angle d'un prisme de verre d'indice et d'angle connus. Puis, nous avons mesuré l'angle de contact d'une goutte aplatie par la gravité et comparé le résultat à la valeur déterminée par la hauteur de la flaque.

1. Mesure de l'angle d'un prisme

La nappe laser est placée perpendiculairement à un petit prisme d'angle $\Theta = 45^\circ$ connu et d'indice $n = 1,51 \pm 0,01$. Plusieurs mesures de la déviation de la lumière due au prisme ont été faites avec des orientations différentes du prisme par rapport à la nappe laser (voir figure 2.12). L'ensemble de ces mesures donne une valeur

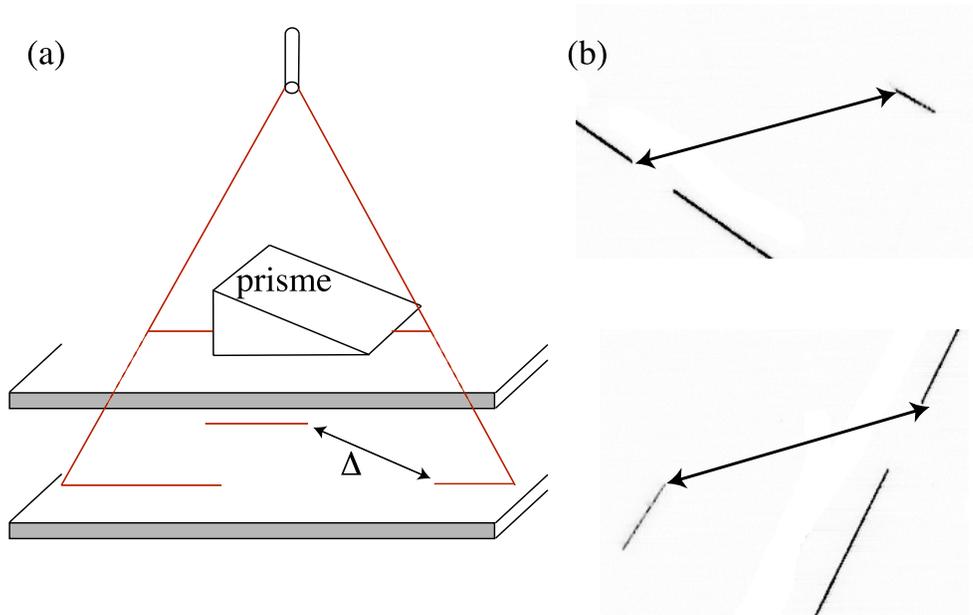


FIG. 2.12 – (a) Shéma de la mesure de l'angle d'un prisme par une nappe laser. (b) Différentes photos des figures de réfraction obtenues en variant l'inclinaison de la nappe laser par rapport au prisme.

moyenne de Θ telle que

$$\Theta = 45,4^\circ \pm 1,0^\circ$$

2. Mesure sur une flaque statique

L'épaisseur d'une flaque (grosse goutte aplatie par la gravité) est liée à la valeur de l'angle de contact [1]. En effet, si l'on considère que la hauteur de la flaque est le résultat d'une compétition entre les énergies de surface E_s et l'énergie de pesanteur E_p , on obtient :

$$E_s = \gamma_{sl} + \gamma - \gamma_{sa}$$

et

$$E_p = \frac{1}{2}\rho gh^2$$

où γ_{sl} , γ et γ_{sa} sont les énergies de surface mises en jeu, h est la hauteur de la flaque et ρ la densité du fluide. La minimisation de ces deux énergies associée à la loi d'Young conduit à la relation :

$$\sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{h}{2l_c}$$

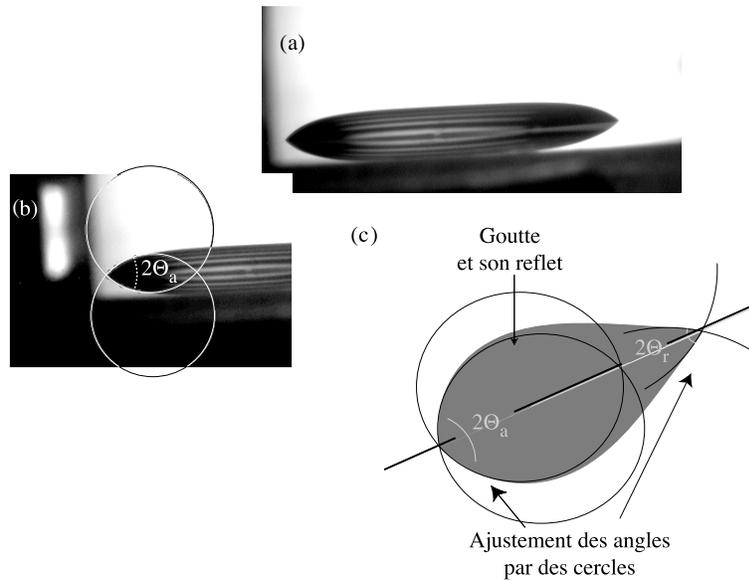


FIG. 2.13 – (a) Vue de côté d’une goutte statique sur un plan légèrement inclinée. Elle est déformée par la gravité mais ne se déplace pas encore. (b) Zoom sur l’avant de la goutte. L’angle de contact est ajusté par deux cercles. L’angle entre les deux cercles donne l’angle de contact. (c) Schéma de la mesure de l’angle de contact par ajustement de l’angle par deux cercles.

Sur une flaque telle que celle de la figure 2.13(a), la mesure issue de la mesure laser donne $\Theta = 52^\circ \pm 1^\circ$ alors que celle issue de la mesure de la hauteur de la flaque donne $\Theta = 51^\circ \pm 3^\circ$. Les mesures coïncident aux erreurs expérimentales près.

On peut en déduire que la méthode de mesure de l’angle de contact et en particulier le programme d’extraction de l’angle en fonction de la longueur de déviation ne comporte pas d’erreur.

2.4 Vues de côté : des paradoxes préoccupant

Cette autre méthode de mesure de Θ consiste à utiliser des vues de profil de gouttes comme celles de la figure 2.13. L’image (a) représente à la fois la goutte et son reflet sur le substrat. La résolution est malheureusement insuffisante pour qu’un traitement automatisé permette d’extraire correctement le profil de l’interface. Toute une gamme de polynômes permettent d’ajuster un tel profil ce qui conduit à une grande imprécision sur l’angle de contact (chaque polynôme donnant une valeur différente). Curieusement, en ajustant l’interface à l’oeil par deux cercles (figure 2.13(b)) on obtient une meilleure reproductibilité des données. Deux expérimentateurs obtiennent le même résultat $\pm 3^\circ$.

Trois points sont donc définis sur le bord de la goutte (proches de la ligne de contact) et 3 points sur le bord de son reflet (voir figure 2.13(c)). Une macro permet alors de tracer

les cercles passant par chacun de ces groupes de trois points et d'en déduire l'angle entre les tangentes à l'intersection. Les trois points peuvent éventuellement être déplacés pour obtenir le meilleur ajustement possible. La reproductibilité de ce type de mesure effectuée sur une même photo est de $\pm 3^\circ$ quel que soit l'expérimentateur. Un ajustement typique est celui de la figure 2.13(b). La valeur de l'angle de contact est égale à la moitié de l'angle entre les deux cercles. Cette méthode a été testée sur des gouttes obtenues par simulation numérique.

Test sur des gouttes "numériques" La génération de gouttes numériques permet d'obtenir des gouttes réalistes tout en fixant un angle de contact précis. Celles-ci ont été obtenues en utilisant les équations de l'hydrodynamique, avec une pression de disjonction à petite échelle qui permet de s'affranchir des problèmes de condition aux limites [39]. La goutte est alors raccordée à un film statique à petite échelle (cette échelle est fixée par la "résolution" numérique). Pour commencer, il est très simple de générer une goutte statique posée sur un substrat horizontal. Il s'agit, en l'occurrence d'une calotte sphérique raccordée à un film horizontal. Sur la figure 2.14(a), on peut voir le profil d'une telle goutte. Sa dérivée est donnée sur la figure 2.14(b). Elle est quasiment linéaire depuis l'avant jusqu'à l'arrière de la goutte. La décroissance rapide de la pente à la ligne de contact correspond au raccordement de la goutte avec un film microscopique, supposé dans les codes utilisés. La valeur de l'angle de contact donnée en dérivant le profil de l'interface est $\Theta = 64,5^\circ$ et la valeur donnée par la méthode des cercles (voir insert de la figure 2.14) est : $\Theta = 64^\circ \pm 1^\circ$. Comme prévu, cette méthode est bien adaptée à la mesure de l'angle de contact d'une calotte sphérique. L'erreur est d'ailleurs bien plus faible que sur des gouttes dynamiques car il est assez facile d'ajuster précisément un cercle par un cercle.

Une goutte dynamique est maintenant simulée numériquement (voir figure 2.15(a)) ainsi que la pente le long de son profil (figure 2.15(b)). Ici encore, les maxima de la dérivée sont dus au raccordement de la goutte à un film de liquide très mince. Les valeurs de l'angle de contact, si on considère qu'elles correspondent à la pente maximale, sont : $\Theta = 65^\circ$ à l'avant de la goutte et $\Theta = 44^\circ$ à l'arrière.

Les mesures faites par la méthode des cercles donnent : $\Theta = 60^\circ \pm 3^\circ$ à l'avant et $\Theta_r = 28^\circ \pm 3^\circ$ à l'arrière. Ces mesures sont donc inférieures à celles obtenues par la dérivation de la fonction. Sur une forme plus proche de celle des gouttes, la méthode des cercles donne donc une valeur de l'angle de contact qui ne correspond pas à la pente observée au plus proche de la ligne de contact. Cette vérification sur des gouttes numériques commence à montrer les problèmes que nous avons pu rencontrer en testant cette méthode. L'annexe D, montre que nous avons aussi rencontré des problèmes en utilisant la méthode des cercles sur des fonctions connues.

Mais, le profil de pente obtenu sur l'axe de symétrie d'une goutte numérique montre

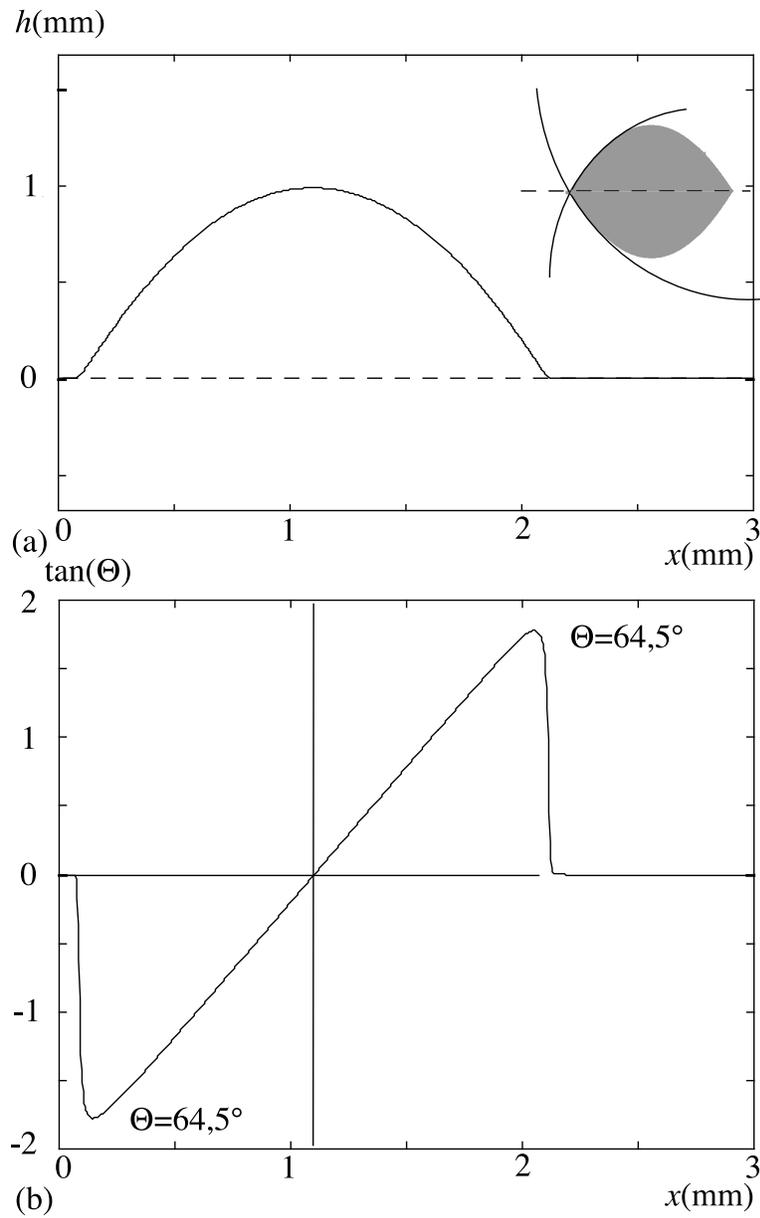


FIG. 2.14 – (a) profil d'une goutte statique déposée sur un substrat horizontal (insert : ajustement du profil par des cercles). (b) Dérivée de l'interface de la goutte statique. Les angles de contact sont mesurés à la valeur maximum atteinte par la pente de la goutte.

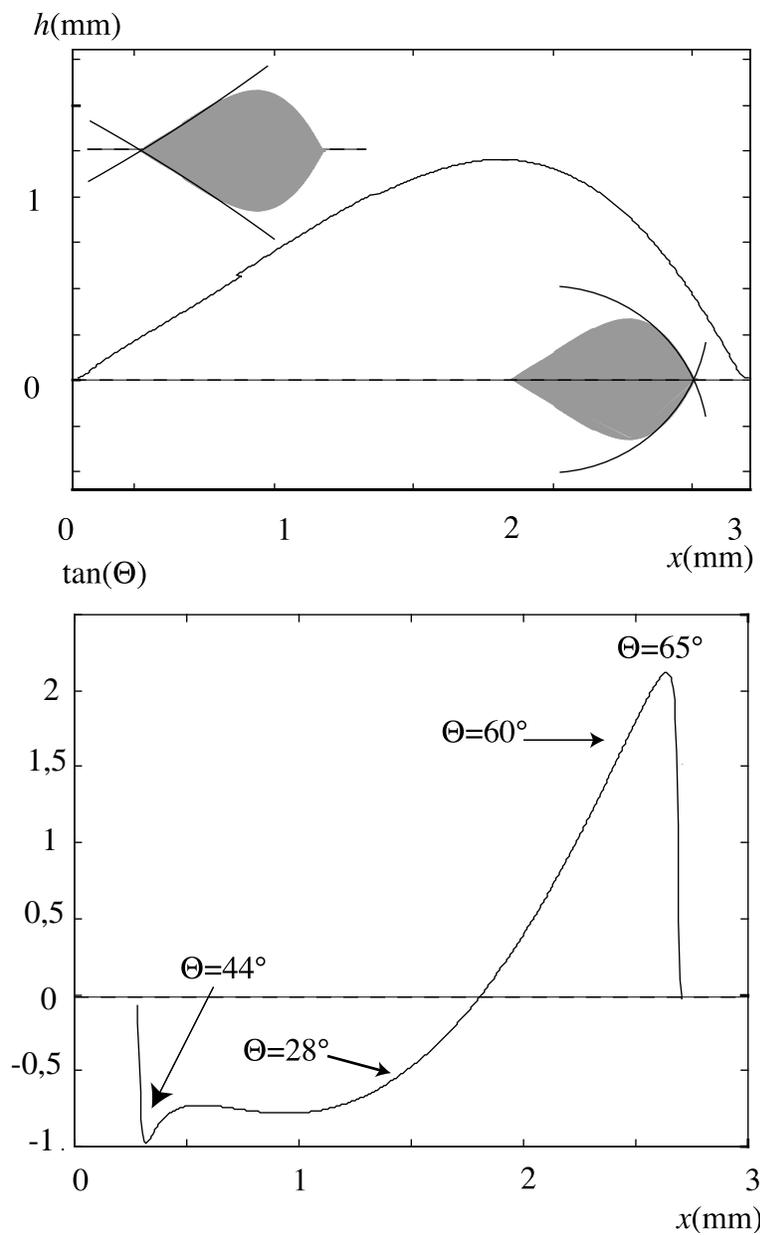


FIG. 2.15 – (a) Profil d'une "goutte numérique" et (b) sa dérivée d'où l'on déduit la valeur de l'angle de contact (insert du (a)).

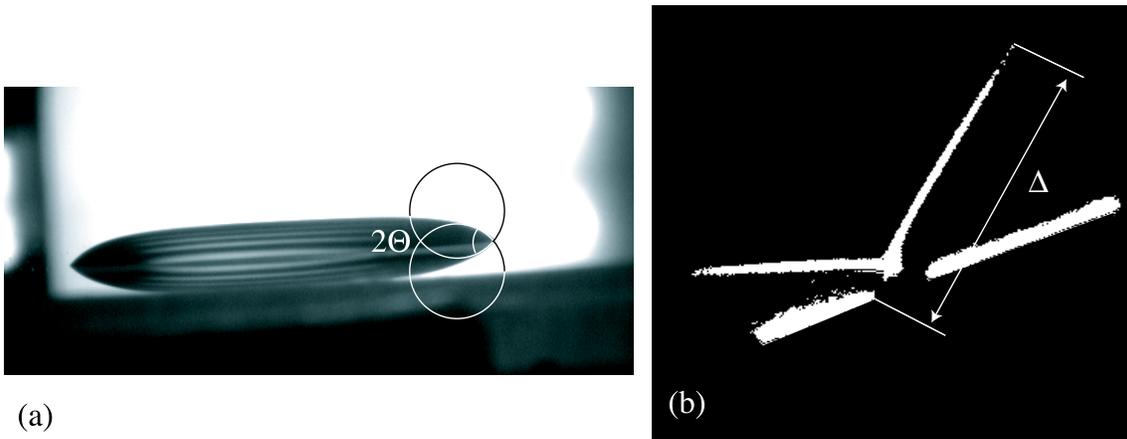


FIG. 2.16 – (a) Vue de côté d’une goutte d’huile silicone, aplatie par la gravité. Mesure de l’angle de contact par la méthode des cercles (b) Mesure par la méthode de la nappe laser.

qu’il est très difficile de définir un angle de contact si ce n’est en choisissant arbitrairement une échelle. L’angle de contact est alors la pente de l’interface à cette échelle. En ajustant le profil par un cercle, on obtient manifestement une valeur d’angle de contact qui correspond à la pente à une échelle donnée (ici, environ à 1 mm de la ligne de contact), ce qui pourrait correspondre à une valeur de l’angle de contact macroscopique, la valeur à la ligne de contact étant plutôt un angle de contact microscopique.

Comparaison des différentes mesures La comparaison entre la méthode de nappe laser² et celle des cercles a été faite sur une goutte d’huile silicone de viscosité 50 cP aplatie par la gravité déposée sur un substrat horizontal (verre recouvert d’un substrat fluoré). La figure 2.16(b) rappelle une figure de réfraction obtenue lorsque la nappe laser coupe la flaque de la figure 2.16(a). La valeur de l’angle de contact, calculée à partir de la longueur Δ est :

$$\Theta = 52^\circ \pm 1^\circ$$

L’erreur est due à la fois au moyennage autour de la goutte et aux incertitudes expérimentales. La mesure de l’angle de contact par la hauteur de la flaque donne ici :

$$\Theta = 51 \pm 3^\circ$$

Les résultats obtenus par la méthode des cercles (voir figure 2.16(a)) sur la même flaque sont

$$\Theta = 44^\circ \pm 3^\circ$$

²La comparaison avec la méthode du spot laser n’a pas été effectuée formellement car c’est physiquement la même mesure que celle de la nappe laser. De plus, nous verrons dans la partie suivante que ces mesures sont effectivement compatibles et comparables.

Des erreurs de quelques degrés sont observés selon le manipulateur. La barre d'erreur est donc importante. Il y a malgré tout une différence notable entre les deux méthodes de mesure, supérieure aux barres d'erreur. Cette différence est quantitativement reproductible sur plusieurs plaques statiques différentes.

Finalement, nous avons mis en place et caractérisé trois méthodes de mesures de la pente de l'interface ou de l'angle de contact (Méthode du spot ou de la nappe laser et méthode de l'ajustement par des cercles). Malheureusement, même avec une caractérisation propre de nos méthodes, des problèmes se posent. La méthode des cercles ne donne pas comme mesure de l'angle de contact la valeur de la pente à la distance la plus faible possible de la ligne de contact. De plus, les deux méthodes de mesure donnent des résultats différents. La différence de mesure rappelle aussi que les mesures effectuées à différentes échelles ne donnent pas toujours les mêmes résultats. Or la mesure laser est une mesure à une échelle mésoscopique (entre 10 et 30 μm) alors que la mesure des cercles est réellement macroscopique puisque l'ajustement est fait à l'oeil et que la valeur obtenue semble correspondre à la valeur de la pente à une échelle millimétrique sur les gouttes numériques (Nous verrons tout à l'heure, sur les expériences, que cette mesure correspond plutôt à une échelle de 200 μm). Il est donc tout à fait possible que ces méthodes reflètent chacune une réalité, correspondant à la mesure de l'angle de contact à une certaine échelle. La question soulevée est donc de savoir si les deux mesures sont utilisables à condition de savoir à quelle échelle elles sont effectuées ou si l'une des deux est plus juste que l'autre.

Le premier test est de comparer les mesures obtenues par les différentes méthodes aux modèles de de Gennes et de Cox-Voinov. Une différence d'échelle de mesure est en effet contenue dans ces modèles. Nous allons donc vérifier la compatibilité des différences obtenues en fonction de l'échelle de mesure avec la variation de pente logarithmique prédite. De plus, dans le chapitre suivant, nous allons mesurer le profil d'une goutte le long de son axe de symétrie afin de quantifier les différences attendues en changeant d'échelle de mesure.

2.5 Comparaison aux modèles théoriques

Nous avons pu mesurer de deux manières différentes (avec des cercles et avec un laser) l'évolution de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire sur des gouttes ruisselant de plus en plus rapidement. Même si les mesures nous posent déjà des questions, nous allons les comparer aux modèles proposés par de Gennes [8] et par Cox-Voinov [15] [16].

Les gouttes sont générées de la même manière que sur la figure 2.2. Il s'agit d'huile silicone ruisselant sur du verre recouvert de fluoropolymère. La viscosité est de 10 cP pour les mesures avec des cercles et de 50 cP pour les mesures laser. Il aurait été mieux de faire les mesures sur des huiles de viscosité identique mais les mesures par cercles ont été effectuées par N. Le Grand il y a quelques années, il était donc délicat de les refaire.

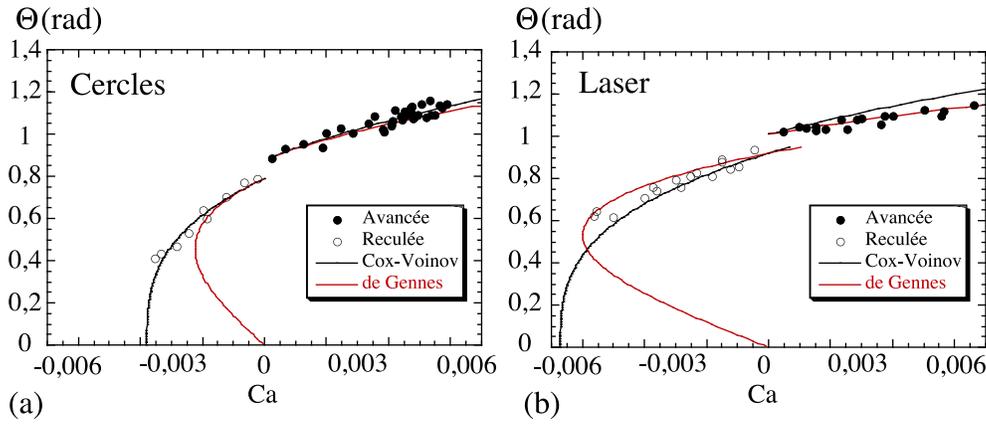


FIG. 2.17 – Mesures des angles de contact d’avancée Θ_a et de reculée Θ_r sur des gouttes ruisselant à des vitesses différentes (a) en ajustant l’interface par des cercles (mesures effectuées par N. Le Grand) (b) en utilisant le spot laser. La courbe noire est un ajustement par le modèle hydrodynamique proposé par Cox-Voinov. La courbe rouge est un ajustement par le modèle de de Gennes.

Quant aux mesures par laser, nous avons beaucoup travaillé sur des grosses flaques (voir chapitre suivant), qui ruissellent donc beaucoup plus vite que des gouttes. Les mesures étaient très difficiles à faire à 10 cP et nous avons choisi de travailler à 50 cP. Ceci dit, les mesures à différentes viscosité [5] ont montré que les pentes obtenues sont identiques à 10 et à 100 cP. Il est donc possible de comparer ces viscosités, même si ça n’est pas l’idéal. La figure 2.17(b) montre les résultats obtenus par mesure laser et la figure 2.17(a), ceux obtenus par la méthode des cercles.

Les mesures sont effectués à l’avant ($Ca > 0$) et l’arrière ($Ca < 0$) de la goutte. Lorsque la goutte ruisselle très rapidement et qu’une singularité en coin se développe à l’arrière, on considère que la transition de mouillage est atteinte et on ne mesure plus les angles de contact qu’à l’avant de la goutte. Les mesures s’arrêtent donc pour un nombre capillaire plus faible (en valeur absolue) à l’arrière qu’à l’avant de la goutte.

Sur la figure 2.17 sont présentés les résultats expérimentaux obtenus (a) avec la méthode des cercles et (b) avec le spot laser. Comparons ces résultats aux modèles dont l’expression est rappelée ci-dessous pour le modèle de de Gennes :

$$(\Theta^2 - \Theta_s^2)\Theta = \pm 6Ca \ln \frac{L}{l}$$

comme pour le modèle de Cox-Voinov,

$$\Theta^3 - \Theta_s^3 = \pm 9Ca \ln \frac{L}{l}$$

La même expression est utilisée à l’avant et à l’arrière des gouttes (en considérant un nombre capillaire négatif à l’arrière) sauf que l’angle d’équilibre est remplacé par l’angle

statique d'avancée Θ_a à l'avant de la goutte et de reculée Θ_r à l'arrière. Ceux-ci sont obtenus sur chaque série de mesure par extrapolation des données à capillaire nul. De plus, pour le deux modèles, un polynôme du troisième degré en Θ est proportionnel au nombre capillaire. La pente p dépend du modèle : $p = 9 \ln \frac{L}{l}$ avec Cox-Voinov et $p = 6 \ln \frac{L}{l}$ avec de Gennes. Les modèles ne prévoient pas d'asymétrie entre l'avant et l'arrière de la goutte. Il n'y a donc, a priori, aucune raison pour que la pente soit différente. Les données ont donc été ajustées par les différents modèles en imposant une pente identique à l'avant et à l'arrière.

La figure 2.17 montre ces ajustements pour chacune des deux méthodes de mesure. Dans le tableau 2.1, on donne la valeur de la pente p observée (avec Cox-Voinov : $p = 9 \ln \frac{L}{l}$ et de Gennes : $p = 6 \ln \frac{L}{l}$). Connaissant L , on peut en déduire une valeur de l . Or L est l'échelle à laquelle est effectuée la mesure. Pour la mesure laser, L ne dépend que de la résolution obtenue et on a vu que $L \simeq 30\mu\text{m}$. Pour la mesure par cercles, nous verrons dans le chapitre suivant qu'on peut considérer que la mesure est faite à une échelle d'environ $L = 200\mu\text{m}$. Les valeurs de l déduites pour chaque méthode de mesure et chaque modèle sont présentées dans le tableau 2.1. Les échelles microscopiques déduites de ces ajustements sont toutes comparables les unes aux autres et d'une valeur raisonnable puisque l'huile silicone est formée de chaînes de polymères de taille comprise entre 3 et 10 nm.

Méthode de mesure	Modèle utilisé	Pente observée	Echelle microscopique
Cercles	Cox-Voinov	130	10nm
Cercles	de Gennes	85	15nm
laser	Cox-Voinov	110	15nm
laser	de Gennes	50	7nm

TAB. 2.1 – Résultats obtenus lors de l'ajustement des données par les modèles de Cox-Voinov ou de de Gennes.

En ce qui concerne la transition de mouillage, nous avons vu que le modèle de de Gennes prédit une transition à un angle de contact non nul alors que celui de Cox-Voinov la prédit à un angle de contact nul à l'arrière de la goutte. Le modèle de de Gennes est, en ce sens plus proche de l'observation expérimentale. Quant au nombre capillaire critique auquel apparaît la transition, de manière étonnante, il est mieux prédit par le modèle de de Gennes lorsque les mesures sont effectuées avec le laser et par le modèle de Cox-Voinov lorsque les mesures sont effectuées avec l'ajustement par des cercles.

On peut de plus faire une remarque intéressante. Si les modèles de de Gennes et de Cox-Voinov étaient vérifiés, on pourrait s'attendre à ce que le changement d'échelle de mesure se manifeste par un simple changement de pente, le log étant modifié. Or, le

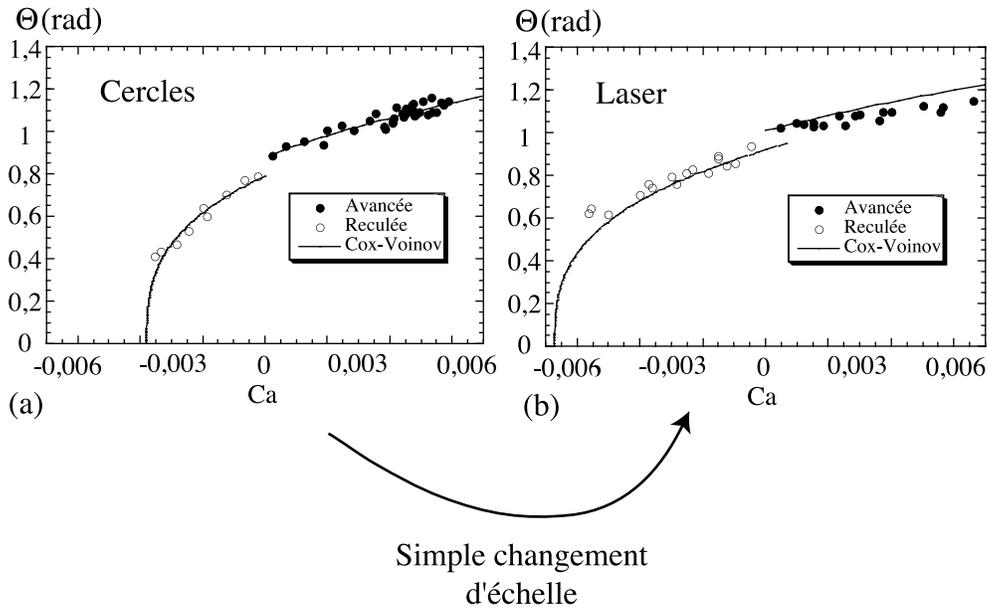


FIG. 2.18 – (a) Mesures d’angles de contact par la méthode des cercles. L’ajustement proposé est le meilleur qui impose une pente identique à l’avant et à l’arrière de la goutte. (b) Mesures d’angles de contact par la méthode laser. L’ajustement proposé est obtenu par simple changement d’échelle de l’ajustement de la figure (a)

changement de méthode de mesure n’est rien d’autre qu’un changement de l’échelle L puisque la mesure est effectuée à $30 \mu\text{m}$ avec le laser et à $200 \mu\text{m}$ avec la méthode des cercles. En partant des ajustements qui décrivent le mieux les données (de Gennes pour les mesures laser et Cox-Voinov pour les mesures par cercles) et en changeant la valeur de L dans les modèles, on devrait continuer à décrire correctement les données. Ce simple changement d’échelle est représenté sur les figures 2.18 et 2.19. On remarque que des modèles qui décrivaient bien les données à une certaine échelle ne fonctionnent plus dès que l’on change d’échelle de mesure.

Par conséquent, selon l’échelle de mesure, l’un ou l’autre modèle semble mieux décrire les expériences. D’après nos mesures, le modèle de de Gennes explique mieux les variations mesurées avec le spot laser (donc à une échelle d’environ $10 \mu\text{m}$) et le modèle de Cox-Voinov décrit très bien les mesures obtenues par la méthode des cercles qui est une mesure plus macroscopique. Est ce que un modèle serait plus valable à l’échelle mésoscopique et l’autre à l’échelle macroscopique ? De plus, la question du changement d’échelle est censée être valable dans les deux modèles. Or, en intégrant le changement d’échelle de mesure dans les modèles, on ne reproduit pas les expériences.

Tous les problèmes posés (validité des différentes méthodes de mesure, résultats différents obtenus à différentes échelles, comparaison aux modèles théoriques) semblent être liés à la question de l’échelle de mesure et, donc de la variation de la pente le long du profil

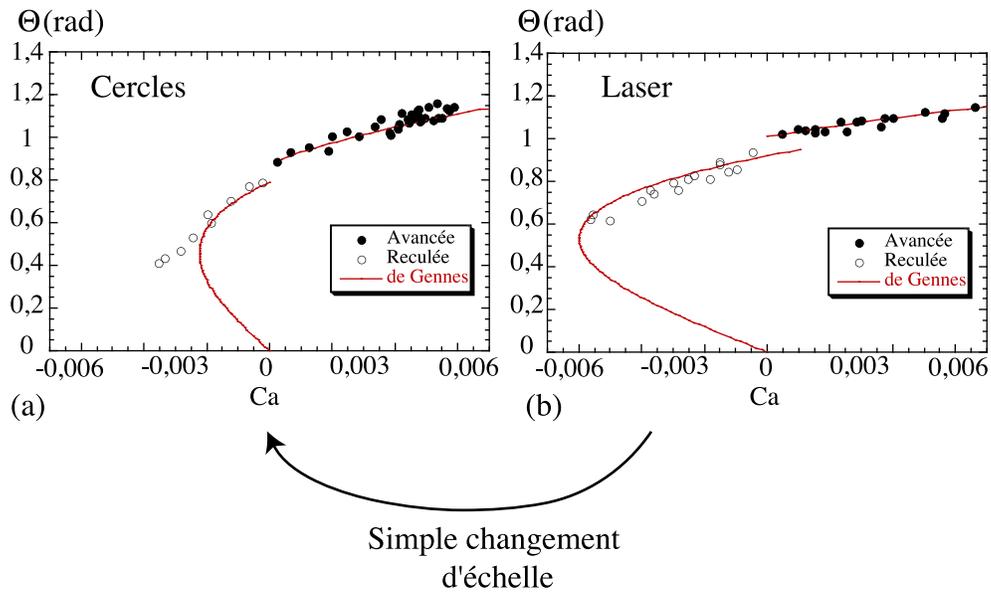


FIG. 2.19 – (a) Mesures d’angles de contact par la méthode des cercles. L’ajustement proposé est obtenu par simple changement d’échelle de l’ajustement de la figure (b) (b) Mesures d’angles de contact par la méthode laser. L’ajustement proposé est le meilleur qui impose une pente identique à l’avant et à l’arrière de la goutte.

d’une goutte. Le but de la suite de ce travail est donc d’utiliser la méthode de profilage par spot laser pour reconstruire la pente le long du profil de gouttes ruisselant plus ou moins rapidement.

Chapitre 3

Exploration du profil d'une goutte

Il s'agit donc d'atteindre avec la meilleure précision possible la valeur de la pente de l'interface sur l'axe de symétrie d'une goutte en écoulement, en particulier au voisinage de la ligne de contact. Nous avons utilisé la méthode de déviation d'un spot laser présentée dans le second chapitre pour reconstruire l'interface dynamique des gouttes en ruissellement. Cette expérience va nous permettre :

- De voir expérimentalement la variation de pente le long du profil de la goutte et donc de comprendre ce que l'on mesure avec les différentes méthodes (cercles ou laser).
- De regarder la variation de pente le plus près possible de la ligne de contact afin de voir le transfert d'échelle entre les mesures de pente macroscopiques et la condition aux limites microscopique. En particulier, nous allons voir si une zone de variation logarithmique de la pente est observable.
- De sonder les conditions aux limites à la ligne de contact, ou au moins de savoir si nos mesures sont compatibles avec un angle de contact statique à une échelle microscopique.

3.1 Profil d'une goutte

Tout d'abord, regardons ce que l'on attendrait comme variation de la pente le long de l'axe de symétrie de la goutte si l'angle de contact microscopique était effectivement égal à l'angle de contact statique et si il existait une zone logarithmique. Le résultat attendu est montré sur la figure 3.1. Celui-ci a été obtenu par intégration de l'équation 1.8, c'est à dire des équations de l'hydrodynamique écrites dans le cadre de la lubrification, en tenant compte de la gravité. L'angle de contact est ici supposé égal à l'angle d'équilibre ($\Theta_e = 1$ rad à l'avant et l'arrière : il n'y a pas d'hystérésis) à une échelle microscopique. A l'avant et à l'arrière de la goutte on observe un zone de "transfert d'échelle" qui permet le passage de l'angle microscopique à l'angle macroscopique. Dans cette zone, la pente

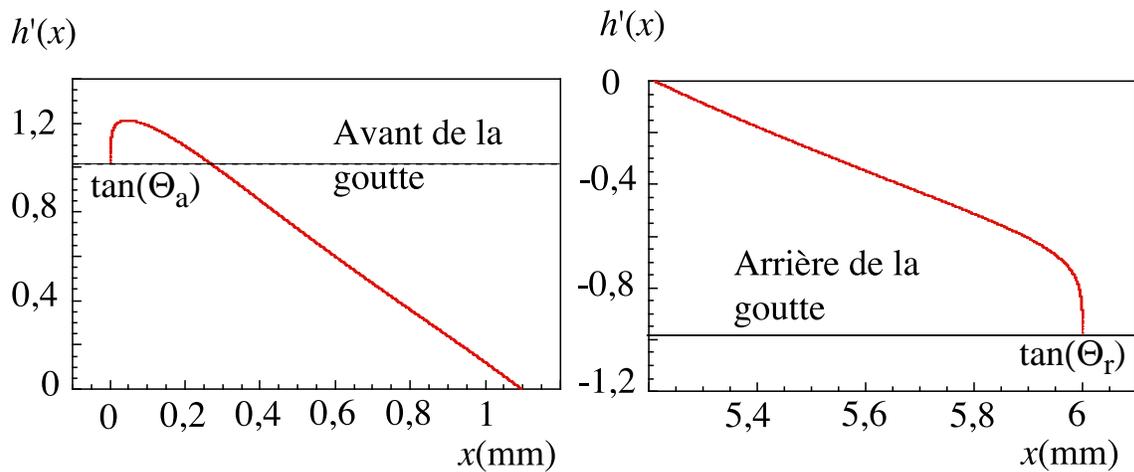


FIG. 3.1 – Pente le long de l’axe de symétrie d’une goutte simulée numériquement (a) à l’avant d’une goutte (b) à l’arrière d’une goutte. La condition aux limites supposée est que l’angle de contact microscopique est égal à l’angle d’équilibre. C’est ce qui explique la forte variation de pente près de la ligne de contact, en direction de l’angle de contact d’équilibre. Les valeurs de Θ_a et de Θ_r prises ici ne sont pas celles de l’expérience. La figure sert uniquement à donner une idée de la forme de la fonction obtenue.

dépend logarithmiquement de la distance à la ligne de contact. Il s’agit d’une brusque augmentation de la pente à l’arrière de la goutte (3.1(b)) et du passage par un maximum suivi d’une diminution de la pente à l’avant de la goutte (3.1(a)). En effet, la variation de pente aux faibles échelles doit permettre le passage de l’échelle macroscopique à l’échelle microscopique où l’angle de contact est $\Theta_a = 0,9$ rad à l’avant et $\Theta_r = 0,7$ rad à l’arrière de la goutte.

Les résultats obtenus expérimentalement sur une première goutte ruisselant à un nombre capillaire $Ca = 0,0080$ sont rappelés par la figure 3.2. Tout d’abord, le profil de la goutte (figure 2.6(a)) reconstruit ressemble beaucoup à une photo vue de côté de la même goutte (voir encart de la figure 2.6(b)). Par ailleurs, la pente de l’interface est fortement variable le long d’une goutte comme le laisse suggérer l’observation à l’oeil nu. Comme nous l’avons observé, il est donc délicat de définir une valeur pour l’angle de contact : la pente est variable tout au long de l’interface et il n’existe pas de valeur remarquable (plateau ou maximum) de la pente qui permettrait de définir proprement un angle de contact. Cela signifie qu’une mesure d’angle de contact est valable à une échelle donnée.

Cette expérience a été effectuée sur des gouttes ruisselant à des nombres capillaires différents. Les formes des gouttes obtenues (voir figure 3.3(a)) sont en bon accord qualitatif avec ce qui est observé à l’oeil nu. Les gouttes s’allongent et une inversion de courbure apparaît à l’arrière lorsque les gouttes ruissellent à grande vitesse. De plus, la dérivée

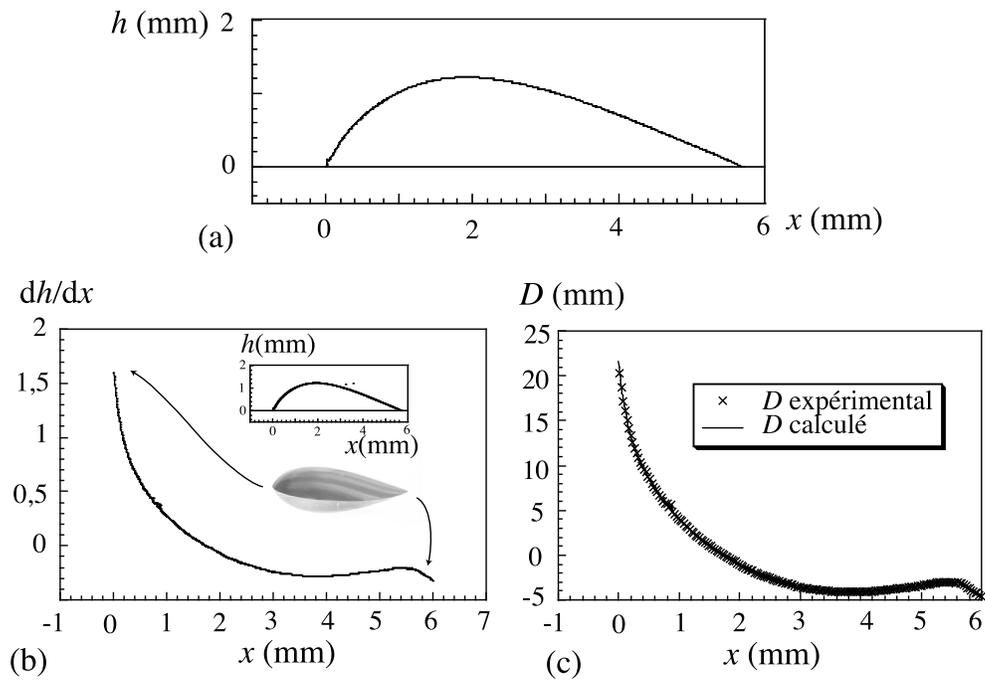


FIG. 3.2 – (a) Pente de la goutte reconstruite par intégration de la déviation du spot laser. (b) Forme de la goutte après intégration. (c) Vérification du bon ajustement de la courbe expérimentale de déviation du spot laser par la déviation recalculée à partir de la goutte intégrée.

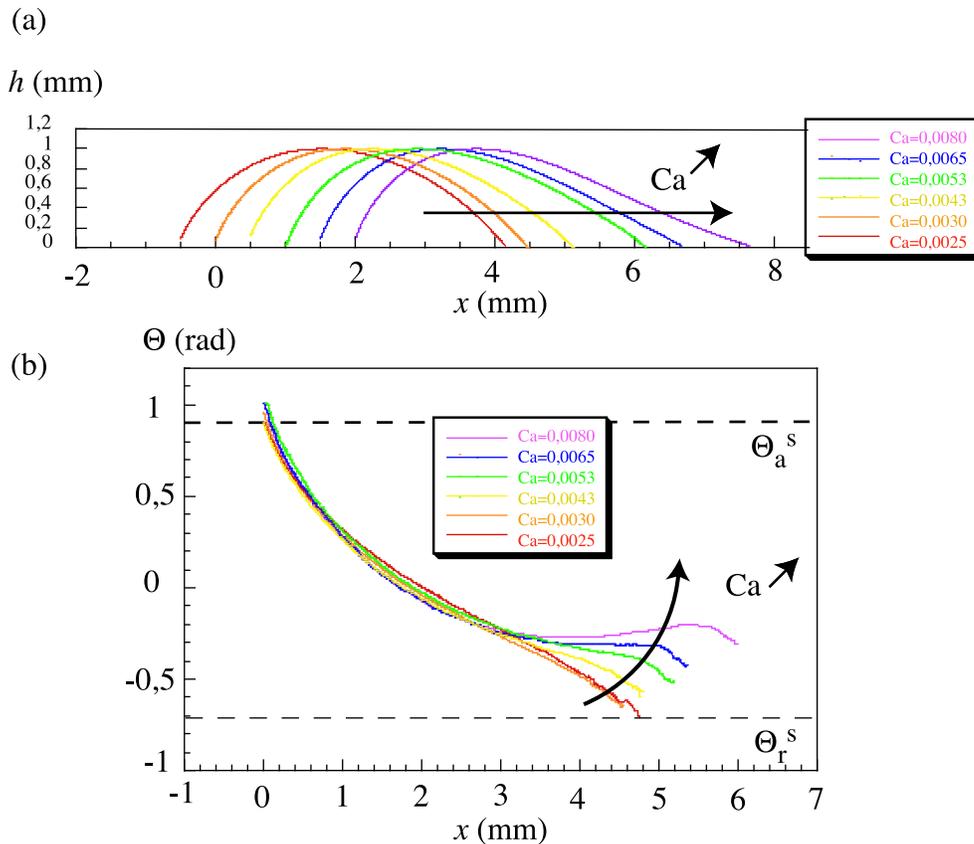


FIG. 3.3 – (a) Comparaison des profils de ces différentes gouttes. (b) Comparaison de la pente le long du profil de gouttes ruisselant à différentes vitesses.

s'éloigne progressivement d'une droite lorsqu'on augmente le nombre capillaire (voir figure 3.3(b)). A l'avant, la différence entre les courbes n'est pas nette. Il est difficile de voir la variation de l'angle de contact avec le nombre capillaire, par exemple. Par contre, à l'arrière, on observe clairement l'évolution de la pente de l'interface avec le nombre capillaire.

A l'arrière des gouttes les plus rapides, l'angle de contact augmente brusquement à partir d'une distance d'environ $100 \mu\text{m}$. Cette brusque variation de pente est comparable à ce qui est attendu si la condition aux limites à la ligne de contact donnait un angle de contact microscopique égal à l'angle de contact à l'équilibre. Sur la figure 3.3, les lignes en pointillés représentent les valeurs des angles statiques d'avancée et de reculée. La courbe est donc censée rejoindre ces limites respectives à l'avant et à l'arrière de la goutte. A l'avant de la goutte, on s'attend à une forte diminution de la pente après passage par un maximum. Mais ce régime ne semble pas être atteint du tout. On n'aperçoit aucun maximum et la pente ne semble pas diminuer à nouveau à l'approche de la ligne de contact. Cela semble signifier qu'à l'échelle de $30 \mu\text{m}$ à laquelle nous avons sondé l'interface, on observe le début d'une zone logarithmique à l'arrière mais pas à l'avant de la goutte.

Ces expériences nous permettent de dire qu'il existe une asymétrie entre l'avant et l'arrière de la goutte. Par contre, il reste impossible de conclure sur la condition aux limites à l'interface, par manque de résolution. Nous avons donc comparé des simulations numériques des équations de lubrification avec nos expériences pour voir si l'ajustement de nos données était compatible avec une angle de contact microscopique égal à l'angle de contact d'équilibre.

3.2 Comparaison aux simulations

Simulation de la pente des gouttes Nous avons donc simulé les profils de gouttes ruisselant plus ou moins rapidement en utilisant l'équation 1.8 complète. En effet, il est important de tenir compte de la gravité si on veut générer des gouttes réalistes, sinon seule la zone de variation logarithmique est atteinte. Mais cette fois, la condition aux limites n'est pas fixée à la ligne de contact. Il s'agit, en effet, d'ajuster les profils expérimentaux présentés sur la figure 3.3. Les conditions aux limites sont donc choisies en fonction des résultats expérimentaux. Tout d'abord à une échelle donnée (à une distance de l'ordre de 1 mm de la ligne de contact), la pente est fixée par celle de la courbe expérimentale. La courbure de l'interface à cette même distance de la ligne de contact est utilisée comme paramètre pour ajuster le mieux possible les profils expérimentaux.

Les comparaisons ne sont faites qu'à l'avant de la goutte. En effet, à l'arrière, les courbures transverses prennent beaucoup d'importance avec l'apparition du coin. L'équation 1.8 qui est écrite à une seule dimension ne permet plus de décrire aussi bien les profils.

Les profils "numériques" ainsi obtenus sont présentés sur la figure 3.4. Le code numérique reproduit très bien la réalité en terme de profil de goutte (même si l'ajustement n'est effectué que proche de la ligne de contact). En réalité, lorsque l'on compare plutôt les pentes le long du profil, la comparaison est beaucoup moins bonne. En effet, le calcul est fait dans les limites de la lubrification et on ne peut plus réellement considérer que les pentes sont faibles lorsque l'on s'approche de la ligne de contact.

Comme sur la figure 3.1, les courbes numériques ajustant la pente de la goutte le long de son axe central passent par un maximum très proche de la ligne de contact. Cela se voit à peine sur les graphiques. Malgré tout, on le devine sur les simulations de gouttes ruisselant le plus rapidement et un agrandissement du phénomène est proposé. Pour avoir une meilleure visualisation de cette chute de pente prévue à la ligne de contact, nous allons travailler au plus grand nombre capillaire ($Ca = 0,0080$) et utiliser une représentation différente. La figure 3.5 montre l'évolution de la pente h' de l'interface en fonction de son épaisseur h , normalisée par la longueur capillaire. La zone de transfert logarithmique, dans laquelle les modèles de Cox-Voinov et de de Gennes sont valables est bien visible : la pente diminue logarithmiquement en s'approchant de la ligne de contact.

Cette redescende ne débute qu'à une échelle très faible, inférieure à la résolution de

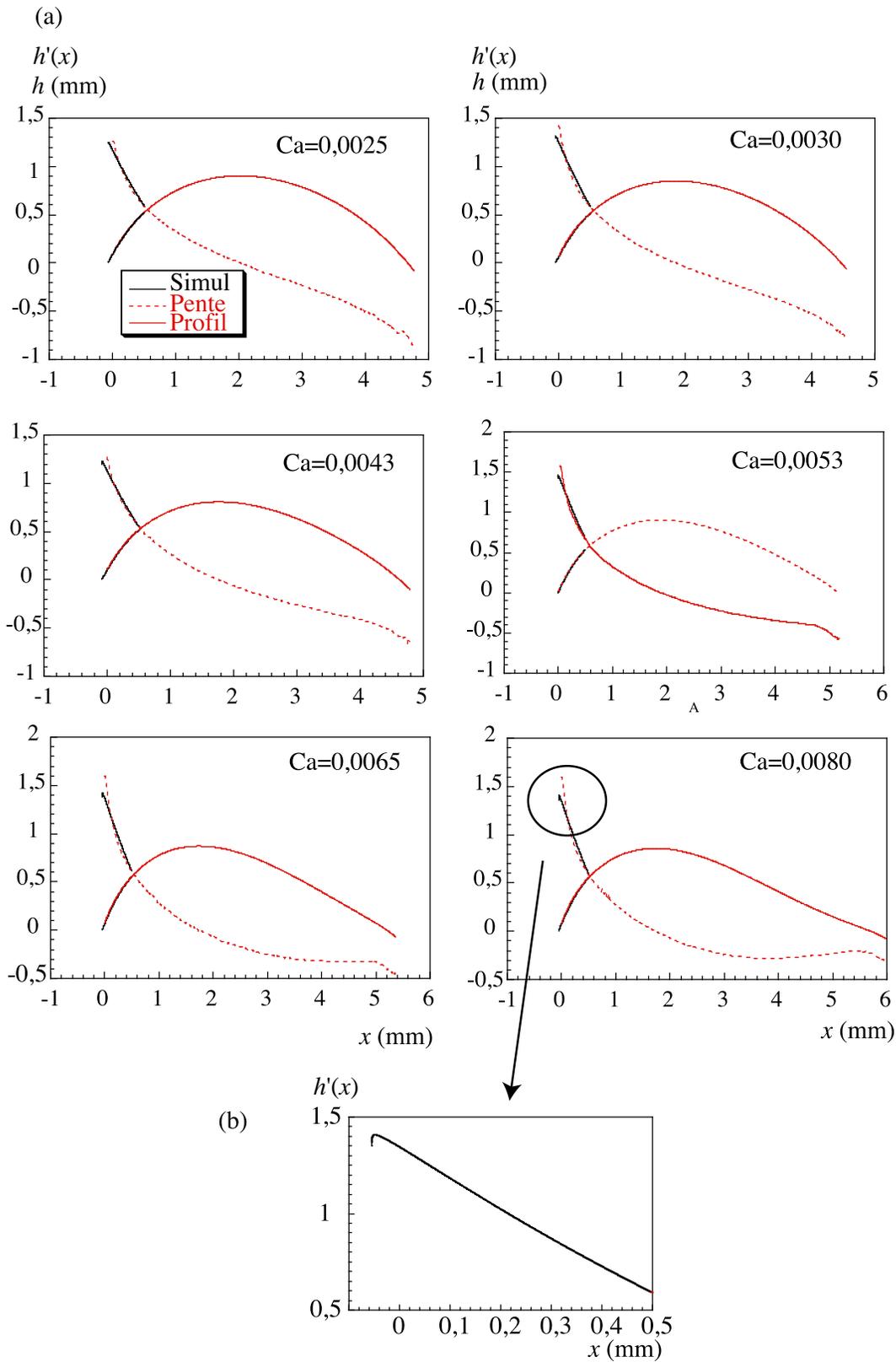


FIG. 3.4 – Gouttes simulées numériquement avec une pente égale à l’angle de contact d’équilibre à la ligne de contact. On voit ici leur profil pour des nombres capillaires croissants (trait noir plein), comparé au profils obtenus expérimentalement. Sur les mêmes graphiques sont comparés les dérivés des profils.

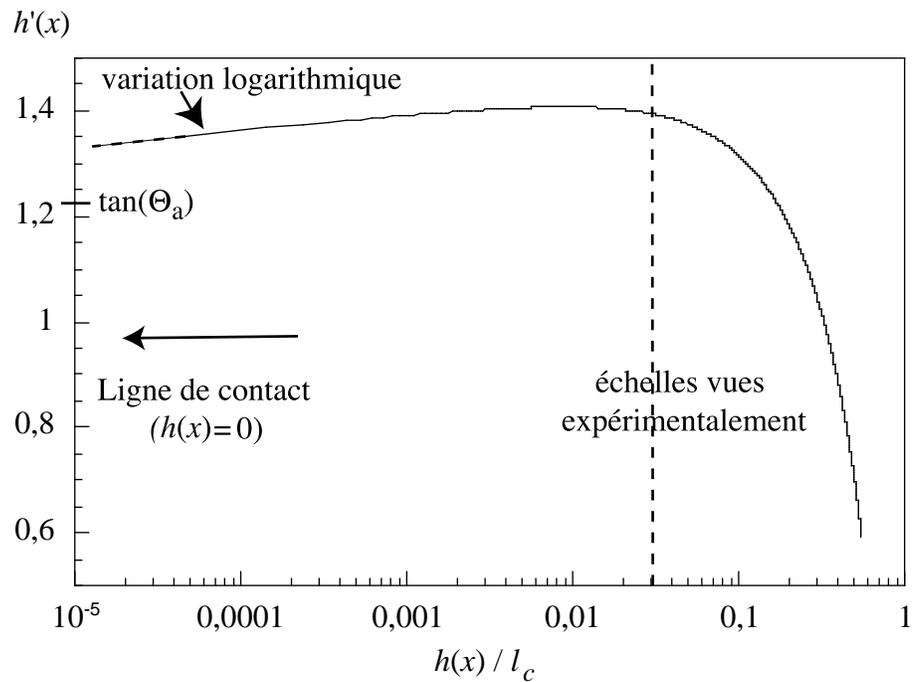


FIG. 3.5 – Goutte simulée numériquement avec un nombre capillaire de $0,0080$. La pente est portée en fonction de l'épaisseur de l'interface normalisée par la longueur capillaire. La pente passe par un maximum et diminue en approchant la ligne de contact en dessous d'une longueur typique de $10^{-2}l_c$.

notre expérience, de l'ordre de $10^{-2}l_c$, soit $15 \mu\text{m}$. Le régime logarithmique sera donc certainement difficile à atteindre à l'aide d'un spot laser qui ne donne qu'une résolution de $30 \mu\text{m}$. Il est donc logique de ne pas observer expérimentalement la redescente à l'avant de la goutte.

Si on comprend bien pourquoi la zone logarithmique n'est pas atteinte à l'avant de la goutte, lors de nos expériences, cela n'explique pas que l'on observe son amorce à l'arrière de la goutte. Mais, la zone logarithmique apparaît lorsque la gravité est négligeable. Or, à l'arrière de la goutte, la gravité est négligeable à une distance de $200 \mu\text{m}$ de la ligne de contact alors que à l'avant, elle est déjà négligeable à $40 \mu\text{m}$ de la ligne de contact. (voir figure 1.6). Cette redescente a donc lieu à une distance plus grande de la ligne de contact à l'arrière et peut être visualisée avec des méthodes optiques.

Simulation des diagrammes spatio temporels Nous avons simulé les diagrammes spatio-temporels obtenus sur les différentes gouttes de la figure 3.3. Le profil de goutte obtenu expérimentalement est alors traversé numériquement par un spot laser gaussien discrétisé de largeur $\sigma = 30$ microns. On calcule le chemin parcouru par chaque rayon lumineux issu du faisceau gaussien. L'intensité comprise entre deux rayons se conserve au cours du parcours optique ce qui permet de calculer l'intensité observée sur un écran derrière la goutte. Sur la figure 3.6, chaque ligne verticale représente la distribution d'intensité sur un écran pour une position du laser (celui-ci se "déplace" le long du profil de la goutte). Les résultats obtenus correspondent à ce que l'on attend sur une portion d'environ $1/6^{\text{eme}}$ du diagramme spatio temporel de la figure 2.3. Ces résultats montrent bien qu'il est normal de ne rien observer à l'avant d'une goutte. En effet, la redescente de l'angle de contact n'est visible que par une baisse d'intensité sur une verticale. Donc même sur une goutte sur laquelle un transfert d'échelle logarithmique existe à l'avant et à l'arrière, cette zone est difficilement visible à l'avant.

En sondant l'interface avec un spot laser, il apparaît donc que la zone de variation logarithmique de l'interface est atteinte à l'arrière de la goutte mais pas à l'avant. Le transfert aurait donc lieu à une échelle beaucoup plus petite à l'avant de la goutte. Ceci est lié au fait que la gravité est importante à une distance plus faible de la ligne de contact à l'avant de la goutte. Cette asymétrie est visible sur la figure 1.6. En ce qui concerne la condition aux limites à la ligne de contact, notre spot laser ne permet pas de sonder l'interface à une échelle suffisamment petite pour conclure si l'angle de contact microscopique est, ou non égal à l'angle de contact d'équilibre. Cette question reste donc ouverte. Enfin, les courbes mesurées montrent qu'aucune valeur particulière de la pente n'apparaît. On ne peut donc pas définir de manière unique un angle de contact. La valeur mesurée dépendra donc de l'échelle de mesure à laquelle on se place. Les mesures effectuées ici vont pourtant nous permettre d'éclairer les problèmes que nous avons rencontrés lors du test des méthodes de mesure et de leur comparaisons aux modèles.

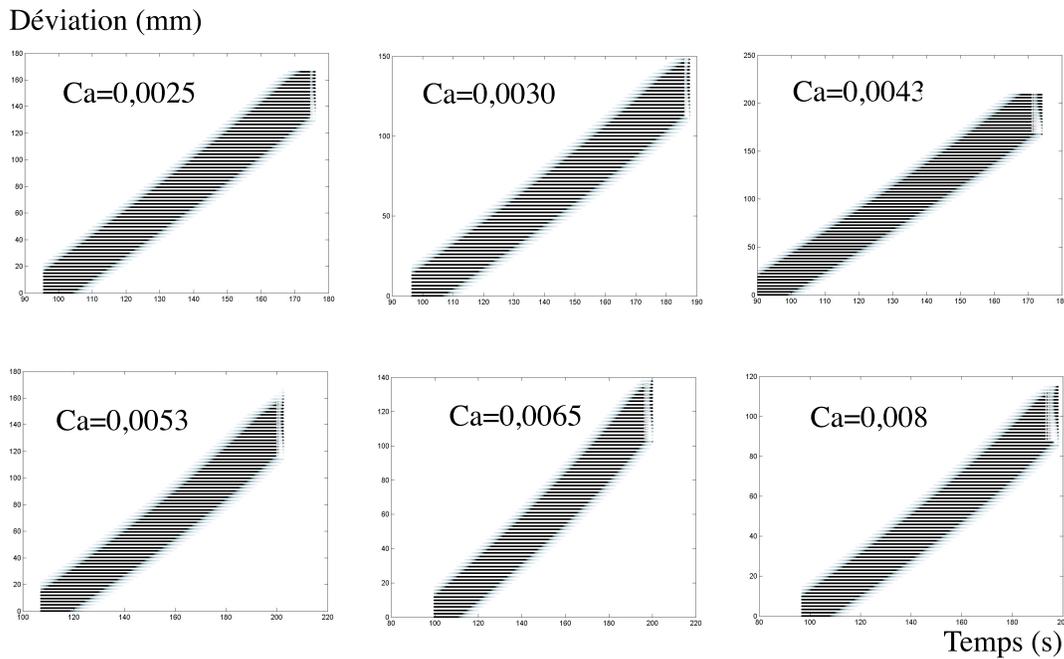


FIG. 3.6 – Simulation des diagrammes spatiotemporels obtenus à l’avant de gouttes simulées à différents capillaires.

3.3 Retour sur les deux méthodes de mesure

Tout d’abord, le profilage de gouttes permet de comprendre pourquoi les mesures d’angles de contact sont différentes selon la méthode utilisée. En effet, celles-ci ne sondent pas l’interface à la même échelle. Nous avons vu que la nappe laser permet d’atteindre une valeur de l’angle de contact à une distance d’environ $10 \mu\text{m}$ de la ligne de contact. En ce qui concerne la méthode des cercles, l’ajustement par une calotte sphérique est fait à une distance d’environ $500 \mu\text{m}$ de la ligne de contact. La valeur obtenue provient ensuite d’une extrapolation à la ligne de contact. On peut considérer que cette extrapolation est obtenue par l’ajustement de la pente par une droite à une échelle macroscopique¹. La figure 3.7 montre que la valeur déduite de l’angle de contact correspond alors à la valeur de la pente de l’interface à une distance de l’ordre de $200 \mu\text{m}$ ². Nous avons donc deux méthodes de mesure qui permettent de sonder l’interface à des échelles différentes.

En ce qui concerne la comparaison des résultats obtenus avec les modèles théoriques proposés, le profilage des gouttes nous éclaire beaucoup. En effet, il s’avère qu’à l’avant de la goutte, la zone logarithmique n’est pas encore atteinte. Nos mesures sont donc faites

¹C’est une approximation mais on a vu dans le second chapitre que la dérivée d’une calotte sphérique est presque linéaire.

²On trouve une échelle plus petite que sur les simulations numériques. En effet, celles-ci n’avaient pas des longueurs réalistes. De plus, la goutte était vraiment très déformée et exhibait un coin à l’arrière. Ce n’est pas le cas là où la majorité de nos mesures sont effectuées, comme sur la figure 3.7

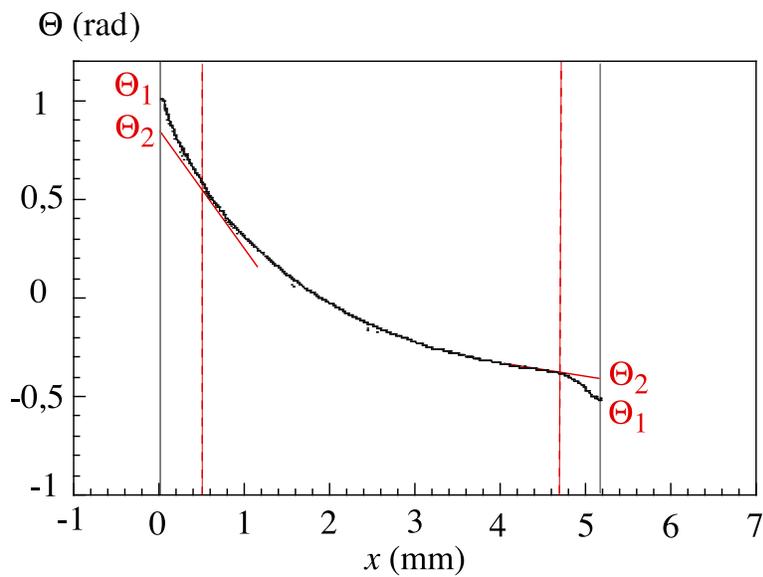


FIG. 3.7 – On voit ici la différence entre les mesures obtenues en utilisant la méthode laser (Θ_1) et la méthode des cercles (Θ_2). A l'avant comme à l'arrière de la goutte on note que $\Theta_1 \geq \Theta_2$

à une échelle où le modèle de Cox-Voinov comme celui de de Gennes ne sont pas censés s'appliquer. En particulier, il est logique qu'un simple changement d'échelle ne permette pas d'expliquer les différents résultats obtenus avec différentes méthodes de mesure. Dès lors, il paraît plutôt étonnant que les modèles décrivent si bien les données dans certaines situations [27] [28] [5].

Conclusion

D'un point de vue théorique, le problème des lignes de contact dynamiques reste ouvert à de nombreux points de vue. La condition aux limites à la ligne de contact reste problématique même s'il semble raisonnable dans un premier temps d'y imposer l'angle de contact d'équilibre. Les équations ne peuvent pas être résolues analytiquement de façon simple et même la résolution numérique pose de nombreux problèmes.

Nos expériences de profilage de gouttes à l'aide d'un spot laser ont permis de mettre en évidence une asymétrie entre l'avant et l'arrière d'une goutte. Une zone logarithmique de passage du macroscopique à au microscopique est en effet observée à l'arrière mais pas à l'avant à l'échelle de 30 microns à laquelle sont effectuées les expériences. Cette asymétrie a des conséquences importantes sur les observations expérimentales.

Nous avons pourtant présenté et caractérisé deux méthodes de mesures qui sont effectuées à des échelles différentes. Celles-ci nous permettent d'avoir une approche macroscopique et expérimentale du problème. La méthode laser permet d'obtenir une mesure d'angle de contact à une échelle de 30 μm avec le spot et de 10 μm avec la nappe laser. L'ajustement par des cercles donne une valeur à une échelle plus proche de 200 μm . Au vu des mesures effectuées par spot laser, ces échelles sont trop importantes pour être dans la zone de transfert d'échelle logarithmique, au moins à l'avant de la goutte. Or les modèles théoriques, issus de l'hydrodynamique, qui sont à notre disposition postulent tous que les mesures sont effectuées dans la zone de transfert d'échelle.

On peut malgré tout chercher à décrire l'évolution des données grâce à ces modèles. Le modèle de de Gennes décrit très bien les données obtenues au laser et le modèle de Cox-Voinov celles obtenues par des cercles. Par contre, un simple changement d'échelle ne permet pas à chacun des modèles de décrire proprement les données obtenues par l'autre méthode. Comme la mesure n'est pas effectuée dans la zone logarithmique, il est logique que le changement d'échelle ne donne pas les bons résultats.

Finalement, il reste deux problèmes non résolus. Premièrement, la question de la condition aux limites est non résolue, nos expériences ne permettant pas de déterminer la valeur de cette condition. Deuxièmement, il s'avère que toutes les mesures effectuées à une échelle macroscopique ou, même mésoscopique, sont hors de la zone logarithmique, ce qui empêche d'utiliser les modèles hydrodynamiques simplifiés de Cox-Voinov ou de de Gennes pour décrire le problème. Par contre, il est toujours possible de se placer à une échelle donnée

et de mesurer un angle de contact. Celui-ci est alors exploitable à condition d'effectuer des mesures cohérentes, toujours à la même échelle.

Dans la suite, nous allons donc utiliser la méthode de la nappe laser dont nous savons maintenant qu'elle nous permet d'avoir une mesure de l'angle de contact macroscopique à une échelle d'environ $10\ \mu\text{m}$ pour explorer le comportement de gouttes d'un point de vue tridimensionnel. Malgré tout les problèmes qui restent à résoudre pour comprendre la dynamique de la ligne de contact, nous verrons que certaines conclusions sur le comportement macroscopique de l'interface peuvent quand même être tirées.

Deuxième partie

Ruissellement de gouttes

Chapitre 1

Introduction : des gouttes pointues ...

Nous allons ici utiliser une approche plus macroscopique pour explorer la forme des gouttes d'un point de vue tri-dimensionnel. En particulier, nous allons voir que la vitesse de mouillage maximale observée couramment dans les expériences comme dans les procédés de traitement de surface est à l'origine d'une instabilité en coin qui ne peut être décrite qu'en trois dimensions.

Les processus de revêtement de surfaces par dépôt d'un film fin de liquide sont très utilisés dans l'industrie : enduisage de pellicule photographique argentique (BASF, KODAK), dépôt d'adhésif sur des autocollants ou revêtement stratifié des emballages alimentaires. La rapidité du procédé est alors un paramètre prioritaire. Mais, celle-ci est limitée par des phénomènes physiques liés au mouillage.

Par exemple dans le procédé d'enduisage par un rideau liquide décrit en figure 1.1(a), de petites bulles d'air sont entraînées à grande vitesse d'étalement, induisant des défauts dans le revêtement. Cette vitesse maximale a été largement étudiée dans la littérature. Burley, un des pionniers, [40] a caractérisé parmi les premiers cet entraînement. Par la suite, les recherches se sont tournées vers des moyens de repousser cette vitesse maximale d'enduisage afin de pouvoir gagner en efficacité et en rapidité. L'utilisation de liquides contenant des particules [41] ou des fluides complexes est une technique pour faire reculer cette transition [42]. Il est aussi possible d'appliquer une différence de pression entre les deux faces du film à étaler.

Une autre technique, le dip-coating, consiste à tirer une plaque hors d'un bain de liquide à vitesse constante (voir figure 1.1(b)), la rapidité du procédé est, cette fois, limitée par la vitesse maximale de dé mouillage. En effet, en mouillage partiel, la ligne de contact, pour déposer un film, doit reculer à une vitesse supérieure à une vitesse critique. Toutefois, cette vitesse atteinte, la ligne de contact a tendance à s'incliner afin que sa vitesse (c'est à dire la vitesse du front liquide projetée perpendiculairement à la ligne de contact) reste constante et égale à cette vitesse maximum de dé mouillage (voir figure 1.2(b)). C'est,

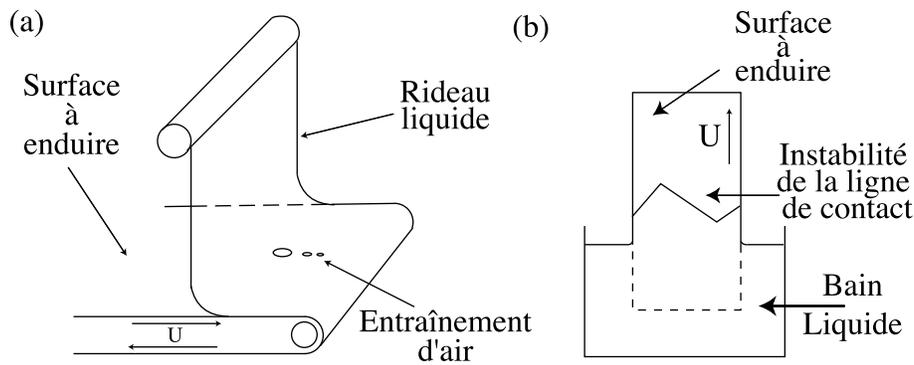


FIG. 1.1 – (a) Revêtement d’une surface grâce à un rideau liquide tombant. Entraînement d’air à la ligne de contact à haute vitesse. (b) Dip-coating : plaque tirée hors d’un bain : on observe une instabilité de la ligne de contact à haute vitesse.

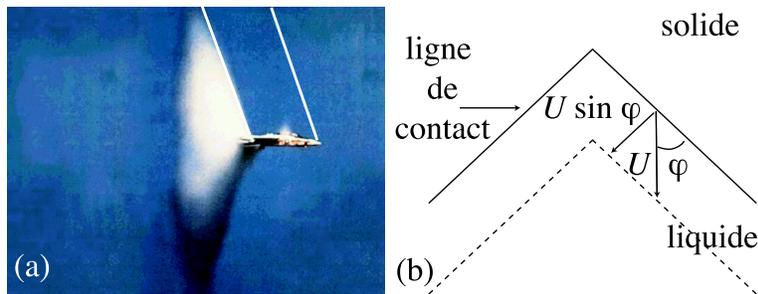


FIG. 1.2 – (a) Cône de Mach à l’arrière d’un avion avançant à une vitesse supersonique (b) Inclinaison de la ligne de contact permettant de conserver une vitesse perpendiculaire à la ligne de contact égale à la vitesse critique de démouillage.

en tout cas l’hypothèse proposée par Blake [43]. L’inclinaison de la ligne de contact est ainsi un moyen pour le front de liquide de reculer la transition de mouillage en diminuant la vitesse réelle de la ligne de contact. En ce sens, on peut comparer ce phénomène à l’apparition du cône de Mach à l’arrière d’un avion avançant à une vitesse supersonique : l’onde de choc avance à la vitesse du son alors que l’avion est à une vitesse bien supérieure (voir figure 1.2).

Un phénomène de déstabilisation d’une ligne de contact comparable à celui-ci a été observé par Podgorski *et al.* [21]. En effet, lorsqu’une goutte ruisselle sur un plan incliné, elle prend des formes différentes en fonction de sa vitesse (voir figure 2.6). Elle est ronde à faible vitesse mais il existe une transition induisant une instabilité très proche de celle observée par Blake : à grande vitesse, la ligne de contact s’incline et forme une singularité ”en coin” à l’arrière. A vitesse encore plus importante on observe une inversion de courbure du front arrière de la goutte, laissant apparaître un cusp qui se déstabilise en laissant de petites gouttelettes perler à l’arrière de la goutte.

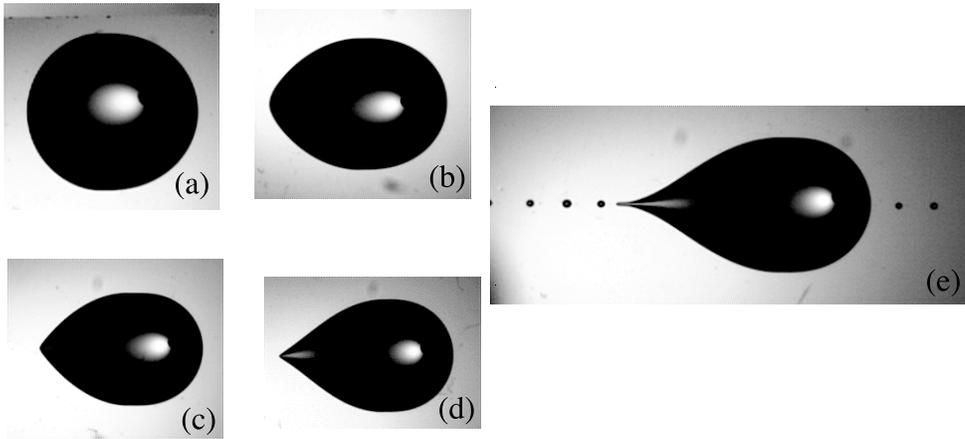


FIG. 1.3 – Evolution de la forme d’une goutte ruisselant sur un plan incliné à une vitesse de plus en plus en grande. Après un régime où les gouttes sont rondes, on observe l’apparition d’une singularité en coin puis une inversion de courbure à l’arrière de la goutte (cusp) et enfin une dynamique de perlage. Clichés : Nolwenn Le Grand [5]

Une explication identique à celle de Blake a été invoquée [21] pour expliquer cette transition vers une goutte pointue à l’arrière : la formation d’un coin serait une manière d’éviter la transition vers le mouillage en inclinant la ligne de contact et en conservant sa vitesse ($U \sin \phi$) constante et égale à une vitesse critique. On a alors une loi reliant l’ouverture du coin au nombre capillaire : $\sin \phi \propto 1/Ca$.

Au delà de l’importance industrielle un objet tel que le coin est aussi intéressant à étudier d’un point de vue fondamental. Tout d’abord, on peut le rapprocher de singularités semblables observées dans les liquides. Ainsi, lors d’expériences incluant des cylindres tournant dans un liquide [44] [45] ou l’aspiration d’un liquide dans un capillaire [46], les fluides peuvent former des cusps très semblables, avec de très petits rayons de courbure.

De plus, le coin semble être un objet macroscopique qui existe pour des raisons profondes liées à la physique de la ligne de contact. L’étude de la transition vers le coin est donc un bon moyen pour sonder des effets microscopiques et, en particulier, pour comprendre ce qu’il se passe à la ligne de contact. Ce chapitre propose d’explorer les conditions aux limites à la ligne de contact, sur des gouttes rondes et pointues afin d’aller plus loin dans la compréhension de la transition vers le coin. C’est de plus une nouvelle manière de sonder ce qu’il se passe à la ligne de contact avec une approche plus macroscopique puisque les méthodes optiques que nous avons utilisées ne nous permettent pas de conclure sur les conditions aux limites microscopiques. Plus généralement, l’inclinaison des lignes de contact due à l’instabilité décrite ci-dessus pose la question des lignes de contact inclinées par rapport à l’écoulement global.

Pour mieux comprendre l’instabilité, nous avons donc commencé par explorer la dynamique des lignes de contact inclinées en mesurant la distribution d’angle de contact autour

des gouttes en utilisant une méthode laser ainsi que le champ de vitesse à la surface d'une goutte ronde. Par la suite, nous avons pu utiliser ces résultats et des mesures de champ de vitesse dans une goutte en coin pour vérifier, en collaboration avec J. Snoeijer [47], un modèle théorique du coin écrit dans la continuité de celui proposé par L.Limat et H.Stone [48] [6].

Chapitre 2

Tourner autour d'une goutte

La singularité en coin pose le problème des lignes de contact inclinées. Pour aborder cette question, il est judicieux de considérer la goutte comme un objet réellement tridimensionnel. La mesure de l'angle de contact sur le pourtour de la goutte prend alors tout son sens. En effet, même en l'absence de coin, on peut considérer que la ligne de contact est inclinée d'un angle ϕ (voir figure 2(b)) par rapport à la vitesse de la goutte en chaque point de sa circonférence. C'est un système très pratique pour étudier l'influence de l'inclinaison de la ligne de contact sur sa dynamique puisque celle-ci varie continûment depuis l'avant jusqu'à l'arrière de la goutte. Or, jusqu'ici, les seules mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'avant et l'arrière de la goutte (figure 2(a)). C'est pourtant une mesure restrictive puisque l'on peut, en réalité, définir un angle de contact local Θ tout au long de la ligne triple solide/liquide/gaz (voir figure 2(b)).

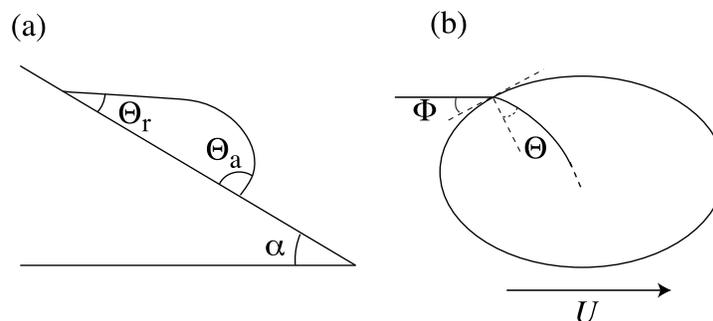


FIG. 2.1 – (a) Mesure de l'angle d'avancée Θ_a et de l'angle de recul Θ_r sur une goutte ruisselant sur un plan incliné d'un angle α (b) Mesure de l'angle de contact local Θ à un endroit quelconque de la ligne de contact (angle mesuré selon la plus grande pente).

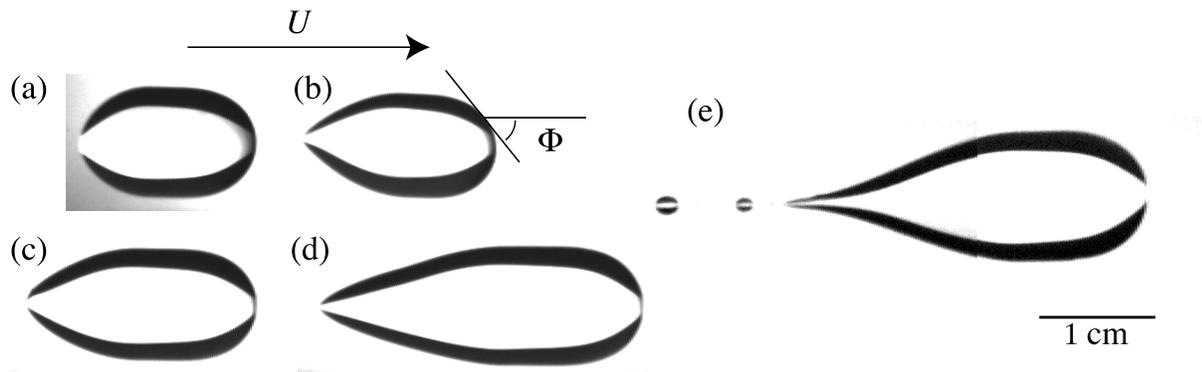


FIG. 2.2 – Flaques ruisselant de plus en plus rapidement. On observe, comme pour des gouttes, une forme arrondie (a) à petite vitesse, l'apparition d'un coin à l'arrière (b) à (d) à vitesse suffisamment importante puis un pincement et une instabilité de perlage (e).

2.1 Train de gouttes, flaques et nappe laser

La mesure de la distribution d'angles de contact autour d'une goutte a été effectuée sur le même dispositif expérimental que celui présenté dans la partie précédente sur des gouttes d'huile silicone 47V50 (voir annexe). Les gouttes sont engendrées par une seringue et ruissellent sur un substrat plus ou moins incliné recouvert d'un vernis fluoré (voir annexe) permettant d'être en condition de mouillage partiel. Ces mesures ont été effectuées non plus sur de petites gouttes mais sur des flaques (grosses gouttes aplaties par la gravité). Celles-ci font environ 1 cm de large et 1 à 3 cm de long. Elles font autour de 30 mm^3 , soit six fois plus grosses que les gouttes de la figure 2.6 qui font autour de 6 mm^3 . Pour observer les flaques en vue de dessus, on place un écran diffuseur blanc d'une largeur comparable à celle des flaques en dessous de la plaque de verre où elles ruissellent. Cet écran est éclairé par une fibre optique. Les flaques sont ainsi éclairées par diffusion et, en première approximation, on peut considérer que les rayons lumineux proviennent tous du même endroit parce que l'écran est relativement petit. La flaque apparaît alors blanche (voir figure 2.2) à l'endroit où l'interface est parallèle à la plaque de verre (car écrasée par la gravité). Les zones noires correspondent aux zones courbées. C'est la zone d'influence de la longueur capillaire. On observe, à l'arrière de la flaque, l'apparition d'une singularité en coin, semblable à celle observée sur des gouttes, ainsi qu'un phénomène de perlage pour des vitesses de ruissellement plus élevées.

Pour mesurer l'angle de contact, on utilise la méthode de la nappe laser présentée dans le chapitre précédent. Celle-ci est posée perpendiculairement à la plaque de verre (voir figure 2.3). Nous avons utilisé des flaques pour effectuer ces mesures car elles peuvent

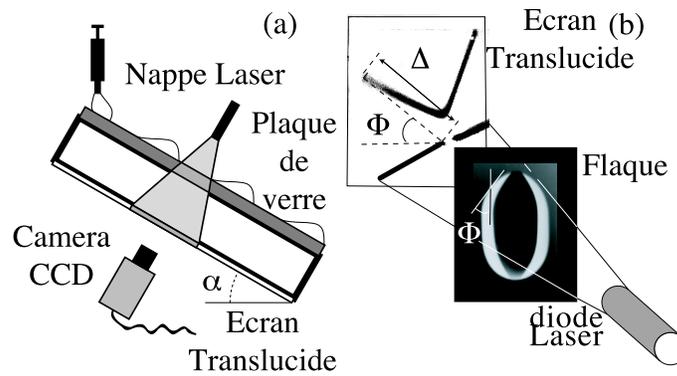


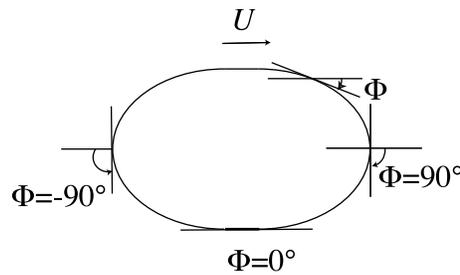
FIG. 2.3 – (a) Génération d’un train de gouttes ruisselant sur un plan incliné d’un angle α . La nappe laser placée perpendiculairement au substrat permet de mesurer la distribution de l’angle de contact autour d’une flaque. (b) Figure de réfraction typique obtenue en coupant une flaque par une nappe laser. La longueur Δ est liée à la valeur de l’angle de contact à l’endroit précis où la nappe intersecte la ligne de contact. Cette position est paramétrée par l’angle Φ .



FIG. 2.4 – Différentes figures de réfraction observées lors du passage de la goutte dans le plan laser.

difficilement être effectuées sur de toutes petites gouttes. En effet, la figure de réfraction de la nappe laser est alors difficile à interpréter : la courbure est assez importante dans la direction tangentielle à la goutte. Les ”cornes” lumineuses observées en sont très élargies et l’on perd beaucoup de précision. La courbure de l’interface est un peu plus faible sur des flaques. De plus, la zone plate située au dessus de la flaque permet l’existence d’une zone où la nappe n’est pas déviée et donc de différencier facilement la réfraction due à chaque côté de la goutte.

La nappe laser reste statique et les gouttes, qui ruissellent, traversent le plan laser. En filmant l’évolution de la figure de réfraction (voir figure 2.4), on balaie toute la ligne de contact. Pour chaque image du film, on peut extraire la valeur de l’angle de contact à l’endroit où la nappe coupe la flaque, cette position étant paramétrée par la valeur de l’angle Φ défini sur la figure 2.3(b).


 FIG. 2.5 – Angle ϕ autour d'une goutte.

Les courbes obtenues dans le chapitre précédent montrent que l'angle de contact Θ grandit en s'approchant de la ligne de contact. On considère que la déviation la plus grande (qui correspond à la courbure la plus importante) nous donne la valeur de l'angle de contact. Comme il a été proposé au chapitre précédent, l'angle de contact est défini comme la pente de l'interface mesurée à l'échelle la plus petite possible, en l'occurrence environ 10 microns. Grâce au système d'équations 2.8 à 2.10, inversé informatiquement, on peut remonter depuis chacune des images de réfraction de la figure 2.4 à la valeur de l'angle Θ grâce à la longueur de la déviation maximale. De plus, l'angle Φ nous donne l'inclinaison de la ligne de contact à l'endroit précis où est effectuée la mesure.

2.2 Une courbe maîtresse pour Θ

L'application de cette méthode permet donc l'extraction de la valeur de l'angle de contact Θ tout autour des flaques, paramétré par l'angle Φ entre la verticale et la direction de la ligne de contact. Cet angle varie continuellement entre 90° à l'avant de la goutte et -90° à l'arrière (voir figure 2.5).

Sur la figure 2.6 on observe la variation de l'angle de contact local en fonction de l'angle Φ , mesuré pour des flaques ruisselant à des vitesses différentes. L'angle de contact est maximum à l'avant de la goutte ($\phi = 90^\circ$). Entre l'avant et l'arrière, Φ varie continuellement ainsi que l'angle de contact. Celui-ci diminue jusqu'à l'arrière de la goutte où Θ est égal à l'angle de contact dynamique de reculée ($\Phi = -90^\circ$).

L'interprétation de Blake et de Podgorski de l'inclinaison de la ligne de contact observée lors de l'instabilité suggère de regarder la variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne de contact. Celle-ci est la vitesse de l'écoulement global projetée perpendiculairement à la ligne de contact. En effet, dans leurs deux expériences, l'inclinaison de la ligne de contact permet que cette vitesse reste constante et égale à la vitesse maximale de démouillage. Ce n'est donc pas la vitesse globale du front qui a une importance physique mais bien la vitesse de la ligne de contact, c'est à dire la vitesse de la flaque projetée perpendiculairement à la ligne de contact. Si l'on généralise cette hypothèse à toute la ligne de contact et, en particulier à l'inclinaison de celle-ci tout autour

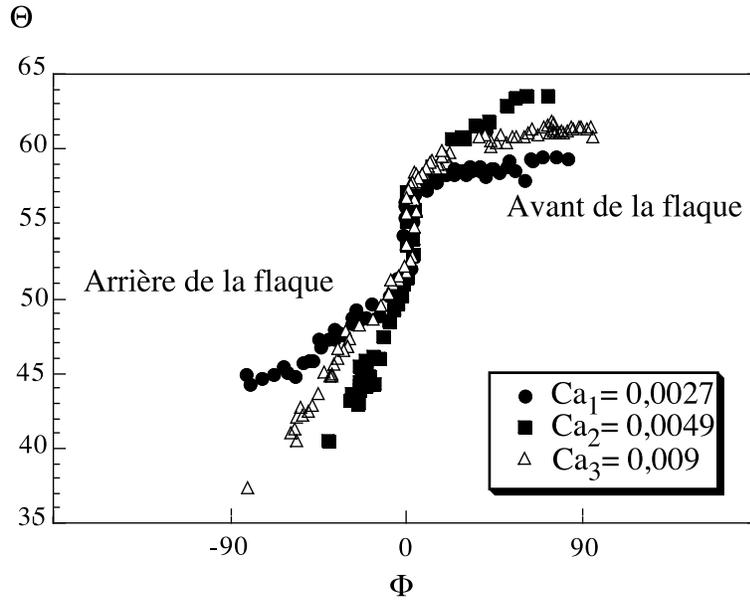


FIG. 2.6 – Distribution de l'angle de contact autour d'une flaque.

d'une goutte, on peut s'attendre à ce que le bon paramètre physique pour déterminer l'évolution de l'angle de contact soit le nombre capillaire local basé sur la vitesse $U \sin \phi$.

On peut construire un nombre capillaire sur cette vitesse locale, variable autour de la goutte, $ca = Ca \sin \Phi = \frac{\eta U}{\gamma} \sin \Phi$. A l'avant et à l'arrière de la goutte, il est égal (au signe près) au nombre capillaire de la goutte qui est le paramètre utilisé dans tous les modèles pour décrire l'évolution des angles de contact dynamiques Θ_a et Θ_r . Si on porte maintenant l'angle de contact en fonction de ce nombre capillaire local ca , on observe que toutes les courbes se retrouvent sur une courbe maîtresse (voir figure 2.7(a)).

Plusieurs observations peuvent être faites sur chaque courbe de la figure 2.7(a). A l'avant de la flaque, $Ca \sin \Phi = Ca$ et l'angle de contact mesuré est l'angle de contact dynamique d'avancée. Θ diminue ensuite avec le nombre capillaire jusqu'à l'arrière de la goutte ($ca \leq 0$) où l'angle de contact a la valeur de l'angle dynamique de reculée.

Il existe une plage où le nombre capillaire local est nul. Elle correspond à l'endroit où la ligne de contact est parallèle à la direction globale de la goutte. C'est aussi la plage sur laquelle l'angle de contact parcourt l'hystérésis de mouillage. Il est intéressant de remarquer qu'augmenter la valeur de l'hystérésis revient à allonger cette partie de la goutte sans modifier la forme qu'elle peut avoir à l'avant et à l'arrière (voir les images rappelées figure 2.8).

Pour la goutte la plus rapide à l'arrière de laquelle une singularité en coin est apparue, le nombre capillaire minimal à l'arrière n'est pas le symétrique du nombre capillaire à l'avant de la flaque. L'expérience est en effet effectuée sur une flaque en coin. La vitesse de la ligne de contact est donc limitée par la vitesse critique $U \sin \phi_c$ définie par l'ouverture Φ_c du coin. Dans le coin, l'angle de contact est donc constant et égal à un angle de contact

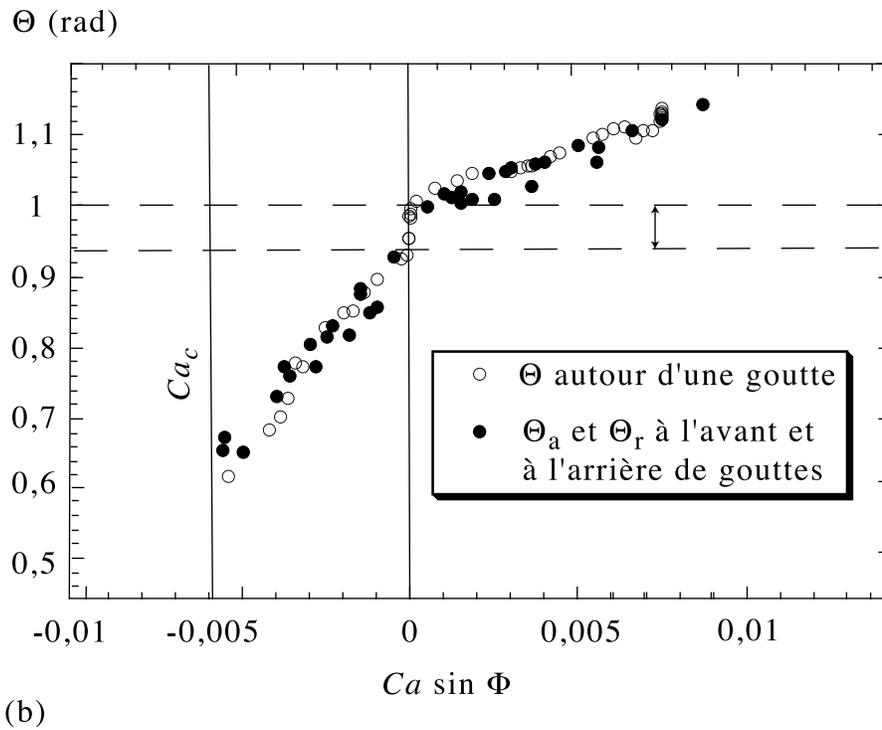
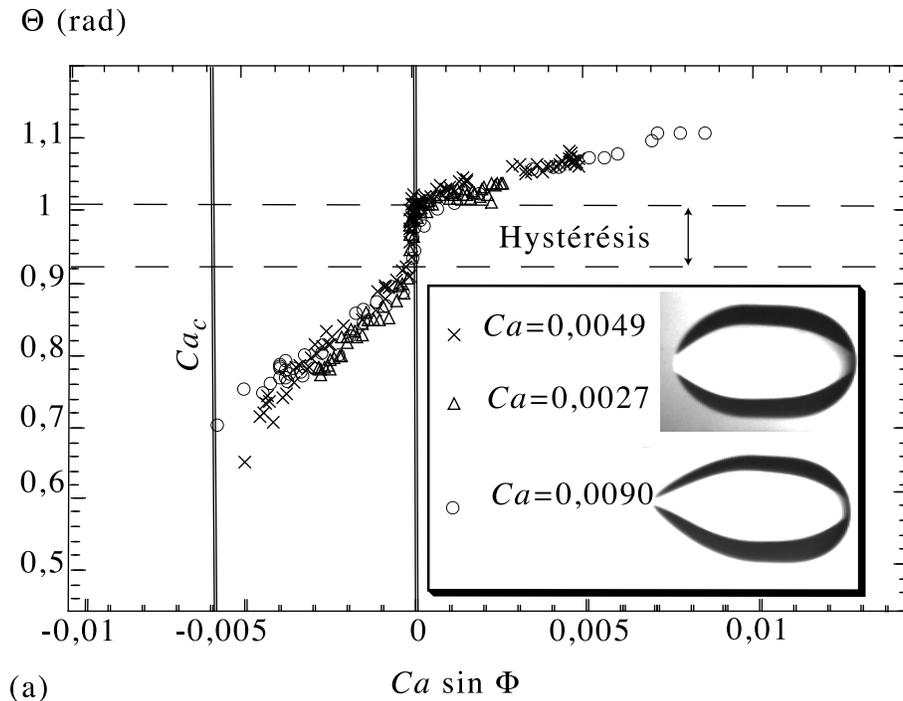


FIG. 2.7 – (a) Mesures d’angles de contact effectuées autour de différentes gouttes ruiselant à des vitesses différentes se retrouvant sur une courbe maîtresse lorsqu’elles sont portées en fonction de la quantité $Ca \sin \Phi$. (b) Comparaison entre des mesures d’angles de contact effectuées à l’avant et l’arrière d’une goutte avec un spot laser et des mesures effectuées tout autour d’une flaque portées en fonction du nombre capillaire, variable tout autour de la goutte.

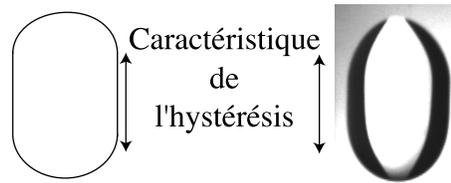


FIG. 2.8 – Ligne verticale correspondant à la présence de l’hystérésis.

critique de valeur non nulle. Sur une telle courbe, on peut donc mesurer l’angle de contact critique ainsi que la vitesse critique de transition en coin bien que les gouttes observées ruissellent plus rapidement que si elles étaient parfaitement à la transition.

La bonne superposition des données tend à montrer que le nombre capillaire local ca est le paramètre pertinent pour décrire l’évolution de l’angle de contact. Une dernière vérification a été faite en comparant les résultats obtenus autour d’une goutte à la mesure des angles de contact Θ_a et Θ_r effectuée sur des petites gouttes en utilisant le spot laser. Les points noirs de la courbe 2.7(b) sont des mesures à l’avant et à l’arrière de différentes gouttes ruisselant à différentes vitesses. Ces angles sont portés en fonction du nombre capillaire de chaque goutte Ca , généralement utilisé pour décrire leur évolution. A l’avant et à l’arrière, on a justement $ca = Ca$ donc on attend une superposition des données avec la courbe obtenue en mesurant la distribution de Θ autour de la goutte. On observe une très bonne superposition des données. Finalement, tout ceci prouve que le nombre capillaire pertinent pour décrire l’évolution des angles de contact dynamique est basé sur la vitesse de la ligne de contact. L’évolution de l’angle de contact est donc le même si l’on fait varier le nombre capillaire ca en augmentant la vitesse globale de la goutte ou en inclinant plus ou en tournant autour de la goutte.

On peut à présent se demander pourquoi la vitesse importante pour décrire l’évolution de l’angle de contact est la vitesse de la ligne de contact. La vitesse du liquide pourrait très bien avoir une composante tangentielle qui aurait son importance. Quel est le champ de vitesse dans une goutte ?

Chapitre 3

Champ de vitesse dans une goutte arrondie

3.1 Poudrage de gouttes

Afin d'explorer expérimentalement le champ de vitesse à la surface d'une goutte, l'expérience suivante a été mise en place : de petites particules de colorant en poudre sont déposées sur le substrat. Lorsque la goutte ruisselle elle entraîne ces petites particules (voir figure 3.1). L'écoulement est tel que, dans un premier temps, les particules ne se mélangent pas au liquide et restent en surface. En filmant une telle goutte (voir figure 3.2(a) et 3.2(b)), on peut observer le déplacement des particules dans la goutte.

La figure 3.2(b) montre les trajectoires dans le référentiel du laboratoire. Elle est obtenue par superposition des images successives obtenues en filmant les particules à la surface de la goutte. Comme la goutte avance dans ce référentiel, l'écoulement est instationnaire. La figure est donc assez difficile à interpréter. La photo de la goutte au

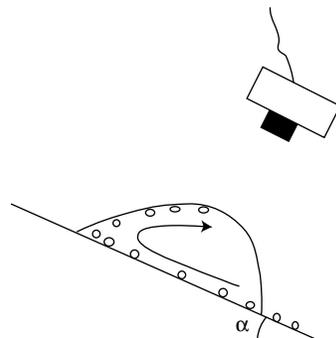


FIG. 3.1 – Mesure du champ de vitesse à la surface d'une goutte. Des particules sont déposées à la surface du substrat et entraînées par la goutte lors de son ruissellement. Les trajectoires de ces particules sont filmées à la camera CCD.

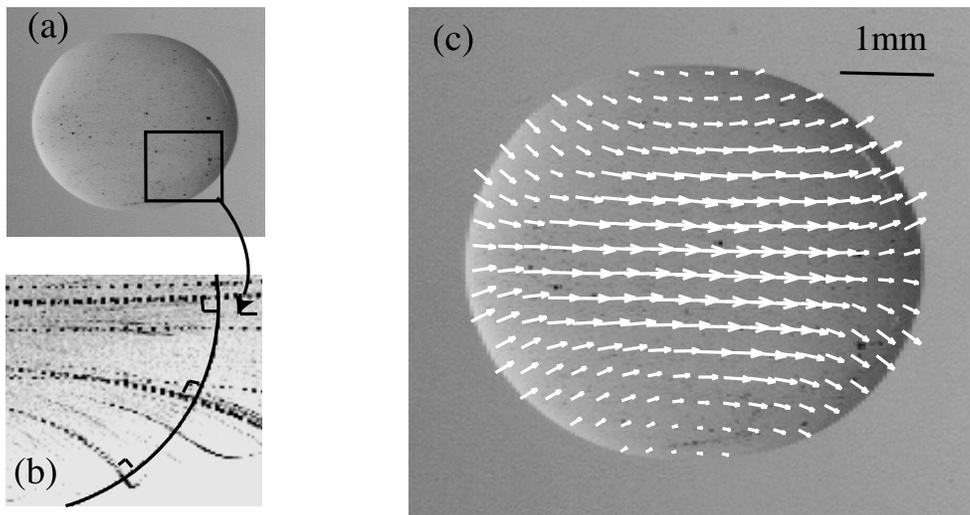


FIG. 3.2 – (a) Vue de dessus d’une goutte ronde ayant ruisselé sur des particules. Celles ci sont à présent visibles à sa surface. (b) Visualisation des trajectoires de particules dans le référentiel du laboratoire. (c) Champ de vitesse des particules à la surface de la goutte obtenu par PIV.

moment précis où une particule arrive à la ligne de contact est pourtant superposée à ces trajectoires. Juste à l’intersection entre la ligne de contact et la trajectoire de la particule, on observe bien la vitesse instantanée de la particule près de la ligne de contact. Celle-ci est clairement perpendiculaire à la ligne de contact.

Afin d’obtenir une visualisation globale du champ de vitesse, impossible ici car toutes les particules ne croisent pas la ligne de contact au même instant, nous avons utilisé le logiciel Davis de PIV (Particule Imaging Velocimetry). Par auto-corrélation de deux images successives, le champ de vitesse instantané peut être extrait dans toute la goutte. Cette auto-corrélation est effectuée sur 20 images successives. Afin de moyennner le champ de vitesse, la vitesse de la goutte est retranchée à chaque image afin de ramener tous les champs de vitesse dans le même référentiel et de pouvoir les additionner. Ce n’est qu’après avoir obtenu un champ de vitesse moyen que l’on additionne à nouveau la vitesse de la goutte. Tout ceci permet de mesurer le champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (figure 3.2(c)).

Le champ de vitesse est manifestement dans la direction générale de la goutte au centre mais les trajectoires tendent à s’incurver pour approcher la ligne de contact perpendiculairement. La vitesse du liquide à l’intérieur de la goutte est donc perpendiculaire à la ligne de contact quand on s’en approche. Cela signifie qu’il n’existe aucune composante tangentielle à la vitesse du liquide lorsqu’on s’approche de la ligne de contact.

De plus, par continuité, la valeur absolue de la projection de la vitesse du liquide perpendiculairement à la ligne de contact doit être égale à la vitesse de la ligne. Finalement,

les deux vitesses sont égales. On comprend alors que $ca = Ca \sin \phi$ n'est pas seulement le nombre capillaire basé sur la vitesse de la ligne de contact mais sur la vitesse du liquide. C'est donc le nombre capillaire basé sur l'écoulement local.

Nous avons donc montré que l'écoulement pouvait, localement être considéré comme à deux dimensions dans la direction perpendiculaire à la ligne de contact. Finalement, une ligne de contact inclinée se comporte exactement comme une ligne de contact perpendiculaire au mouvement global du liquide à condition de ne prendre en considération que la projection de la vitesse perpendiculairement à la ligne de contact.

3.2 Un argument théorique

Nous allons maintenant essayer d'expliquer les implications physiques d'une telle observation. Nous avons vu dans le premier chapitre que les contraintes visqueuses divergent à la ligne de contact, parce qu'il existe une composante non nulle de la vitesse. Cette divergence doit être évitée par l'implication d'une autre force (longueur de glissement, forces intermoléculaires, nature diffuse de l'interface ...).

Or, la surface de la goutte, proche de la ligne de contact peut localement être considérée comme symétrique par rapport à la normale \vec{n} à la ligne de contact et par rapport au vecteur de plus grande pente $\vec{\nabla}h$. En effet, les courbures typiques dans la direction tangente à la ligne de contact sont millimétriques. Dans la direction perpendiculaire, les courbures typiques s'écrivent $h'' \simeq Ca/h$. Or $Ca \simeq 10^{-3}$ donc dès que la hauteur h est en dessous de 100 nm, cette courbure est beaucoup plus grande que la courbure dans la direction tangentielle.

Donc toutes les forces susceptibles de compenser la divergence des contraintes visqueuses sont nécessairement dans la direction perpendiculaire à la ligne de contact. Par conséquent, toute composante de la vitesse qui serait parallèle à la ligne de contact serait rapidement atténuée par des effets visqueux à l'approche de la ligne de contact, ceux-ci n'étant compensés par aucune force microscopique.

On peut retrouver ce résultat dans le cadre des équations de l'hydrodynamique même si celles-ci ne sont plus valables à des échelles microscopiques. En effet, en utilisant les hypothèses de lubrification, la vitesse \vec{u} du liquide dans le référentiel du substrat s'écrit :

$$\vec{u}(x, y, z) = \frac{1}{2\eta} \nabla P (z^2 - 2zh) \quad (3.1)$$

où η est la viscosité du liquide, P est la pression, z est la hauteur locale de l'interface et h la hauteur de la goutte (voir figure 3.3). Comme on l'a vu dans la première partie, la pression hydrostatique peut être négligée devant la pression capillaire au voisinage de la ligne de contact et on peut écrire :

$$\vec{\nabla}P = \gamma \vec{\nabla}\Delta h \quad (3.2)$$

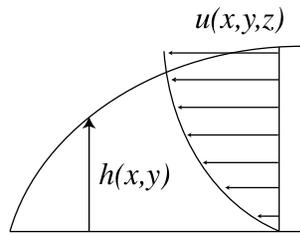


FIG. 3.3 – Notations utilisées pour écrire le champ de vitesse dans l’hypothèse de lubrification.

Or, toujours parce que la courbure est beaucoup plus importante dans la direction perpendiculaire à la ligne de contact que dans la direction tangentielle, $\vec{\nabla}\Delta h$ est nécessairement perpendiculaire à la ligne de contact. Le gradient de la pression et donc la vitesse du liquide (dans le référentiel du laboratoire) est alors perpendiculaire à la ligne de contact.

Il y a donc deux façons de voir les choses. D’une part il n’existe aucune force microscopique pour compenser la dissipation due à une vitesse tangentielle à la ligne de contact. Celle-ci est donc anéantie très rapidement. D’autre part, si l’on se place dans le cadre de l’hydrodynamique, très près de la ligne de contact, la pression motrice de l’écoulement est la pression capillaire, perpendiculaire à la ligne de contact.

Par continuité, la composante de la vitesse du liquide perpendiculaire à la ligne de contact est égale à la vitesse de la ligne de contact elle-même. La vitesse du liquide et celle de la ligne de contact sont donc égales. Ceci explique les résultats précédents. Il paraît, en effet assez intuitif que la valeur de l’angle de contact soit déterminée par la vitesse du liquide et il s’avère qu’il s’agit de la vitesse de la ligne de contact.

Chapitre 4

Champ de vitesse près d'une singularité en coin

Tout autour d'une goutte, la situation est donc maintenant bien comprise : la physique se réduit à deux dimensions lorsqu'on s'approche de la ligne de contact, tout le problème pouvant être décrit dans le plan perpendiculaire à la ligne de contact. Le seul endroit où ce n'est pas le cas est à l'arrière d'une goutte en coin. En effet, juste à l'arrière, on ne peut même plus définir la direction de la ligne de contact puisqu'en réalité, il y en a deux. Il s'avère justement que le calcul complet de la forme de l'interface peut être effectué relativement simplement au voisinage de la pointe.

Limat et Stone [6] [48] ont en effet proposé un modèle du coin dans le cadre des hypothèses de lubrification (voir figure 4.1). Il s'agit de reprendre l'équation 1.8 de la première partie en l'écrivant à trois dimensions et en négligeant la gravité. En effet, il s'avère que, contrairement à ce que l'on a vu sur une goutte ronde, il existe une grande partie de la goutte où la viscosité domine sur la gravité. Par ailleurs, la longueur capillaire l_c est d'environ 1,5 mm. Négliger la gravité revient à dire que la hauteur de liquide est petite devant l_c dans le coin, ce qui est réaliste. Cette remarque est illustrée par la figure

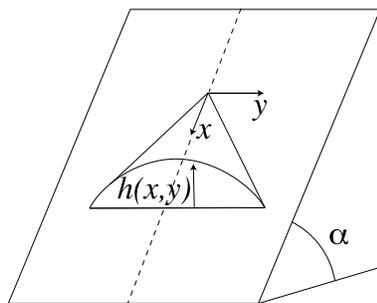


FIG. 4.1 – Schéma de l'arrière d'une goutte en coin. La forme de la goutte est alors conique avec une section autosimilaire calculée avec les hypothèses de la lubrification.



FIG. 4.2 – Observation des domaines où domine soit la gravité soit la viscosité. Dans une goutte en coin, l'écoulement hydrodynamique dans le coin peut être décrit en négligeant la gravité.

4.2. Il s'agit alors de résoudre l'équation suivante :

$$\frac{3\eta}{\gamma} \vec{U} = \vec{\nabla} \Delta h \quad (4.1)$$

Cette équation est complétée par une équation de conservation de la masse :

$$\partial_t h + \vec{\nabla} (h\vec{U}) = 0 \quad (4.2)$$

Or, en régime stationnaire, la forme de la goutte est invariante dans le temps. Donc $h(x, t) = h(x - Ut)$ d'où $\partial_t h = -U\partial_x h$. Par élimination de \vec{U} , on obtient une équation sur l'épaisseur h de l'interface.

$$3Ca\partial_x h = \vec{\nabla} (h^3 \vec{\Delta} h) \quad (4.3)$$

En observant sur la figure 4.3 que la seule longueur pertinente dans cette zone de la goutte est la distance x au sommet du cône, on peut proposer des solutions simplifiées de la forme du cône qui sont autosimilaires. La section $h(x, y)$ à une distance x du sommet s'écrit alors comme :

$$h(x, y) = Ca^{1/3} x H \left(\frac{y}{x} \right) \quad (4.4)$$

En remplaçant h par cette expression dans l'équation 4.3, on obtient une équation du quatrième ordre en H , non soluble analytiquement. Quatre conditions aux limites sont donc nécessaires pour sa résolution. La symétrie impose $H(0)' = H'''(0) = 0$. Les valeurs de $H(0)$ et $H''(0)$ sont utilisées comme paramètres libres. Quelle que soit la valeur de $H(0)$ choisie, le scénario est toujours celui de la figure 4.4(a). Pour les différentes valeurs de $H''(0)$, le comportement peut être de trois sortes : pour $H''(0)$ grand, H passe par

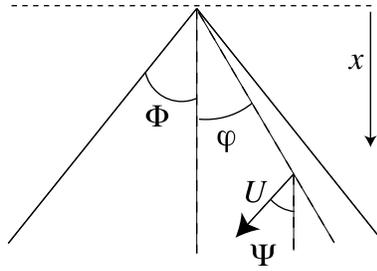


FIG. 4.3 – Définition de l’angle φ définissant une direction y/x . C’est le seul paramètre pertinent pour décrire le champ de vitesse à l’intérieur de la goutte.

un minimum et diverge pour des grandes valeurs de y/x , ce qui ne ressemble pas à un profil de goutte. Pour $H''(0)$ petit, la forme obtenue ressemble bien à un profil de goutte mais la conservation du flux n’est pas respectée [47] [6]. Cela conduit à sélectionner une solution particulière, à la limite entre ces deux régimes. Celle-ci est représentée par un trait continu sur la figure 4.4(a). Dans ces conditions, il est possible de montrer que le champ de vitesse est à son tour autosimilaire :

$$\vec{u}(x, y) = \vec{u}\left(\frac{y}{x}\right) \quad (4.5)$$

soit

$$\vec{u}(r, \varphi) = \vec{u}(\varphi) \quad (4.6)$$

où $\varphi = y/x$. Les formes des composantes radiales et orthoradiales de ce champ de vitesse sont données par la figure 4.4(b) pour un coin d’ouverture 60° . A la ligne de contact ($\varphi = 60^\circ$), la vitesse radiale s’annule et la vitesse est bien perpendiculaire à la ligne de contact, comme cela a déjà été observé sur des gouttes rondes.

Le champ de vitesse ne dépend donc que de l’angle φ de la figure 4.3 et pas de la distance r au coin. Deux prédictions fortes peuvent être comparées aux expériences : l’autosimilarité du champ de vitesse et la forme de la fonction \vec{u} . Les mêmes mesures que celles présentées sur des gouttes rondes ont donc été effectuées pour les comparer à ce modèle.

Les mesures de champ de vitesse sur une goutte en coin sont très délicates à effectuer. En effet, les particules à l’intérieur de la goutte ont tendance à se déposer et à former un défaut qui force le perlage de la goutte à un nombre capillaire où les gouttes sont habituellement en coin.

Nous avons donc effectué plusieurs mesures sur différentes gouttes en coin. Les résultats typiques sont ceux de la figure 4.5. Sur la figure (a), la mesure a été effectuée sur une goutte ruisselant relativement lentement. Comme sur des gouttes rondes, le champ de vitesse est partout dans la direction de la vitesse globale de la goutte sauf près de la ligne

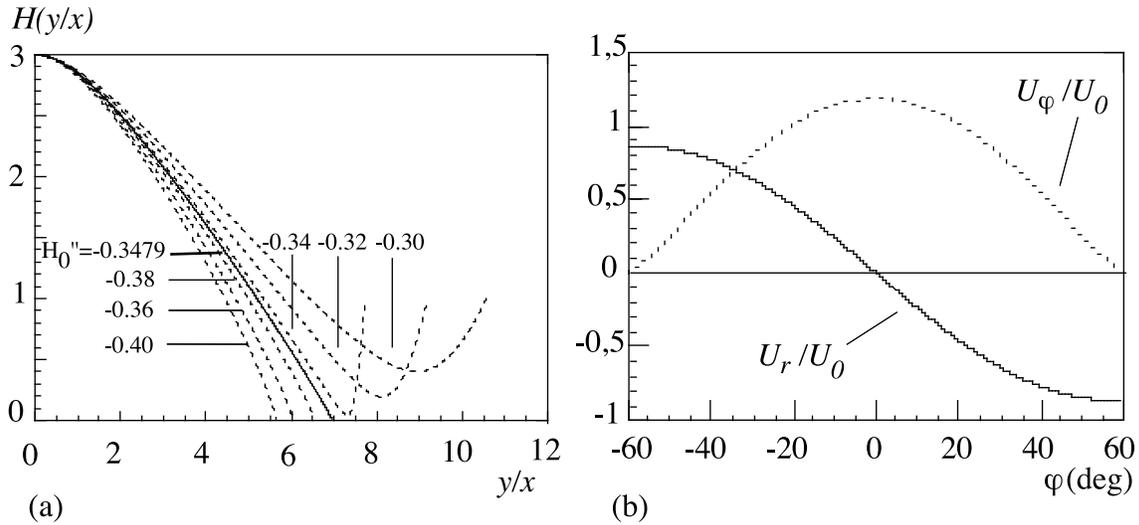


FIG. 4.4 – (a) Résolution numérique de l'équation 4.3. La courbe en trait plein est celle qui est finalement retenue pour décrire le profil du coin. (b) profil de vitesse autosimilaire calculé dans le coin. Les deux composantes U_r et U_ϕ de la vitesse sont portés en fonction de l'angle ϕ , seul paramètre dont dépend le champ de vitesse.

de contact où il s'oriente perpendiculairement à celle-ci. Dans le coin, on observe, de la même façon, que le liquide s'éloigne des lignes de contact perpendiculairement à celles-ci.

Les mêmes mesures ont été faites sur une autre goutte et les résultats sont illustrés par la figure 4.5(b). Il s'agit ici d'une goutte ruisselant légèrement plus rapidement. On peut noter qu'une inversion de courbure (cusp) apparaît alors à l'arrière de la goutte. La forme de cusp et le perlage que l'on observe alors n'auraient pas été observés sur une goutte ruisselant à la même vitesse mais sans particules. En effet, la présence des particules force le perlage. La mesure doit donc être faite très rapidement sinon, le perlage perturbe la mesure et toutes les particules se concentrent sur l'axe de symétrie de la goutte, empêchant une mesure uniforme. Les particules présentes sur le substrat sont entraînées par la goutte à l'avant et passent sous la goutte. Dès que les particules réapparaissent, à l'arrière, les mesures sont effectuées. Aucune particule n'est alors présente à l'avant de la goutte. C'est ce qui explique l'absence de vitesse mesurée au centre de la goutte (à l'avant les flèches sont toutes petites). Malgré tout, des mesures quantitatives vont pouvoir être effectuées dans le coin.

On peut alors comparer les mesures expérimentales du champ de vitesse au calcul de la fonction \tilde{u} . On observe sur la figure 4.6 que la comparaison qualitative des données expérimentales obtenues sur la goutte de la figure 4.5(b) avec la prédiction du modèle supposant l'autosimilarité du coin à l'arrière de la goutte est très bonne. En particulier, le modèle prédit bien la perpendicularité du champ de vitesse à la ligne de contact en s'approchant de celle-ci. Ceci n'a rien d'étonnant puisque l'analyse qualitative des équations

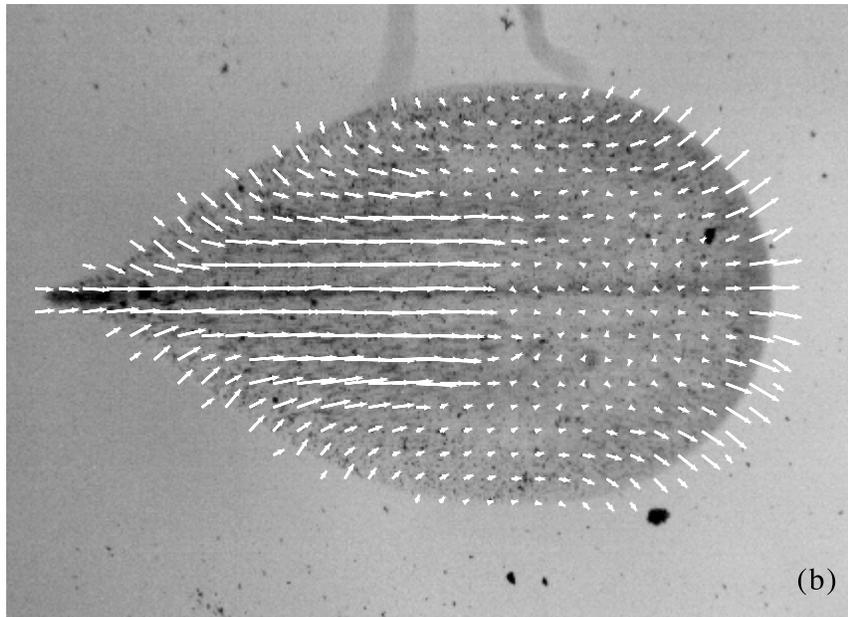
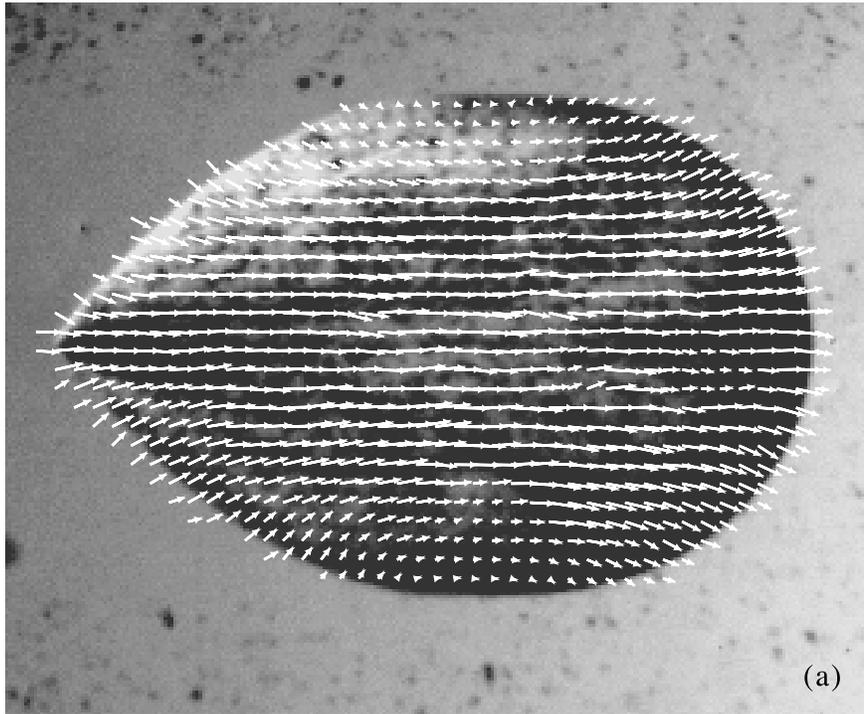


FIG. 4.5 – Champ de vitesse mesuré à la surface de gouttes en coin. (a) Vitesse $U = 3\text{mm/s}$
(b) Vitesse $U = 1,7\text{mm/s}$

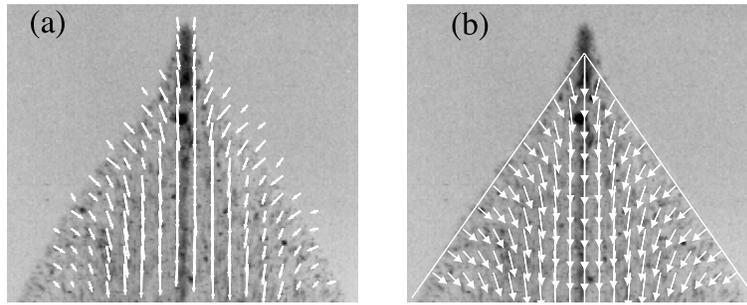


FIG. 4.6 – Comparaison qualitative du champ de vitesse observé expérimentalement à l’arrière d’une goutte en coin (a) à celui prédit par le modèle auto-similaire du coin (b).

dans le cadre de la lubrification nous donnait bien une vitesse perpendiculaire à la ligne de contact.

Afin d’obtenir une mesure plus quantitative, la valeur de la direction de la vitesse, $\Psi = U_x/U_y$, a été extraite des expériences en fonction de l’angle φ (voir notations sur la figure 4.3). Rappelons que le modèle autosimilaire prédit que le champ de vitesse ne dépend que de ce paramètre et pas de la distance à la pointe. Le coin a été tronçonné en 5 tranches de 0,5 mm (20 pixels) chacune, et les données issues de chaque tranche sont représentées avec un certain symbole (voir figure 4.7(a)). Si le champ de vitesse est autosimilaire dans le coin, on s’attend à ce que les données extraites des différentes tranches se superposent sans décalage systématique.

Les résultats du graphique (b) sont obtenus à partir du coin de la figure 4.5(b). On observe, tout d’abord que les données issues des différentes tranches du coin se superposent parfaitement sur une courbe maîtresse très proche du modèle proposé, représenté par la ligne noire. Il y a un léger décalage au centre de la goutte mais, étant donné qu’il n’y a aucun paramètre ajustable, l’accord entre les données et l’expérience est tout à fait satisfaisant.

Les résultats obtenus à plus faible vitesse (figure 4.7(c)) donnent, en première approximation, les mêmes résultats que le graphique commenté précédemment. Pourtant, les données sont plus bruitées et, en approchant de la ligne de contact (valeur absolue de φ maximum), certaines valeurs de la vitesse sont beaucoup plus faibles que la valeur attendue, prédite par le modèle. En réalité, sur l’image 4.5(a), on peut observer qu’il ne s’agit pas d’un coin parfaitement défini mais d’un coin arrondi. Il existe donc une légère courbure transverse. Lorsqu’on approxime cette interface par une droite, ce qui est nécessaire pour extraire l’angle ψ d’ouverture du coin, on fait donc une légère erreur et des vitesses qui sont réellement perpendiculaires à la ligne de contact paraissent ne plus l’être.

Enfin, nous avons comparé au modèle les valeurs de la vitesse radiale u_r et de la vitesse azimutale u_φ en fonction de l’angle φ . On obtient les résultats présentés sur la

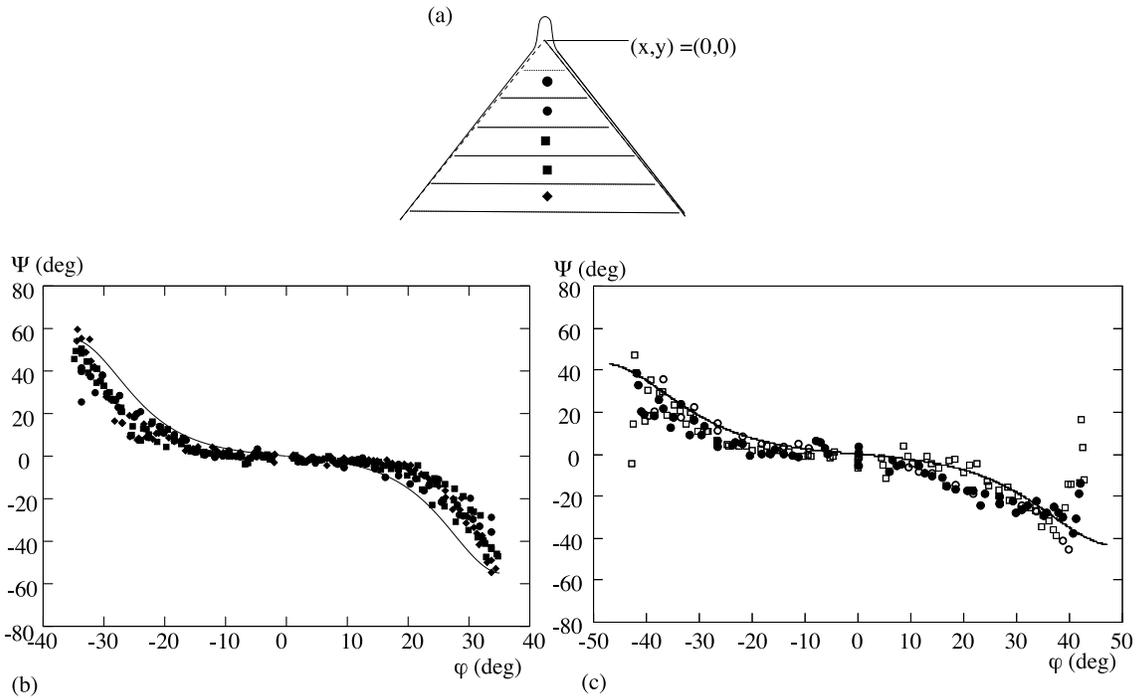


FIG. 4.7 – Les symboles représentent la direction de la vitesse selon une droite définie par l'angle φ à l'intérieur du coin. Chaque symbole différent représente les données extraites d'une tranche du coin à une certaine distance du sommet. (a) Définition des différents symboles. (b) Résultats obtenus sur le coin de la figure 4.5(b) Vitesse $U = 3,0\text{mm/s}$ Ouverture du coin $\varphi = 35^\circ$. (c) Résultats obtenus sur le coin de la figure 4.5(a). Vitesse $U = 1,7\text{mm/s}$. Ouverture du coin $\varphi = 43^\circ$. Sur les deux graphiques, la ligne noire est la prédiction du modèle autosimilaire du coin correspondant, respectivement, à des angles d'ouverture du coin $\psi = 35^\circ$ et $\psi = 43^\circ$.

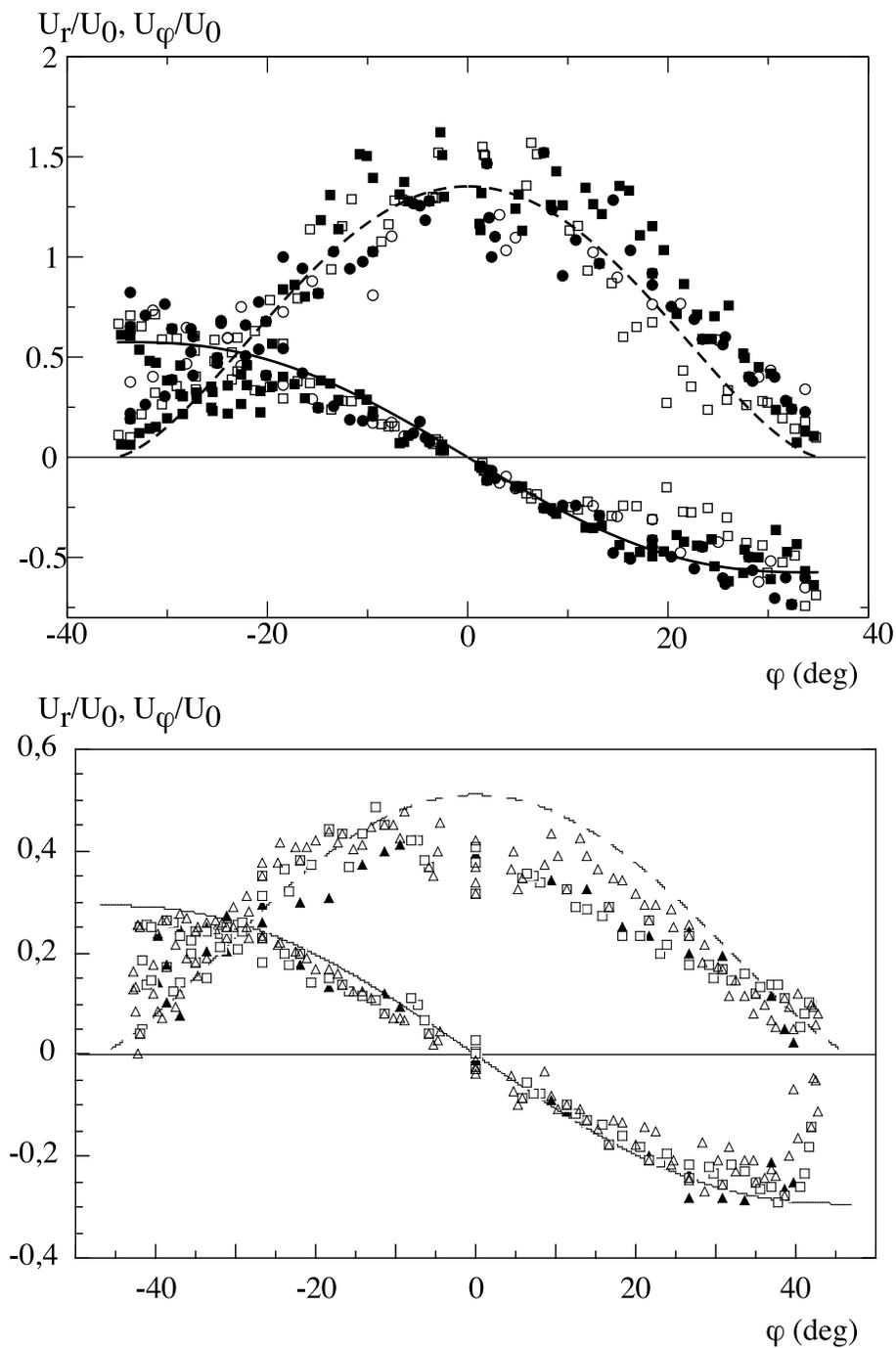


FIG. 4.8 – Comparaison du champ de vitesse expérimental et du modèle autosimilaire. La courbe en pointillés représente la composante radiale de la vitesse selon la direction φ prédite par le modèle et la courbe en trait plein, la composante azimutale. Ici encore, les différents symboles correspondent à des données extraites à des distances différentes du sommet du coin. (a) Résultats obtenus sur le coin de la figure 4.5(b). Vitesse $U = 3,0\text{mm/s}$. Ouverture du coin $\varphi = 35^\circ$. (b) Résultats obtenus sur le coin de la figure 4.5(a). Vitesse $U = 1,7\text{mm/s}$. Ouverture du coin $\varphi = 43^\circ$

figure 4.8. Ici encore, on observe une bonne superposition des données en fonction de la distance au sommet du coin ainsi qu'un bon accord avec le modèle autosimilaire du coin. On peut noter les mêmes problèmes avec les données issues du coin de la figure 4.5(b), qui s'expliquent de la même façon. De plus, on peut observer que la valeur de la vitesse radiale a bien tendance s'annuler pour $\varphi = \Phi$ c'est à dire à la ligne de contact. C'est une mesure quantitative de l'observation selon laquelle la vitesse approche de la ligne de contact perpendiculairement.

Par contre, pour obtenir ces données, un paramètre ajustable est, cette fois utilisé, il s'agit de la vitesse U_0 de normalisation. Cette vitesse est censée être la vitesse de ruissellement de la goutte c'est-à-dire respectivement 1,7mm/s et 3,0mm/s. Malheureusement, si on injecte la valeur de la vitesse de la goutte, on n'obtient pas un bon accord avec les données expérimentales. En effet, notre méthode de mesure permet de s'assurer que les particules de colorant sont à peu près à la surface de la goutte mais rien ne permet d'affirmer qu'elles ne sont pas, malgré tout, un peu dispersées dans le volume de la goutte qui engendre une vitesse moyenne plus faible que la vitesse réelle à la surface de la goutte.

Finalement, le modèle obtenu dans les hypothèses de lubrification, qui prédisent une forme autosimilaire du coin et un champ de vitesse autosimilaire semblent bien s'accorder aux expériences. L'autosimilarité a été vérifiée et la direction du champ de vitesse en tout point du coin est quantitativement bien décrite par le modèle.

Conclusion

Des mesures de champ de vitesse dans une goutte ont montré que la vitesse du liquide est toujours perpendiculaire à la ligne de contact si l'on s'en approche suffisamment. Ce résultat expérimental peut être justifié dans le cadre des équations de lubrification. De plus, il est cohérent avec le fait que, par symétrie, aucune force microscopique tangentielle à la ligne de contact ne peut compenser la divergence des contraintes visqueuses dues à une composante tangentielle de la ligne de contact. Une telle composante de vitesse est donc très rapidement anéantie par les contraintes visqueuses.

Parallèlement, une étude de la distribution d'angle de contact a été effectuée tout autour de gouttes ruisselant de plus en plus rapidement. Il s'avère que les mesures se regroupent toutes sur une courbe maîtresse à condition de représenter les données en fonction du paramètre $ca = Ca \sin \Phi$. ca est, en effet, le nombre capillaire construit sur la vitesse de la ligne de contact, c'est-à-dire la vitesse de la goutte projetée perpendiculairement à la ligne de contact. Etant donné que la vitesse du liquide est justement dans cette direction et que, par continuité, elle est égale à la vitesse de la ligne de contact, ca est le nombre capillaire construit sur la vitesse locale du liquide.

Finalement, la situation peut être considérée comme localement à deux dimensions dans la direction perpendiculaire à la ligne de contact. L'angle de contact ne dépend alors que de la vitesse du liquide qui s'avère être dans cette direction perpendiculaire.

Cette vision des choses se complique lorsque la singularité en coin apparaît à l'arrière de la goutte. Deux lignes de contact se croisent alors, définissant deux directions à la singularité. Il est toutefois possible de décrire l'interface analytiquement, en négligeant la gravité et en se plaçant dans le cadre de la lubrification. On peut décrire la forme de l'interface s'appuyant sur le coin par un cône autosimilaire et d'en déduire le champ de vitesse, autosimilaire, lui aussi. Des mesures de champ de vitesse ont été faites dans le coin pour vérifier ces prédictions et nous avons pu montrer que le champ de vitesse est effectivement autosimilaire et que les prédictions du modèle sont compatibles avec nos expériences.

Tout ce travail montre que malgré toutes les difficultés exhibées dans la première partie qui persistent pour décrire une ligne de contact dynamique et pour calculer (ou même définir) un angle de contact dynamique, il est possible de décrire les phénomènes avec une approche plus macroscopique. Les méthodes optiques de déflexion laser ne nous ont pas

permis de décrire suffisamment précisément l'interface pour savoir quelle est la condition aux limites. Par contre, elles nous ont permis d'explorer une ligne de contact de forme compliquée et d'en déduire des comportements très généraux.

Malgré tout, en essayant de résoudre jusqu'au bout la singularité en coin, on retombe sur les problèmes de conditions aux limites. En effet, l'observation détaillée de la transition ovale/coin [5] a montré que les singularités en coin sont, en fait, régularisées à petite échelle par un bout arrondi [47]. Nous avons vu que l'inclinaison de la ligne de contact est un moyen pour la goutte d'avancer plus vite que la vitesse critique avec une ligne de contact qui avance toujours à la même vitesse, et ainsi d'éviter la transition de mouillage. La forte courbure de la ligne de contact observée à la pointe semble être une autre alternative pour éviter cette transition.

Ce phénomène peut être retrouvé numériquement. Les comparaisons des simulations avec les travaux de N. Le Grand sont quantitativement bonnes ... à condition d'accepter que l'angle de contact microscopique ne soit pas exactement égal à l'angle d'équilibre. Cette question de la condition aux limites reste donc une question d'actualité qu'il faudra un jour résoudre pour obtenir une résolution complète des lignes de contact. Cette remarque concorde avec des observations faites par d'autres auteurs [49].

Troisième partie

Arches sèches, archi sèches

Chapitre 1

Introduction

1.1 Trous dans des films liquides

Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, le ruissellement de films liquides sur un plan incliné est très utilisé dans des procédés de dessalement de l'eau de mer ou dans des échangeurs de chaleur. Ce film en ruissellement est susceptible de se rompre, au moins partiellement durant le fonctionnement et de former des zones sèches sur le substrat. A cet endroit, l'échange de chaleur ou l'évaporation est beaucoup moins efficace. De plus, le film liquide est souvent généré dans des conditions qui favorisent l'ouverture de zones sèches (forte évaporation, gradients de température, film liquide très mince, métastable). Les premières études de ce phénomène ont donc été effectuées par une communauté d'ingénieurs avec des visées industrielles à court terme.

Les questions posées sont de plusieurs ordres. Tout d'abord, les industriels ont envie de savoir quelles sont les conditions dans lesquelles vont apparaître des trous et à quelles conditions un trou déjà formé va se cicatrifier (en augmentant le débit, par exemple). On peut aussi se demander quelle est la forme des zones sèches ainsi que leur taille typique. Ce problème généralise la question des trous dans une couche mince de liquide horizontal observés par G.I. Taylor dès 1973 [50]. Le trou est alors circulaire mais la question des conditions d'ouverture et de cicatrisation des trous est posée de la même manière. Des travaux de Redon [51] ont montré que l'ouverture d'un trou se faisait alors à une vitesse U proportionnelle à une fonction simple de l'angle de contact dynamique : $U \propto \frac{\eta}{\gamma} \Theta^3$.

Les premiers travaux théoriques sur l'interaction d'un écoulement avec un trou se sont attaqués à l'écriture d'un débit critique d'apparition ou de cicatrisation des zones sèches. Dans les années 60, Hartley et Murgatroyd [52] [53] ont proposé d'écrire la stabilité d'un trou déjà présent dans un film en écoulement en écrivant l'équilibre entre tension de surface et pression hydrodynamique au sommet et en ont déduit une valeur pour le débit critique de cicatrisation. Les travaux de Ponter [54] ont permis une avancée significative en montrant expérimentalement la présence d'un bourrelet de liquide entourant la zone sèche

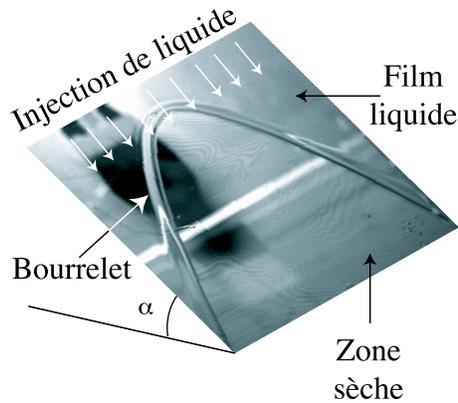


FIG. 1.1 – Photo d'une zone sèche dans un film en écoulement. Le liquide est injecté au sommet et ruisselle le long du plan incliné. Un bourrelet collectant le liquide entoure la zone sèche.

qui collecte le liquide provenant du film. On peut voir ce bourrelet sur la figure 1.1. Ponter propose à son tour une expression pour le débit critique en utilisant un raisonnement similaire à celui de Hartley mais en équilibrant les forces de tension de surface avec la perte de quantité de mouvement. Une autre manière d'obtenir le débit critique est proposée par Bankoff [55] [56] qui considère que le film devient instable dès qu'il est plus favorable énergétiquement de former un réseau de doigts ruisselant sur le substrat plutôt qu'un film homogène. Cette approche est discutable dans la mesure où le système considéré est ouvert. Il est donc délicat de travailler sur un minimum d'énergie alors que celle-ci n'est pas conservée. De plus, on ne sait pas s'il s'agit d'un débit d'ouverture ou de cicatrization d'une zone sèche.

Ces premières approches ne donnent pas d'idée de la forme que peuvent prendre ces zones sèches ni même d'ordre de grandeur de leur taille. De plus, aucune loi donnant un débit d'apparition et de cicatrization n'a été proposée et vérifiée expérimentalement. Il faudra attendre Wilson en 1974 [57] pour obtenir un modèle rigoureux des zones sèches. Il est le premier à intégrer l'observation d'un bourrelet autour du trou faite par Ponter. Il prend en compte tous les termes (conservation de la masse, quantité de mouvement, gravité, tension de surface) pour écrire l'équilibre mécanique de ce bourrelet sur un volume de contrôle situé dans une région proche du sommet du trou. Il obtient ainsi, dans le cadre d'une approximation parabolique, une expression du rayon de courbure au sommet ce qui donne une idée de la taille de la zone sèche.

Plus récemment, Podgorski [58] a repris ce modèle de manière simplifiée en n'incluant que la tension de surface et la gravité pour écrire l'équilibre mécanique du bourrelet. Nous verrons dans la suite que, dans le système particulier sur lequel il travaillait (huile silicone sur du verre fluoré ou recouvert d'encre à transparent), ce sont effectivement les forces prédominantes. Il a ainsi pu obtenir pour la première fois un modèle analytique décrivant la

forme complète de la zone sèche. Il a, de plus, effectué les premières mesures systématiques sur un système bien contrôlé et comparé son modèle à ces données expérimentales. Nous allons maintenant détailler les hypothèses et le résultat de ce modèle.

1.2 Forme des arches sèches

Il s'agit d'écrire l'équilibre mécanique du bourrelet qui entoure la zone sèche. L'ordre de grandeur des différents nombres sans dimension qui peuvent être écrits est présenté sur le tableau 1.2. Ils sont calculés dans la configuration expérimentale utilisée par Podgorski (huile silicone sur du verre fluoré) que nous utiliserons à notre tour dans toute la suite. Les paramètres expérimentaux et les constantes physiques qui décrivent le liquide sont donnés dans le tableaux 1.1.

Notation	Paramètre	Valeur typique
Γ	Débit linéique (cm ² /s)	0 - 0,1
S	Section du bourrelet (cm ²)	$\simeq 0,02$
h_f	Epaisseur du film (cm)	$\simeq 0,05$
V_f	Vitesse du fluide (cm/s)	0 - 2
L	Largeur de la plaque (cm)	40
η	Viscosité (cP)	$\simeq 20,1$
γ	Tension de surface (mN/m)	20,9
ρ	Densité (g/cm ³)	0,95

TAB. 1.1 – Ordre de grandeur des dimensions typiques du système et caractéristiques du liquide.

Nom	Symbole et définition	Valeur typique
Reynolds (film)	$Re = \frac{\text{Inertie}}{\text{Viscosite}} = \frac{\rho\Gamma}{\eta}$	$\simeq 0,5$
Capillaire	$Ca = \frac{\text{Viscosite}}{\text{Capillarite}} = \frac{\eta V_f}{\gamma}$	$\simeq 2 \cdot 10^{-2}$
Bond (bourrelet)	$Bo = \frac{\text{Gravite}}{\text{Capillarite}} = \frac{\rho g S}{\gamma}$	1
Weber (bourrelet)	$We = \frac{\text{Inertie}}{\text{Capillarite}} = \frac{\rho V_f^2 h_f}{\gamma}$	$\simeq 10^{-2}$
Froude (bourrelet)	$Fr = \frac{\text{Inertie}}{\text{Gravite}} = \frac{V_f^2 h_f}{g S}$	$\simeq 10^{-3}$

TAB. 1.2 – Nombres sans dimension du système.

On observe que les contraintes visqueuses et l'inertie sont faibles devant les effets gravitaires et capillaires. L'équilibre du bourrelet a donc été écrit en prenant en compte

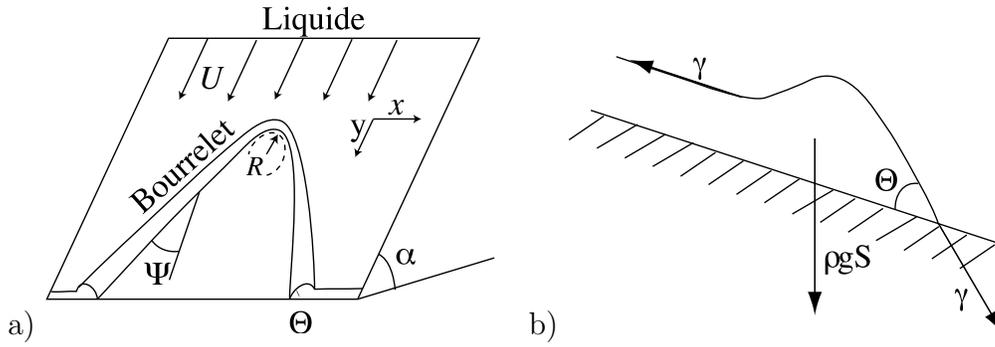


FIG. 1.2 – Notations utilisées

exclusivement la gravité et la tension de surface. On écrit alors les trois équations suivantes (voir figure 1.2 pour les notations utilisées). Tout d'abord, l'équilibre mécanique du bourrelet projeté dans la direction perpendiculaire à la ligne de contact donne :

$$\gamma(1 - \cos \Theta) = \rho g S(\Psi) \sin \alpha \sin \Psi \quad (1.1)$$

où Θ est l'angle de contact, supposé constant tout autour de la zone sèche, ρ est la masse volumique du liquide, S est la section du bourrelet, α l'inclinaison du substrat et Ψ la position sur la ligne de contact paramétrée par l'angle entre la verticale et la tangente à la ligne de contact. Le bourrelet collecte le liquide dévié au voisinage de la zone sèche. La conservation de la masse permet alors d'écrire la deuxième équation :

$$\Gamma x = SU \quad (1.2)$$

où x désigne l'abscisse d'un point de la ligne de contact, l'origine étant au sommet de l'arche, Γ le débit linéique alimentant le film en amont et U la vitesse moyenne du fluide dans le bourrelet à l'abscisse considérée. Pour obtenir une expression simple de la vitesse U , on se place dans le cadre de l'équation de Stokes ¹ ce qui nous permet d'écrire un écoulement de Poiseuille dans le bourrelet :

$$\eta \Delta U \simeq \eta \frac{U}{H^2} = \rho g \sin \alpha \cos \Psi \quad (1.3)$$

où H est l'épaisseur du bourrelet de liquide. En introduisant $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, la longueur capillaire et $U_c = \frac{\gamma}{\eta}$, la vitesse capillaire, caractéristiques du liquide utilisé, on obtient alors une expression de la vitesse du liquide :

$$U = m U_c \frac{H^2}{l_c^2} \sin \alpha \cos \Psi \quad (1.4)$$

¹Normalement cette équation n'est valable qu'à nombre de Reynolds petit. Ici, $Re \simeq 0,5$ ce qui reste important.

où m est un facteur dépendant de la géométrie du bourrelet. Le calcul de la forme de la zone sèche est ensuite effectué en postulant que l'angle de contact est uniforme le long de la ligne de contact et que la section du bourrelet est circulaire. Dans le cadre de ces hypothèses, on peut écrire l'équation de la forme de la zone sèche paramétrée par l'angle Ψ :

$$x = R \frac{\cos \Psi}{\sin^2 \Psi} \quad (1.5)$$

$$y = \frac{R}{3} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \Psi}{\sin^3 \Psi} - 1 \right) \quad (1.6)$$

où R est le rayon de courbure au sommet de la zone sèche (voir figure 1.2) qui contient toutes les données physiques du problème : propriétés physiques du liquide (densité, viscosité, tension de surface) et de la surface (l'angle de contact) ainsi que l'inclinaison de la plaque et le débit de liquide qui sont, en quelque sorte les deux paramètres de contrôle de l'expérience. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$R = mf(\Theta) \frac{l_c^2 U_c}{\sin \alpha \Gamma} \quad (1.7)$$

$$f(\Theta) = \frac{(1 - \cos \Theta)^4}{\Theta - \sin \Theta \cos \Theta} \quad (1.8)$$

Pour la suite on retiendra que $R = mf(\Theta) \frac{l_c^2 U_c}{\sin \alpha \Gamma}$ où m est un facteur géométrique et $f(\Theta)$ une fonction de l'angle de contact le long de l'arche. Celle-ci est ici calculée dans le cas où le bourrelet est de forme circulaire. Une expression de m peut être calculée en lubrification [58]. Celle-ci ne dépend que très légèrement de l'angle de contact et on trouve $m = 0,23$ pour des angles de contact entre 30° et 50° qui sont les valeurs extrêmes que nous rencontrerons au cours des expériences présentées. D'autre part, une approximation à Θ petit de l'expression $f(\Theta)$, donne une loi de puissance : $f(\Theta) \propto \Theta^5$, ce qui montre que l'angle de contact a une grande importance puisque la forme varie avec une loi de puissance de coefficient 5. De plus, ces expressions ne sont valables que si l'angle de contact est uniforme le long de la ligne de contact. Dans les faits, la précision du prefacteur $mf(\Theta)$ est largement contestable et le paramètre m est souvent utilisé comme un paramètre ajustable. Mais on peut retenir que la valeur de l'angle de contact et son uniformité le long de la ligne de contact sont cruciales.

Or, les travaux cités précédemment à propos des arches sèches ne donnent que très peu d'informations à propos de l'angle de contact. Pontet a essayé de le mesurer à l'aide d'un jeu de miroirs placés perpendiculairement l'un à l'autre [54] mais n'a obtenu que des mesures très peu précises. Il obtient un ordre de grandeur mais ne peut en aucun cas démontrer si Θ est uniforme le long de la ligne de contact. Wilson et Porgorski, ont noté l'importance de l'uniformité de ce paramètre pour valider leurs modèles respectifs

[57] [58]. L'uniformité de l'angle de contact n'a pourtant rien d'évident. Les zones sèches sont le plus souvent étudiées dans un régime statique ou quasi statique. Or, dans de telles situations, l'angle de contact peut prendre une infinité de valeurs entre l'angle de contact d'avancée et celui de reculée, à cause de l'hystérésis. Sur des surfaces telles que celles que nous allons utiliser, l'hystérésis est d'environ une dizaine de degrés. C'est donc une plage sur laquelle l'angle de contact est susceptible de varier le long de la ligne de contact.

Malgré cette hypothèse, Podgorski a pu vérifier la validité de son modèle en ce qui concerne à la fois la forme des zones sèches et l'évolution du rayon de courbure au sommet prédite par l'équation 1.7. Il semble y avoir un très bon accord entre le modèle et les expériences. Pourtant, les mesures sont toutes obtenues en augmentant petit à petit le débit. La zone sèche se referme alors au fur et à mesure de l'expérience et la ligne de contact avance pas à pas. La présence d'une hystérésis de mouillage dans le système pose la question du comportement des arches sèches si l'on travaille maintenant par débit décroissant. La question de la valeur de l'angle de contact sera alors encore plus critique. En effet, si la ligne de contact vient juste d'avancer ou de reculer selon les moments de l'expérience, on sent bien que l'angle de contact aura tout loisir d'explorer toute l'étendue de l'hystérésis.

Outre l'hypothèse d'un angle de contact uniforme le long de la ligne de contact qui n'est pas validée et la question de l'hystérésis, Podgorski a observé des limites à son modèle. Lorsqu'il travaille à forte inclinaison, il observe un décalage de points expérimentaux par rapport à la courbe maîtresse qu'il prédit. Il a donc proposé un modèle étendu permettant de décrire ce décalage [58]. Celui-ci n'est pas présenté ici car le travail présenté a été effectué dans le cadre du modèle plus simple.

1.3 Calcul du débit critique

Un autre problème de ce modèle est qu'aucun débit critique n'apparaît spontanément dans ce modèle. Pour obtenir une expression de ce débit, il est nécessaire d'ajouter de nouveaux ingrédients [59]. Les ingrédients ajoutés pour obtenir une expression du débit critique ne sont valables, respectivement qu'à bas et à haut débit. A haut débit, on peut imaginer que les arches sèches ne sont plus stables lorsque le rayon de courbure au sommet prédit par l'équation 1.7 devient du même ordre de grandeur que le rayon du bourrelet. On obtient alors une expression pour le débit critique :

$$\Gamma_{haut} \propto \frac{U_c l_c \Theta^{9/2}}{\sqrt{\sin \alpha}} \quad (1.9)$$

A bas débit, ou à faible inclinaison, le bourrelet de liquide disparaît. Alors, le modèle basé sur l'équilibre mécanique de ce bourrelet n'est certainement plus valable. La situation est alors comparable à celle décrite par Taylor [50] qui donne une valeur critique pour

l'épaisseur d'un film liquide au dessus de laquelle tout trou induit dans le film a tendance à se refermer. Dans notre cas, la hauteur moyenne du film est obtenue en intégrant le profil de vitesse (équation 1.4). La comparaison de cette hauteur avec la hauteur critique de Taylor donne :

$$\Gamma_{bas} = \frac{8}{3} \sin^3 \frac{\Theta}{2} U_c l_c \sin \alpha \quad (1.10)$$

Pour obtenir une expression pour le débit critique qui soit proche de Γ_{bas} à bas débit et de Γ_{haut} à haut débit, une manière est d'additionner les inverses. L'expression obtenue pour le débit critique est alors :

$$\frac{1}{\Gamma_c} = \frac{1}{\Gamma_{bas}} + \frac{1}{\Gamma_{haut}}$$

La vérification de ce modèle [58] correspond bien aux données obtenues à faible angle de contact par Podgorski. Celui-ci avait mesuré le débit critique au dessus duquel il était impossible de créer une zone sèche dans un film en écoulement. Avec des angles de contact plus importants (de l'ordre de ceux que nous avons dans les expériences qui vont suivre) il obtenait pourtant de gros désaccords avec son modèle [4].

1.4 Plan de l'étude

La description de la forme des zones sèches et de leur évolution avec le débit semble être accessible et présenter des questions non résolues, intéressantes physiquement. En particulier, dans le travail effectué jusqu'alors, l'hystérésis du mouillage n'est jamais prise en compte. En travaillant par débit croissant et par débit décroissant nous avons pu aborder ce problème. Nous avons ainsi comparé la forme et le comportement des zones sèches en fonction de leur histoire.

L'autre problème qui reste posé est celui de la valeur de l'angle de contact autour des zones sèches et de son uniformité. Pour y répondre, nous avons utilisé la méthode de mesure de l'angle de contact par nappe laser qui nous a permis de scanner très facilement la ligne de contact et d'extraire la distribution d'angles.

Manifestement, il semble difficile de prédire le débit auquel apparaissent et disparaissent les zones sèches. En particulier expérimentalement, le problème paraît peu reproductible. Malgré tout, nous avons fait des expériences essayant de donner les plages d'existence des zones sèches et nous avons comparé ces résultats au modèle présenté ci-dessus.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Le système décrit par la suite a été utilisé pour engendrer des zones sèches dans un film en écoulement, de manière reproductible. Il s'agit de faire ruisseler un film de liquide d'épaisseur homogène sur un substrat de mouillabilité contrôlée et de générer des trous dans ce film afin d'étudier leur forme et leur évolution avec le débit.

2.1 Création d'arches sèches

Le principe général du montage est représenté en figure 2.1. L'élément central est une plaque de verre de 40 cm de côté sur laquelle ruisselle le liquide. L'inclinaison α de cette plaque est réglable entre 0 et 90° grâce à un système de tige de poussée reliée à une vis. Le circuit hydraulique est composé d'un réservoir qui récolte le liquide après qu'il a ruisselé sur la plaque, d'une pompe qui injecte le liquide dans le circuit, d'un débitmètre et d'une chambre de tranquillisation. Cette dernière est un réservoir étanche à moitié rempli de liquide. Elle sert à éviter que des fluctuations de débit dues à la pompe n'atteignent le reste du circuit. De plus, lorsqu'une bulle apparaît dans le circuit (ce qui arrive dans les phases de mise en route, à très haut débit, quand le réservoir de liquide se vide très rapidement), elle vient éclater dans cette chambre.

On doit être en situation de mouillage partiel au centre du substrat pour observer des zones sèches et en mouillage total au sommet pour obtenir facilement un film recouvrant tout le substrat. La plaque de verre est donc traitée par un fluoropolymère dans sa partie inférieure sur une surface carrée d'environ 20 cm de côté (voir annexe). La partie supérieure ainsi que les bords latéraux sont laissés nus, ce qui permet d'assurer un mouillage total du fluide utilisé sur le verre. Le liquide, de l'huile silicone de viscosité 20 cP (voir annexe) est injecté au sommet de la plaque sur toute sa largeur sous la forme d'un film grâce à un injecteur approprié. Il s'agit d'un réservoir de pression qui injecte le liquide par une fente d'épaisseur constante obtenue en déposant une feuille de mylar entre le sommet du réservoir et son couvercle comme celle de la figure 2.2.

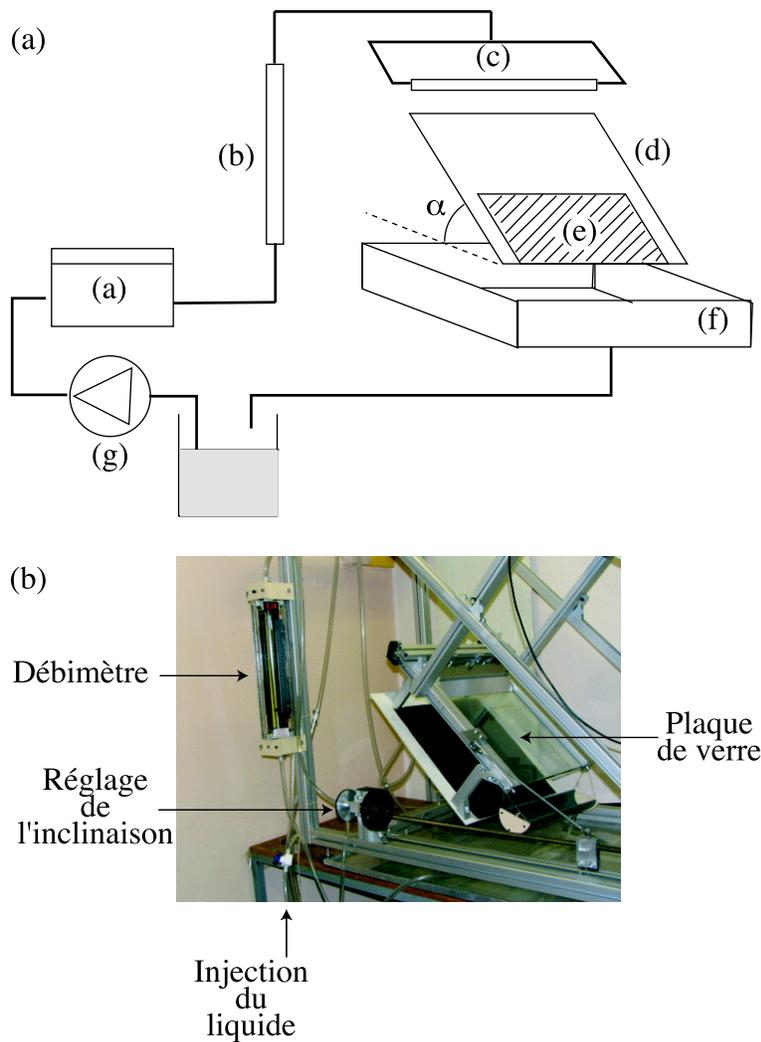


FIG. 2.1 – Montage : (a) Chambre de tranquillisation (b) Débitmètre (c) Injecteur (d) Plaque de verre (e) Zone non mouillante (f) Bac de récupération (g) Pompe à débit réglable

L'écoulement est observé à l'aide d'une caméra CCD disposée perpendiculairement à la plaque et reliée à un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition video. La caméra est solidaire de la plaque de verre et reste ainsi perpendiculaire au substrat quelle que soit son inclinaison. L'éclairage de la zone étudiée est effectué grâce à un écran blanc d'environ 20 cm de côté disposé derrière la camera (un trou en son centre permet à la caméra de filmer à travers). Cet écran est éclairé par des lampes et diffuse en direction des zones sèches. L'écran est choisi de taille comparable à celle de la zone sèche (voir figure 2.3). En première approximation, les rayons lumineux proviennent alors tous de la même direction. Le contour de l'arche (fortement courbé) dévie alors fortement les rayons et apparaît en noir.

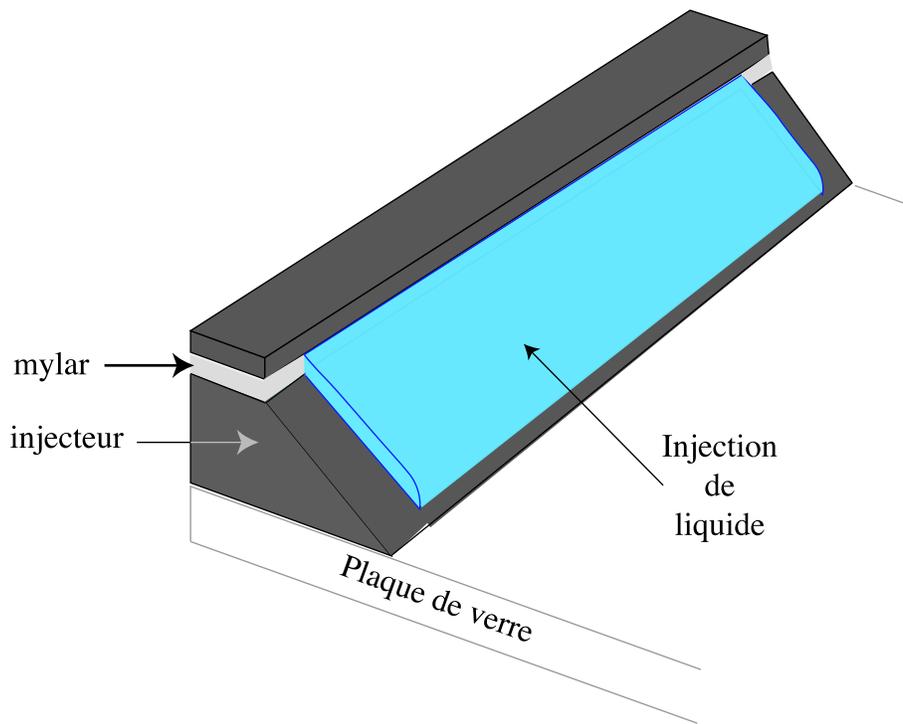


FIG. 2.2 – Injecteur : l’injecteur se remplit de liquide et déborde par une fente d’épaisseur constante formée par une couche de mylar.

Étalonnage du débitmètre Pour étalonner le débitmètre (débitmètre à bille), on ouvre le circuit. Pour chaque valeur du débit, l’huile silicone est récupérée pendant un temps t mesuré au chronomètre à la sortie du débitmètre. On pèse alors la masse m ainsi récoltée. On en déduit le débit : $D = m/(\rho t)$ où D est le débit réel, m est la masse pesée, $\rho = 0,95 \text{ g/cm}^3$ est la masse volumique et t le temps mesuré.

On obtient la courbe d’étalonnage (figure 2.4) qui permet de relier le débit lu directement sur les graduations du débitmètre au débit réel. Un ajustement par un polynôme de degré 2 donne la courbe en trait plein. Dans toute la suite on utilisera cet ajustement comme courbe d’étalonnage pour passer de l’un à l’autre :

$$\Gamma_{reel}(\text{ml/s}) = -0,002 + 0,0013\Gamma_{lu} + 0,000052\Gamma_{lu}^2$$

Vérification de l’homogénéité du débit Pour assurer un débit homogène, il faut que la fente de sortie soit de même épaisseur sur toute la longueur de l’injecteur, ce qui nécessite un réglage précis de l’écartement grâce à des vis de serrage. De plus, il faut que l’injecteur soit parfaitement horizontal. Cette horizontalité est délicate à régler étant donnée la taille du montage. Pour vérifier que l’homogénéité est suffisante, nous avons effectué les mesures suivantes :

Nous avons fixé sur la plaque de verre un comparateur pouvant coulisser perpendiculairement à la direction de l’écoulement. L’aiguille du comparateur est descendue tout

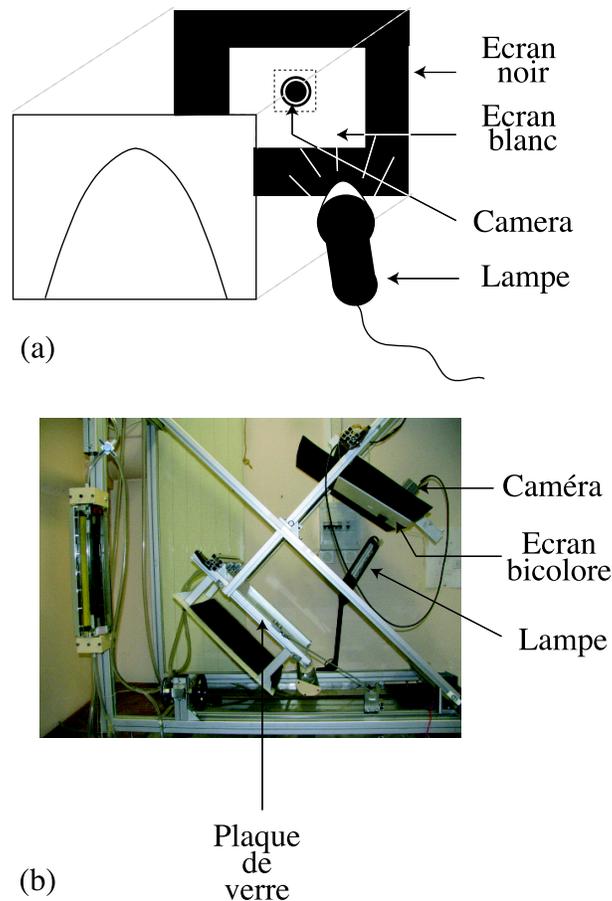


FIG. 2.3 – Eclairage : un écran de taille comparable est placé face à la zone sèche. Il est éclairé par une lampe de bureau et diffuse la lumière en direction de la zone sèche. Celle-ci est maintenant filmée à l'aide d'une caméra à travers l'écran.

doucement jusqu'à l'apparition d'un sillage à la surface du film d'huile. La pointe est alors en contact avec la surface du liquide. On descend ensuite l'aiguille jusqu'à ce qu'elle touche la plaque. Le contact avec le solide entraîne une brusque variation de la distance mesurée par le comparateur. La hauteur de liquide est donnée par la différence de hauteur entre ces deux points de mesure. On a ainsi pu mesurer la hauteur de fluide sur la largeur de la plaque. On obtient les résultats présentés sur la figure 2.5.

L'épaisseur de liquide est homogène à 10% près le long de la plaque. De plus, les défauts les plus marqués se trouvent sur les côtés de la plaque, qui sont peu utilisés (sur lesquels la zone sèche n'est jamais initiée). Au centre de la plaque, où toutes les mesures sont effectuées, les inhomogénéités d'épaisseur sont aux alentours de 2%. On considère que c'est une valeur raisonnable pour la validité de nos mesures.

Caractérisation des plaques utilisées Un des paramètres importants pour l'expérience est la mouillabilité de la surface. Celle-ci est caractérisée par la valeur de l'angle de

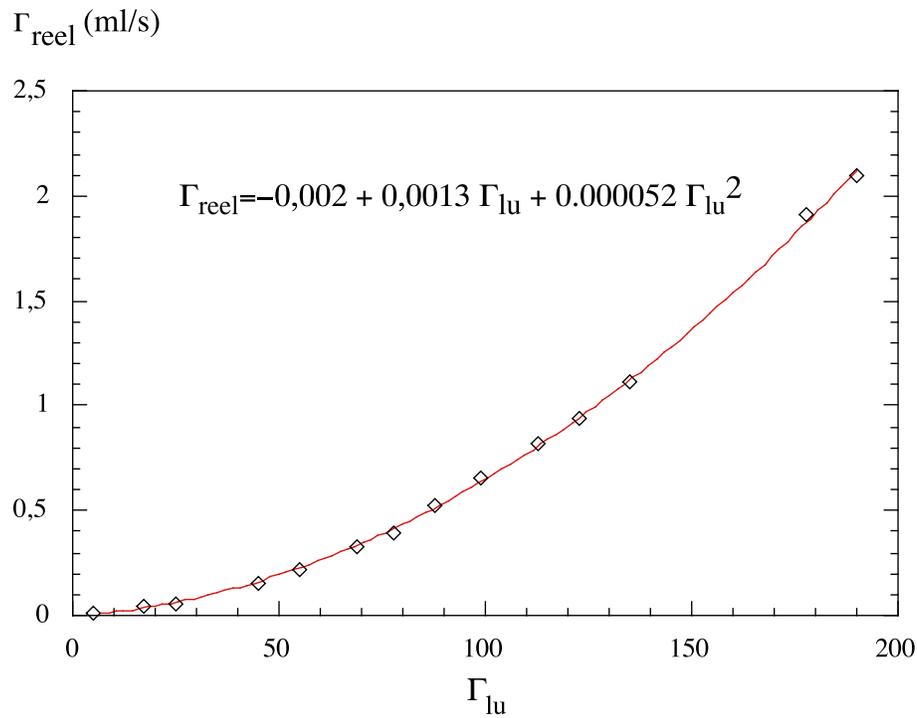


FIG. 2.4 – courbe d'étalonnage du débitmètre

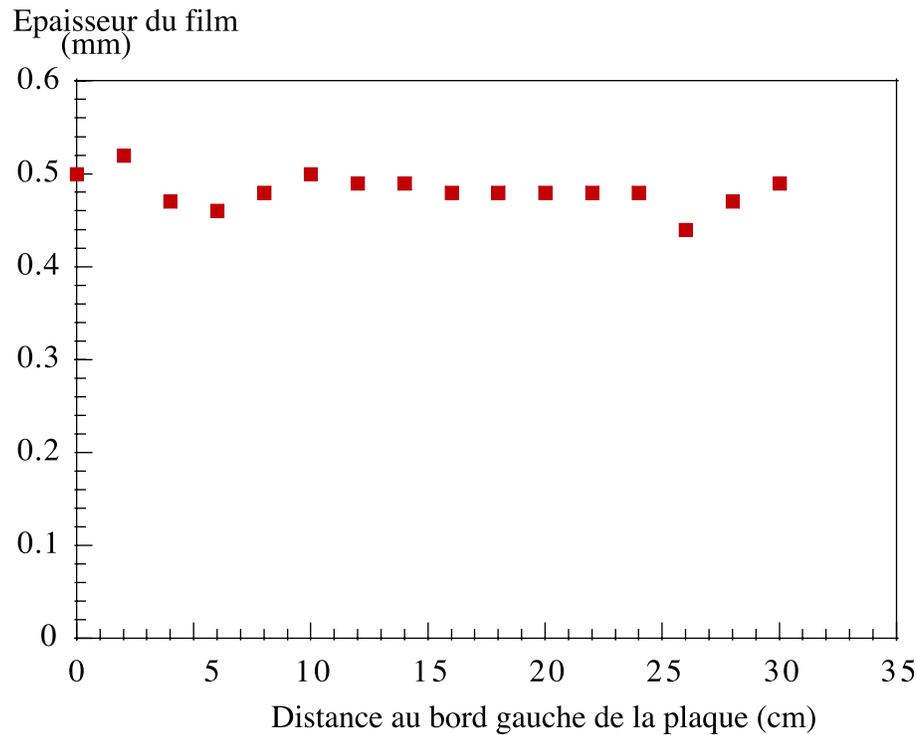


FIG. 2.5 – Mesure de l'épaisseur de liquide le long de la plaque juste en dessous de l'injecteur. Le verre est non traité à cet endroit et on est en situation de mouillage total.

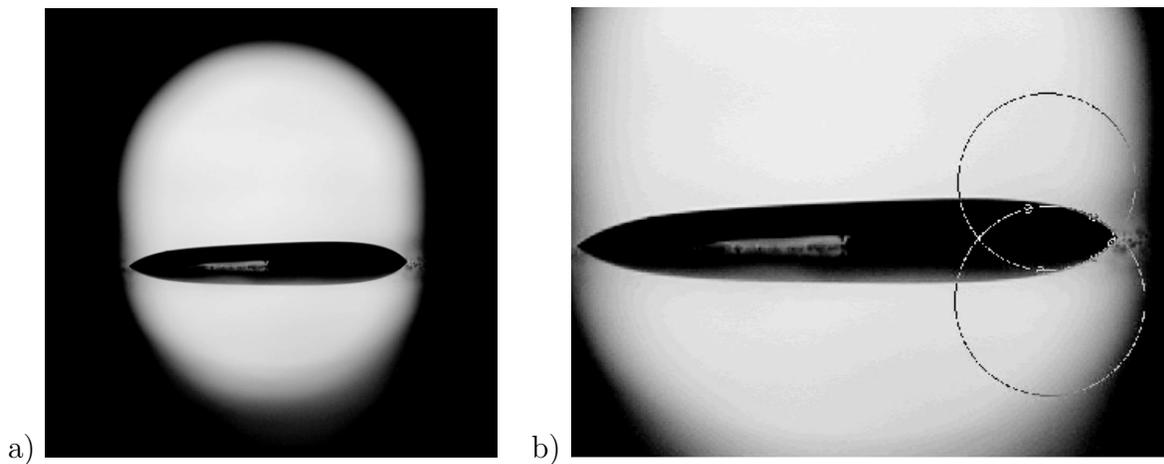


FIG. 2.6 – (a) En noir, au centre, vue de côté d’une goutte ruissellant très lentement sur une plaque de verre à caractériser. On aperçoit la goutte et son reflet dans le substrat. (b) Mesure des angles de contact statiques par la méthode des cercles (voir première partie) à l’avant de la goutte.

contact statique d’avancée et de reculée, et donc par l’hystérésis de mouillage.

Pour chaque plaque, nous avons mesuré l’angle de contact d’avancée et de reculée après avoir fait les expériences. Cette mesure des angles de contact statiques a donc été faite sur une surface qui a déjà été mouillée par l’huile silicone. Nous avons fait des mesures en plusieurs points (sur plusieurs gouttes et à des moments différents pour une même goutte). Les mesures ont été effectuées sur des photos de gouttes (voir figure 2.6 (a)) avançant à très faible vitesse ($0,1 \text{ mm/s}$ environ¹) grâce à un appareil numérique. Les angles sont ensuite mesurés en ajustant la goutte et son reflet par des cercles comme sur la figure 2.6 (b). Les résultats obtenus sur différentes plaques et sur différentes gouttes sont représentés dans le tableau 2.1. Les marges d’erreurs donnent la valeur maximale et la valeur minimale qui ont effectivement été observées lors des mesures.

Il existe parfois de grosses inhomogénéités sur la plaque (jusqu’à 10° d’amplitude). On peut en conclure qu’il y a de nombreuses inhomogénéités sur une même plaque. L’hystérésis est relativement faible puisque de l’ordre de 10° . Nous verrons par la suite que ces inhomogénéités de mouillage ont une influence sur la physique du système. Il est un peu dommage de ne pas arriver à travailler sur des surfaces de mouillabilité homogène. Mais il est très difficile d’obtenir un substrat homogène sur une telle surface. De plus, un tel système est plus proche de la réalité pratique, rencontrée dans le monde industriel et les conclusions que nous pouvons tirer n’en sont que plus générales. Enfin, on peut noter que les angles moyens pour chaque plaque, donnés dans le tableau 2.2 sont très proches les uns des autres sur des plaques différentes. Il paraît donc raisonnable de comparer entre elles les expériences effectuées sur des plaques différentes.

¹Ce qui correspond à un nombre capillaire $Ca = 10^{-3}$

N° plaque	N°goutte	Valeurs Θ_a	Valeurs Θ_r	hystérésis
1	1	$48 \pm 1^\circ$	$38 \pm 1^\circ$	10°
2	1	$46^\circ \pm 1^\circ$	$33^\circ \pm 2^\circ$	13°
	2	$46^\circ \pm 2^\circ$	$34^\circ \pm 4^\circ$	12°
3	1	46°	37°	11°
	2	$45^\circ \pm 5^\circ$	41°	4°
	3	48°	34°	14°
	4	50°	36°	14°
	5	$48^\circ \pm 1^\circ$	$38^\circ \pm 3^\circ$	10°
4	1	$49^\circ \pm 2^\circ$	41°	8°
	2	50°	30°	20°
	3	$50^\circ \pm 2^\circ$	27°	23°
	4	$50^\circ \pm 1^\circ$	35°	15°

TAB. 2.1 – Valeurs des angles de contact à différents endroits de chaque plaque.

N° plaque	Valeurs Θ_a	Valeurs Θ_r	hystérésis
1	48°	38°	10°
2	45°	33°	12°
3	48°	37°	10°
4	48°	35°	16°

TAB. 2.2 – Valeurs des angles de contact moyens sur chaque plaque.

Chapitre 3

Evolution de l'arche avec le débit

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement et la forme d'une zone sèche induite dans un film en écoulement en fonction du débit imposé. Il s'agit d'initier une zone sèche et de faire varier le débit (en l'augmentant ou en le diminuant). La forme de la zone sèche en fonction du débit est ensuite observée et comparée à ce qui est prédit par le modèle présenté en introduction (équations 1.5 à 1.7).

3.1 Mode opératoire

Un débit de liquide suffisamment fort permet de recouvrir complètement la plaque de verre malgré le traitement qui la rend non mouillante. Puis en diminuant le débit le film liquide devient métastable dans la zone de mouillage partiel. Un trou peut alors être initié à l'aide d'un jet d'air comprimé dans le film liquide. Le trou s'agrandit alors jusqu'à atteindre sa forme d'équilibre.

Lorsque l'arche est stabilisée, on augmente le débit de façon quasistatique (par pas de moins de 0,1 ml/mn). A chaque pas de débit, une photo de l'arche est prise. La ligne de contact avance alors petit à petit mais le sommet reste fixé. Les positions successives de la ligne de contact peuvent être observées sur la figure 3.1(a). Lorsque le débit est relativement important, on le diminue de façon quasistatique. Le liquide démouille la plaque, la zone sèche s'agrandit et la ligne de contact recule pas à pas comme sur la figure 3.1(b). Par débit croissant comme par débit décroissant, la forme de l'arche bouge très peu au début de la variation du débit et la forme reste presque identique (les lignes de contact successives sont très proches les unes des autres, presque superposées) avant de varier nettement entre deux pas de débit. Nous avons pourtant vérifié la stabilité de la forme à chaque pas de débit. L'arche semble donc ne pas bouger pour les premiers pas de débit et ne "réagit" qu'après un certain nombre de stimuli.

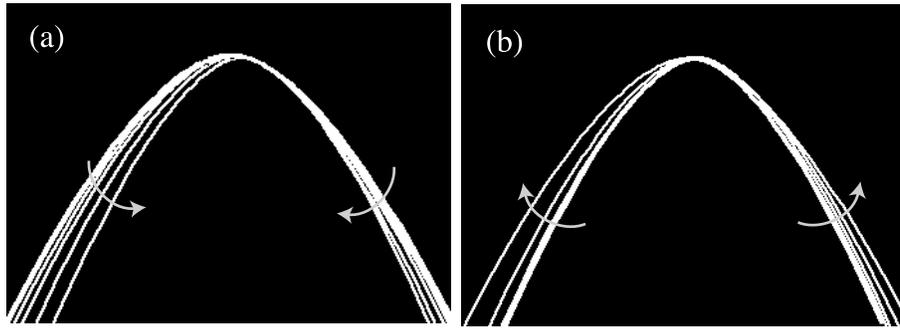


FIG. 3.1 – Positions successives de la ligne de contact (a) en augmentant et (b) en diminuant le débit.

3.2 Sélection de la forme de l'arche

Toutes les images prises au cours d'une expérience sont traitées puis la forme de l'arche est ajustée par le modèle (équations 1.5 et 1.6). Sur toutes les arches, comme sur celles de la figure 3.2, le modèle ajuste très bien la forme des zones sèches. Ceci avait déjà été observé par Podgorski à débit croissant, mais on peut vérifier que le modèle est suffisamment solide pour décrire aussi très précisément les formes obtenues à débit décroissant.

Cycle d'hystérésis L'évolution de la forme d'une arche a été observée en augmentant puis en diminuant le débit. La figure 3.3 montre que le comportement n'est pas le même à débit croissant et à débit décroissant. Le rayon de courbure au sommet R est extrait de chaque image par ajustement de l'image par la forme prédite par le modèle. Pour une même valeur du débit, R est plus faible à débit décroissant. Il y a donc un hystérésis. R est donc un bon paramètre qui décrit l'évolution de la forme de la zone sèche.

Ce que l'on observe est représenté par la figure 3.4(a) où le rayon de courbure est porté en fonction de l'abscisse $(l_c^2 U_c)/(\Gamma \sin \alpha)$. Pour chaque valeur du débit, on extrait la valeur de R . (1) Après l'initiation de la zone sèche, celle-ci conserve une forme constante pendant un certain temps malgré l'augmentation du débit, ce qui correspond à la remarque faite sur la figure 3.1 : le palier est dû au fait que la forme de l'arche reste constante malgré l'évolution du débit. (2) Puis, le rayon de courbure diminue selon une droite passant par l'origine comme prévu par le modèle ($R \propto (l_c^2 U_c)/(\sin \alpha \Gamma)$). (3) En diminuant à nouveau le débit, l'arche conserve à nouveau une forme constante durant une certaine variation du débit (deuxième palier) avant (4) de s'ouvrir à nouveau. L'évolution du rayon de courbure lors de cette phase se fait encore une fois linéairement par rapport à l'inverse du débit. Mais la droite ne passe pas par l'origine.

Le coefficient de proportionnalité entre R et $1/\Gamma$ prédit est $mf(\Theta)$, où m est un coefficient géométrique de l'ordre de 0,23 dans le cadre de la lubrification et $f(\Theta)$ une fonction connue de l'angle de contact (voir équation 1.7). En postulant que lors de l'augmentation

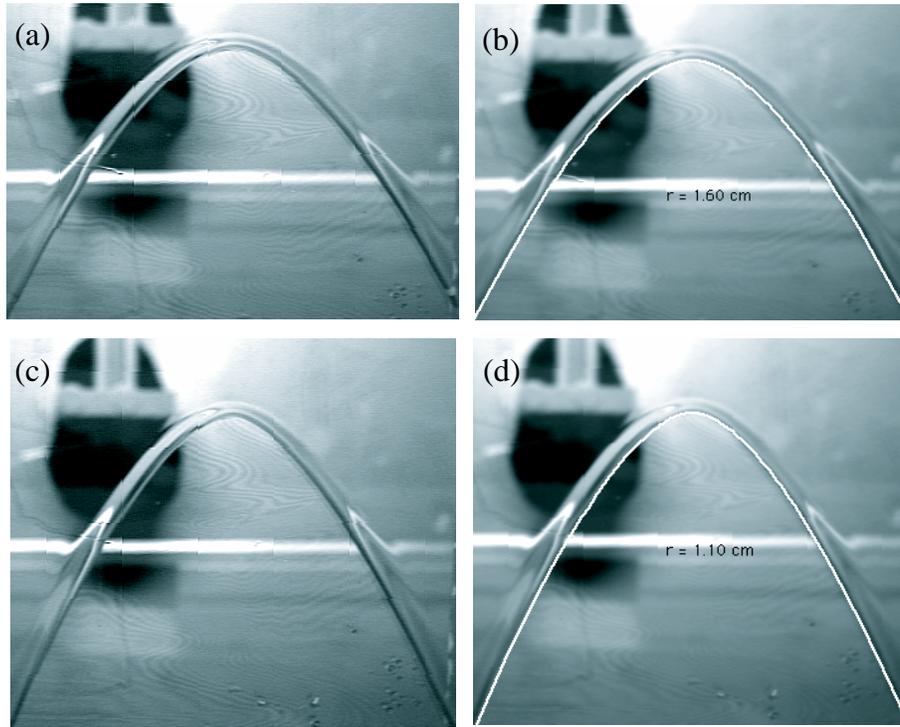


FIG. 3.2 – $\alpha = 50^\circ$, $\Gamma = 0,4 \text{ ml/s}$ (a) Photo d'une arche sèche dans un film après avoir augmenté le débit (b) Ajustement de la forme de l'arche. On extrait $R = 1,6 \text{ cm}$. (c) Photo d'une arche sèche dans un film après avoir augmenté le débit (d) Ajustement de la forme de l'arche. On extrait $R = 1,1 \text{ cm}$.

du débit, l'angle de contact est uniforme autour de la zone sèche et égal à l'angle statique d'avancée ($\Theta_a = 48^\circ$) on a $f(\Theta) = 0,036$. Au contraire, lorsque le débit vient de diminuer, la ligne de contact vient de reculer. L'angle de contact serait alors égal à l'angle statique de reculée ($\Theta_r = 36^\circ$). Alors $f(\Theta) = 0,0076$. Ces valeurs de Θ sont les valeurs moyennées sur les différentes mesures sur les différentes plaques (voir tableau 2.2). Ceci permet de comparer les mesures obtenues sur différentes plaques.

m est, en fait, utilisé comme un paramètre ajustable. Sa valeur est extraite des données obtenues à débit croissant. On trouve $m = 0,18$, ce qui donne la droite en trait plein. Cette valeur est assez proche de ce que prédit la lubrification ($m = 0,23$), mais elle est assez faible par rapport à ce que trouvait T.Podgorski ($m = 0,3$).

En reculée, il est plus difficile de faire un ajustement par le modèle. En effet, la droite expérimentale ne passe pas par l'origine. De plus, nous verrons par la suite que même la pente observée n'a pas beaucoup de sens. On utilise donc la même valeur de m qu'à débit croissant (mais la valeur de $f(\Theta)$ calculée pour $\Theta = \Theta_r$) pour ajuster les données obtenues en reculée, ce qui donne la courbe pointillée de la figure 3.4. Cette droite n'ajuste pas les données. Pour ajuster les points, il faut utiliser une droite de pente identique mais qui ne passe pas par l'origine.

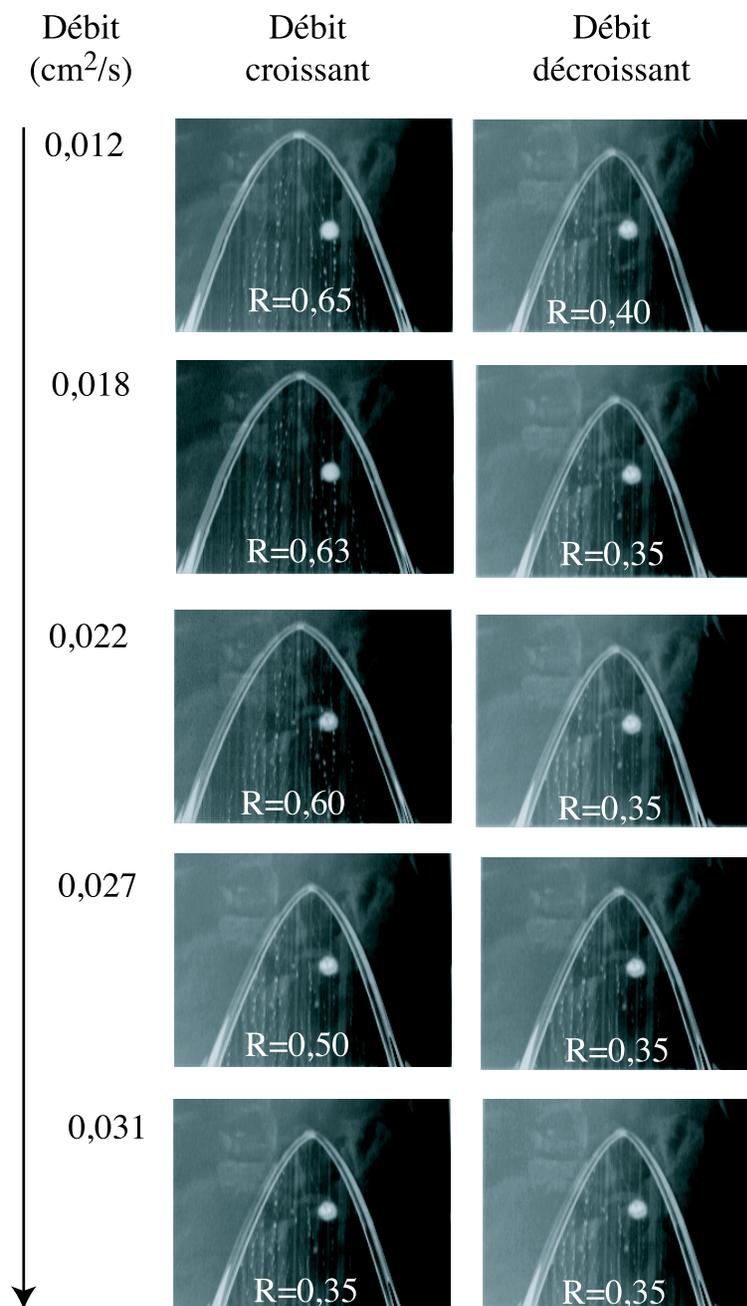


FIG. 3.3 – Evolution de la forme de l'arche en augmentant puis en diminuant le débit.

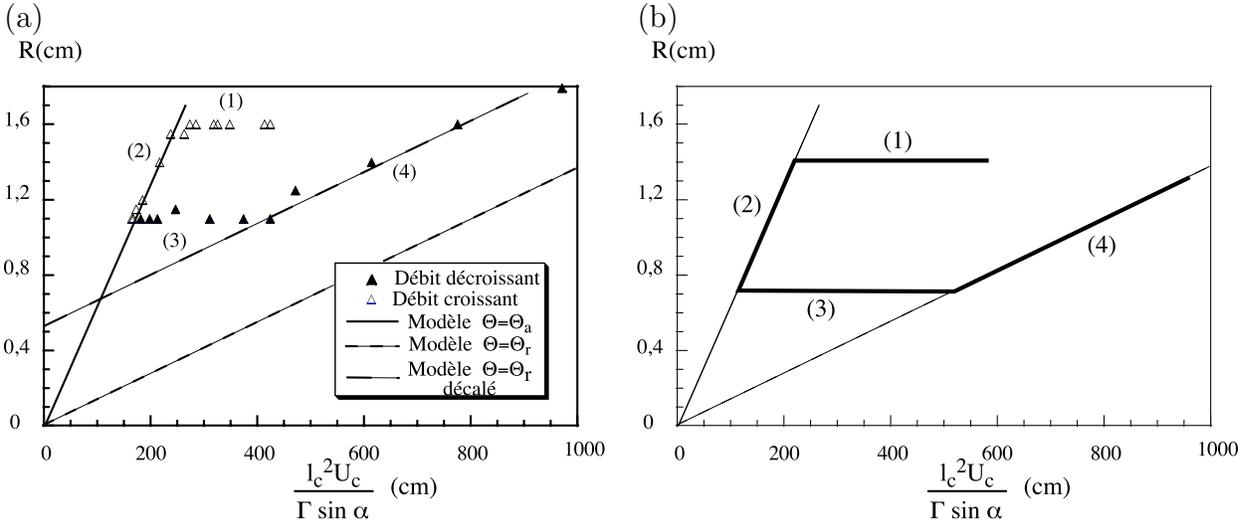


FIG. 3.4 – (a) Cycle d’hystérésis, $\alpha = 50^\circ$, $m = 0,18$, $f(\Theta_a = 48^\circ) = 0,036$ (b) Le trait gras représente le cycle d’hystérésis que l’on attendrait si le modèle était respecté en augmentant et en diminuant le débit.

La figure 3.4(b) montre ce que l’on attendrait. L’arche est censée se fermer en suivant le trait plein lorsqu’on augmente le débit et s’ouvrir en suivant le trait pointillés lorsqu’on diminue le débit. Un palier pour joindre les deux portions du modèle peut éventuellement apparaître entre les deux. Le modèle proposé ne prédit donc pas correctement l’évolution du rayon de courbure par débit décroissant. Rappelons que, par contre, la forme des arches est très précisément ajustée par le modèle.

Reproductibilité pour une même inclinaison Des expériences telles que celles-ci ont été effectuées pour des valeurs différentes de l’inclinaison de la plaque et ont été répétées plusieurs fois afin d’étudier la reproductibilité de l’expérience. On obtient les résultats de la figure 3.5. Pour chaque graphique, nous avons superposé les cycles obtenus lors de différentes expériences. Les droites pleines et en pointillés sont les mêmes que celles tracées sur la figure 3.4. Il s’agit de l’évolution prévue par l’équation 1.7 pour des valeurs de l’angle de contact respectivement égales à Θ_a et Θ_r avec une valeur de m toujours identique : $m = 0,18$.

De manière générale on observe les choses suivantes :

- A débit croissant on obtient des courbes à peu près reproductibles après un plateau plus ou moins long qui dépend des conditions initiales : les points viennent s’aligner sur la droite passant par l’origine prédite par le modèle, avec un coefficient $m = 0,18$. Malgré tout, ce n’est pas parfait. En particulier, les cycles obtenus à une inclinaison de 80° ne s’alignent pas avec la droite du modèle. Peut être que cette observation est à rapprocher de celle de Podgorski [58] qui avait noté un décalage des courbes

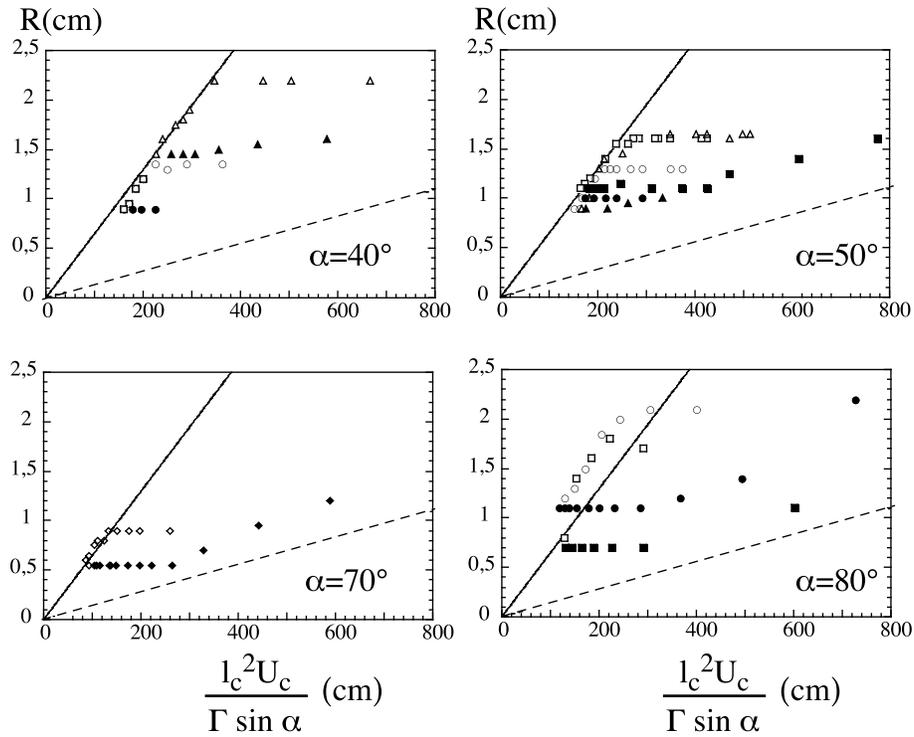


FIG. 3.5 – Comparaison des cycles d’hystérésis pour différentes inclinaisons. Les symboles ouverts sont obtenus par débits croissants et les symboles fermés par débit décroissant. La courbe pleine est la courbe du modèle obtenue pour $m=0,18$ et $f(\Theta) = 0,036$ (angle de contact uniforme et égal à l’angle d’avancée). La courbe en pointillée est obtenue pour $m=0,18$ $f(\Theta) = 0.0076$ (soit un angle de contact égal à l’angle de reculée)

en fonction de l’inclinaison. Malgré tout, ce décalage était pourtant prédit plutôt à faible inclinaison. La plage d’angles d’inclinaison sur laquelle nous avons fait nos expériences ne permet pas de valider cette hypothèse ou de vérifier le modèle proposé pour le décalage.

- A débit décroissant, quelle que soit l’inclinaison de la plaque, le modèle proposé ne permet plus d’expliquer les données. Les points s’alignent toujours sur des droites mais celles-ci ne passent pas par l’origine. De plus, les pentes des droites ne sont pas reproductibles pour une même inclinaison. On ne peut donc même pas ajuster les données par une droite de la pente prédite mais décalée comme nous l’avons fait sur la figure 3.4.

Reproductibilité avec différentes inclinaisons Comparons à présent les données obtenues pour des angles α compris entre 40° et 70° (figure 3.6). Tout d’abord on peut remarquer que les données obtenues pour un débit croissant s’alignent sur une courbe maîtresse obtenue à partir du modèle avec la valeur $m = 0,18$. On observe par contre très bien la différence de comportement pour un débit décroissant. Nous avons tracé en

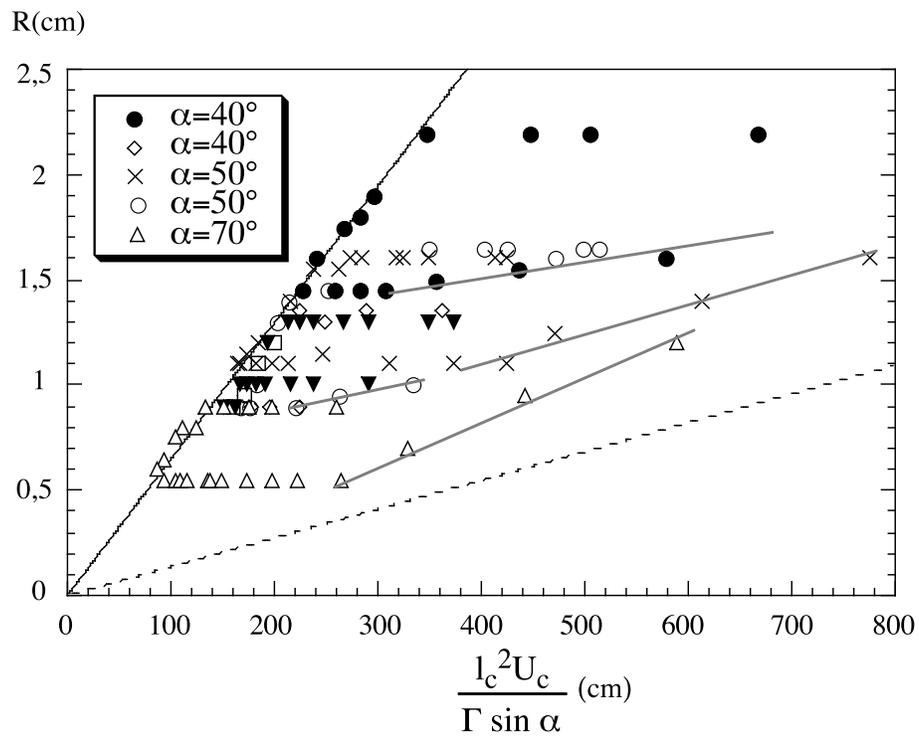


FIG. 3.6 – Comparaison des cycles d'hystérésis obtenus pour des inclinaisons différentes de la plaque.

gris sur la figure 3.6 les pentes des droites obtenues en diminuant le débit. Elles servent uniquement de guide pour l'oeil. On voit clairement que le phénomène n'est pas reproductible. Les pentes obtenues sont différentes d'une expérience à l'autre que ce soit pour une même inclinaison ou pour une inclinaison différente.

Bien qu'on ne puisse pas décrire et reproduire l'évolution de R , on remarque que ses valeurs restent toujours comprises entre les deux droites limites prédites pour une valeur de $m = 18$, ce qui semble montrer que l'angle de contact reste compris entre les deux valeurs extrêmes de l'hystérésis : $\Theta_r < \Theta < \Theta_a$. Ces observations posent de vraies questions sur la valeur de l'angle de contact autour de l'arche. Si l'angle de contact n'est pas uniforme et/ou pas constant au fur et à mesure de l'évolution du débit, on peut imaginer que chaque point est obtenu pour une valeur différente de $f(\Theta)$. Un tel phénomène expliquerait la non reproductibilité observée. C'est ce que nous avons essayé d'explorer en scannant la ligne de contact avec une nappe laser afin d'atteindre la distribution d'angle de contact autour de l'arche.

Chapitre 4

Distribution de l'angle de contact

Nous avons utilisé sur les arches sèches la méthode de mesure d'angles de contact décrite dans le premier chapitre. Il s'agit ici d'utiliser la nappe laser qui permet d'obtenir rapidement la distribution de l'angle de contact tout autour de l'arche sèche. Comme pour les mesures sur des gouttes et des flaques, cette méthode nous permet aussi d'atteindre la position à laquelle est effectuée la mesure en paramétrant la ligne de contact par l'angle Ψ qu'elle fait avec la verticale.

4.1 Une récurrence de la nappe laser

L'adaptation de cette méthode nécessite de rajouter une nappe laser qui coupe l'arche sèche perpendiculairement (figure 4.1(a)). Une diode laser est placée à côté de la caméra, solidaire du montage afin de rester perpendiculaire au substrat quelle que soit son inclinaison. La réfraction de la lumière est observée sur un écran placé derrière la plaque de verre. Une figure de réfraction typique est illustrée par la figure 4.1(b). Sur l'image 4.2 une arche sèche est superposée à la figure de réfraction de la nappe laser. Comme dans le premier chapitre, la droite lumineuse correspond à la lumière qui passe tout droit à travers le verre sec ou le liquide horizontal. Les deux "cornes" de lumière correspondent à la réfraction de la lumière sur le bourrelet. En chaque point, la déviation de la lumière dépend en effet de la pente locale de l'interface. Un écran bicolore, noir et blanc est utilisé car l'intensité de la lumière réfractée est très faible devant l'intensité de la lumière qui traverse directement le verre ou le liquide sans être déviée. Un tel écran est visible sur la figure 4.2. Ici l'écran est noir en bas de l'image et blanc en haut, ce qui permet de voir le bout des cornes laser sans être gêné par la trop grande intensité de la nappe.

Le calcul de l'angle de contact en fonction de la longueur des cornes lumineuses (déviations maximales) est le même que celui présenté au chapitre 1. On peut ainsi, de la même manière que sur des flaques extraire directement la valeur de Θ à l'endroit où le laser coupe l'arche en mesurant simplement la longueur Δ de la déviation maximale.

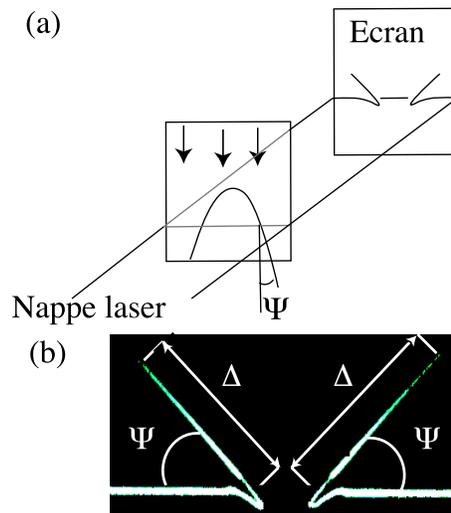


FIG. 4.1 – Montage expérimental permettant la mesure de l’angle de contact. (a) Une nappe laser coupe l’arche perpendiculairement. La figure de refraction est observée sur un écran derrière la plaque. (b) On peut en extraire deux informations : la longueur maximale Δ de refraction qui est liée à la valeur de l’angle de contact et l’inclinaison de la déviation maximale Ψ qui nous donne la position de l’intersection entre la nappe laser et la ligne de contact.

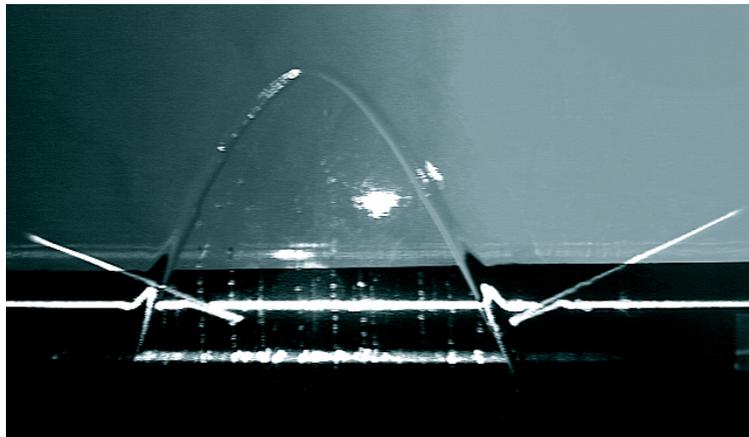


FIG. 4.2 – Superposition d’une arche et de l’image réfractée.

L’angle Ψ paramètre l’endroit sur la ligne de contact où la mesure est effectuée car la lumière est réfractée dans la direction perpendiculaire à la ligne de contact (figure 4.1).

Pour parcourir entièrement la ligne de contact, il aurait été logique de translater la nappe sur l’axe vertical. Mais, pour des raisons de commodité (nous ne possédions pas de table à translation), nous avons monté le laser sur un moteur qui permet de faire tourner la nappe autour d’un axe perpendiculaire à la plaque de verre. L’intersection entre la nappe et la ligne de contact décrit alors l’arche (voir figure 4.3). Ainsi, il suffit que le

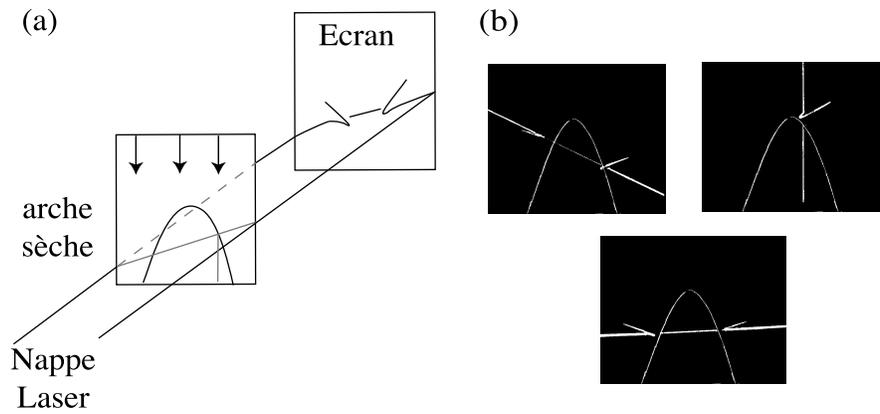


FIG. 4.3 – (a) Montage expérimental permettant la mesure de l’angle de contact tout autour d’une arche par rotation du laser. (b) Différentes figures de réfraction obtenues lors de la rotation du laser. De chaque image, sont extraits la longueur et l’inclinaison de la déviation pour en déduire l’angle de contact à une position donnée le long de la ligne de contact.

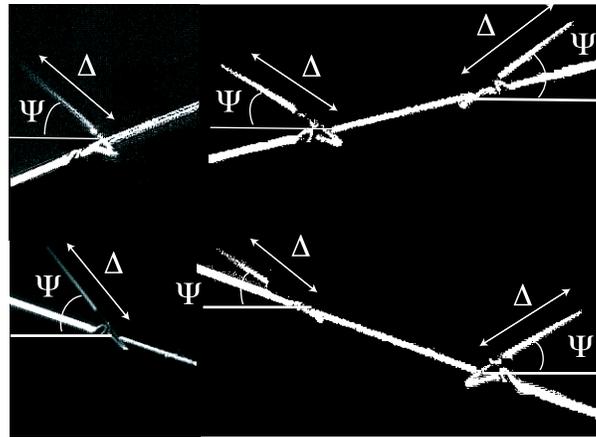


FIG. 4.4 – Mesure des valeurs de Δ et Ψ sur différentes figures de réfraction obtenues lors de la révolution du laser.

laser décrit un demi tour sur lui-même pour obtenir la distribution d’angle de contact en fonction de l’inclinaison de la ligne. On filme alors la figure de réfraction et chaque image du film nous donne une valeur de Ψ et la valeur de Δ et donc de Θ correspondant (voir figure 1.3).

4.2 Résultats obtenus

Nous avons utilisé cette méthode pour atteindre la distribution d’angle de contact le long d’une arche au cours d’un cycle d’hystérésis. Lors d’un cycle (débit croissant puis

décroissant), nous avons donc mesuré la distribution d'angle de contact à chaque pas de débit. Cette mesure a été faite pour différentes inclinaisons de la plaque. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.5. Pour chaque inclinaison de la plaque, il y a une figure représentant l'évolution de l'angle à débit croissant et une montrant son évolution à débit décroissant. Les lignes horizontales noires représentent la valeur de l'angle d'avancée et de l'angle de reculée mesurés par la méthode des cercles.

- A débit croissant, l'angle de contact est compris entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. A l'initiation de la zone sèche, la distribution d'angle de contact est souvent un peu bruitée (courbe bleue) et l'angle de contact est assez faible, proche de l'angle de reculée. Lorsqu'on augmente le débit, l'angle de contact moyen a tendance à augmenter jusqu'à se stabiliser à une valeur souvent inférieure, mais proche de celle de l'angle d'avancée¹. L'angle de contact est alors quasiment constant le long de la ligne de contact ce qui valide l'hypothèse utilisée pour la mise en place du modèle proposé.
- Toujours à débit croissant, l'augmentation de l'angle de contact avec le débit, au début de l'expérience semble être lié au fait que la forme de la zone sèche est figée pendant un certain temps malgré l'augmentation du débit. La figure 4.6 rappelle que c'est ce que nous avons observé sur les cycles d'hystérésis aussi bien que lors de la superposition des différentes positions prises par la ligne de contact. Il est alors naturel de faire l'hypothèse que l'angle de contact augmente doucement au début de l'expérience, la ligne de contact restant figée jusqu'à ce que celui-ci ait atteint l'angle de contact d'avancée. Alors la ligne de contact avance et l'arche se ferme.
- A débit décroissant, l'angle de contact moyen diminue avec le débit. Cette diminution est plus rapide qu'à débit croissant. De plus, la distribution d'angle de contact semble de plus en plus bruitée au fur et à mesure de la diminution du débit. De manière surprenante, à faible débit on observe parfois un angle de contact qui semble plus faible que l'angle de contact de reculée. C'est pourtant en contradiction avec l'observation faite sur les cycles d'hystérésis montrant que les points sont toujours compris entre les deux droites limites du modèle, tracées pour l'angle de contact d'avancée et de reculée.
- Nous avons noté à débit décroissant, de même qu'à débit croissant que l'arche ne s'ouvrait pas tout de suite à la diminution du débit. Un plateau est aussi observé dans les cycles d'hystérésis ainsi qu'une stagnation de la ligne de contact sur la figure 3.1. Pourtant, contrairement à ce que nous venons de voir pour le cas croissant, cette remarque ne peut pas être rapprochée facilement des mesures d'angle de contact. La

¹Le fait que l'angle de contact soit plus faible que l'angle d'avancée est peut être lié à des problèmes de mesure de l'angle de contact. On a vu au premier chapitre que les mesures par cercles et les mesures laser ne donnaient pas le même résultat. Il est donc un peu exagéré de comparer les deux. Ceci dit, les écarts ne sont que de quelques degrés.

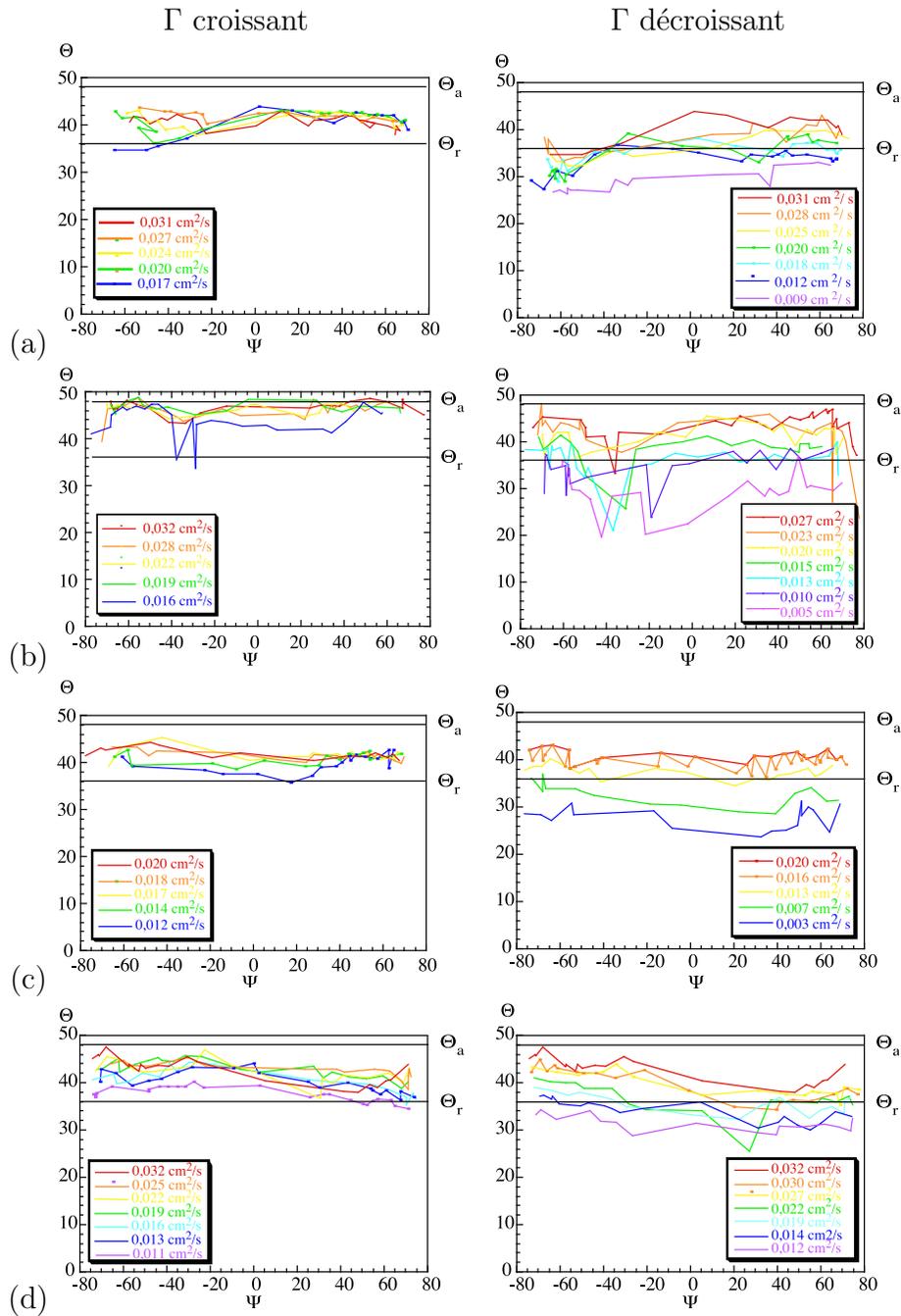


FIG. 4.5 – Evolution de la distribution d'angle de contact par débit croissant à gauche et par débit décroissant à droite. L'évolution se fait du rouge vers le bleu en fonction du temps. A débit croissant, le rouge représente le plus faible débit, et à débit décroissant, le débit le plus important. Les mesures ont été effectuées pour des valeurs différentes de l'inclinaison de la plaque : (a) $\alpha = 40^\circ$, (b) $\alpha = 50^\circ$, (c) $\alpha = 70^\circ$, (d) $\alpha = 80^\circ$.

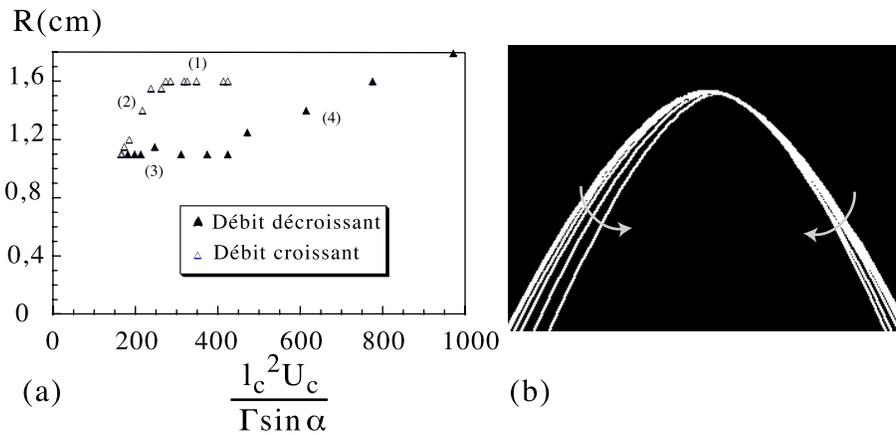


FIG. 4.6 – Au début de l’expérience la ligne de contact ne bouge pas malgré les augmentations de débit. (a) Le plateau (1) montre qu’au début de l’augmentation du débit, le rayon de courbure au sommet de l’arche et donc la forme de celle-ci reste la même. (b) Superposition des différentes position de la ligne de contact au fur et à mesure de l’augmentation du débit. L’arche se ferme mais au début les lignes de contact sont superposées ou très proches les unes des autres.

valeur moyenne de celui-ci ne semble pas se stabiliser à une valeur proche de l’angle de reculée, qui permettrait alors que la ligne de contact recule. Encore une fois, le mécanisme bien compris en débit croissant ne s’applique pas simplement en débit décroissant.

4.3 Hétérogénéités de la ligne de contact

La distribution très bruitée d’angle de contact ainsi que la non reproductibilité observée lorsqu’on diminue fortement le débit semblent être liés à l’existence de nombreux défauts le long de la ligne de contact. La ligne de contact se déforme et semble rester accrochée sur des défauts mouillants ce qui ralentit son ouverture et diminue son angle de contact. En effet, le revêtement de la plaque de verre n’est pas parfait et inclut certainement des hétérogénéités chimiques. De plus, le dépôt vieillit au cours de l’expérience. La mouillabilité de la surface n’est donc pas homogène.

Sur certains cycles, nous avons étudié l’apparition de défauts avec la variation de débit. Les défauts sont définis par la déformation de la figure de réfraction. En effet, lorsque la nappe laser décrit la ligne de contact et que celle-ci est accrochée sur un défaut, la corne lumineuse est aussitôt fortement déformée. On obtient des figures de réfraction telles que celles de la figure 4.7. Sur un cycle obtenu pour une inclinaison $\alpha = 70^\circ$, nous avons compté les défauts le long de la ligne de contact au cours du cycle, par débit croissant puis par débit décroissant. On obtient le résultat de la figure 4.8(a). On observe que le nombre de défauts est plus important (entre 2 et 3 fois) à débit décroissant qu’à débit

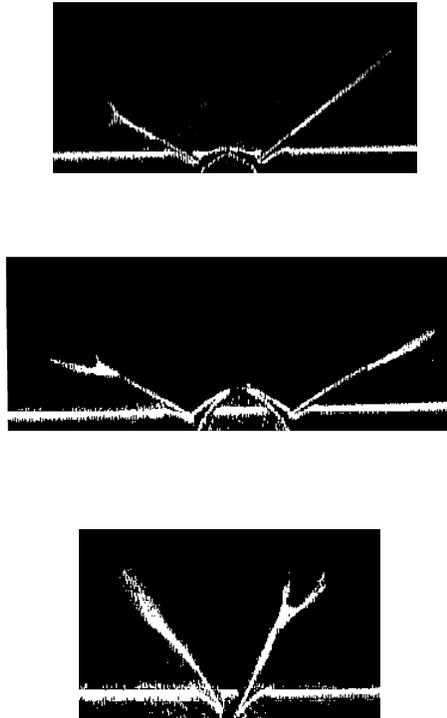


FIG. 4.7 – Figures de refraction déformées par la présence d'un défaut.

croissant. De plus, on observe à l'oeil que la ligne de contact se déforme fortement. On peut la voir s'accrocher sur des défauts comme sur la figure 4.8(b).

Il semble donc que les défauts de mouillabilité soient plus fortement visibles par débit décroissant, c'est à dire en situation de démouillage. Ce phénomène semble assez intuitif. En effet, si les défauts sont des défauts mouillants, ils peuvent éventuellement déformer très légèrement la ligne de contact à débit croissant mais ils sont rapidement noyés. Au contraire, à débit décroissant, ils exercent une force qui retient la ligne de contact. S'ils sont nombreux, on peut imaginer que la déformation est suffisamment forte pour retenir la ligne de contact alors même que le bilan des forces de gravité et de tension de surface tenderait à la faire reculer. On peut alors éventuellement imaginer que l'angle de contact soit très faible.

Finalement, à débit croissant, toutes les mesures concordent, la forme de l'arche est très bien décrite par le modèle proposé. Il semble qu'au début de l'augmentation du débit l'angle de contact augmente petit à petit alors que l'arche conserve la même forme. Puis celui-ci se stabilise à une certaine valeur (proche de l'angle d'avancée) et l'arche se ferme, son rayon de courbure au sommet suivant l'évolution prédite par le même modèle. Dans le cas d'un débit décroissant, le scénario est perturbé par la présence de défauts mouillants sur le substrat qui piège la ligne de contact, l'empêche de reculer et complique la situation. Alors la distribution d'angle de contact autour de l'arche est très perturbée et le phénomène n'est pas reproductible. Malgré tout, la forme de l'arche reste bien décrite

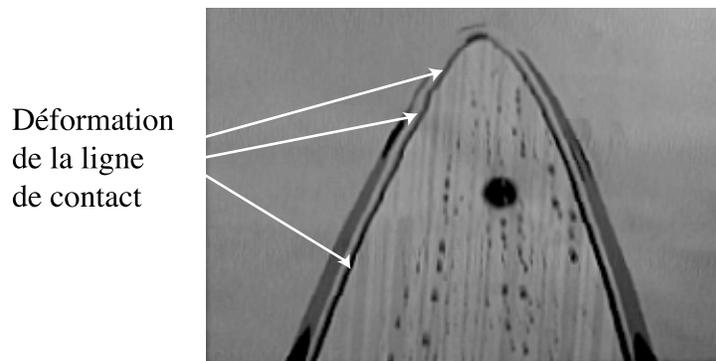
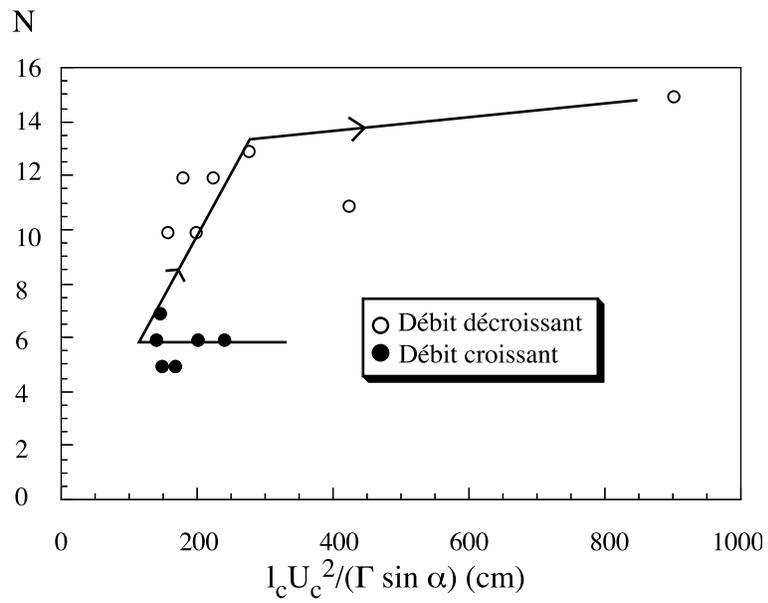


FIG. 4.8 – Nombre de défauts observés sur la figure de réfraction au cours de l'évolution du débit.

tout au long de l'expérience.

Chapitre 5

Débits critiques : stabilité de la zone sèche

Il s'agit ici de se poser la question de l'existence de zones sèches dans un film en écoulement : quel débit minimum faut-il imposer pour qu'une zone sèche qui apparaîtrait dans le processus disparaisse automatiquement ? En dessous de quel débit est-ce que le moindre trou risque de s'étendre à tout le dispositif ? On ne s'intéresse maintenant plus à la forme et à l'évolution des zones sèches mais à leur stabilité par rapport aux évolutions de débit.

5.1 Initiation d'une zone sèche

Nous avons vu dans tout le début de cette étude que les expériences ne sont pas reproductibles, surtout dans le cas où la ligne de contact recule. Or, lorsque l'on initie une zone sèche en soufflant dans un film métastable, celle-ci se forme en ouverture et donc en reculée. Pour essayer de travailler avec des conditions initiales reproductibles, nous avons travaillé avec un protocole différent, en forçant l'ouverture des zones sèches initiales à leur rayon maximal, espérant que celui-ci ne dépende que du débit imposé et de l'inclinaison de la plaque.

À débit important, la plaque de verre est donc recouverte d'un film d'huile silicone. Puis on baisse fortement le débit. On initie alors une zone sèche à l'aide du jet d'air comprimé, au niveau de la partie du substrat traitée. Grâce au jet d'air comprimé, on force le rayon de courbure au sommet de la zone sèche à sa taille maximale (jusqu'à ce qu'il se referme systématiquement si l'on essaie de l'ouvrir un peu plus). On a ainsi une zone sèche, la plus grande possible à bas débit. La forme de cette zone sèche est ajustée par le modèle (voir figure 5.1) et la valeur du rayon de courbure au sommet est extraite. Les rayons de courbures au sommet à l'ouverture de l'arche sont portés en fonction du même paramètre que précédemment sur le graphique de la figure 5.2. Manifestement, la

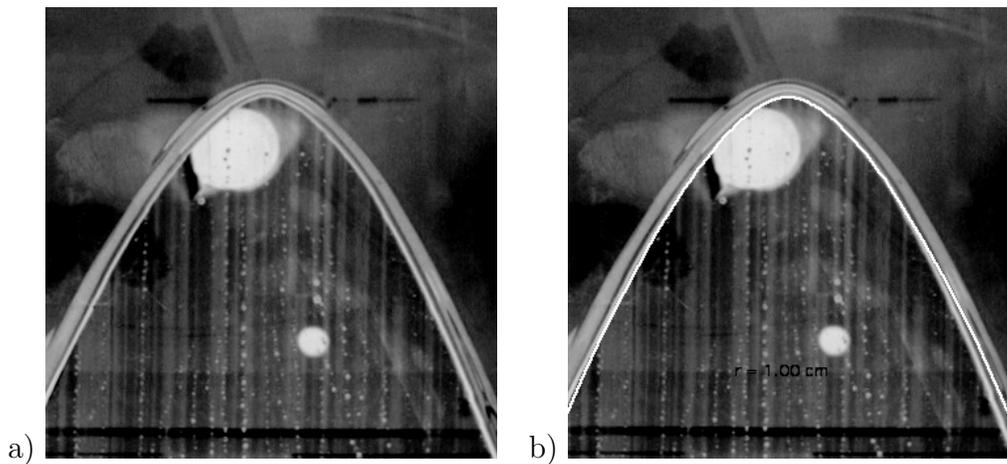


FIG. 5.1 – a) Forme de l’arche à l’ouverture pour un angle $\alpha = 60^\circ$ et un débit $\Gamma = 0.013 \text{ cm}^2/s$ b) Ajustement de l’arche par le modèle, on extrait $R = 1 \text{ cm}$.

forme de départ n’est pas totalement reproductible : le rayon de courbure au sommet est variable même avec des conditions initiales identiques (inclinaison et débit). L’état initial dépend donc des défauts présents sur le substrat à l’endroit exact où on initie la zone sèche et pas seulement des paramètres de contrôle et du mode d’initiation de la zone sèche.

Malgré tout, la grande majorité des points se trouvent entre les droites du modèle obtenues pour un angle de contact le long de l’arche égal à l’angle d’avancée (trait plein) et à l’angle de reculée (pointillés) ($\Theta_a = 48^\circ$ et $\Theta_r = 35^\circ$, $m = 0, 18$). Les points qui sont en dehors du domaine décrit par ces deux droites correspondent tous à une inclinaison de la plaque $\alpha = 3^\circ$ (Ils sont en ronds pleins sur le graphique). A cette inclinaison il est très difficile de former une arche avec un rayon de courbure au sommet qui soit maximal car celui-ci serait vraiment très grand et les arches semblent instables (un filet de liquide apparaît facilement et coupe l’arche en deux). De plus, le bourrelet de liquide disparaît. Il paraît donc logique que les droites obtenues par un modèle d’équilibre mécanique de ce bourrelet ne décrivent plus le système à cette inclinaison. Le fait que R reste compris entre ces deux droites semble décidément solide.

5.2 Advection d’une zone sèche

Débit maximal de stabilité On augmente ensuite progressivement le débit. A chaque pas on vérifie que la zone sèche est toujours stable. Plusieurs scénarii sont observés : elle se décroche et se raccroche un peu plus loin ou un filet de liquide la coupe en deux. On la considère comme stable jusqu’à ce qu’elle soit totalement advectée (voir figure 5.3). En effet, du point de vue des applications, c’est la valeur qui est intéressante car elle correspond au moment où le film recouvre à nouveau tout le substrat. La mesure a été faite pour des inclinaisons différentes de la plaque. Pour chaque inclinaison, nous avons

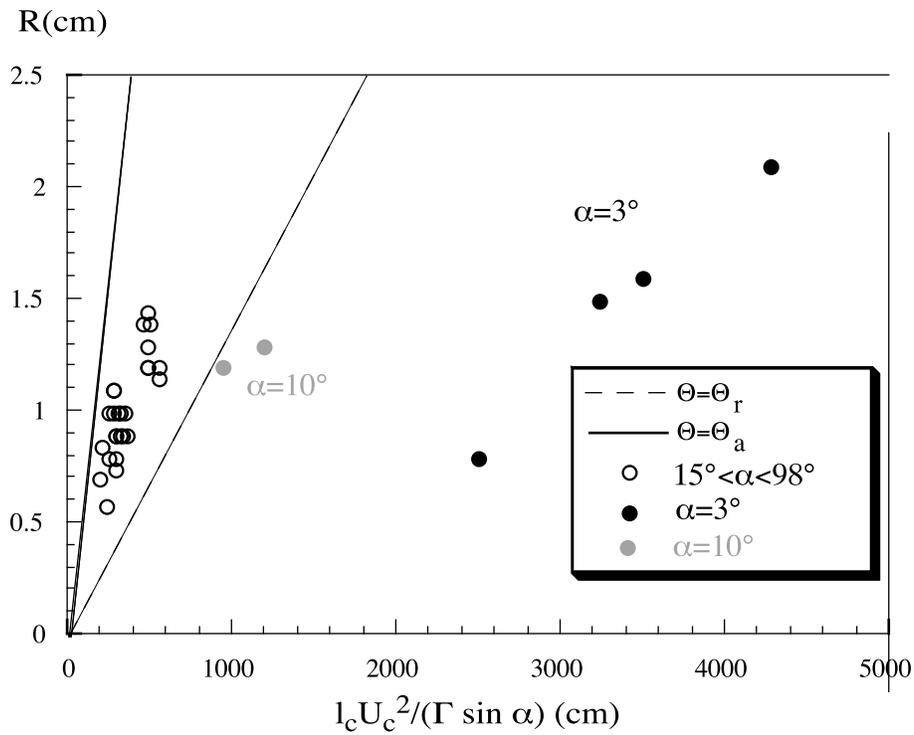


FIG. 5.2 – Valeur du rayon de courbure au sommet à l'ouverture de l'arche.

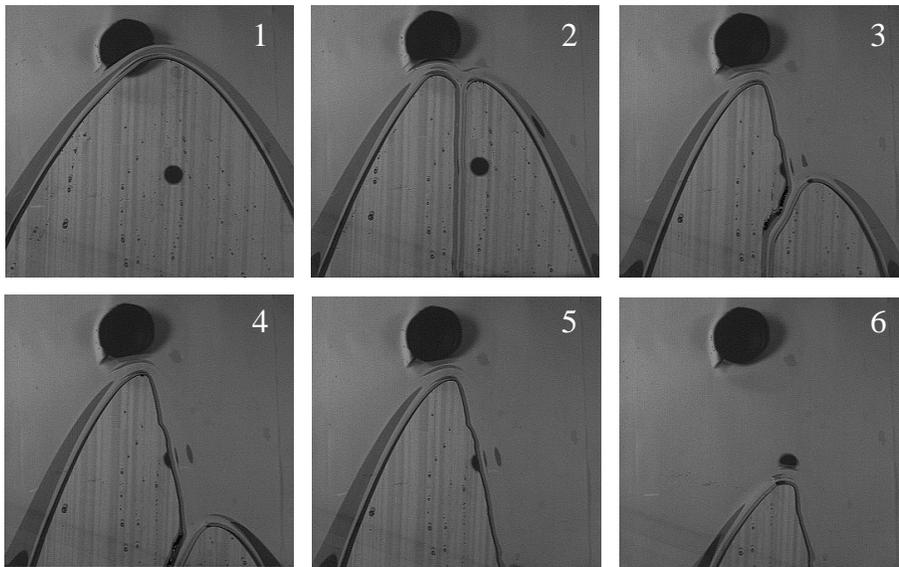


FIG. 5.3 – $\alpha = 22^\circ$ Advection d'une zone sèche en augmentant le débit.

fait plusieurs mesures notées Γ_{\max} sur la figure 5.4. Les résultats sont assez bruités pour une même inclinaison. On peut noter que les différences de débit critique semblent plus importantes pour une même inclinaison que pour des inclinaisons différentes. Encore une fois, l'état de surface local autour de la zone sèche semble être très important pour décider

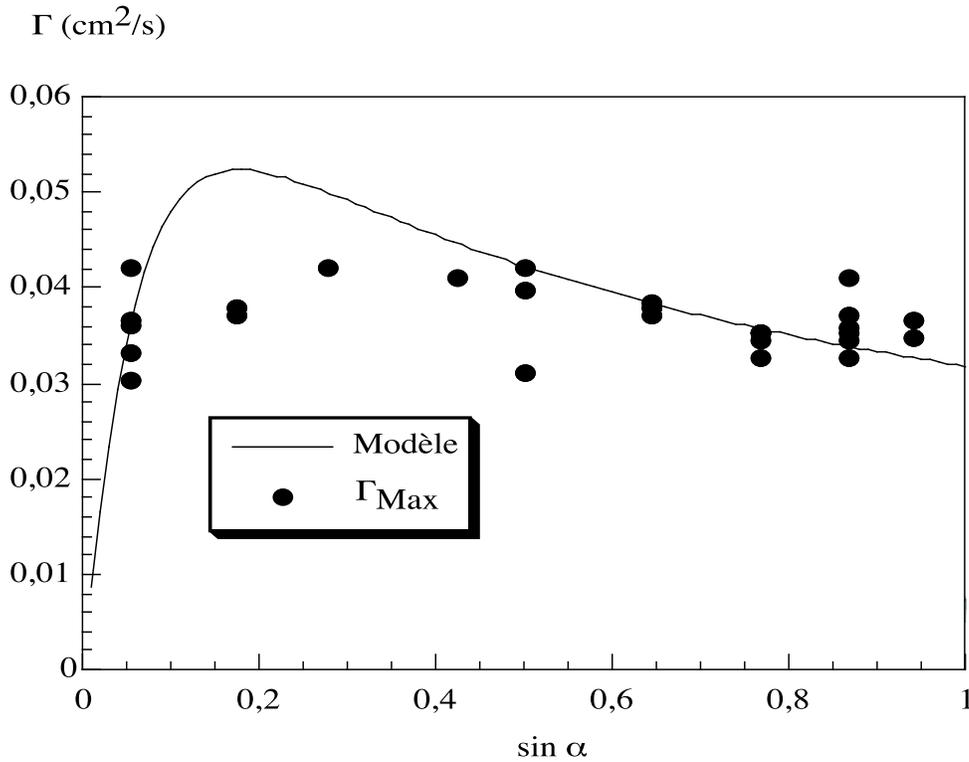


FIG. 5.4 – Valeur du débit de disparition d’une zone sèche en fonction de l’inclinaison de la plaque

de sa stabilité. Malgré tout, on peut définir un débit moyen de l’ordre de $0,04 \text{ cm}^2/\text{s}$ autour duquel les zones sèches sont toujours advectées.

Bien que la valeur du débit critique semble essentiellement constante, il est possible de comparer les résultats obtenus au modèle proposé en introduction. Il s’agit des équations 1.9 et 1.10 qui donnent respectivement l’expression attendue à bas et à haut débit. L’expression pour Γ_{bas} peut être calculée exactement mais pour ajuster nos données, nous avons tout d’abord considéré $\Gamma_{\text{bas}} \propto \sin \alpha$ et $\Gamma_{\text{haut}} \propto \frac{1}{\sqrt{\sin \alpha}}$. Les données ont ensuite été ajustées par l’équation suivante :

$$\frac{1}{\Gamma_c} = \frac{1}{m_1 \sin \alpha} + \frac{1}{m_2 \sqrt{\sin \alpha}} \quad (5.1)$$

L’ajustement obtenu est représenté sur la figure 5.4 ainsi que les mesures expérimentales. On arrive à obtenir une courbe qui prédit à peu près l’évolution du débit critique avec l’inclinaison de la plaque. Les valeurs des variables d’ajustement sont $m_1 = 0,89$ et $m_2 = 0,033$. Pourtant, le maximum prédit par le modèle n’est pas visible dans les données expérimentales. De plus, on peut calculer exactement le coefficient m_1 . Celui-ci est donné par l’équation 1.10 que nous rappelons ici :

$$\Gamma_{\text{bas}} = \frac{8}{3} \sin^3 \frac{\Theta}{2} U_c l_c \sin \alpha \quad (5.2)$$

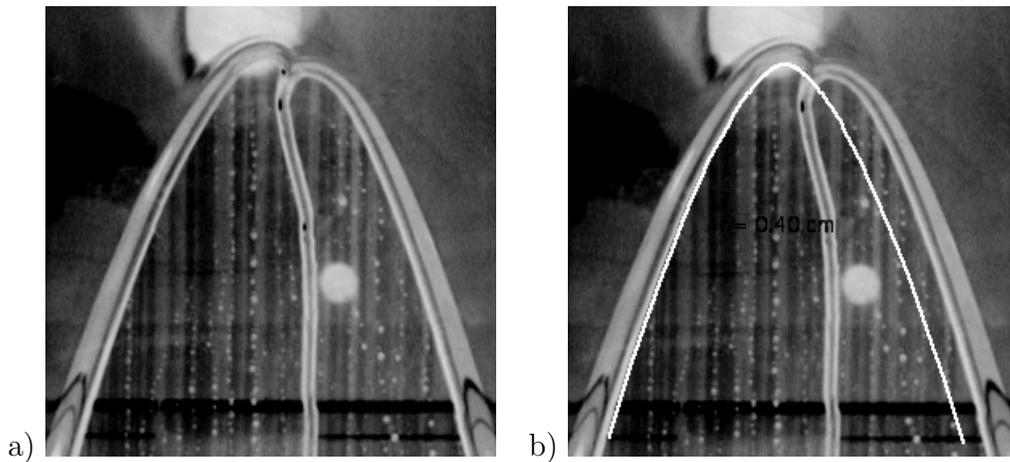


FIG. 5.5 – a) Forme de l’arche à l’advection pour un angle $\alpha = 60^\circ$ et un débit $\Gamma = 0.039\text{cm}^2/\text{s}$ b) Ajustement de l’arche par le modèle, on extrait $R = 0.4\text{ cm}$.

où $\Theta = \Theta_a$ car au moment de l’advection de l’arche, la ligne de contact avance, $U_c = 1\text{ m/s}$ et $l_c = 0,015\text{ m}$. Le calcul donne alors $\Gamma_{\text{bas}} = m_1 \sin \alpha$ avec $m_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$. Cette valeur est presque trois ordres de grandeurs en dessous de celle obtenue par l’ajustement de nos données. Ce modèle semble donc ne pas décrire correctement nos données alors que, dans certaines configurations, il décrivait celles de Podgorski.

Nous avons travaillé ici sur un substrat différent de celui utilisé par Podgorski *et al.* : un vernis fluoré au lieu du revêtement par feutres à transparents. De plus, notre définition du débit critique est différente puisque nous regardons le débit d’advection de zones sèches déjà existantes et pas la valeur du débit pour laquelle il devient impossible de créer une zone sèche. Ces différences peuvent expliquer que le modèle ne décrit que très mal la situation.

Forme d’une arche au seuil d’advection Les mesures de rayon de courbure au sommet ont aussi été effectuées lorsque l’arche est sur le point d’être advectée. Souvent celle-ci est très déformée : parfois un ruisseau coupe l’arche en deux, parfois elle est fortement asymétrique. Nous avons malgré tout mesuré un rayon de courbure en faisant un ajustement comme on pouvait (voir figure 5.5). Ici encore, les valeurs du rayon de courbure au sommet au moment de la disparition ont été portées en fonction de l’inverse du débit. On obtient les résultats de la figure 5.6. Encore une fois, les deux droites prédisant l’évolution de la forme des zones sèches à débit croissant et décroissant ($m = 0,18$, $\Theta_a = 48^\circ$ et $\Theta_r = 36^\circ$) semblent être des limites pour le rayon de courbure au sommet. Comme pour la forme des arches à l’ouverture, les seuls points qui ne sont pas entre ces deux droites sont ceux obtenus pour une inclinaison de la plaque de 3° . En augmentant le débit, l’angle de contact le long de la ligne de contact semble rester confiné entre l’angle de reculée et l’angle d’avancée.

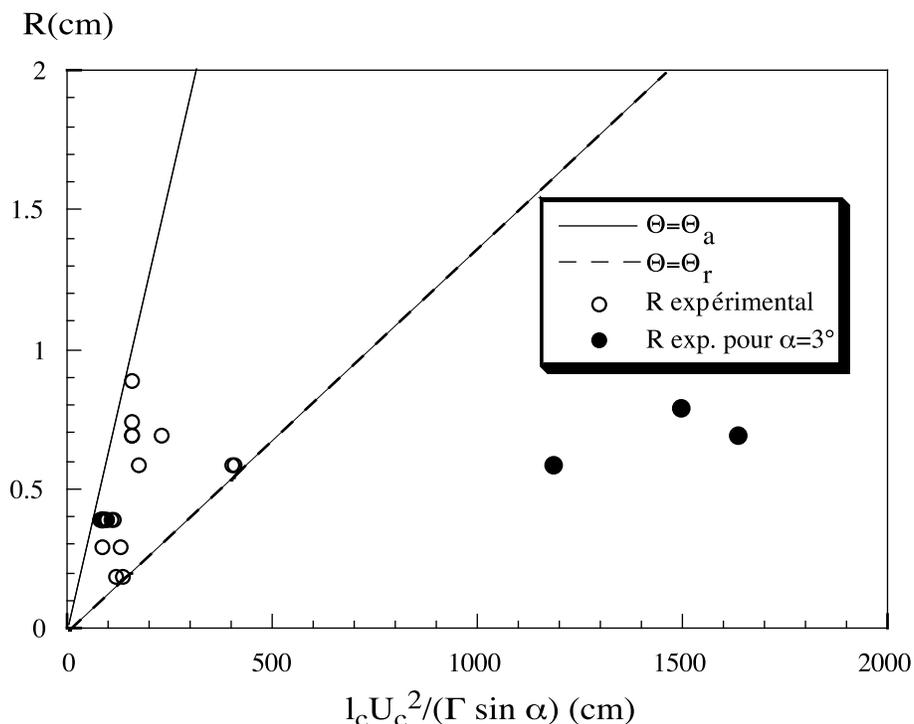


FIG. 5.6 – Valeur du rayon de courbure au sommet à l’advection de l’arche.

5.3 Démouillage d’une zone sèche

Le second débit critique que l’on peut définir est le débit minimal au dessous duquel une zone sèche existante peut persister sans envahir toute la plaque. On utilise un protocole très similaire à celui utilisé pour étudier le débit critique d’advection de la zone sèche. On initie une zone sèche de rayon de courbure au sommet maximal à débit relativement haut. Puis on diminue le débit petit à petit. A chaque pas de débit on attend suffisamment longtemps pour vérifier que la forme de l’arche ne varie plus et que celle-ci est stable. A faible débit, la ligne de contact finit par se déstabiliser. On voit des défauts apparaître et la ligne de contact ondule. Ensuite, la zone sèche s’ouvre rapidement jusqu’à envahir tout le substrat. Un tel scénario est décrit sur l’image 5.7.

Le débit minimal de stabilité d’une zone sèche est ainsi mesuré en fonction de l’inclinaison (voir figure 5.8). Là encore, plusieurs mesures ont été effectuées pour chaque inclinaison de la plaque. Les barres d’erreur correspondent à la différence entre le dernier débit auquel la zone sèche stable a été observée et celui auquel elle a disparu. Le débit minimum de stabilité de l’arche semble encore une fois relativement constant et de l’ordre de $0,004 \text{ cm}^2/\text{s}$ ce qui est environ un ordre de grandeur en dessous du débit de disparition des arches par advection. Finalement, l’insert de la figure 5.8 montre le domaine d’existence des arches sèches stables.

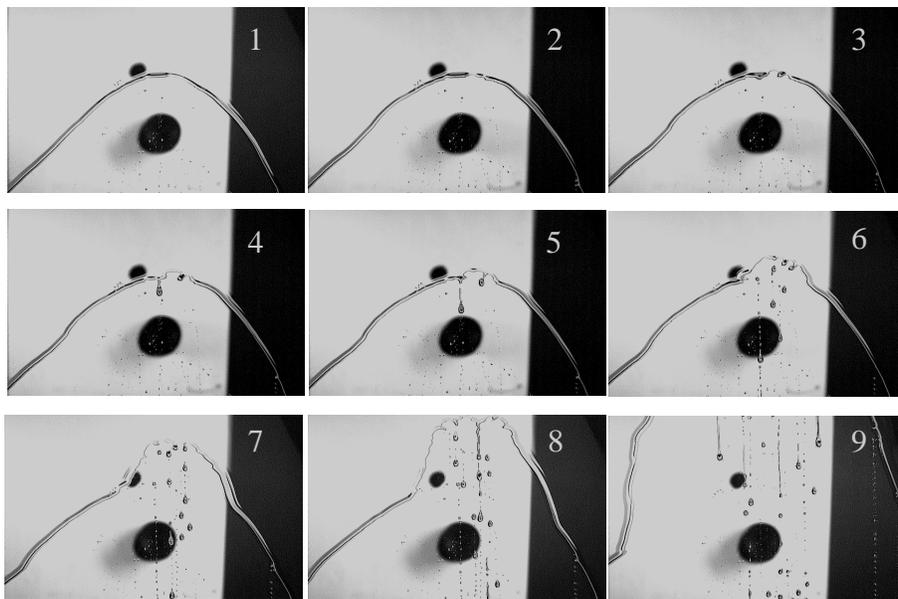


FIG. 5.7 – $\alpha = 70^\circ$ Ouverture d'une zone sèche qui envahit tout le substrat à bas débit.

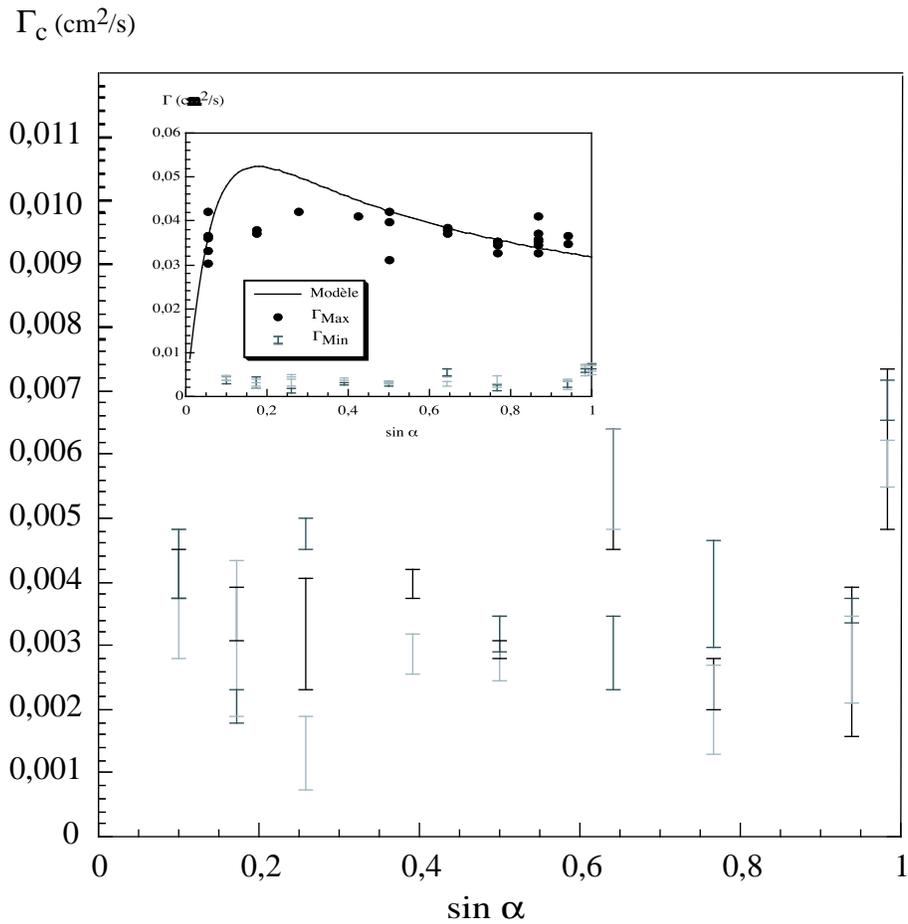


FIG. 5.8 – Mesure du débit critique d’ouverture des zones sèches (en dessous de ce débit critique, l’arche envahit complètement la plaque de verre). Insert : superposition de débits critiques d’ouverture et de fermeture sur le même graphique. entre les deux débits critiques apparaît une zone d’existence des arches sèches.

Conclusion

Dans les précédents travaux, il manquait une étude de l'évolution et de la forme des zones sèches par débit décroissant ainsi qu'une mesure de la distribution de l'angle de contact autour des arches. Grâce à l'utilisation d'une nappe laser pour la mesure des angles de contact et aux mesures systématiques par débit croissant et décroissant, nous avons mis en évidence un comportement hystérétique. Le modèle présenté au début du chapitre décrit aussi précisément la forme des zones sèches à débit décroissant qu'elle le faisait à débit croissant. On observe pourtant un phénomène hystérétique, la courbure des arches étant différente, pour un même débit et une même inclinaison, si l'on vient d'augmenter ou de diminuer le débit.

En ce qui concerne l'évolution des zones sèches, elles s'ouvrent lorsqu'on diminue le débit et se ferment si on l'augmente. A débit croissant, nos mesures d'angles de contact ont pu faire avancer la compréhension de cette évolution. Si l'on augmente doucement le débit après l'initiation de la zone sèche, l'angle de contact Θ augmente doucement jusqu'à être uniforme le long de la ligne de contact et à se stabiliser à une valeur proche de l'angle de contact statique d'avancée Θ_a . La ligne de contact peut alors avancer et l'arche se referme, rejoignant le régime prédit par le modèle proposé par Podgorski *et al.* avec $\Theta = \Theta_a$.

A débit décroissant, l'évolution symétrique, attendue serait que l'angle de contact diminue doucement jusqu'à l'angle de contact de reculée, l'arche conservant la même forme. Alors, la ligne de contact pourrait reculer et l'arche s'ouvrir, le rayon de courbure augmentant linéairement avec l'inverse du débit, avec une pente différente de celle observée pour un débit croissant. Pourtant, ce n'est pas ce que l'on observe. L'angle de contact semble diminuer de plus en plus au cours de la diminution du débit et n'être jamais réellement uniforme le long de la ligne de contact. La conséquence est que l'évolution de l'arche s'avère non reproductible à débit décroissant. Notre hypothèse est que, à débit décroissant, le système est plus sensible aux défauts de mouillabilité, parce qu'ils sont mouillants, ce qui donne une très grande importance à l'état de surface.

Dans tous les cas, ce qui semble très robuste est que les droites prédisant l'évolution du rayon de courbure au sommet des arches par débit croissant et décroissant semblent délimiter les rayons de courbures maximales et minimales que l'on peut observer pour un débit donné. Ceci a été observé par débit croissant et décroissant mais aussi à l'ouverture

des arches et en cours d'advection, donc en régime transitoire comme en régime quasistatique. Les deux droites sont obtenues pour les angles de contact d'avancée et de reculée et si les points restent confinés entre elles, cela semble prouver que l'angle de contact ne sort pas de l'hystérésis.

Enfin, nous avons cartographié la zone de débit dans laquelle une zone sèche reste stable. A trop faible débit, elle envahit tout le substrat et à débit trop important elle est advectée. Entre les deux, une zone d'existence de zones sèches stables a été mise en évidence. Les modèles disponibles pour décrire ce diagramme d'état sont pour l'instant encore insatisfaisants.

Quatrième partie

Gouttes de suspension colloïdale

Chapitre 1

Introduction

1.1 Recouvrir un substrat d'une couche de particules

Une manière simple de modifier les propriétés d'un substrat est de déposer à sa surface une couche homogène de particules présentant des propriétés chimiques ou physiques particulières. Pour ce faire, le substrat est recouvert d'un film liquide homogène contenant les dites particules en suspension. En séchant, les particules se déposent et forment une couche conférant au substrat des propriétés particulières. Or, le développement de telles techniques de dépôt/séchage de suspension est très limité par l'apparition de défauts. Ainsi, une technique particulière (*flow coating*), utilisée par Saint-Gobain consiste à étaler un film de suspension colloïdale à l'aide d'une buse comme illustré sur la figure 1.1. Lors de ce processus, plusieurs problèmes se présentent, à l'origine de nombreux défauts dans le dépôt : d'une part des "white-spot" (petits agglomérats de particules) apparaissent au milieu du substrat traité, d'autre part, aux endroits où la ligne de contact a stagné lors du dépôt, les particules se sont agglomérées et ont laissé une trace de blanche de la forme de la ligne de contact. A la demande de Saint-Gobain Recherche nous avons donc effectué l'étude présentée dans la suite de ce chapitre afin de comprendre les mécanismes d'apparition de ces défauts. Le travail a été suivi par Marie-Isabelle Watchi à Saint Gobain Recherche. Il s'agit par ailleurs d'une collaboration avec François Lequeux (Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés à l'ESPCI). Certaines expériences (à hygrométrie contrôlée) ont été effectuées par Guillaume Berteloot, alors en stage au laboratoire. Enfin, l'expérience a été complètement montée lors de ma thèse, avec l'aide de l'atelier de mécanique du PMMH et en particulier de Denis Valet, Olivier Brouard, Jean-Claude Guibert et Daniel Pradal.

L'originalité du dispositif proposé par Saint-Gobain est de présenter une ligne de contact dynamique lors de l'étalement du liquide. Le fait que certains défauts aient précisément la forme prise par la ligne de contact pendant cet étalement est un indice suggérant d'observer le comportement d'une ligne de contact dynamique lorsque le li-

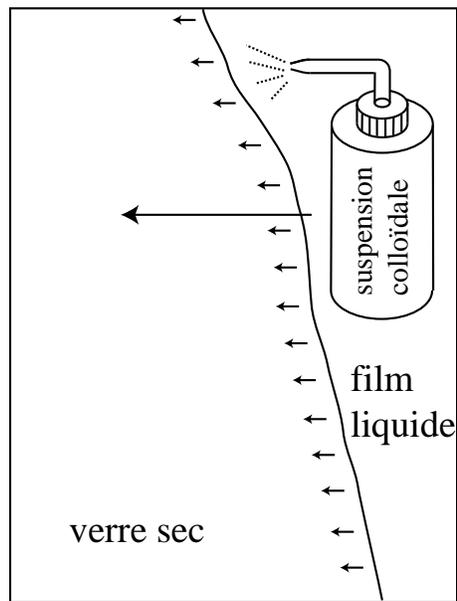


FIG. 1.1 – Méthode de *flow-coating* : une buse permet d'étaler un film de suspension colloïdale sur le substrat à traiter. On note la présence d'une ligne de contact dynamique au cours de cet étalement.

guide en jeu est une suspension de particules colloïdales. Pour aborder cette question, la première expérience qui vient à l'esprit est de gonfler une goutte de suspension colloïdale déposée sur un substrat. Avec un liquide pur (par exemple de l'eau), la goutte nourrie de liquide gonfle au fur et à mesure et la ligne de contact avance de manière continue et régulière. L'angle de contact est alors égal à l'angle de contact d'avancée Θ_a et ne dépend que de la vitesse de la ligne de contact (voir figure 1.2).

Le résultat obtenu en gonflant de la même manière une goutte de suspension colloïdale est celui de la figure 1.3. La goutte, nourrie régulièrement au cours du temps n'avance pas de manière continue mais par sauts successifs, avec un angle de contact variable au cours du temps. La ligne de contact se piège à certains moments, ce piégage s'accompagnant d'une augmentation de l'angle de contact parce que le gonflage de la goutte continue. Puis, la ligne de contact se décroche et avance avant d'aller se fixer un peu plus loin. Il s'agit d'un mouvement que l'on peut qualifier de *stick-slip*. De plus, l'observation à l'oeil du dépôt obtenu après séchage de la goutte montre des anneaux concentriques plus ou moins concentrés en particules. Comme dans le cas du *flow coating*, les particules semblent s'être agglomérées aux endroits où la ligne de contact est restée fixée pendant un certain temps.

Les inhomogénéités observées à l'oeil nu, en forme de cercles concentriques font penser à ce qu'a pu observer Adachi [60] : lors du séchage d'une goutte de suspension, il observe un *stick-slip* de la ligne de contact. A la fin du séchage, le dépôt est en forme de cercles concentriques comme sur la photo de la figure 1.4. Les particules se sont déposées au

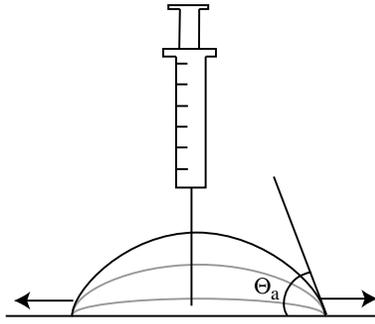


FIG. 1.2 – Visualisation de l'angle d'avancée sur une goutte dont le volume est augmenté au cours du temps grâce à une injection continue de liquide. Au début la goutte gonfle, puis la ligne de contact avance : l'angle de contact est alors égal à l'angle d'avancée, Θ_a .

voisinage de la ligne de contact lorsque celle-ci était fixée ("stick") puis la ligne s'est décrochée brusquement ("slip") et est allée se fixer un peu plus loin. Le dépôt de particules a alors repris. Ce travail a été continué récemment dans l'équipe de H. A. Stone, en observant le séchage de suspensions de billes latex sous forme de gouttes [61] ou dans un capillaire [62]. Ils observent également des anneaux régulièrement espacés sur le substrat.

De nombreuses études ont été effectuées pour étudier l'agglomération, voire la cristallisation de suspensions colloïdales dans des configurations très différentes (séchage d'une goutte, plaque tirée hors d'un bain, séchage entre deux plaques ...). Ainsi, plusieurs expériences décrivent la formation de réseaux dans des cristaux à deux dimensions [63] [64] [65]. L'évaporation est souvent évoquée comme moteur de la cristallisation, les interactions capillaires, électrostatiques ou de van der Waals permettant l'agglomération des particules. Si ces travaux permettent de décrire assez précisément le type de réseaux cristallins obtenus, ils ne répondent pas à une question essentielle : comment obtenir un dépôt homogène ? Pour bien comprendre le phénomène, il est préférable de s'intéresser aux expériences effectuées sur le séchage de gouttes de café. En effet, lorsqu'une goutte de café s'évapore, un anneau plus foncé apparaît autour de la tache (figure 1.5). Les particules de café se sont concentrées à l'extérieur et ont donné naissance à une bague de concentration plus élevée qui entoure la tache de café.

Le phénomène observé sur des taches de café est très proche du problème qui nous a été posé par Saint-Gobain. En effet, dans notre cas, des particules se déposent à la ligne de contact pendant que celle-ci est fixée (ce qui est à l'origine d'un dépôt plus important) puis la ligne de contact avance avant de se fixer à nouveau. On peut imaginer que pendant les périodes où la ligne de contact est fixée, l'agglomération des particules soit due à un mécanisme similaire à celui observé sur les gouttes de café. Nous allons donc détailler les modèles proposés pour expliquer cette agglomération.

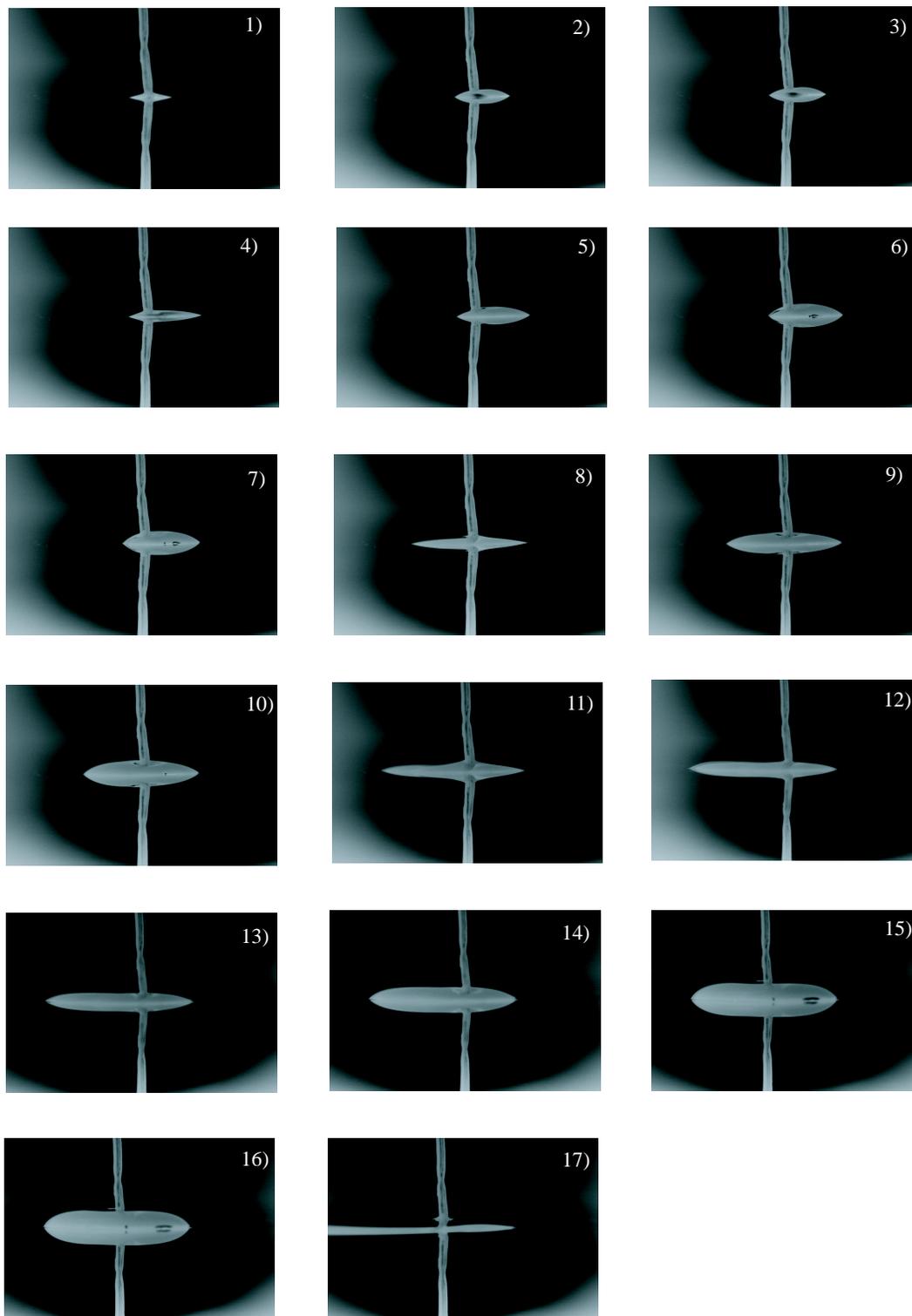


FIG. 1.3 – Evolution d’une goutte de suspension colloïdale nourrie à débit constant par une seringue. Les photos représentent les gouttes en vue de côté et leur reflet dans le substrat. Le trait vertical est la seringue permettant de nourrir la goutte en continu. On observe un mouvement de *stick-slip* : la ligne de contact reste fixée et la goutte gonfle jusqu’à ce que l’angle de contact soit suffisamment grand pour que le ligne de contact puisse se décrocher (figures 7, 10 et 16).

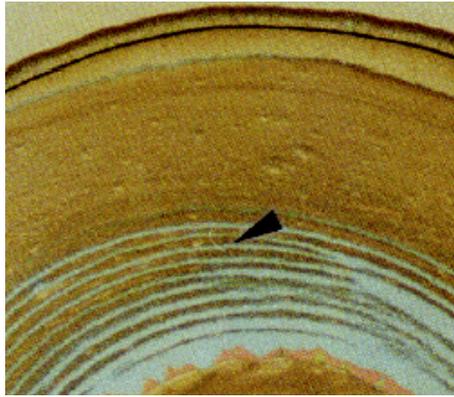


FIG. 1.4 – Dépôt laissé par une goutte de suspension colloïdale après séchage. Le triangle noir montre un des anneaux concentriques sur lequel se sont déposées les particules. Photo : Adachi [60].

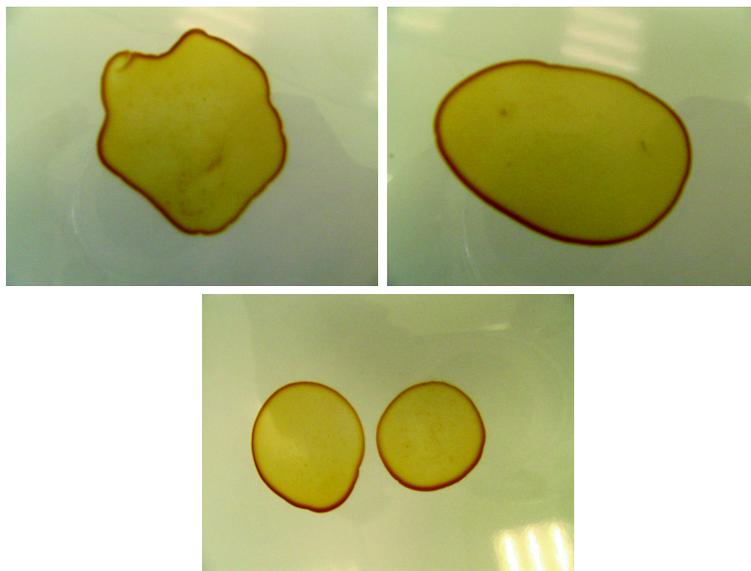


FIG. 1.5 – Traces laissées par des gouttes de café séchées. Une bague de concentration plus élevée en colloïdes apparaît à la périphérie des gouttes.

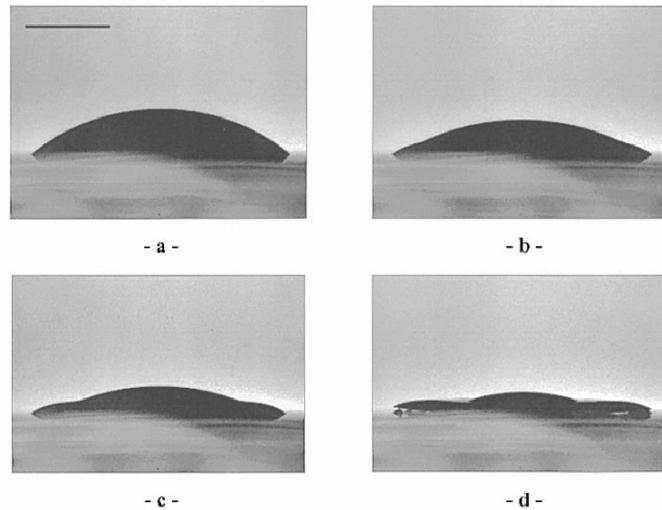


FIG. 1.6 – Profil d’une goutte durant son évaporation. La ligne de contact reste fixée au cours de l’expérience. Clichés : F. Parisse [66]

1.2 taches de café

Lors du séchage d’une goutte, la ligne de contact reste fixée comme on le voit sur les photos de la figure 1.6 [66]. Le dépôt d’auréoles autour d’une goutte de café observé lors de son séchage provient d’un flux de liquide dirigé du centre vers le bord de la goutte. Ce flux de liquide transporte des particules colloïdales (voir figure 1.7(a)). Celles-ci se trouvent donc en concentration plus importante au bord au cours du séchage, ce qui crée une auréole. Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer la présence de ce flux en direction de la ligne de contact.

La première est illustrée par la figure 1.7(c). L’évaporation est homogène à la surface de la goutte. Mais, comme il y a moins de liquide à la ligne de contact, celui-ci s’évapore rapidement, ce qui a pour effet, sur des gouttes classiques, de faire reculer la ligne de contact. Mais, puisqu’ici la ligne de contact est fixée au cours du temps, il faut nécessairement un flux convectif en direction de la ligne de contact pour compenser cette perte. C’est ce flux qui entraîne les particules au bord de la goutte.

Une seconde approche a été proposée par Deegan [67] [68]. L’idée, illustrée par le schéma 1.7(b), est que l’évaporation diverge à la ligne de contact, ce qui entraîne un flux convectif, pour compenser la perte de liquide tout en maintenant la ligne de contact fixe. Pour montrer que le flux d’évaporation diverge au voisinage de la ligne de contact, il utilise une analogie avec l’électrostatique. La figure 1.8 montre comment cette singularité formée par la goutte et son reflet dans le substrat peuvent être à l’origine d’un effet de pointe, comparable à celui observé à la tête d’une pointe chargée en électrostatique. Cet effet de pointe, associé au fait que la ligne de contact est piégée par le défaut en formation va

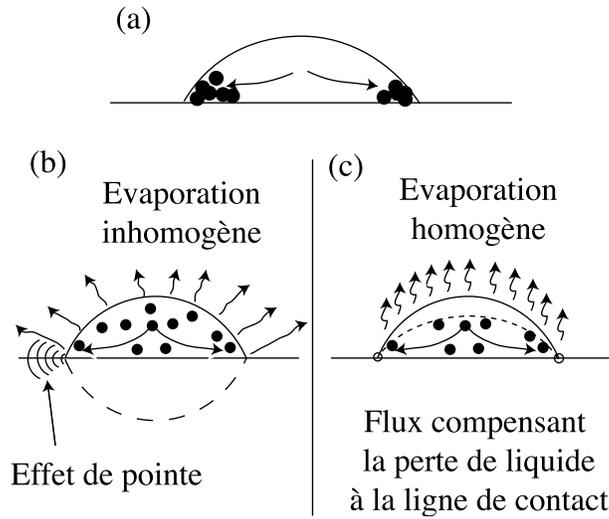


FIG. 1.7 – (a) Accumulation des particules à la ligne de contact par transport convectif. (b) Modèle de la divergence de l'évaporation à la ligne de contact par analogie avec l'effet de pointe en électrostatique. (c) Modèle d'un flux de particule induit par une évaporation homogène qui crée une perte de liquide à la ligne de contact qu'il faut compenser pour que la ligne de contact reste fixée.

générer une accumulation.

Le calcul présenté par Deegan est assez ardu mais il est possible de retrouver quantitativement cette divergence avec le raisonnement suivant. Si on considère que le flux d'évaporation est perpendiculaire à la surface du liquide, on obtient des lignes de courant analogues à celles de la figure 1.8. Pour écrire la variation $\alpha(r, \Phi)$ de la pente de ces lignes d'évaporation dans le système de coordonnées (r, Φ) , on peut remarquer que, par symétrie, α ne dépend pas de r . Au premier ordre, on introduit une variation linéaire $\alpha = \beta\Phi + \delta$ de la direction du flux avec l'angle Φ . Avec, de plus, des conditions aux limites $\alpha = \frac{\pi}{2} - \Theta$ lorsque $\Phi = \pi - \Theta$ et $\alpha = 0$ lorsque $\Phi = 0$:

$$\beta = \frac{\pi/2 - \Theta}{\pi - \Theta} \quad \delta = 0 \quad (1.1)$$

d'où

$$\alpha = \frac{\pi/2 - \Theta}{\pi - \Theta} \Phi \quad (1.2)$$

Si l'évaporation est limitée par la diffusion, l'équation décrivant le flux de liquide évaporé s'écrit comme le champ électrique autour d'une pointe equipotentielle, grâce à l'équation suivante :

$$\text{div} \vec{J} = 0 \quad (1.3)$$

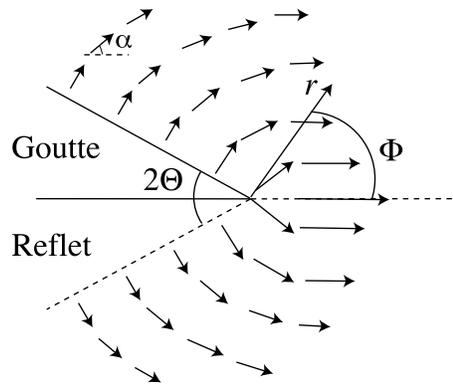


FIG. 1.8 – Flux d'évaporation à la surface d'une goutte dans un système de coordonnées (r, Φ) .

où \vec{J} est le flux par unité de surface en m/s, avec

$$J_r = J(r) \cos(\alpha - \Phi) \quad (1.4)$$

et

$$J_\Phi = J(r) \sin(\alpha - \Phi) \quad (1.5)$$

L'intégration donne

$$J(r) = J_0 r^{-\frac{\pi/2-\Theta}{\pi-\Theta}} \quad (1.6)$$

si on se place à petit angle ($\Theta \ll \pi/2$), la simplification donne

$$J(x) = J_0 x^{-1/2} \quad (1.7)$$

où x est la distance à la ligne de contact. Alors J diverge en s'approchant de la ligne de contact.

Ce calcul permet de décrire la divergence de l'évaporation de manière quantitative. D'un point de vue plus physique, la divergence de l'évaporation peut se comprendre en regardant la trajectoire empruntée par une particule de liquide qui s'évapore. Celle-ci a plus de chances de regagner la goutte si elle est située au milieu que si elle est très proche de la ligne de contact. La figure 1.9 illustre ces différentes probabilités.

Le modèle basé sur cette divergence de l'évaporation à la ligne de contact semble solide et explique très bien les phénomènes observés lors du séchage. Il est corroboré par des expériences effectuées sur du séchage de liquide simple [69] [70] ce qui explique que, dans la suite, nous baserons notre réflexion sur ce modèle.

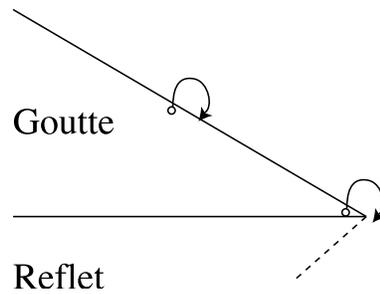


FIG. 1.9 – Trajectoire d'une particule qui s'évapore à une distance plus ou moins importante de la ligne de contact.

1.3 Plan de l'étude

Manifestement, l'évaporation joue un rôle central dans le dépôt des colloïdes par séchage d'une solution de suspension. L'étude que nous avons menée l'a été essentiellement par analogie avec les résultats obtenus en séchage simple. Dans le but de comprendre ce qu'il se passe lorsque le séchage s'accompagne d'un mouvement, forcé, de la ligne de contact, nous avons mis en place deux séries d'expériences, permettant de faire avancer la ligne de contact. Nous avons donc exploité quantitativement l'expérience de gonflage de gouttes de suspension. En particulier, dans le but de vérifier la validité de notre analogie, nous avons cherché à montrer l'importance de l'évaporation dans notre système.

Nous avons ensuite travaillé sur une deuxième expérience de gouttes poussées qui nous a permis d'observer à nouveau du *stick-slip* dans des gammes de paramètres différents. Des clichés effectués au Microscope Electronique à Balayage nous ont donné des informations sur les dépôts de particules grâce auxquelles nous avons construit une prolongation du modèle de Deegan décrivant l'agglomération des particules à la ligne de contact et le *stick-slip*. Enfin, ce modèle est comparé à nos résultats expérimentaux.

Chapitre 2

Gouttes gonflées

Le but de ces expériences est, très concrètement, de regarder le lien entre la dynamique d'une ligne de contact qui avance et la présence de colloïdes en suspension dans le liquide. Etant donné, les observations faites dans l'introduction, une manière naturelle d'étudier le phénomène est de s'intéresser aux variations de l'angle de contact au cours du temps.

2.1 Des gouttes sauteuses

Les expériences sont effectuées avec des suspensions de silice de 90 nm de diamètre environ. La solution mère a une concentration de 400 g/l (18% en fraction volumique¹). Celle-ci est diluée à l'eau distillée en fixant le pH à 9 par ajout de quelques gouttes de soude concentrée afin d'avoir une suspension stable (à des pH différents, les interactions électrostatiques génèrent une déstabilisation de la solution par agrégation des particules). Les suspensions utilisées ici ont des concentrations de 40-200-400 g/l (fraction volumique : 1,8 - 8,9 - 18 %). Une goutte de suspension de silice est gonflée en continu par une seringue plantée dans la goutte. Les conditions d'évaporation n'étant pas particulièrement contrôlées, la teneur en vapeur d'eau est importante à la surface de la goutte. Le substrat utilisé est du verre propre, lavé à l'oxyde de cerium (solution de particules microniques abrasives qui permet de lisser la surface du verre) et abondamment rincé à l'eau puis à l'eau distillée.

La figure 1.3, présentée en introduction, montre l'évolution d'une suspension de silice de concentration $\Phi = 400$ g/l gonflée à un débit constant $\Gamma = 0,02$ ml/mn. Lorsque la goutte est déposée, l'angle de contact est très faible : l'eau mouille complètement le verre propre (l'angle de contact est de l'ordre de 10° (0,17 rad) lorsque l'on dépose une goutte). Dans un premier temps (figure 1.3, images 1 à 4), la ligne de contact avance lorsque l'on gonfle la goutte. Puis elle se fixe (image 4), certainement à cause de défauts de surface et la goutte gonfle à périmètre constant, son angle de contact augmentant alors avec le

¹La densité de la silice utilisée est de 2,25

temps (images 5 à 7). Lorsque l'angle de contact a atteint une valeur critique, la ligne de contact se décroche et la goutte s'étale très rapidement (image 8). La ligne de contact se fixe à nouveau et l'on observe la même succession d'évènements (la goutte gonfle jusqu'à un certain angle de contact, la ligne de contact lache et la goutte s'étale brusquement).

Le phénomène observé est très différent du cas où l'on dépose de l'eau (plutôt qu'une suspension) sur du verre propre. L'angle de contact d'avancée est alors bien défini. Dès que l'angle de contact a dépassé une valeur Θ_a , la goutte avance de manière continue au fur et mesure qu'on la gonfle. Ici, du *stick-slip* apparaît à la ligne de contact : après une période plus ou moins longue pendant laquelle la ligne de contact reste fixée, celle-ci se décroche et avance. De plus, l'angle de contact auquel la ligne de contact se décroche n'est pas toujours le même (voir figure 1.3, images 7, 10 et 16). Lorsque le diamètre de la goutte est important, l'angle de contact met plus de temps à augmenter car un plus grand volume de liquide est nécessaire à la même variation d'angle. Dès lors une plus grande quantité de colloïdes a le temps de se déposer. L'angle de contact de décrochage Θ_a augmente alors (images 7, 10 et 16). En effet, plus le dépôt est important, plus l'angle de contact de décrochage est grand. A partir du moment où la ligne de contact est fixée, les colloïdes se déposent jusqu'à ce que l'angle de contact soit assez grand pour passer cette barrière. Il y a alors une compétition entre le dépôt de colloïdes et l'avancée de la ligne de contact.

L'évaporation à l'origine du *stick-slip* ? Dans la littérature et, en particulier, dans le modèle proposé par Deegan *et al.*, l'évaporation semble jouer un rôle central dans le dépôt inhomogène obtenu lors du séchage de particules. Dans le cas de nos expériences, il est probable que ce soit aussi le cas, ce qui demande à être vérifié.

Les expériences ont tout d'abord été effectuées en gonflant des gouttes de suspension totalement immergées dans l'huile. A l'œil, de telles gouttes se comportent comme des gouttes de liquide pur : une fois l'angle de contact d'avancée atteint, la ligne de contact avance régulièrement. Malheureusement, les gouttes se déplacent et il est donc très difficile d'obtenir des images montrant cette régularité. De plus, nous ne sommes pas certains qu'il n'existe pas un film microscopique d'huile entre la goutte de suspension et le substrat. Si une telle couche était présente, elle empêcherait le dépôt de colloïdes sur le verre ce qui éviterait tout accrochage de la ligne de contact.

C'est pourquoi, les expériences de gouttes gonflées ont été effectuées en contrôlant l'hygrométrie. Quatre expériences ont été faites à deux débits d'injection différents ($\Gamma = 0,01$ ml/mn et $\Gamma = 0,02$ ml/mn) et à deux hygrométries différentes (RH=40 % et RH=80 %). La figure 2.1 montre l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps dans les différentes configurations. Un phénomène de *stick-slip* est observé à humidité ambiante (RH \simeq 40 %). Les courbes $\Theta(t)$ qui augmentent doucement lorsque la ligne de contact est accrochée et diminuent ensuite brusquement en sont caractéristiques. Ce

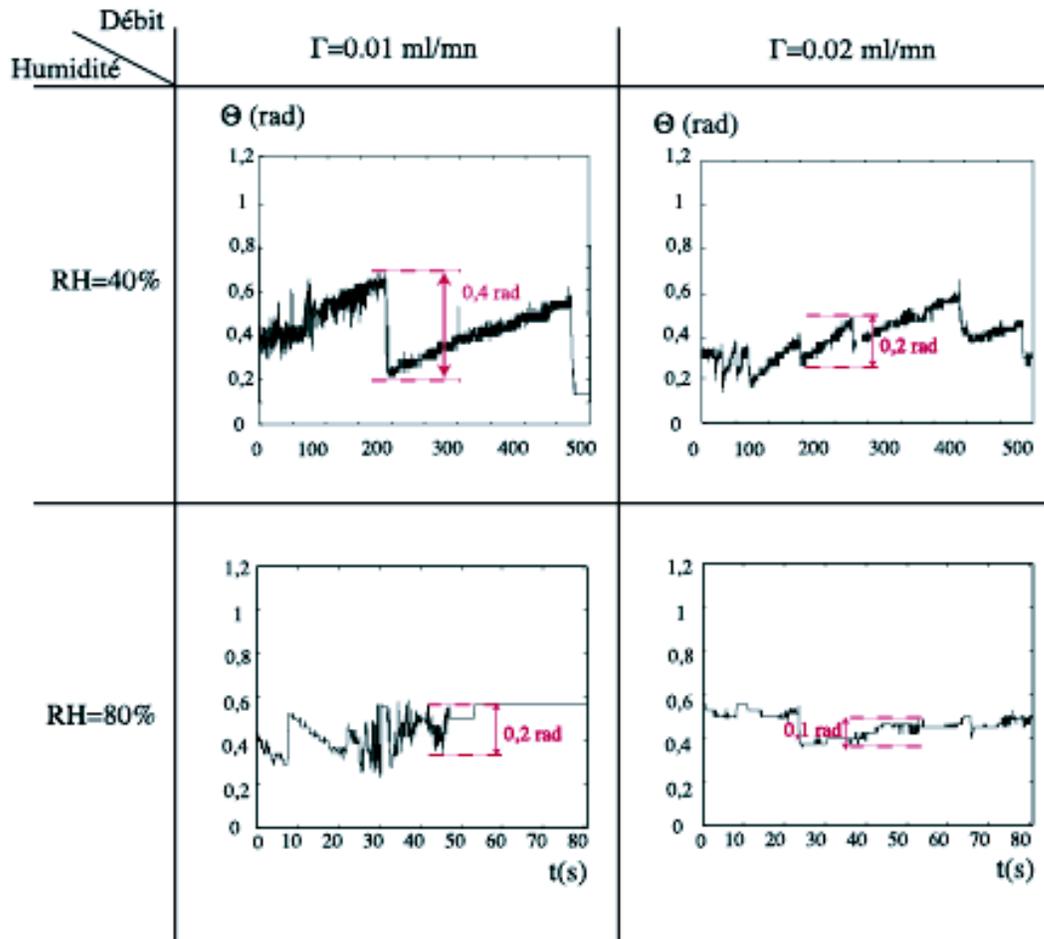


FIG. 2.1 – Observation des courbes $\Theta(t)$ obtenues en gonflant des gouttes à deux débits et deux hygrométries différents.

phénomène disparaît lorsqu'on sature l'atmosphère : on n'observe plus de nette période d'augmentation et de diminution de l'angle de contact. De plus, l'amplitude du *stick-slip* semble deux fois plus faible lorsque l'atmosphère est deux fois plus humide. Cela semble cohérent avec un mécanisme dépendant de l'évaporation. Celle-ci varie en effet linéairement avec l'humidité.

Le fait que l'angle de contact augmente avec le temps de fixation de la ligne de contact ainsi que l'importance de l'évaporation suggère une relation entre le temps de fixation de la ligne de contact (*stick*) et la valeur critique Θ_a de l'angle de contact pour laquelle la ligne de contact se décroche (*slip*). En effet, plus la ligne de contact est fixée pendant un temps long, plus l'évaporation génère un flux de particules qui vont s'agglomérer à la ligne de contact entraînant un angle de contact plus important. Dans l'expérience ci-

dessus, le temps de fixation de la ligne de contact n'est pas choisi par l'expérimentateur : pour un débit d'injection donné, il varie au cours de l'expérience car la quantité de liquide à injecter avant le décrochage de la ligne de contact dépend du diamètre de la goutte et augmente au cours de l'expérience. Nous avons donc mis en place une nouvelle expérience où ce temps peut être maîtrisé.

2.2 Contrôle du temps d'accrochage

Cette fois-ci, le temps de fixation de la ligne de contact sur le substrat est contrôlé. Une goutte de suspension colloïdale est déposée sur le substrat (verre propre, lavé à l'oxyde de cerium et rincé à l'eau du robinet puis à l'eau distillée). Après un temps t_1 pendant lequel la ligne de contact est fixée, le liquide est injecté dans la goutte à un débit donné, identique pour toutes les expériences, $\Gamma = 0,02$ ml/mn. Au bout d'un temps t_2 , la ligne de contact lache et la goutte s'étale. Le temps $t = t_1 + t_2$ est le temps total durant lequel la ligne de contact a été fixée. L'angle de contact Θ_a auquel la ligne se décroche est mesuré en fonction du temps d'accrochage.

La figure 2.2 montre l'évolution de cet angle en fonction du temps $t_1 + t_2$ et de la concentration de la suspension colloïdale. L'angle de contact de décrochage de la ligne augmente avec le temps de fixation de la ligne de contact. Ceci paraît assez intuitif : plus la ligne de contact reste fixée pendant un temps long, plus les particules ont tendance à se déposer et à piéger la ligne de contact. L'angle de contact en est d'autant plus grand au moment du décrochage de la ligne. D'autre part, l'angle de contact Θ_a augmente avec la concentration de la solution. Une forte concentration permet, en effet, d'obtenir un dépôt plus important qui retient mieux la ligne de contact.

Ces premières expériences nous ont permis d'observer le système et d'en tirer ces conclusions simples et très intuitives : l'accrochage de la ligne de contact augmente avec le temps durant lequel elle est fixée et avec la concentration en particules. Le but est désormais de quantifier ces dépendances à la fois par la mise en place d'une deuxième expérience et l'établissement d'un modèle.

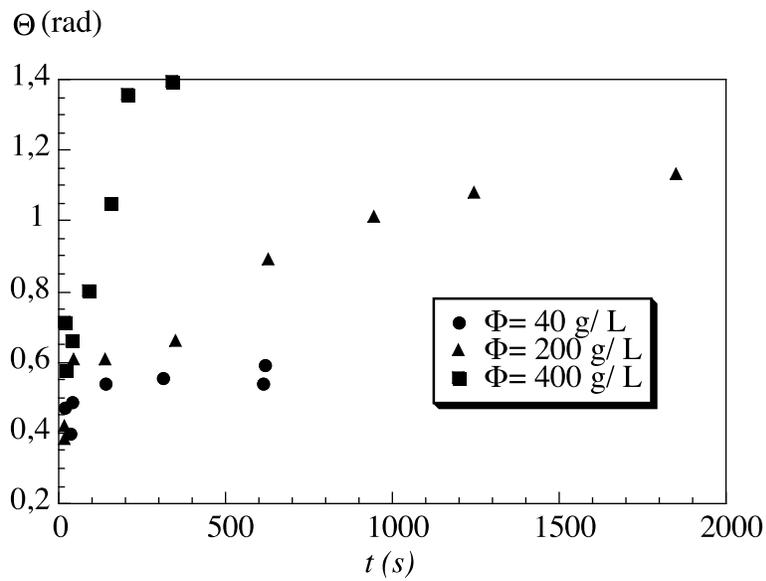


FIG. 2.2 – Evolution de l'angle de contact de décrochage, Θ_a en fonction du temps pendant lequel la ligne de contact reste fixée pour différentes concentrations.

Chapitre 3

Gouttes poussées

3.1 Comment pousser une goutte ?

Nous avons monté une nouvelle expérience dans le but de supprimer les inconvénients expérimentaux suivant observés avec les gouttes gonflées :

1. Tout d'abord le volume des gouttes varie au cours du temps. Il est donc difficile de relier la vitesse de la ligne de contact au débit d'injection. La vitesse est pourtant le paramètre de contrôle utilisé dans l'industrie (la vitesse de la buse peut être contrôlée dans les expériences de *flow coating*). Nous allons donc travailler sur des gouttes d'un volume V fixé, déposé au début de l'expérience et qui ne variera plus par la suite¹. Le moteur de l'écoulement ne peut plus être l'ajout de liquide. On utilise donc une goutte "poussée" sur un substrat.
2. Lorsque la ligne de contact de la goutte axisymétrique décroche, elle ne le fait pas obligatoirement sur tout le périmètre en même temps. En effet, les hétérogénéités du dépôt peuvent conduire à des zones d'accrochage plus tenaces. Comme nous observons les gouttes en vues de profil, l'angle de décrochage observé n'est pas nécessairement mesuré à l'endroit où la ligne de contact a décroché en premier. Pour s'affranchir de ce problème, nous allons travailler sur des gouttes quasi "uni-dimensionnelles", confinée sur un substrat de grand rapport d'aspect (150x8 mm). Ainsi, la largeur de la goutte est fixée par celle du substrat et la ligne de contact ne peut avancer que dans le sens de la longueur du substrat.
3. Pour des raisons pratiques de prise de vue, il est difficile de suivre une goutte qui s'écoule. C'est pourquoi nous avons travaillé dans le référentiel de la goutte. Pour cela, au lieu de faire glisser la goutte sur le substrat, nous avons fait glisser le substrat sous la goutte. Celle-ci est alors immobile dans le référentiel du laboratoire et ne sort pas du champ de la caméra.

¹L'évaporation étant négligeable sur la durée de l'expérience en terme de variation de volume de la goutte

L'expérience (figure 3.1(a)) qui a été mise en place répond à ces critères. Il s'agit d'une goutte posée sur une petite plaque de verre de grand rapport d'aspect, permettant une configuration quasi unidimensionnelle (2x8x150 mm) (voir figure 3.1 (b) et (c)). La plaque de verre avance à une vitesse U contrôlée par une table de translation pilotée par un moteur. Pour empêcher la goutte de suivre le mouvement du substrat, celle-ci est retenue par un patin en teflon. Ainsi, la ligne de contact reste fixe dans le référentiel du laboratoire si elle se déplace avec une vitesse U constante par rapport au substrat. Une caméra CCD permet une prise de vue de ces gouttes en vue de profil (voir figure 3.1 (d)), ce qui nous permet de faire des mesures d'angle de contact dynamique au cours du temps.

3.2 Conditions expérimentales

Les concentrations auxquelles nous avons travaillé sont $\Phi = 20-40-100-200-300-400$ g/l (fraction volumique : 0,89 - 1,8 - 4,4 - 8,9 - 13 -18 %). Un ventilateur posé face à la goutte permet l'évacuation de l'air saturé en vapeur d'eau et accélère ainsi l'évaporation du liquide. Pour estimer la vitesse du flux d'air, nous avons filmé de la fumée évoluant dans le flux du ventilateur au voisinage de la goutte. L'écoulement de l'air est très rapide (il lui faut moins d'une seconde pour traverser la zone qui nous intéresse). La mesure est peu précise mais permet d'estimer un ordre de grandeur : 10 cm/s^2 .

Nous avons fait varier la vitesse d'avancée de la lame sur plus d'un ordre de grandeur entre 0.5 et 9 mm/s. Cette plage de valeurs va nous permettre d'observer des comportements très différents.

Nettoyage du verre Une des grandes difficultés de l'expérience est de travailler sur un substrat très propre. En effet, l'eau mouille très bien le verre mais le moindre défaut de surface a une grande importance. Nous avons donc amélioré le protocole de nettoyage utilisé dans les précédentes expériences :

- lavage à l'oxyde de cerium dilué à 20% avec une éponge humide,
- rinçage à grande eau,

²On peut alors calculer un ordre de grandeur du taux d'évaporation $J = J_0 x^{-1/2}$ dans le cas où un flux laminaire d'air arrive sur la goutte. L'estimation de J_0 provient de l'équation suivante :

$$J_0 = \sqrt{D_g} \sqrt{U_{air}} \frac{c_v^{sat}}{\rho_{eau}} \quad (3.1)$$

La vitesse de ce flux laminaire est estimée comme étant la vitesse de l'air à une dizaine de centimètres du ventilateur (distance à laquelle la goutte se trouve lors des expériences.

- Vitesse de l'air $U_{air} = 0.1 \text{ m/s}$
- Coefficient de diffusion de l'eau dans l'air $D_g = 2.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
- Concentration de vapeur saturante de l'eau $c_v^{sat} = 25 \text{ g/m}^3$
- Masse volumique de l'eau $\rho_{eau} = 10^6 \text{ g/m}^3$

On obtient $J_0 = 10^{-7.5} \text{ m}^3/2/\text{s}$

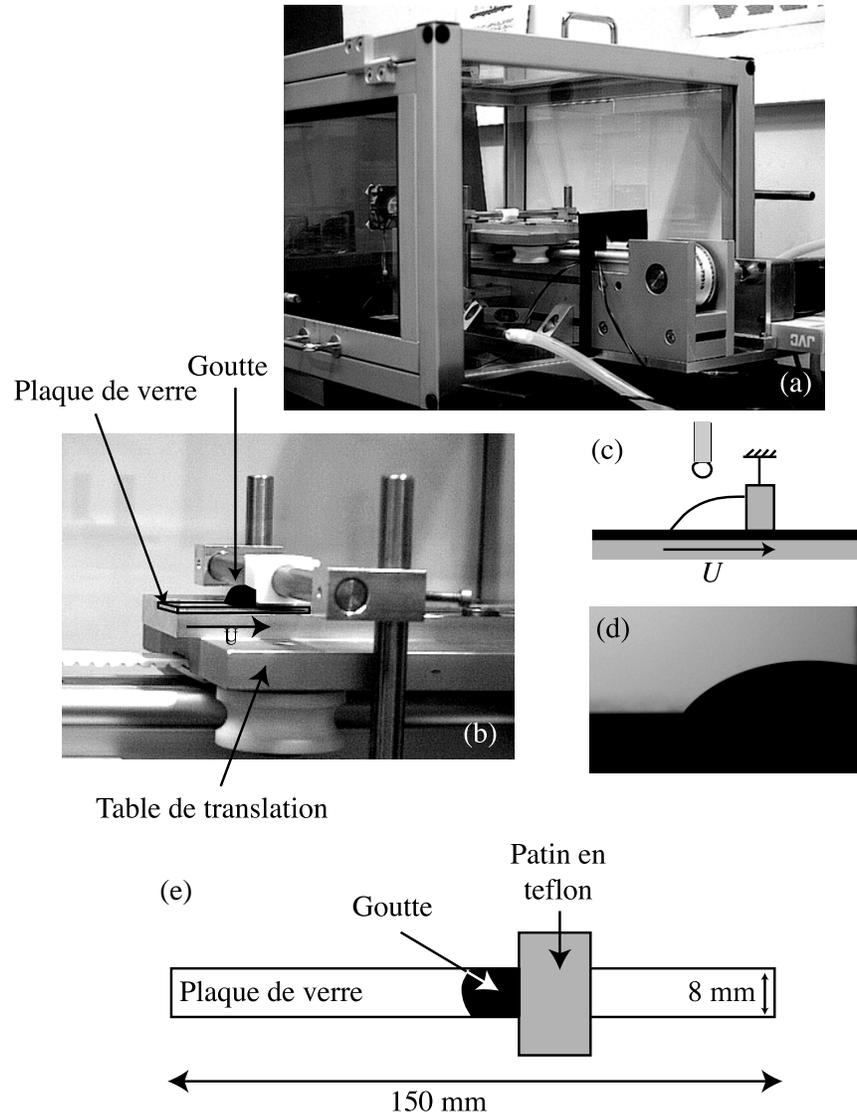


FIG. 3.1 – (a) Photo de l'expérience. (b) Zoom de l'expérience au niveau de la goutte (c) Schéma du même montage expérimental. (d) Agrandissement de la goutte de liquide. (e) Schéma de l'expérience vue du dessus.

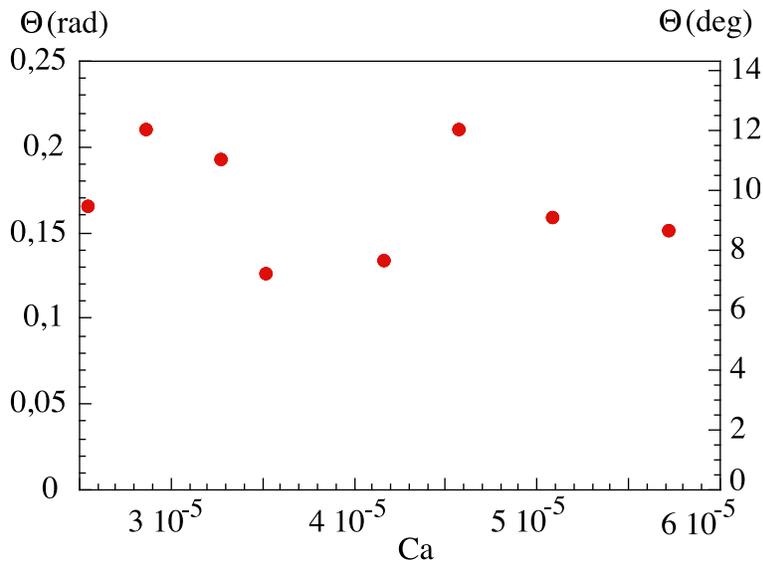


FIG. 3.2 – Evolution de l’angle de contact avec la vitesse du substrat pour des gouttes d’eau pure sur des palques de verre ”propres”.

- rinçage à l’ethanol,
- rinçage à l’eau distillée,
- séchage au chalumeau afin de ne pas laisser de traces de calcaire (qui risqueraient de se déposer si on laissait sécher tranquillement le liquide) et d’éliminer les dernières traces de gras.

Ce protocole assure un bon mouillage de l’eau sur la surface, l’angle de contact observé sur une goutte déposée étant de l’ordre de 10° .

Vérification de la qualité du nettoyage Pour s’assurer que le nettoyage du substrat est suffisant, l’expérience a été effectuée avec de l’eau pure. On s’attend alors à ce que l’angle de contact, après un régime transitoire, se fixe à une valeur donnée qui dépend uniquement de la vitesse à laquelle le substrat avance sous la goutte. Dans le champ de la caméra, l’image de la goutte est alors invariante au cours du temps. L’expérience a été effectuée pour différentes valeurs de la vitesse U du substrat (figure 3.2). Les résultats sont assez bruités mais l’angle de contact peut être considéré comme constant. En effet, la vitesse de la goutte est très faible et l’angle de contact attendu est alors très proche de l’angle d’avancée. Pour la suite, il faut noter que, dans le cas de l’eau pure, le profil de la goutte est stationnaire et qu’un angle de contact peut être défini.

3.3 Du *stick-slip* dans cette nouvelle configuration

Lorsque l'on remplace l'eau par notre suspension de silice, dans certaines conditions, on observe un mouvement périodique saccadé de la ligne de contact illustré sur la figure 3.3. Ce phénomène est très comparable à celui obtenu en gonflant des gouttes, bien que la visualisation soit maintenant effectuée dans le référentiel de la goutte. Ainsi, la ligne de contact reste fixée au même endroit sur le substrat qui recule (images 1 à 3), pendant que la longueur de la goutte diminue et que son angle de contact augmente fortement. La goutte s'étale alors sur le substrat (image 4) avant que la ligne de contact ne se fixe à nouveau.

Sur les images de la figure 3.3, l'angle de contact varie énormément au cours de l'expérience. Une bonne manière de décrire l'évolution du problème est donc d'extraire la valeur de l'angle de contact en fonction du temps. Pour cela, nous avons mis en place une extraction automatique de l'angle de contact sur tout le film. Les images sont traitées sous ImageJ pour en extraire le squelette des profils de gouttes comme sur la figure 3.4.

Les films squelettisés obtenus sont alors traités sous Matlab. Le profil est tout simplement ajusté par une droite sur une série de 15 pixels consécutifs. Cet ajustement est effectué tout au long du profil et une pente différente est extraite à chaque fois. La pente maximum obtenue correspond à l'angle le plus grand le long du profil, c'est-à-dire à l'angle de contact. La variation $\Theta(t)$ de l'angle de contact en fonction du temps, au cours de chaque expérience est ainsi extraite. Le résultat est très différent selon la concentration de la solution et la vitesse à laquelle avance le substrat. La figure 3.5 montre les courbes $\Theta(t)$ typiques que l'on peut obtenir pour une même concentration. A vitesse élevée (figure (a)), le résultat est très proche de ce que l'on observait avec une goutte d'eau : le profil est stationnaire et l'angle de contact reste constant et faible au cours de l'expérience. La ligne de contact ne s'accroche pas et l'angle de contact de l'ordre de 0,2 rad est le même que lorsque l'on pose une goutte de suspension sur le verre propre.

En diminuant la vitesse (figure (b)), des défauts occasionnels apparaissent avec des angles de contact localement plus élevés. La quantité et l'amplitude de ces défauts augmente lorsque la vitesse du substrat diminue encore (figure (c)) jusqu'à observer, à très basse vitesse (figure (d)), un *stick-slip* régulier et périodique avec une alternance d'augmentation de l'angle de contact et de brusque décrochage de la ligne, conduisant l'angle de contact à sa valeur statique.

Diagramme de phase Ces différents comportements peuvent être cartographiés dans un diagramme Vitesse/Concentration. En ce qui concerne le dépôt de colloïdes et son application industrielle, la question est de savoir dans quel cas le dépôt pourra être considéré comme homogène. Les variations importantes de l'angle de contact et, en particulier le phénomène de *stick-slip* sont la signature d'un long temps d'accrochage de la ligne de

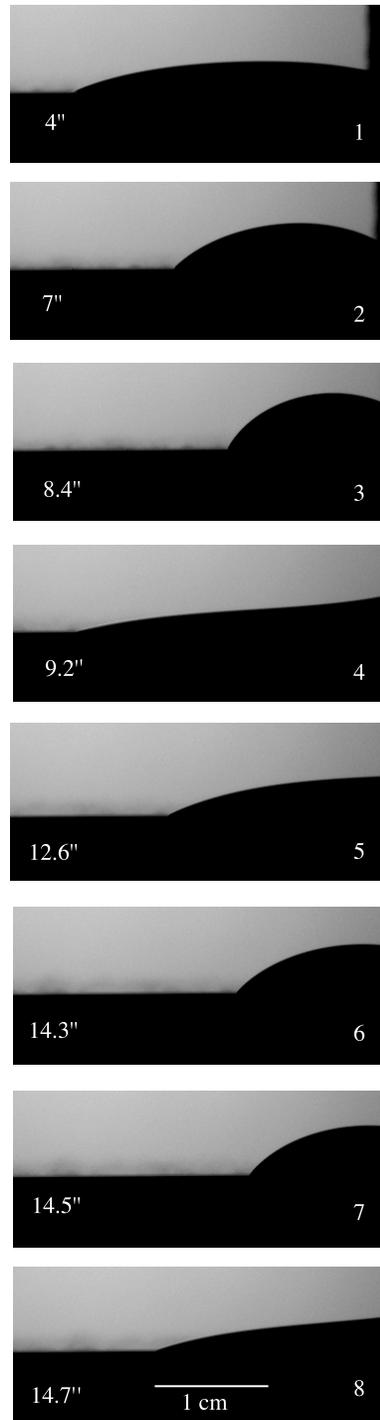


FIG. 3.3 – Visualisation de l'évolution de l'interface d'une goutte ($\Phi = 400$ g/l et $U = 0,8$ mm/s) lors d'un phénomène de *stick-slip*. On voit la ligne de contact avancer et reculer (dans le référentiel de la goutte). On peut observer de fortes variations de l'angle de contact en fonction du temps.

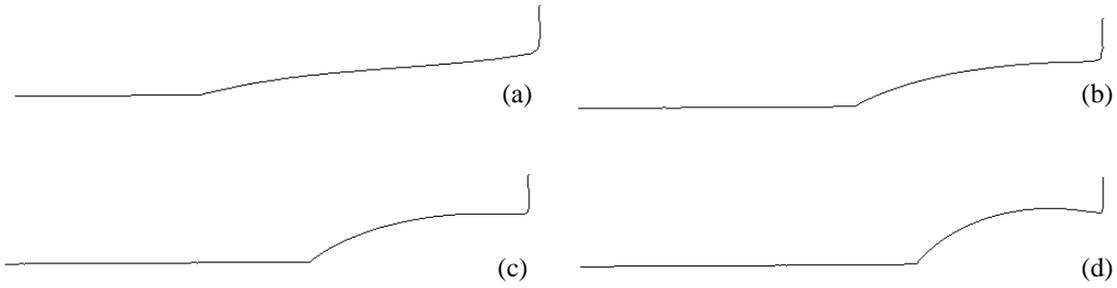


FIG. 3.4 – Profil d’une goutte avec la ligne de contact piégée traité afin d’en extraire le contour. Un ajustement par une droite est ensuite effectué pour en extraire la variation de l’angle de contact avec le temps.

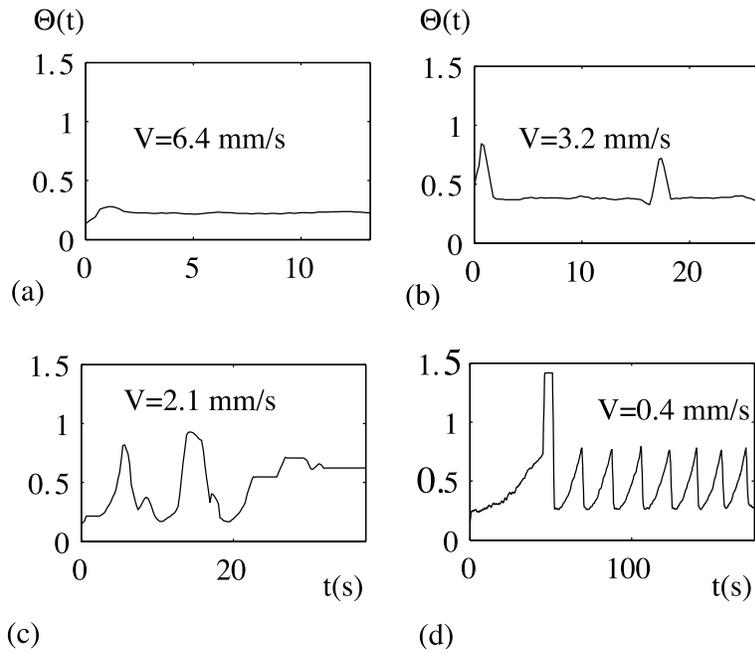


FIG. 3.5 – Courbes $\Theta(t)$ pour une solution de concentration 200g/l avec un substrat avançant à une vitesse de plus en plus lente. (a) $U=6.4$ mm/s : Θ ne dépend pas du temps. Sa valeur est bien définie, comme dans le cas de l’eau pure. (b) $U=3.2$ mm/s : apparition de quelques défauts. La valeur la plus faible de Θ semble encore avoir une signification. (c) $U=2.1$ mm/s : Θ est très bruité. La variation commence à être forte. On ne peut plus vraiment définir de valeur de l’angle de contact. (d) $U=0.4$ mm/s : Apparition de *stick-slip*. On observe une lente montée de Θ correspondant à la période d’accrochage, suivie d’une brusque descente lorsque la ligne de contact décroche. Ce type de courbe est caractéristique des phénomènes de *stick-slip*.

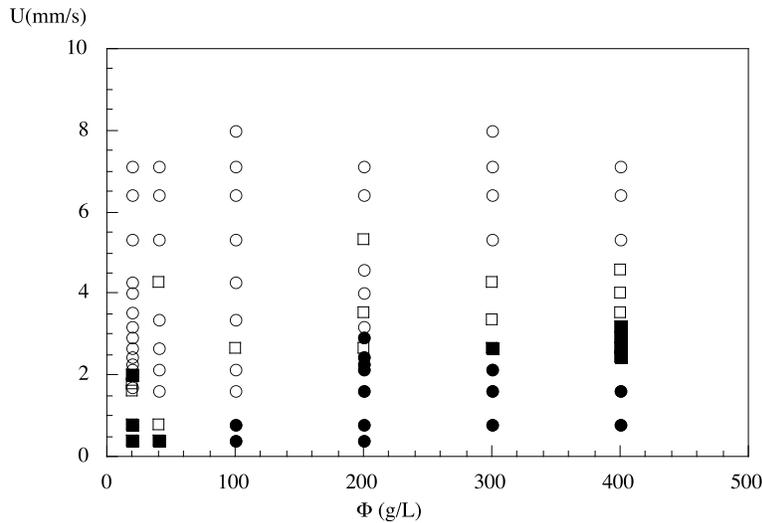


FIG. 3.6 – Cartographie des phénomènes : \circ $\Theta(t)$ constant. \square Apparition de quelques défauts et de variations ponctuelles de l'angle de contact. \blacksquare Perturbations importantes de Θ interdisant de définir un angle de contact. \bullet *stick-slip* de la ligne de contact bien défini par une variation périodique de l'angle de contact.

contact sur le substrat. Les colloïdes se déposent alors au voisinage du point d'accroche de la ligne de contact ce qui génère une surépaisseur locale (les décrochages successifs conduisent à une structure striée).

La séparation des différents régimes se fait selon les 4 courbes typiques $\Theta(t)$ de la figure 3.5. Lorsque l'angle de contact est constant avec le temps ou lorsque ses variations ne perturbent que très peu sa valeur moyenne, on s'attend à obtenir un dépôt homogène. Au contraire, lorsqu'il y a du *stick-slip* ou lorsque les variations de Θ sont importantes, on peut rencontrer des problèmes au dépôt. Sur la figure 3.6, les symboles vides représentent les points pour lesquels on attend à avoir un dépôt homogène et les symboles pleins, les points pour lesquels on attend de gros défauts dans le dépôt final. Les problèmes de dépôt vont donc avoir lieu à grande concentration et à faible vitesse. Ce sont en effet les conditions qui risquent d'engendrer le plus d'accrochage de la ligne de contact, celle-ci s'accrochant sur de nombreux défauts et le dépôt ayant lieu rapidement par rapport à l'avancée de la goutte.

Etude du *stick-slip* Lorsque la ligne de contact effectue un véritable mouvement de *stick-slip*, on peut extraire la fréquence et l'amplitude du mouvement en fonction de la vitesse du substrat et de la concentration de la solution. La figure 3.7 montre les résultats en ce qui concerne le période (a) et l'amplitude (b). Sur la figure (a), on observe que la période semble ne pas dépendre de la concentration de la solution utilisée mais décroît avec la vitesse du substrat. Une relation purement géométrique apparaît, la vitesse fixant

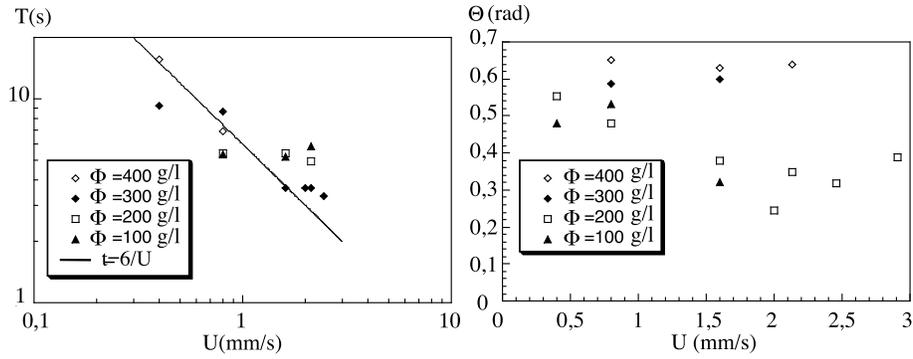


FIG. 3.7 – (a) Période du *stick-slip* en fonction de la vitesse du substrat pour les différentes solutions. (b) Amplitude du *stick-slip*.

simplement un temps caractéristique définissant la période du *stick-slip*. Ainsi, la droite noire en trait plein correspond à la courbe $t = L/U$, où $L = 6$ mm est la taille typique des gouttes observées sur toutes ces expériences. La période du *stick-slip* serait ainsi simplement le temps nécessaire à la goutte pour se recroqueviller sur elle même avant de s'étaler.

Sur la figure (b), l'amplitude augmente avec la concentration ce qui avait déjà été observé dans le cas de gouttes gonflées. De plus, celle-ci diminue avec la vitesse d'avancée de la plaque, du moins lorsque l'expérience est faite à faible concentration. Ce phénomène est assez intuitif car plus la goutte avance lentement, plus les colloïdes ont le temps de se déposer. Le comportement est malgré tout très différent de ce que l'on peut observer habituellement dans des expériences de mouillage, avec un liquide pur, dans lesquelles l'angle de contact d'avancée augmente avec la vitesse de la goutte.

Il y a une contradiction : si l'angle de contact dépend de la vitesse U du substrat, cela signifie que la variation de longueur de la goutte au cours du *stick-slip* dépend aussi de U (plus Θ varie, plus la goutte doit se recroqueviller).

Finalement, la compétition entre le dépôt de particules engendre un défaut d'autant plus grand que le temps passe et que la concentration en particules est importante. Celui-ci piège manifestement d'autant plus la ligne de contact. Ce mécanisme de piégeage n'est pas très facile à quantifier et pour mieux l'appréhender, nous avons effectué des visualisations au MEB.

Chapitre 4

Que dépose-t-on réellement ?

Afin de modéliser le problème, il est judicieux d'essayer d'observer la forme et la taille du dépôt. En effet, la manière dont un défaut de mouillabilité (physique ou chimique) influe sur l'avancée d'une ligne de contact demeure difficile à prédire, spécialement lorsqu'on ne connaît pas la forme du défaut. La couche de particules colloïdales déposée a donc été observée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le but est de voir la forme du défaut qui accroche la ligne de contact et, éventuellement, d'en déduire comment ce défaut exerce une force sur la ligne de contact.

4.1 Préparation des échantillons

Deux échantillons ont été élaborés à partir d'une solution de silice peu concentrée ($\Phi_0=20$ g/l). Le premier est obtenu pour une vitesse de 4 mm/s à laquelle la goutte avance continûment sur le substrat. Le second est obtenu à une vitesse dix fois plus faible soit 0.4 mm/s : on observe alors un fort *stick-slip*.

Pour le premier échantillon, le moteur est arrêté lorsque le régime stationnaire est atteint. La zone sur laquelle la goutte a avancé (mais qui n'a pas encore été "rabotée" par le patin de teflon) est alors délimitée et va être observée au MEB (figure 4.1(a)).

Pour le second échantillon, on laisse le *stick-slip* atteindre son état stationnaire. On attend alors que la ligne de contact décroche pour arrêter le moteur. Une zone correspondant à une période de *stick-slip* est délimitée et observée au MEB (figure 4.1(b))

La goutte de suspension qui est encore sur la plaque de verre est alors partiellement évacuée, simplement en inclinant la plaque. Puis le liquide restant sèche doucement. Le dépôt observé est ainsi la superposition de ce qui a été déposé lors du mouvement de la plaque de verre et du dépôt dû au séchage. Le problème est qu'on n'observe pas que le dépôt effectué durant l'avancée de la goutte. Mais, à moins de faire des mesures en temps réel, ce n'est pas simple d'obtenir uniquement ce dépôt.

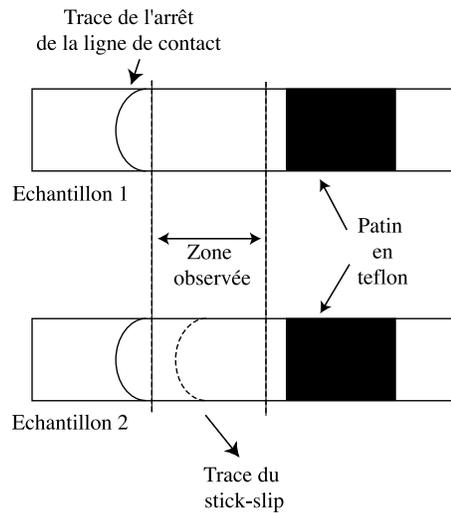


FIG. 4.1 – (a) Echantillon 1 : $U = 4$ mm/s. Observation de la zone de dépôt située entre le patin et la ligne de contact. (b) Echantillon 2 : $U = 0.4$ mm/s. Observation de la zone où la ligne de contact est restée accrochée pendant le *stick-slip*.

4.2 Sans *stick-slip* : un dépôt homogène

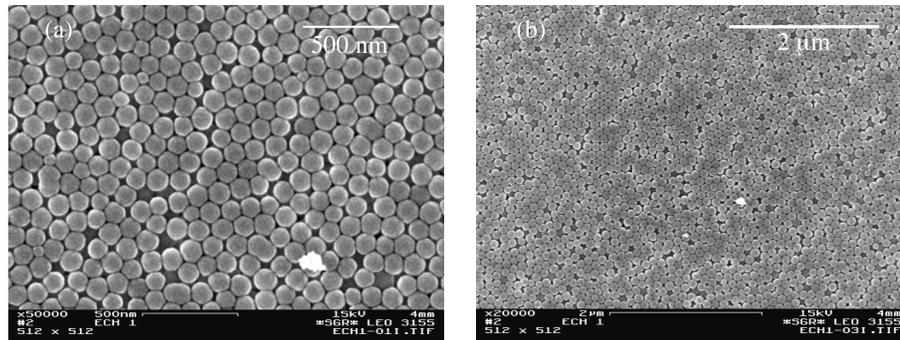


FIG. 4.2 – Observation d'une zone de dépôt homogène (a) Agrandissement $\times 50\,000$ (b) Agrandissement $\times 20\,000$.

Echantillon 1 : sur la figure 4.2, le dépôt de particules est homogène. Une monocouche de particules de silice d'environ 90 nm de diamètre recouvre uniformément le substrat. Le substrat est parsemé de défauts ponctuels comme celui de la figure 4.3. Ceux-ci sont peut être dus à de petites hétérogénéités de surface sur lesquels la ligne de contact s'est accrochée. Ils se traduisent par des agglomérats de particules entourés d'une zone dans laquelle la concentration du dépôt semble être plus faible. L'agrandissement montre que l'agglomérat est très compact et renferme un grand nombre de particules. En dehors de ces zones particulières, on peut considérer que le dépôt est homogène.

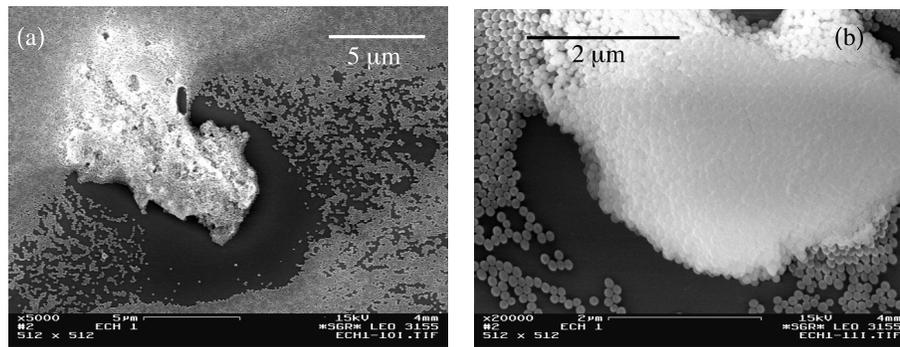


FIG. 4.3 – Observation d’un défaut dans le dépôt. (a) on observe le défaut entouré d’une zone de plus faible dépôt (Agrandissement $\times 5\,000$). (b) Agrandissement $\times 5\,000$ de l’agglomérat de particules.

4.3 La trace du *stick-slip*

Echantillon 2 : sur la figure 4.4, le dépôt semble homogène avec un nombre de couches de particules supérieur à celui observé précédemment. Il s’agit d’une zone où la ligne de contact n’est pas restée accrochée. Il y a pourtant quelques inhomogénéités, le nombre de couches de particules n’étant pas constant.

Si l’on se place maintenant sur la zone où la ligne de contact est restée accrochée, on observe clairement un bourrelet de particules qui a la même forme que la ligne de contact statique (voir figure 4.5(a)). On comprend facilement qu’il s’agit ici du dépôt effectué lors de l’accrochage de la ligne. Manifestement le décrochement de la ligne de contact ne s’est pas fait de manière homogène. C’est ce qui explique la figure 4.5(b). On voit une petite zone noire dans laquelle aucune particule n’a été déposée. La photo 4.5(c) permet d’avoir une bonne illustration de la forme du bourrelet, qui est très fissuré. Enfin, un agrandissement de ces fissures est montré sur la figure 4.5(d).

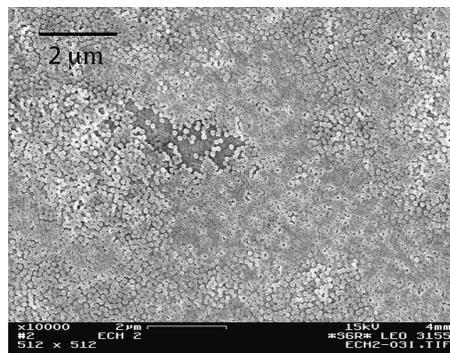


FIG. 4.4 – Echantillon 2 ($\times 10\,000$) : observation d’une zone de dépôt homogène à un endroit où la ligne de contact n’est pas restée fixée et a simplement avancé rapidement.

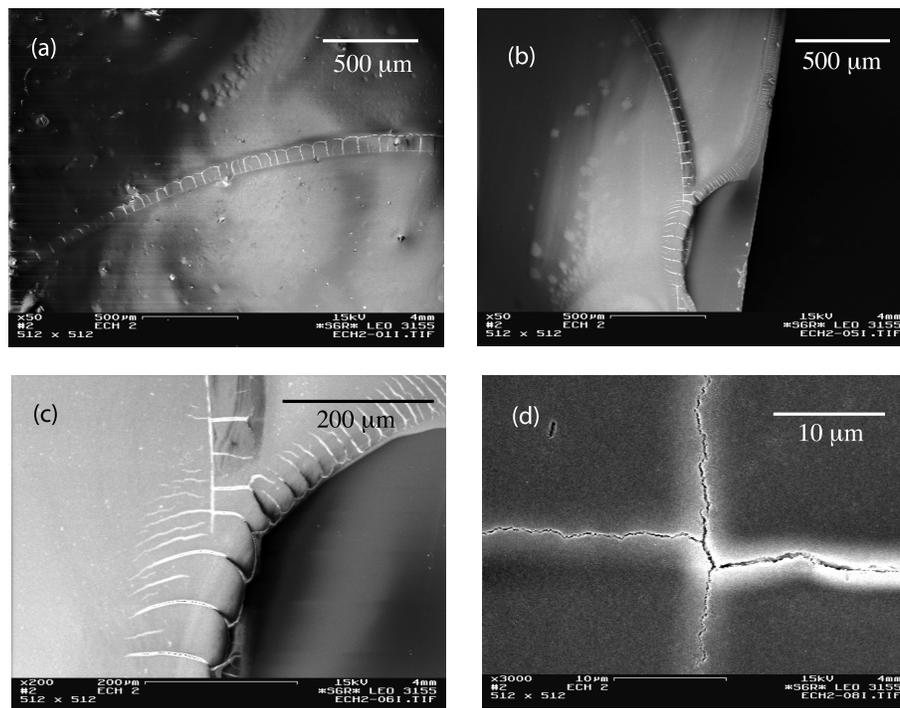


FIG. 4.5 – Echantillon 2 : observation de la trace laissée par le *stick-slip*. (a) ($\times 50$) et (b) ($\times 50$) Observation de la trace à grande échelle. On voit le bourrelet de colloïdes ainsi qu’une absence de dépôt (image (b)). (c) Grossissement du bourrelet ($\times 200$) (d) Agrandissement d’une fracture ($\times 3000$)

D’autres échantillons ont été étudiés au MEB en utilisant un protocole différent : au lieu de laisser sécher la goutte de suspension avant de l’observer au microscope, celle-ci est évacuée le plus vite possible à l’aide d’une bombe à air comprimé (ordinairement utilisée pour le nettoyage des ordinateurs). Malgré un risque d’endommagement du dépôt, cette technique assure que la formation du dépôt ait été effectuée lors de l’avancée de la goutte sur le substrat et non pas lors du séchage. Si le résultat est très proche de celui observé précédemment pour l’échantillon homogène, il est très différent lorsqu’il y a eu *stick-slip*, comme le montre la figure 4.6. En effet, il semble que le souffle d’air comprimé sur la goutte ait fracturé le bourrelet et que celui-ci soit, en réalité, creux ! On peut alors se demander par quel mécanisme il est généré. Les particules s’agglomèrent-elle, en formant une arche, creuse sur laquelle les particules suivantes s’appuient ? Nous ne sommes pourtant pas sûr que le caractère creux du bourrelet soit reproductible. Les particules utilisées pour cette expérience étaient en effet différentes et il est possible que les caractéristiques physico-chimiques du système aient été modifiées. En particulier, la coagulation peut être différente selon l’attractivité des particules.

Les visualisations du dépôt au MEB ont permis de montrer qu’un agglomérat de particules de la même forme que la ligne de contact était présent à l’endroit où la ligne

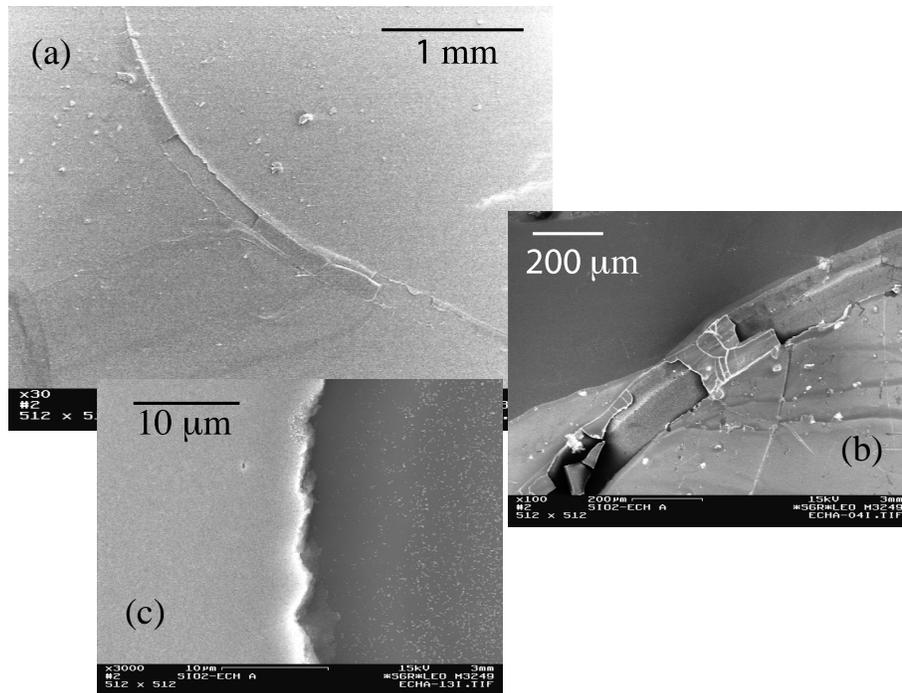


FIG. 4.6 – Observation de la trace laissée par le *stick-slip* après l'évacuation de la goutte par un jet d'air. (a) Observation de la trace à grande échelle. (b) Grossissement du bourrelet (c) Agrandissement : on observe l'absence de particules déposées à l'intérieur du bourrelet.

de contact est restée fixée pendant un certain temps. C'est effectivement l'intuition que nous avons d'après le problème posé par Saint-Gobain : des défauts de la même forme que la ligne de contact étaient observés sur le substrat traité. Il faudrait des mesures supplémentaires pour extraire la forme précise du bourrelet de particules formé. En l'absence de ces mesures, il est possible d'essayer de modéliser le phénomène comme l'accrochage d'une ligne de contact sur un défaut de taille donnée, sans connaître sa forme exacte. C'est ce qui va être fait dans le chapitre suivant. La visualisation des défauts montre par ailleurs des accumulations de particules. La migration des billes de silice semble donc importante durant la déposition. Le modèle proposé est ainsi construit autour de la convection des particules en direction de la ligne de contact.

Chapitre 5

Une tentative de modélisation

5.1 Que se passe-t-il en l'absence de *stick-slip* ?

Avant de s'attaquer au phénomène de *stick-slip*, essayons de comprendre ce qu'il se passe lorsque la ligne de contact ne s'accroche pas (*slip*). Dans ce cas, les expériences montrent que l'angle de contact est toujours le même (ou très peu perturbé), de l'ordre de grandeur de celui observé lorsqu'une goutte d'eau avance sur le verre nettoyé avec notre protocole, soit environ 10° . Il semble donc qu'il n'y ait aucun dépôt et que tout se passe comme si le liquide était pur.

Le modèle suivant est écrit sur une goutte unidimensionnelle, l'interface étant diédrique. La suspension est à une certaine concentration Φ_0 et le substrat avance à une certaine vitesse U , il y a alors compétition entre l'évaporation qui concentre les particules à la ligne de contact et la vitesse du liquide qui permet une dilution des particules à la ligne de contact par mélange constant.

On se place dans le référentiel de la goutte, à une distance ξ de la ligne de contact et on regarde la différence de concentration moyenne de part et d'autre de cette frontière.

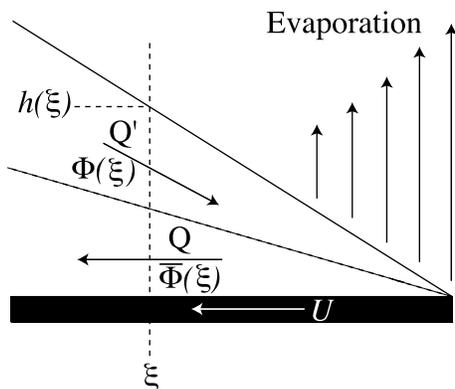


FIG. 5.1 – Divers flux à l'origine de la variation de concentration à la pointe de la goutte.

Comme on l'a vu dans l'introduction, des travaux déjà effectués [67] [68] sur du séchage de gouttes de suspensions de particules colloïdales proposent un calcul de la divergence du taux d'évaporation à la ligne de contact par un effet semblable à l'effet de pointe électrostatique (voir figure 5.3). Cette divergence ($J(x) = J_0x^{-1/2}$) de l'évaporation à la ligne de contact tend à augmenter la concentration à la pointe.

Le liquide poussé par le patin apporte un liquide contenant des particules à la concentration Φ (concentration moyennée à une distance supérieure à ξ de la ligne de contact). Au niveau du substrat, un écoulement a lieu dans l'autre sens. Le liquide, plus concentré en particules (concentration $\bar{\Phi}$ moyennée à une distance inférieure à ξ de la ligne de contact) s'éloigne de la ligne de contact. Ces deux flux ont tendance à diminuer la concentration à la pointe de la goutte puisqu'ils l'alimentent en solution de faible concentration et la vide en solution de grande concentration.

Ecrivons le bilan de flux sur l'eau. Le flux traversant l'abscisse ξ en direction de la ligne de contact provient uniquement du liquide poussé par le patin. Ce liquide a un débit Q' (qui dépend de U) et une concentration $1 - \Phi$ en eau. Le flux d'eau s'écrit alors :

$$(1 - \Phi)Q' \tag{5.1}$$

Le flux sortant est la somme du flux d'eau à la concentration $1 - \bar{\Phi}$ et au débit Q , entraîné par le substrat d'une part et du flux dû à l'évaporation, d'autre part. Ce dernier est $\int_0^\xi J_0x^{-1/2}dx = 2J_0\xi^{1/2}$. Le flux sortant s'écrit donc :

$$(1 - \bar{\Phi})Q + 2J_0\xi^{1/2} \tag{5.2}$$

La comparaison de ces deux flux permet de prédire la distance ξ sur laquelle un défaut peut se former sans être dilué par le flux de liquide. Un tel défaut existe lorsque $\bar{\Phi} = \Phi_c$ où Φ_c est la concentration critique à laquelle les particules coagulent (environ 60%). L'égalité des flux donnent cette première équation :

$$(1 - \Phi)Q' = (1 - \Phi_c)Q + 2J_0\xi^{1/2} \tag{5.3}$$

En l'absence de *stick-slip*, la géométrie de la goutte est invariante. On est alors en régime stationnaire et la concentration et l'angle de contact peuvent alors être considérés comme invariants. On peut donc écrire la conservation des particules, ce qui revient à dire que la quantité apportée par le flux entrant est exactement compensée par les particules entraînées par le flux sortant :

$$Q\Phi_c = Q'\Phi \tag{5.4}$$

En extrayant la valeur de Q' de l'équation 5.4 et en l'insérant dans l'équation 5.3, on obtient l'expression suivante pour ξ :

$$\xi^{1/2} = \left(\frac{\Phi_c}{\Phi} - 1 \right) \frac{Q}{2J_0} \quad (5.5)$$

Or, en première approximation, le débit Q est simplement proportionnel à $Uh/4$ (La vitesse est en effet égale à U au niveau du substrat et de l'ordre de 0 au milieu de la goutte, à $h/2$). De plus, la hauteur locale de l'interface peut s'écrire comme $h(\xi) \simeq \Theta\xi$, si l'interface est diédrique et que l'on se place à petits angles (ce qui est le cas puisque $\Theta \simeq 10^\circ$). L'expression de ξ est alors :

$$\xi = \left(\frac{\Phi}{\Phi_c - \Phi} \frac{8J_0}{U\Theta} \right)^2 \quad (5.6)$$

Si on se place maintenant dans le cas où un défaut s'est créé, on peut considérer que $\Phi = \Phi_0^1$ où Φ_0 est la concentration de la solution de base. Dans le cas où l'on va très vite et que l'on est à faible concentration, on a les valeurs numériques suivantes :

- Vitesse $U \simeq 1$ mm/s
- Concentration initiale $\Phi_0 \simeq 20$ g/l $\simeq 1\%$
- Concentration du défaut $\Phi_c \simeq 1350$ g/l $\simeq 60\%$
- Flux d'évaporation $J_0 \simeq 10^{-7,5}$ m^{3/2}/s
- Angle de contact $\Theta \simeq 10^\circ \simeq 0,2$ rad

On a alors $\xi \simeq 1$ nm. Le défaut le plus grand qui peut se former est alors 100 fois plus petit qu'une particule ($d = 90$ nm). Il est donc normal que la ligne de contact avance normalement à cette vitesse et cette concentration, avec angle de contact comparable à celui d'une goutte d'eau.

On peut généraliser ce calcul et en déduire, en fonction de la concentration en particules, la vitesse critique U_c à laquelle des défauts, de la taille d'une particule au moins, se créent :

$$U_c = \frac{8J_0}{\Theta d^{1/2}} \frac{\Phi}{\Phi_c - \Phi} \quad (5.7)$$

Cette loi est comparée sur le graphique de la figure 5.2 au diagramme de phase obtenu expérimentalement. La vitesse critique prévue est représentée par la ligne noire. En dessous de cette vitesse, on s'attend à ce qu'un défaut d'une taille supérieure à celle d'une particule puisse être créé. La ligne de contact risque alors de s'accrocher. Etant donné qu'il n'y a aucun paramètre ajustable, cette valeur semble prédire assez précisément l'apparition d'un véritable *stick-slip*.

Cette vitesse est plutôt plus faible que celle réellement observée. Il semble donc plus difficile en théorie qu'en pratique de créer un défaut assez grand pour piéger la ligne de

¹ce qui revient à supposer que $\xi \ll$ taille de la goutte et à négliger l'évaporation loin de la ligne de contact.

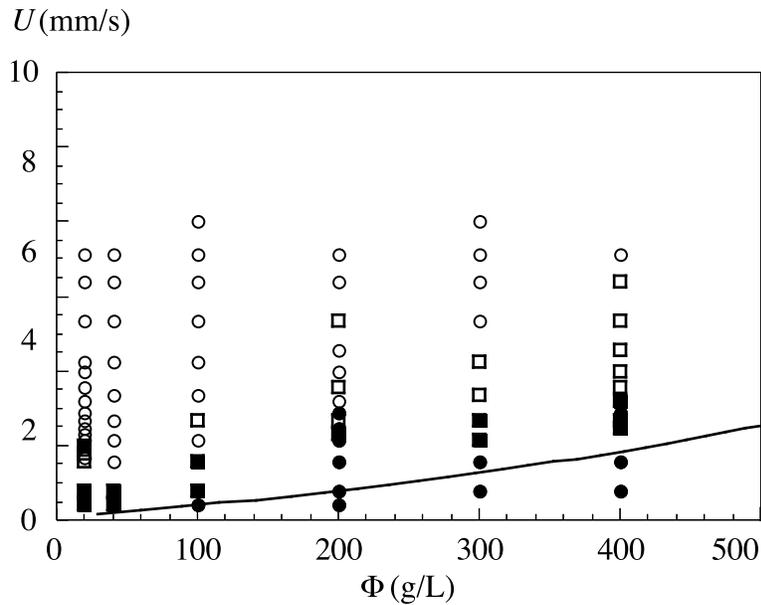


FIG. 5.2 – Comparaison de la vitesse critique observée à celle prédite par l'équation 5.7 avec $\Phi = \Phi_0$ (courbe en trait plein). \circ $\Theta(t)$ constant. \square Apparition de quelques défauts et de variations ponctuelles de l'angle de contact. \blacksquare Perturbations importantes de Θ interdisant de définir un angle de contact. \bullet *stick-slip* de la ligne de contact bien défini par une variation périodique de l'angle de contact

contact. En réalité, si la ligne de contact s'accroche sur des défauts de surface, celle-ci ralentit peut être suffisamment pour créer un défaut plus grand. Le modèle sous estime l'accrochage de la ligne. Cela explique, en particulier qu'un accrochage intermittent ait lieu même à une vitesse supérieure à cette vitesse critique.

Cette approche permet donc de comprendre que la ligne de contact avance sans problème si elle avance suffisamment vite. Dans la suite, nous allons donc admettre qu'un défaut suffisamment important pour piéger la ligne de contact s'est créé et regarder quand elle se décroche pour pouvoir décrire le *stick-slip*.

5.2 Etude du *stick-slip*

Il s'agit maintenant de postuler que la ligne de contact est accrochée et de regarder comment la situation va évoluer au cours du temps. La situation est alors très proche d'une situation de séchage puisque la ligne de contact est statique. La différence est que l'angle de contact augmente au fur et à mesure parce que la goutte est poussée ou nourrie continûment. Au bout d'un certain temps, l'angle de contact va être suffisamment important pour que la ligne de contact se décroche et avance à nouveau.

L'évaporation, beaucoup plus intense au voisinage de la ligne de contact, est à l'origine

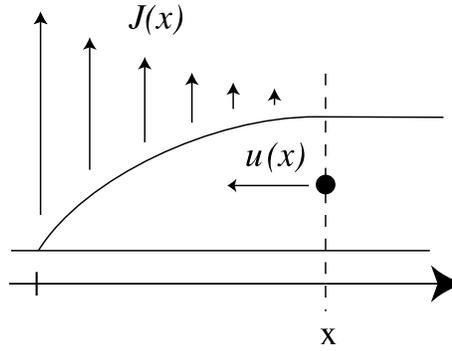


FIG. 5.3 – Déplacement d’une particule colloïdale convectée par le flux de liquide dû à la divergence de l’évaporation au voisinage de la ligne de contact.

d’un flux de liquide à l’intérieur de la goutte et dirigé vers la ligne de contact. Cet effet s’ajoute à un effet géométrique près du bord. En effet, le flux de liquide riche en particules est constant mais l’épaisseur de l’interface est de plus en plus faible, ce qui amplifie le phénomène. Ce flux convecte de nouvelles particules dont la concentration augmente près de la ligne de contact, jusqu’à atteindre une concentration critique de coagulation. Ce dépôt induit une force supplémentaire sur la ligne de contact. La ligne reste piégée tandis que le dépôt s’agrandit.

Définissons notre origine des abscisses $x = 0$ à la ligne de contact (voir figure 5.4). Si on suit une particule colloïdale à l’intérieur de la goutte, celle-ci est à la distance x de la ligne de contact et se déplace à la vitesse $u = -dx/dt$ (dx/dt est négatif car les particules se rapprochent de la ligne de contact où $x = 0$) car elle est transportée en direction de la ligne de contact par convection (on néglige la diffusion ²). En supposant que l’angle de contact Θ est petit devant $\pi/2$, le flux de liquide entraînant les particules s’écrit $J(x) = J_0 x^{-1/2}$ comme montré dans l’introduction. Donc $u = J_0 x^{-1/2}$. En intégrant l’équation $\frac{dx}{dt} = -J_0 x^{-1/2}$, on obtient :

$$x(t) = \left(-\frac{3}{2} J_0 t + x(0)^{3/2} \right)^{2/3} \quad (5.8)$$

²La diffusion est en effet négligeable : si l’on calcule un temps typique de diffusion brownienne, celui-ci varie comme

$$t_{\text{diff}} = \frac{D}{x^2}$$

Le temps typique de convection s’écrit

$$t_{\text{conv}} = \frac{U}{x} = \frac{D\Theta}{J_0 x^{1/2}}$$

En égalisant ces deux temps, on obtient la distance typique ξ en dessous de laquelle la diffusion est prépondérante.

$$\xi \simeq 2\mu\text{m}$$

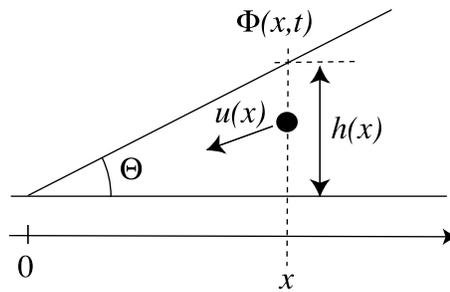


FIG. 5.4 – Notations utilisées : x est la distance à la ligne de contact, $\Phi(x,t)$ est la concentration en particules, $u(x)$ est la vitesse des particules en x et Θ est l'angle de contact. Dans le modèle, l'interface est modélisée par un dièdre.

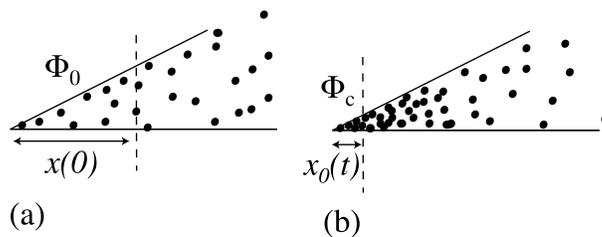


FIG. 5.5 – Evolution de la concentration au cours du temps. (a) Etat initial : la concentration est homogène dans la goutte. (b) Agglomération et coagulation des particules à la pointes, sur une distance $x_0(t)$.

où $x(0)$ est la position de la particule à l'instant $t = 0$.

La figure 5.5 montre que toutes les particules situées à une distance inférieure à $x(0)$ au temps 0, se retrouvent convectées, au bout d'un temps t , à cause du flux, à une distance plus faible de la ligne de contact, inférieure à $x(t)$, où la concentration moyenne est $\Phi(t)$. En considérant Θ constant lors des durées considérées, $x(t)$ et $x(0)$ sont alors reliés par une équation de conservation des particules :

$$\Phi_0 \Theta x(0)^2 = \Phi(t) \Theta x(t)^2 \quad (5.9)$$

où Φ_0 et $\Phi(t)$ sont les concentrations moyennées respectivement sur l'intervalle $[0, x(0)]$ et $[0, x(t)]$. L'équation 5.8 permet d'obtenir :

$$\Phi(t) = \Phi_0 \frac{(x(t)^{3/2} + \frac{3}{2} J_0 t)^{4/3}}{x(t)^2} \quad (5.10)$$

En réalité cette relation concerne des concentrations moyennées. Cette approximation est fautive sauf au début où la concentration est homogène et près de la ligne de contact où les particules ont une concentration homogène Φ_c à laquelle la solution a coagulé. Les concentrations moyennées coïncident alors avec les concentrations réelles, homogènes.

Si on écrit la conservation de la matière (équation 5.10) dans ces deux situations bien particulières, la distance x_0 sur laquelle les colloïdes ont coagulé est donnée par l'équation suivante :

$$\Phi_c = \Phi_0 \frac{(x_0(t)^{3/2} + \frac{3}{2}J_0t)^{4/3}}{x_0(t)^2} \quad (5.11)$$

d'où :

$$x_0(t) = \left(\frac{\frac{3J_0}{2}}{\left(\frac{\Phi_c}{\Phi_0}\right)^{3/4} - 1} \right)^{2/3} t^{2/3} \quad (5.12)$$

Dans la suite, on notera Φ^* la quantité $\left(\frac{\Phi_c}{\Phi_0}\right)^{3/4} - 1$. La concentration Φ_c de coagulation des particules utilisée est telle que la fraction volumique soit de 60 % ce qui correspond à une concentration $\Phi = 1350$ g/l. On retiendra alors, plus simplement la loi suivante :

$$x_0(t)^{3/2} \propto \frac{t}{\Phi^*} \quad (5.13)$$

Cette expression permet de rendre compte des variations qualitatives observées expérimentalement : l'accrochage de la ligne de contact augmente avec le temps d'attente et avec la concentration Φ_0 en particules. Afin de comparer ce résultat aux expériences, la figure 3.7(a) permet de lier la vitesse U du substrat à un temps caractéristique ($T = L/U$ avec $L \simeq 6$ mm). De même, l'expérience des gouttes gonflées permet d'atteindre le temps de décrochage de la ligne de contact.

La force qui retient la ligne de contact doit certainement augmenter avec la taille du dépôt x_0 . Au décrochage, cette force est compensée par le bilan des tensions de surface à la ligne de contact que l'on peut écrire $\Delta \cos \Theta$. La différence entre $\cos \Theta_{min}$, où Θ_{min} est l'angle de contact obtenu lorsqu'il n'y a pas d'accrochage et $\cos \Theta_{max}$, où Θ_{max} est l'angle contact observé au décrochage de la ligne de contact, dépendrait alors de x_0 : $\Delta \cos \Theta = f(x_0)$. Or, dans les expériences l'angle Θ_{min} semble être indépendant de la concentration. Cela signifie que, lorsque la ligne de contact avance, l'angle de contact est toujours le même : $\Theta_{min} \simeq 0.2$ rad (voir figure 3.5).

Sur la figure 5.6 sont représentées les données obtenues pour les deux expériences : les gouttes gonflées en symboles ronds et les gouttes poussées en symboles triangulaires. Les différentes valeurs de $\cos \Theta$ sont donc portées en fonction de la fonction décrite par l'équation 5.13 où t est le temps d'attente pour les gouttes gonflées et la période du *stick-slip* pour les gouttes poussées.

Les expériences provenant des gouttes gonflées (symboles ronds) comme des gouttes poussées (symboles triangulaires) s'alignent sur une même droite, ce qui est assez surprenant puisqu'elles ont été effectuées dans des situations un peu différentes. Ces données semblent être bien décrites par une puissance 1/2. Cela tendrait à dire que, si la loi

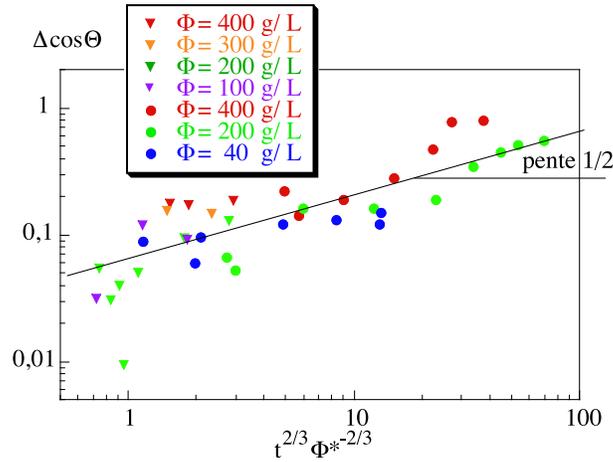


FIG. 5.6 – Variation de l’angle de contact de lachage avec le temps caractéristique d’attente. Les symboles pleins représentent les gouttes gonflées et les symboles creux, les gouttes poussées. Les différentes couleurs correspondent aux différentes concentrations utilisées

décrivant la formation du défaut ($x_0 \propto t^{2/3}(\Phi^*)^{-2/3}$) est juste, la force d’accrochage du défaut sur la ligne de contact varie comme la racine de la taille du défaut : $\Delta \cos \Theta \propto \sqrt{x_0}$. Nous n’avons aucune explication qui prédirait cette variation, en effet, le mode d’accrochage d’un défaut sur une ligne de contact est peu connu et dépend toujours de la forme du défaut.

Pourtant, on peut utiliser la loi trouvée précédemment pour comprendre à quel moment la ligne de contact s’accroche. En temps normal, pour avancer, la goutte doit franchir les forces de dissipation visqueuses :

$$F_{visq} \propto \eta U \quad (5.14)$$

où η est la viscosité du liquide.

Dans le cas du *stick-slip*, il apparaît une autre force de freinage qui est la force d’accrochage dont on a les lois empiriques de variation avec la concentration en colloïdes et la vitesse de la plaque :

$$F_{acc} \propto \sqrt{x_0} \propto \frac{t^{1/3}}{(\Phi^*)^{1/3}} \propto \frac{1}{(U\Phi^*)^{1/3}} \quad (5.15)$$

Le *stick-slip* apparaît lorsque la force d’accrochage est supérieure aux forces dues à la viscosité. On a alors :

$$U < (\Phi^*)^{-1/4} \quad (5.16)$$

On a ajusté les données du diagramme Vitesse/Concentration avec cette loi ce qui donne le résultat de la figure 5.2. La courbe en trait plein noir représentant cette loi de variation. Le modèle ne donne pas quantitativement la séparation entre les deux domaines

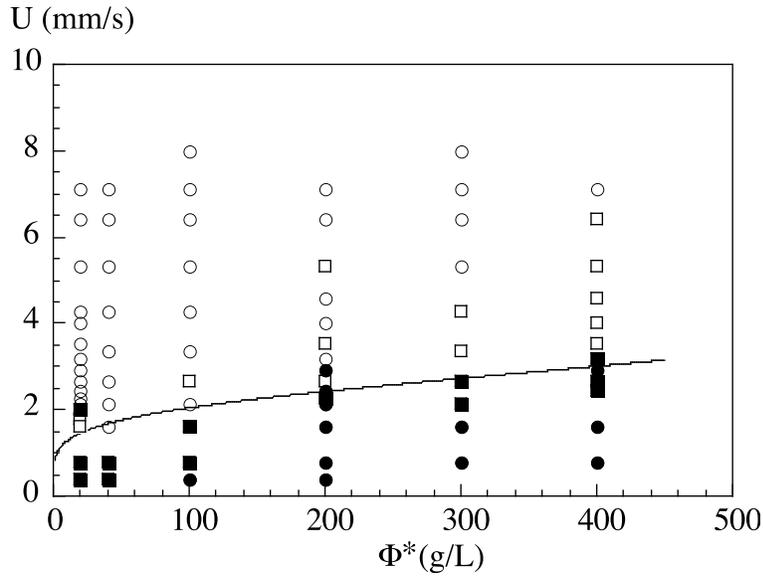


FIG. 5.7 – Cartographie des phénomènes ajustée par la loi de variation de l'équation 5.16 (courbe en trait plein) : ○ $\Theta(t)$ constant. □ Apparition de quelques défauts et de variations ponctuelles de l'angle de contact. ■ Perturbations importantes de Θ interdisant de définir un angle de contact. ● *stick-slip* de la ligne de contact bien défini par une variation périodique de l'angle de contact.

puisque nous avons fait un ajustement mais la variation semble correcte. Par rapport au calcul effectué précédemment, qui abouti à la figure 5.2, cette prédiction semble moins intéressante. En effet, il y a un paramètre ajustable ce qui n'était pas le cas précédemment. Par contre, cela nous permet de vérifier que la conclusion tirée de nos expériences, qui donne $F_{acc} \propto \sqrt{x_0}$ est cohérente avec le diagramme de phases obtenu.

Remarques sur les approximations Malgré tout, un grand nombre d'approximations ont été effectuées pour mettre en place ce modèle. Et comme on ne peut pas le valider expérimentalement parce qu'il manque le lien entre la taille du défaut et la force que celui-ci exerce sur la ligne de contact, il peut être important les discuter :

- l'interface est considérée comme plate lors de l'expérience. C'est manifestement faux mais ne change pas grand chose à la quantité de liquide contenue dans un volume contenu dans la partie située à une distance inférieure à x de la ligne de contact.
- La variation de Θ au cours de l'expérience change la puissance de la divergence de l'évaporation. En effet, la puissance est $\lambda = -\frac{\pi/2-\Theta}{\pi-\Theta}$. Si on considère une variation de l'angle de contact Θ linéaire avec le temps, sachant que $\Theta_{min} \simeq 0,2$ rad et $\Theta_{max} \simeq 0,6$ rad, la valeur moyenne est de 0,4 rad. La valeur de λ correspondante est alors $\lambda = 0,43$ au lieu de $1/2$. On peut considérer que cette approximation n'est pas trop mauvaise.

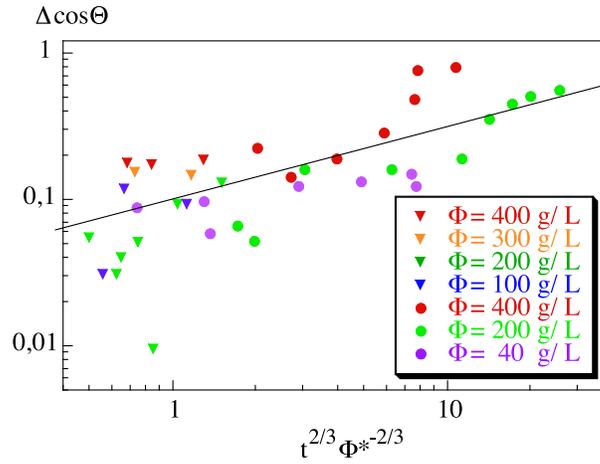


FIG. 5.8 – Variation de l’angle de contact de lachage avec la quantité $\left(\frac{t}{\Phi_*}\right)^{2/3}$ avec $\Phi_* = \left(\frac{\Phi_c \Theta_{max}}{\Phi_0 \Theta_{min}}\right)^{3/4} - 1$. Les symboles pleins représentent les gouttes gonflées et les symboles creux, les gouttes poussées. Les différentes couleurs correspondent aux différentes concentrations utilisées. La droite en noir représente une pente 1/2.

- L’angle de contact est considéré comme constant pour écrire le bilan de matière. Cette approximation est plus problématique puisque le volume dépend beaucoup de l’angle de contact. En fait, prendre en compte la variation de Θ correspond à ajouter un terme dans l’équation 5.9. Celle-ci devient alors :

$$\Phi_0 \Theta_{min} x(0)^2 = \Phi(t) \Theta_{max} x(t)^2 \quad (5.17)$$

La valeur de la quantité Φ_* est alors modifiée et devient :

$$\left(\frac{\Phi_c \Theta_{max}}{\Phi_0 \Theta_{min}}\right)^{3/4} - 1 \quad (5.18)$$

Le résultat porté sur la figure 5.8 est très peu différent de celui montré précédemment sur la figure 5.6. L’amélioration n’apporte rien en terme de précision ou de compréhension de la physique.

Conclusion

Le travail présenté ici est, à notre connaissance le premier effectué sur l'avancée rapide de lignes de contact en présence d'une suspension colloïdale. Nous avons travaillé sur des gouttes gonflées et des gouttes poussées et avons mis en évidence le fait que le séchage et l'évaporation étaient des paramètres fondamentaux pour expliquer les phénomènes observés. En particulier, l'inhomogénéité du taux d'évaporation semble entraîner un flux de particules du centre de la goutte vers la ligne de contact, très semblable à ce qui est observé durant le séchage d'une goutte de café. Les particules se concentrent, s'agglomèrent et piègent la ligne de contact

Il y a dès lors une compétition entre l'accrochage de la ligne de contact sur ce défaut et l'avancée de la ligne de contact, forcée par l'accumulation de liquide (obtenue en poussant ou en gonflant la goutte). Un modèle gérant la compétition entre les différents flux d'eau dans la goutte (dus à l'évaporation ou à la vitesse de la goutte) permet de quantifier cette compétition et de prédire la vitesse critique à laquelle l'évaporation prend le dessus, entraînant un accrochage de la ligne de contact.

On observe alors un accrochage intermittent de la ligne de contact conduisant à un *stick-slip* régulier. La ligne de contact reste alors fixée pendant un certain temps durant lequel les particules se déposent, produisant un défaut en forme de bourrelet sur le substrat. Parallèlement, l'accumulation de liquide entraîne une augmentation de l'angle de contact jusqu'à ce que la force $\gamma \Delta \cos \Theta$ soit supérieure à la force exercée par le défaut. Alors la ligne de contact se décroche et avance avec un angle de contact proche de celui de l'eau sur du verre propre.

Nous avons pu développer un modèle (à partir de celui de Deegan) expliquant la formation du dépôt au cours de l'expérience. Ce modèle semble décrire approximativement nos premières observations. Nous sommes pourtant bloqués pour affiner le modèle par le manque de données expérimentales. Pour comprendre exactement de quelle manière le défaut piège la ligne de contact, il faudrait, en effet, posséder des mesures systématiques du dépôt obtenu lors du *stick-slip* ou une théorie expliquant le mode d'accrochage de la ligne de contact sur ce défaut. Il serait alors plus facile d'accéder expérimentalement à la relation entre la taille du défaut et l'angle de contact auquel la ligne de contact se décroche. En particulier, cela permettrait de vérifier notre hypothèse sur l'évolution de la force d'accrochage avec la taille du défaut : $\Delta \cos \Theta \propto \sqrt{x_0}$. Pour cela, il faudrait

confronter des visualisations aux MEB et des mesures d'angles de contact en faisant varier la vitesse et la concentration de la suspension.

De plus, la physico-chimie du système a certainement un rôle très important et c'est un paramètre que nous n'avons pas tellement contrôlé et caractérisé au cours de nos expériences. Il serait donc intéressant de travailler sur les interactions particules/particules et substrat/particules et de regarder l'influence de ces paramètres sur l'accrochage de la ligne de contact et la forme du dépôt.

Enfin, nous avons fait des visualisations sous microscope en utilisant des particules plus grosses (diamètre de l'ordre de $1\mu\text{m}$). Cette nouvelle expérience nous a permis d'observer le mouvement des particules pendant la formation du dépôt, alors que la ligne de contact est fixée. Un phénomène intéressant est la manière dont la ligne de contact se détache. Les photos de la figure 5.9 montrent que la ligne de contact se décroche comme une fermeture éclair. Le phénomène ne peut donc pas être expliqué à deux dimensions comme nous l'avons fait dans le modèle présenté ici. Des ingrédients supplémentaires devront être ajoutés pour décrire cet aspect.

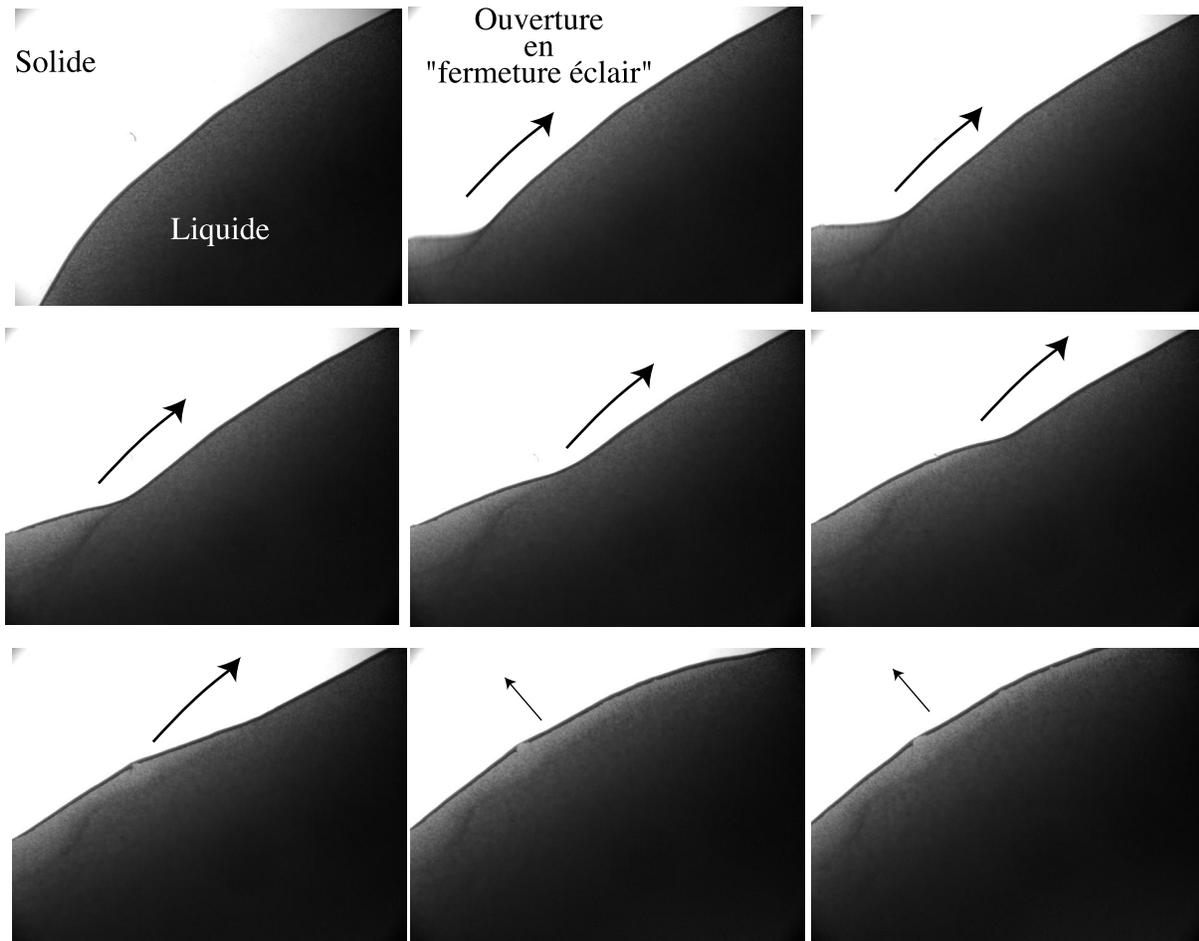


FIG. 5.9 – Vue de dessus d’une goutte de suspension colloïdale au moment du décrochement de la ligne de contact. Les photos sont prises au microscope optique. A la première image, la ligne de contact est fixée et on voit les images successives de son détachement (à chaque image, son mouvement est donné par la direction de la flèche). Celui-ci se fait à la manière d’une fermeture éclair.

Conclusion

Cette thèse présente une contribution à l'étude du ruissellement en mouillage partiel. Nous avons abordé expérimentalement, et parfois modélisé plusieurs situation où une ligne de contact est en interaction avec un écoulement. La plupart de ces situations ont un lien avec les problèmes industriels de revêtement de surface (ou *coating*). La dernière partie de ce travail est ainsi le fruit d'une collaboration avec Saint-Gobain Recherche sur le revêtement du verre par étalement/séchage d'une suspension de particules colloïdale.

Nous avons mis en place une nouvelle technique de mesure d'angles de contact mettant en jeu une nappe laser. De plus, cette méthode ainsi que les autres utilisées au laboratoire ont été soigneusement caractérisées. Il s'avère que chaque méthode permet d'atteindre une valeur d'angle de contact différente, obtenue à une certaine échelle. La nappe laser donne la mesure à l'échelle la plus petite ($10 \mu\text{m}$) alors que la collimation d'un spot laser nous a permis d'atteindre une échelle de $30 \mu\text{m}$ et que les méthodes d'ajustement de l'interface par des cercle se font à une échelle de l'ordre de $200 \mu\text{m}$.

Cette nappe laser nous a permis (Partie II) de faire des mesures d'angle de contact local le long de lignes de contact de formes compliquées. En particulier, nous avons mesuré la distribution d'angles de contact autour d'une goutte en mouvement. En rapprochant ces mesures de mesures de champ de vitesse à l'intérieur de la goutte, nous avons pu montrer que la situation était localement à deux dimensions. En effet, l'angle de contact ne dépend que de la vitesse locale du liquide qui est perpendiculaire à la ligne de contact lorsque l'on s'en approche. Ce fait a été vérifié expérimentalement et peut être expliqué par des considérations de symétrie, toute vitesse tangentielle à la ligne de contact étant rapidement anéantie par les contraintes visqueuses.

Par ailleurs, la singularité en coin qui apparaît à l'arrière d'une goutte ruisselant à grande vitesse a été étudiée en terme de champ de vitesse. Celui-ci a, en effet, été mesuré par PIV et comparé à un modèle théorique proposant, dans le cadre de la lubrification, une forme autosimilaire du coin et du champ de vitesse.

Pendant ces deux premières parties, nous avons montré que en abordant les problèmes d'un point de vue mésoscopique (avec une nappe laser, par exemple), beaucoup de choses peuvent être comprises et expliquées. Il n'en reste pas moins de nombreux problèmes pour pouvoir expliquer complètement la dynamique des lignes de contact. En particulier, la condition aux limites microscopique qui donne la valeur de l'angle de contact à une échelle donnée reste indéterminée. Le plus souvent, l'angle de contact microscopique est considéré comme égal à l'angle de contact d'équilibre. Tout d'abord, il y a un problème de définition de l'angle de contact d'équilibre. Celui-ci est, en effet susceptible de varier entre les valeurs extrêmes de l'hystérésis Θ_a et Θ_r . Mais d'autres problèmes de fond se posent : non seulement il n'y a aucune raison physique pour privilégier cette hypothèse plutôt qu'une autre, mais en plus cette hypothèse pose des problèmes dans plusieurs simulations numériques. Les expériences ne peuvent être reproduites qu'avec un angle de contact microscopique différent de l'angle de contact d'équilibre, voir variable avec le

nombre capillaire. Les expériences que nous avons tentées nous ont permis d'extraire le profil des gouttes et la pente locale le long de ces profils avec une résolution de $30 \mu\text{m}$ trop faible pour conclure sur la condition aux limites à la ligne de contact.

De plus, les modèles issus de l'hydrodynamique ont montré que le transfert d'échelle entre cette fameuse condition aux limites et un angle de contact macroscopique doit se faire par l'intermédiaire d'une zone de variation logarithmique de la pente locale de l'interface. Les méthodes optiques que nous avons utilisées pour sonder l'interface nous ont permis d'atteindre cette zone à l'arrière de la goutte mais pas à l'avant. Donc toutes les mesures d'angles de contact effectuées à une échelle supérieure (ce qui est le cas de nombreuses études antérieures à la notre) sont faites hors de la zone de transfert d'échelle logarithmique. Ceci explique de nombreux problèmes rencontrés lors de la comparaison de données expérimentales aux modèles de Cox-Voinov ou de de Gennes, qui se placent justement dans cette zone. Le chantier des lignes de contact dynamiques et la prédiction de la variation des angles de contact avec le nombre capillaire reste donc un chantier largement ouvert.

En ce qui concerne les arches sèches dont l'étude est présentée dans la partie III, nous avons pu faire avancer le problème grâce à une étude de l'influence de l'hystérésis de mouillage et grâce à notre méthode laser d'investigation des lignes de contact. Nous avons pu mettre en évidence le fait que des zones sèches dans un écoulement ne se comportent pas de la même manière par débit croissant et décroissant. Nous avons réutilisé pour cette étude le modèle de forme et d'évolution des zones sèches proposé par Podgorski auquel nous avons donné pour la première fois une justification expérimentale (angle de contact uniforme le long de la ligne de contact).

Lorsqu'une zone sèche est initiée, elle s'ouvre avant de se stabiliser à une certaine forme. Lors d'une augmentation quasistatique du débit, l'angle de contact commence par augmenter doucement jusqu'à l'angle de contact d'avancée puis l'arche s'ouvre en suivant les prédictions de ce modèle. L'angle de contact est alors uniforme et stable tout au long de la ligne de contact. Si le débit est maintenant diminué de façon quasistatique, l'angle de contact diminue mais est de plus en bruité. L'arche, quant à elle, s'ouvre doucement mais de manière non reproductible. Nous pensons que cette assymétrie est due au fait que des défauts mouillants sont présents à la surface du substrat et qu'ils sont plus visibles par débit décroissant que par débit croissant.

En ce qui concerne la stabilité des zones sèches, beaucoup de travail reste à faire. Nous avons mis en évidence une plage de débit dans laquelle une zone sèche peut exister. Par contre, aucun modèle n'est capable de prédire cette plage alors que c'est une question cruciale d'un point de vue industriel.

Le travail effectué avec Saint-Gobain Recherche nous a amenés à regarder la dynamique d'une ligne de contact qui avance lorsque le liquide utilisé est une suspension colloïdale. Cette étude a été effectuée sur des gouttes et nous avons pu montrer l'existence d'une

compétition entre la vitesse de la goutte et son évaporation qui tend à accumuler des particules à la ligne de contact à la piéger. A grande vitesse, l'accumulation des particules est empêchée par l'avancée de la ligne de contact mais à faible vitesse (et grande concentration), il est possible de créer un défaut qui va piéger la ligne de contact. L'angle de contact augmente alors petit à petit jusqu'à être assez grand pour que la ligne de contact se décroche et avance. On observe ainsi un mouvement de *stick-slip* de la ligne de contact. Cet accrochage intermittent est à l'origine d'un dépôt inhomogène sur le substrat qui a été observé au MEB. Enfin, nous avons proposé un modèle permettant de comprendre l'influence de la concentration et de la vitesse sur le phénomène de *stick-slip*. Il reste pourtant des choses à comprendre. En particulier, nous ne savons pas réellement quels sont les mécanismes physiques qui font qu'un défaut piège la ligne de contact.

Ce travail a fait intervenir de nombreux et divers dispositifs expérimentaux : traitement et nettoyage des surfaces, prises de vue, traitement d'image, méthodes laser ... Nous avons ainsi pu explorer sur trois systèmes des différents (des gouttes d'huile ou de suspension et des zones sèches) la dynamique des lignes de contact en présence d'un écoulement supplémentaire du liquide. La collaboration avec plusieurs numériciens et théoriciens a permis de comparer les résultats expérimentaux obtenus à des prédictions théoriques. Dans le cas des suspensions colloïdales, nous avons même proposé un premier modèle permettant de décrire les phénomènes observés.

Annexe A

Huile utilisée

Nous avons utilisé de l'huile silicone (poly-diméthyl-siloxane, PDMS) polymère de formule chimique $\text{Si}_n(\text{CH}_3)_{2n+1}\text{O}_{n-1}$. Cette huile est achetée chez Rhône Poulenc. Celle qui a été utilisée dans toute la suite a pour référence 47V20 où 20 désigne la viscosité approximative de cette huile (20 cP). Celle-ci a été choisie par les personnes ayant commencé l'étude pour les raisons suivantes :

1. Faible volatilité.
2. Molécule apolaire : ce n'est donc pas un bon solvant. Ainsi, on ne favorise pas la dissolution des impuretés.
3. Peu de vieillissement au contact de l'air.
4. Le fluide peut être considéré comme newtonien.
5. La tension de surface est bien connue et varie peu.

Nous avons mesuré la viscosité cinématique (viscosimètre capillaire) et la tension de surface du liquide (tensiomètre à anneau). La densité et l'indice optique sont donnés par le fabricant.

Ces caractéristiques nous permettent de calculer de nombreux nombres caractéristiques du liquide qui vont nous servir tout au long de cette thèse. Tout d'abord, la longueur capillaire est la taille critique au-dessus de laquelle la gravité est importante. Tant que la taille du

Caractéristique	huile 47V20	huile 47V50
Viscosité cinématique ($\frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$)	20,1	51,7
Masse volumique ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	0,95	0,95
Viscosité dynamique (cP)	19,1	49,1
Tension superficielle γ ($\frac{\text{mN}}{\text{m}}$)	20,9	20,9
Indice optique n	1,4	1,4

TAB. A.1 – Caractéristiques de l'huile silicone utilisée

Caractéristique	huile 47V20	huile 47V50
Longueur capillaire l_c	0,0015 m	0,0015 m
Vitesse capillaire U_c	1,1m/s	0,43 m/s

TAB. A.2 – Calcul de la longueur et de la vitesse capillaires.

système considéré est inférieur à cette longueur, on peut considérer que les effets capillaires dominant. L'expression de la longueur capillaire est donnée par $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$. Nous pouvons par ailleurs construire une vitesse caractéristique sur la viscosité et la tension de surface. Il s'agit de la vitesse capillaire $U_c = \frac{\gamma}{\eta}$.

Annexe B

Revêtement de surface

Les plaques sont enduites d'un film de polymère acrylique fluoré présentant des propriétés oléophobes. Ces polymères commercialisés par 3M sous la marque Fluorad constituent des résines de protection destinées à l'industrie électronique. On a utilisé un polymère de référence FC725.

Les plaques de verre à traiter sont lavées dans une solution savonneuse et rincées à l'eau distillée et à l'acétone afin d'éliminer toute trace d'huile. Juste avant d'étaler le vernis, on utilise une soufflette d'air comprimé (habituellement utilisée pour nettoyer les ordinateurs) pour éliminer toute poussière. Lors du séchage du vernis, on dispose la plaque de verre sous hotte en la recouvrant (à une distance de 5 cm environ) d'un autre plaque de verre bien propre, toujours pour éviter le dépôt de poussière. Pour un dépôt homogène du vernis, la propreté de la plaque est bien évidemment critique mais l'absence totale de poussières semble être encore plus importante. En effet, le vernis ne se dépose pas là où elles sont présentes ce qui engendre de très gros défauts. C'est pourquoi nous avons modifié le protocole de nettoyage qui consistait précédemment à nettoyer systématiquement les plaques à l'acide sulfochromique. Ce traitement permettait d'avoir des plaques très propres mais la multiplication des manipulations de la plaque empêche d'éviter facilement le dépôt de poussières.

L'enduction du polymère dilué dans $\frac{5}{6}$ en volume d'acétate d'éthyle se fait par étalement à l'aide d'une feuille de transparent servant de racleur. Celle-ci est déposée sur une barre de Norcan coulissante déposée bien horizontalement au dessus de la plaque de verre. Un bourrelet de liquide ($\simeq 2\text{ml}$) est déposé devant la feuille de transparent afin d'être entraîné. La barre doit être tirée assez rapidement pour obtenir une fine couche homogène. La présence d'irisations visibles à l'oeil nu (une dizaine par centimètre) indique que les défauts d'épaisseur sont de faible amplitude (de l'ordre des longueurs d'ondes lumineuses).

Annexe C

Comparaison des domaines visqueux et gravitaires

Il s'agit ici de détailler le calcul menant aux figures 1.6 et 4.2. Pour les dessiner, nous avons comparé les termes dus à la viscosité et à la gravité dans l'équation de la lubrification. Le terme de viscosité est donné par :

$$3\frac{Ca}{h^2} \tag{C.1}$$

et le terme dû à la gravité par :

$$\rho g(\sin \alpha - \cos \alpha \partial_x h) \tag{C.2}$$

La comparaison de ces deux termes permettent le calcul d'un hauteur h séparant les domaines visqueux et gravitaires, telle que :

$$h = l_c \sqrt{\frac{3Ca}{\sin \alpha - \cos \alpha \partial_x h}} \tag{C.3}$$

A partir de cette hauteur critique, on peut calculer la distance x à la ligne de contact sur laquelle on peut négliger la gravité. Ces deux longueurs sont en effet liées par l'équation $x = \frac{h}{\tan \Theta}$ où Θ est l'angle de contact à l'échelle considérée. Le calcul de la hauteur h dépend donc de l'angle de contact mais aussi de la quantité $\partial_x h$ qui est dirigée perpendiculairement à la ligne de contact.

Nous allons travailler sur deux gouttes, l'une ronde et l'autre pointue, ruissellant respectivement à un nombre capillaire de $1,85 \cdot 10^{-3}$ et de $5,1 \cdot 10^{-3}$. Ces gouttes ont les caractéristiques donnée dans le tableau C.2.

Ligne de contact qui avance A l'avant d'une goutte, la pression hydrostatique due à l'inclinaison de l'interface joue dans le même sens que la gravité et a tendance à faire

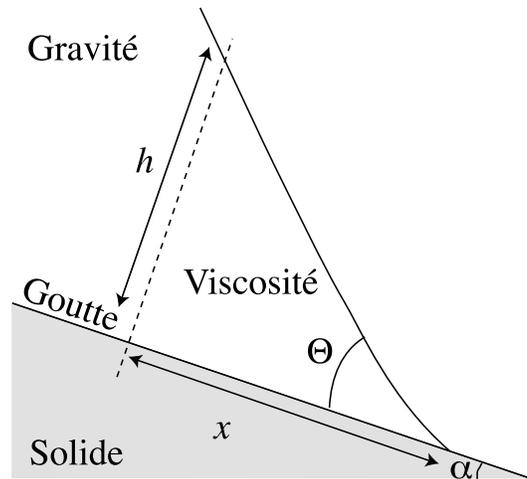


FIG. C.1 – Notations utilisées pour calculer les zones où dominant la gravité ou la viscosité.

Caractéristique	Goutte ronde	Goutte en coin
Nombre capillaire (Ca)	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
Angle de contact Θ_a	54°	65°
Angle de contact Θ_r	$34,5^\circ$	15°
Inclinaison du substrat α	$16,9^\circ$	32°

TAB. C.1 – Caractéristiques des gouttes étudiées

descendre la goutte. On peut écrire que $\cos \alpha \partial_x h = -\cos \alpha \tan \Theta$. On obtient alors respectivement pour la goutte ronde et pour la goutte en coin les résultats suivants :

$$x_{ronde} = 0,04 \text{ mm}$$

$$x_{coin} = 0,04 \text{ mm}$$

La vitesse a peu d'influence sur la forme de la partie avant de la goutte. La gravité prend de l'importance à une distance très faible de la ligne de contact. En effet, la goutte a une longueur de 6mm. A peine plus d'1% de la goutte est concernée par le régime visqueux.

Ligne de contact qui recule Ici, la partie de la pression hydrostatique due à l'inclinaison de l'interface a tendance à retenir la goutte (bien que ce soit complètement contre intuitif). En effet, le gradient de pente de l'interface s'oppose à la gravité. On peut alors écrire $\cos \alpha \partial_x h = \cos \alpha \tan \Theta$ ce qui donne, cette fois des résultats très différents en fonction de la goutte sur laquelle on travaille :

$$x_{ronde} = 0,21 \text{ mm}$$

$$x_{coin} = 0,84 \text{ mm}$$

Dans le cas d'une goutte en coin, l'approximation du régime visqueux est donc valable sur une grande partie de la goutte.

Ligne de contact inclinée Le gradient d'épaisseur est un peu plus compliqué à écrire lorsque la ligne de contact est inclinée d'un angle ϕ . On a alors une expression de la norme du vecteur $\sin \alpha - \cos \alpha \partial_x h$ qui est la suivante :

$$(\sin \alpha \pm \cos \alpha \tan \Theta \sin \phi)^2 + (\cos \alpha \tan \Theta \cos \phi)^2 \quad (\text{C.4})$$

avec un signe + si la ligne de contact avance et un signe - si elle recule. Pour calculer la longueur x sur laquelle la gravité est négligeable, nous avons maintenant besoin de l'angle de contact à l'endroit où l'on fait le calcul. Pour ce faire on utilise la courbe maîtresse obtenue dans la deuxième partie qui donne la valeur de Θ en fonction de $Ca \sin \phi$. Les résultats obtenus pour la goutte en coin sont ceux du tableau ci-dessous :

Le résultat obtenu lorsque l'on porte ces valeurs sur les photos des gouttes correspondantes sont illustrés sur la figure C.2. On voit nettement qu'il est difficile de négliger la gravité à part très près de la ligne de contact ou dans le coin.

Caractéristique	Avant	Arrière
Angle ϕ	-30°	30°
$Ca \sin \phi$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$-2,5 \cdot 10^{-3}$
Angle de contact Θ	58°	32°
x	0,04 mm	0,19 mm

TAB. C.2 – Calcul de x le long d'une ligne de contact inclinée.

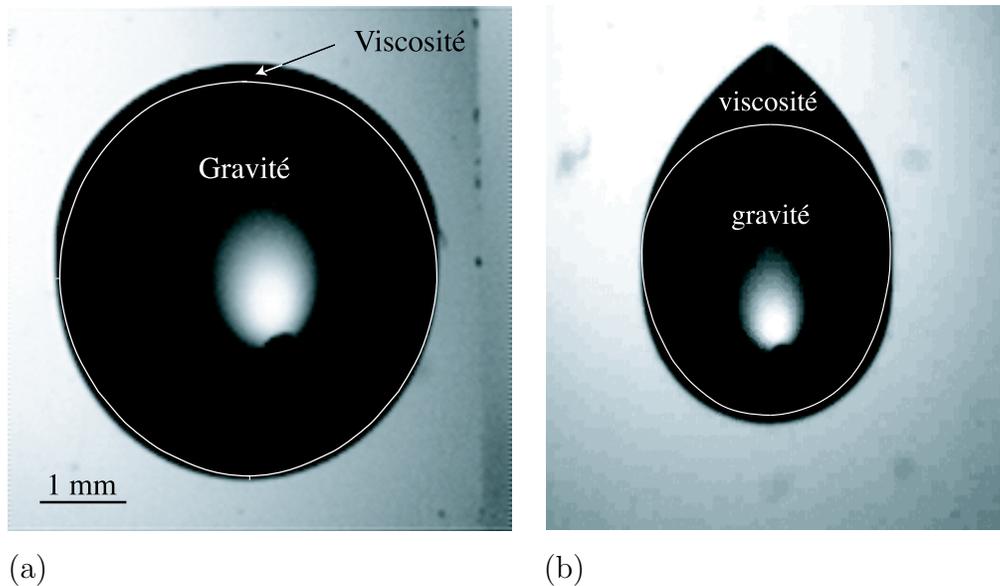


FIG. C.2 – Domaines de prédominance de la viscosité et de la gravité dans une goutte (a) ronde et (b) en coin.

Annexe D

Test de la méthode des cercles sur des fonctions connues

On travaille maintenant sur des fonctions bien connues qui peuvent ressembler à des gouttes telles que celles de la figure D.1. Ce sont en réalité des fonctions croissantes entre 0 et 1. Les fonctions qui ont été essayées sont une parabole, un cosinus et un cosinus hyperbolique. Dans le tableau D.1, sont présentées les valeurs obtenues par la mesure faite par des cercles, et celle obtenue par le calcul direct de la dérivée à l'origine.

Effectivement, lorsqu'on change la fonction, l'ajustement par un cercle est plus ou moins bon. Pour une parabole, la méthode des cercles sur-estime l'angle, pour un cosinus, la valeur est bonne et pour un cosinus hyperbolique, elle sous-estime l'angle. Les valeurs de l'angle de contact sont donc nécessairement différentes de la valeur de la pente à la distance la plus petite possible de la ligne de contact puisque l'interface n'est plus une calotte sphérique. Nous verrons par la suite qu'elle donne malgré tout des résultats cohérents.

fonction	dérivée	calcul dérivée	mesure cercles
$Y = X(1 - X)$	$DY = 1 - 2X$	45°	50°
$Y = \cos(\frac{\pi}{2}(1 - X))$	$DY = \frac{\pi}{2} \sin(\frac{\pi}{2}(1 - X))$	57°	56°
$Y = \cosh 1 - \cosh(1 - X)$	$DY = \sinh(1 - X)$	50°	44°

TAB. D.1 – Mesure des pentes par la méthode des cercles sur des fonctions connues.

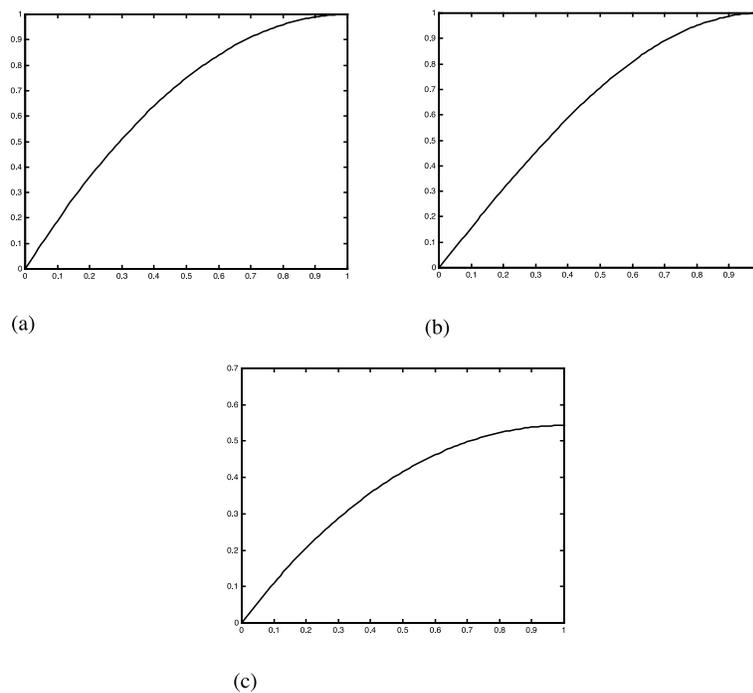


FIG. D.1 – Différentes "gouttes" obtenues à partir de fonctions connues. a) parabole $Y = X(1-X)$ b) cosinus $Y = \cos(\frac{\pi}{2}(1-X))$ c) cosinus hyperbolique : $Y = \cosh 1 - \cosh(1-X)$.

Annexe E

**Journal of Colloid and Interface
Science 269 (2004) 164–170**



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Colloid and Interface Science 269 (2004) 164–170

 JOURNAL OF
**Colloid and
 Interface Science**

www.elsevier.com/locate/jcis

Probing with a laser sheet the contact angle distribution along a contact line

E. Rio,^{a,b} A. Daerr,^{a,b} and L. Limat^{a,b,*}^a *Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS, 10 rue Vauquelin, 75 005 Paris, France*^b *Fédération de recherche Matière et Systèmes Complexes, FR CNRS 2438, France*

Received 21 March 2003; accepted 23 July 2003

Abstract

An optical method for probing contact angle distribution along contact lines of any shape using a laser sheet is proposed. This method is applied to a dry patch formed inside a film flowing along an inclined plane, both liquid and solid being transparent. Falling normally to the plane, a laser sheet cuts the contact line and is moved along this line. Distortions of the sheet trace observed on a screen put below the plane allow us to extract the contact angle distribution and the local line inclination along the line. Our results show that the contact angle around a dry patch is nearly constant and equal to the static advancing angle, at least when the evolution of its shape is followed for increasing flow rates. This supports a model of dry patch shape recently proposed by Podgorski and co-workers. Preliminary results obtained for decreasing flow are also qualitatively observed.

© 2003 Published by Elsevier Inc.

Keywords: Wetting; Dewetting; Film flows; Contact angle; Laser sheet

1. Introduction

1.1. General ideas

Contact angle measurements provide a simple method for characterizing the interfacial properties of a solid. Very often, these measurements are performed by direct observations of drops deposited on the solid [1], and viewed from the side. Measurements of the wet area viewed from above can also be used. Better accuracy can be achieved by interferometry (liquid wedge fringes), but this method only holds with small contact angles. Another accurate method proposed by Allain et al. [2] consists in illuminating the drop at normal incidence to the solid with a large laser beam. The beam is reflected by the drop into a light cone, whose angle is a function of the mean contact angle around the drop perimeter.

Contact angle measurements are also important when one wants to model complicated film flows involving contact lines. One can think, for instance, of the now well-known fingering instability that occurs when a liquid begins to flow down a slope [3,4] or of dewetting problems [5,6]. Sev-

eral methods were used in this context to extract contact angles from experiments and more generally to probe interface shape: light absorption [7], fluorescence [8], and methods based on refraction of light. The simplest idea consists in looking at deformation of a grid across the liquid [9], a method that can be made more accurate with moiré techniques [10]. In another method applied by Buguin et al. [11] to axisymmetric dewetting, a laser beam is deflected by the interface and its deviation is followed versus time while the liquid dewets.

Here we will focus on another contact line problem suggested in Fig. 1: a dry patch left inside a thin film. This problem is related to fingering and dewetting but involves stationary contact lines. These patches are observed in situations of partial wetting, when the flow rate is selected below a critical value [12–15]. Modeling their shape and stability is a difficult free surface hydrodynamical problem, which requires knowledge of how the contact angle is distributed along the contact line surrounding the patch [13,16–19]. Side views are impossible, contact angles are often large, which prevents the use of interferometry [20]; the size of the patch is centimetric and there is no circular symmetry, which prevents using Buguin as well as Allain techniques. In the present paper we describe an optical method similar

* Corresponding author.

E-mail address: limat@pmmh.espci.fr (L. Limat).

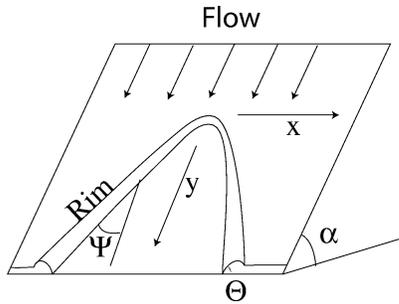


Fig. 1. Sketch of a dry patch left in a film flowing along an inclined plane. A rim around the “dry arch” is collecting the missing liquid.

to that of Allain et al. or to that of Buguin et al. but that uses a laser sheet. It allows localized measurements and allows us to extract contact angle distribution and line inclination in a very simple and visual way. The laser sheet cuts the contact line and is distorted by refraction across the thin liquid prism formed by the liquid wedge very near the line. As we shall see, the “refraction figure” observed on a screen put at finite distance gives directly both the contact angle and the local contact line inclination. This method allows us to build curves giving the contact angle as a function of the position or as a function of the local contact line inclination (angle ψ of Fig. 1), which can be used as a parameter. This method of course implies moving the sheet along the contact line, i.e., in some sense to “scan” it, which is rather easy for a static line but can be a bit more tricky for a moving contact line. However, for a contact line moving in a stationary way (dry patch convected by the flow, drop sliding along an inclined plane, etc.), it is certainly possible to use a static sheet and to follow the sheet trace evolution as a function of time. The setup described here requires that liquid and solid be transparent, but a similar method using reflection instead of refraction is conceivable.

1.2. Dry patch problem

To illustrate our method, we here apply it to the dry patch problem. Owing to their great importance for technical applications (heat exchangers, distillation or cooling devices, desalination plants, nuclear cooling systems, etc.), the shape and stability of dry patches have motivated several papers [13,16–19]. Among these ones, recently, Podgorski et al. carried the first well controlled experimental studies of these patches, on silicon oil films flowing along glass plates coated with low surface energy compounds. Depending on the history of the flow, the situation can be more or less complicated, but they showed that a universal dry patch shape appeared when this shape was recorded for progressively increasing flow rates. They also proposed a simple model of this shape based upon the two following ideas: (1) for progressively increasing flow rates, the contact angle is everywhere very close to the static advancing angle $\theta \simeq \theta_a$, and (2) the shape of the dry patch is mainly governed by a condition of mechanical equilibrium of the rim,

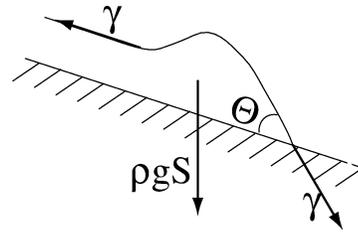


Fig. 2. Mechanical equilibrium of the rim suggested at the dry patch apex.

suggested in Fig. 2 near the dry patch apex. With the notations of Figs. 1 and 2, this balance between capillary effects and the rim weight reads

$$\gamma(1 - \cos \theta) = \rho g S(\psi) \sin \alpha \sin \psi, \quad (1)$$

where S designates the cross section of the rim, g stands for gravity, ρ is the liquid mass density, and γ is the surface tension. The angles α and ψ are respectively the plate and contact line inclinations defined in Fig. 1, while θ is the contact angle, assumed to be uniform along the contact line. Still in Podgorski’s approach, this equation was to be combined with mass conservation condition $SU = \Gamma x$, where Γ is the flow rate per unit length supplied to the film in its upward region, and U is the mean fluid velocity across the rim cross section. This velocity, driven by the component of gravity parallel to the contact line was approximated by a Poiseuille-type law, the perimeter of the rim cross section being in turn assumed to remain circular. With all these hypotheses, the contact line shape is finally given [17] by the equations

$$x = R \frac{\cos \psi}{\sin^2 \psi}, \quad (2)$$

$$y = \frac{R}{3} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \psi}{\sin^3 \psi} - 1 \right), \quad (3)$$

where R is the radius of curvature of the contact line at the dry patch apex. In turn R is given by

$$R = m f_2(\Theta) \frac{l_c^2}{\sin \alpha} \frac{U_c}{\Gamma}, \quad (4)$$

$$f_2(\Theta) = \frac{(1 - \cos \Theta)^4}{\Theta - \cos \Theta \sin \Theta}, \quad (5)$$

where $l_c \simeq \sqrt{\gamma/(\rho g)}$ is the capillary length and $U_c = \gamma/\eta$ the capillary velocity built upon surface tension γ and fluid viscosity η . The coefficient m is an unknown numerical factor that takes into account the detailed structure of the flow inside the rim. As explained above, despite its simplicity, this model was found to work remarkably well on isolated dry patches studied for progressively increasing flow rates. Among other reasons, this success was attributed by Podgorski et al. to the uniformity of contact angle along the contact line, assumed to remain very close to the static advancing contact angle θ_a . More quantitatively, in a large range of flow rates, measured shapes are perfectly fitted by Eqs. (2)–(5), with $\theta = \theta_a$ and $m \simeq 0.3$.

Obviously, this hypothesis of a constant contact angle close to a static advancing contact angle is reasonable but would require to be directly checked. One could have also imagined a more complex distribution in which the contact angle would vary continuously along the contact line between the static advancing and receding angles, and this is presumably the most general situation for dry patches of more complicated history. Clearly, the development of our simple method for probing contact angle distribution along the contact line is essential for further progress.

In the present paper we describe our method and we apply it to dry patches formed in the same conditions as in Podgorski et al.: silicon oil films flowing along glass plates coated with appropriate compounds (here fluoropolymers), with evolution of the dry patch shape recorded for a progressively increasing flow rate. Under these conditions, we find that the contact angle is nearly constant along the contact line and equal to the static advancing angle. For the first time, the Podgorski et al. model is supported not only by comparing its prediction with the dry patch shape, but also by direct measurements of contact angle distribution. In Section 2, we describe the experiment together with the principle of our method. Our results on dry patches are presented in Section 3 after a short test of the method on sessile drops. We also give a brief account of what happens when dry patches are followed for decreasing flow rate.

2. Materials and methods

2.1. How to form regular and isolated dry patches

The hydrodynamic part of our set up is similar to that of Refs. [13,17,18], to which we refer for more details. Its central part is a glass plate of 10 mm thickness and of 40×40 cm size, the inclination of which can be turned between $\alpha = 5^\circ$ and $\alpha = 88^\circ$. A part of the upper plate surface is covered with a coating from 3M (fluoropolymers FC 725 diluted with 5/6 of ethyl acetate). This coating allows us to realize partial wetting conditions for the liquid used here, which is a silicon oil (Rhodorsyl 47V20) of surface tension $\gamma = 20.6$ mN/m, density $\rho = 0.95$ g/cm³, and viscosity $\eta = 21$ cP. The relevant static contact angles can be estimated from drops sliding along the plate, in the limit of a vanishing velocity, pictures being taken from the side with a digital camera (5 million pixels) (see Fig. 3). For the experiments presented here this method gives a static advancing angle, $\theta_a = 48^\circ \pm 1^\circ$, and a static receding angle, $\theta_r = 37^\circ \pm 1^\circ$.

At the beginning of the experiment, silicon oil is supplied at constant rate uniformly along the upper edge of the plate through a long thin slot of thickness $H = 0.2$ mm and length $L = 35$ cm. The flowrate is first selected to be high enough ($\Gamma = 2$ cm³/s) to get a uniform flowing film covering the whole plate. After waiting for the disappearance of any transient dry regions left by the initial fingering instability, the flow rate is reduced at a lower value for which the

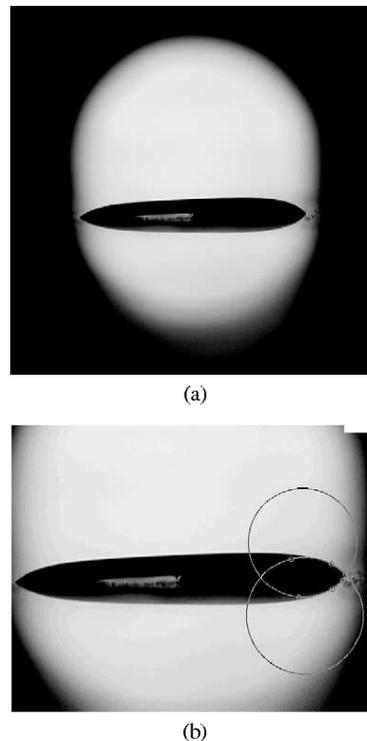


Fig. 3. (a) Side picture of a centimetric drop about to move on an inclined glass plate (and its reflection in glass). (b) The advancing angle, θ_a and the receding angle, θ_r , can be extracted from this picture by a construction involving tangent circles.

film is only metastable in the central region coated with fluoropolymers (usually a rectangular domain of typical size 10×20 cm). Somewhere in this region, film breaking is forced by applying an air jet impulse normally to the free surface during a short time. A dry spot appears and grows until a new equilibrium is reached with a specific shape of the dry patch. The flow rate is then progressively increased step by step to force quasistatic advancing motions of the contact line everywhere, which is assumed to favor a contact angle close to its static advancing value. A typical example of the obtained shape is reproduced in Fig. 4.

These pictures are recorded by a video camera (CCD with a lens of 16 mm) directed normal to the glass plate at a distance of 50 cm. The evolution of this dry patch increasing step by step the flowrate has been recorded. As in Podgorski et al. [13,17,18], this shape is perfectly fitted by Eqs. (2) and (3). For each value of the flowrate, the radius of curvature at the apex of the arch is extracted from the fit. According to Eq. (4), R is expected to be proportional to $l_c^2 U_c / (\Gamma \sin \alpha)$ with a coefficient $mf_2(\theta)$. Figure 5 shows the evolution of this radius of curvature (R) with the inverse of the flowrate ($1/\Gamma$). When Γ begins to increase, R is constant until the arch begins to close. It seems that the shape of the arch is the same unless Γ is large enough. Our hypothesis is that during this flow increase the contact angle along the contact line grows until being equal to the advancing contact angle. Then the contact line move by quasistatic step and, as

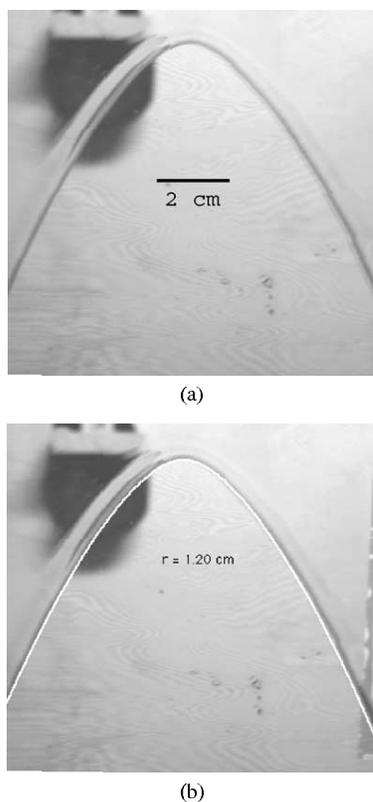


Fig. 4. (a) Typical picture of a dry arch (silicon oil V20, $\alpha = 50^\circ$, $\Gamma = 0.92$ ml/s). (b) White line: superimposed fit of its shape by Eqs. (2) and (3).

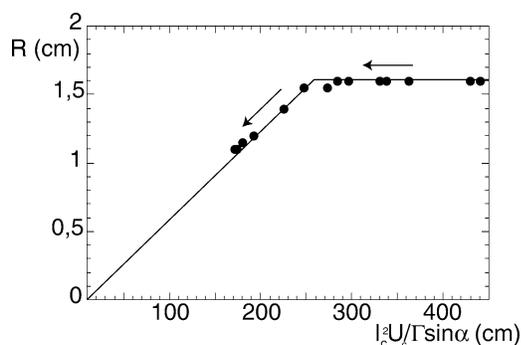


Fig. 5. Evolution of the radius of curvature at the apex increasing the flowrate step by step (silicon oil V20, $\alpha = 50^\circ$), i.e., decreasing $1/\Gamma$ as indicated by the arrows.

expected, R decreases proportionally to $l_c^2 U_c / (\Gamma \sin \alpha)$. The results are in good agreement with Eqs. (2)–(5) with here a coefficient $m = 0.2 \pm 0.05$. In what follows measurements of the contact angle distribution will be mainly performed in the range of linearity of R with respect to $1/\Gamma$.

2.2. Scanning contact angle distribution with a laser sheet

Our method to probe the contact angle distribution around the dry patch is suggested in Fig. 6. A laser sheet is directed normally to the glass plate and intersects this one along a horizontal line that cuts the contact line at two symmetrical

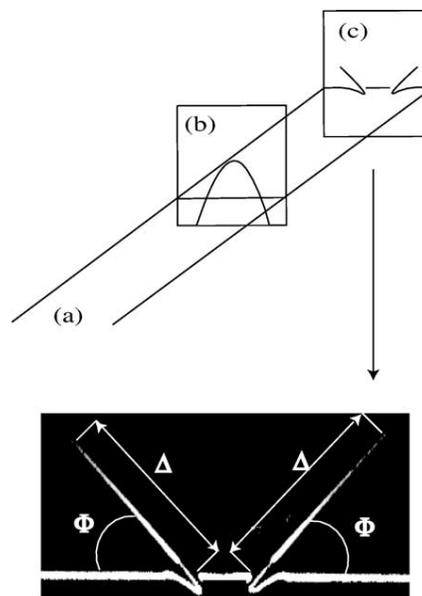


Fig. 6. In our experiment, a laser sheet (a) is refracted by the dry arch (b), the result being visualized on a screen (c) put behind the glass plate.

points. In practice, we have formed this sheet with a laser diode (Lasiris Diode Laser SNF, $\lambda = 637.3$ nm) completed by an appropriate optical head (Lasiris SLH-501). This optical head turns the laser beam into a fan of opening angle 30° , the thickness of which is $200 \mu\text{m}$. The diode and its head are placed at a distance of order 50 cm above the glass plate. With an appropriate guiding mechanism, the diode can be moved along the y direction of Fig. 1, in order to explore the whole contact line.

As suggested still in Fig. 6, the sheet is distorted by refraction across the liquid film. These distortions are visualized on a screen (labeled “c” on the figure) put behind the glass plate at a distance of order 15 cm. Roughly, one can distinguish two parts on the obtained “refraction figure.” Unperturbed horizontal segments correspond to light rays crossing the dry substrate or the part of the film of uniform thickness. While one expects a slight shift of their position along y , these rays are not deflected, the light horizontal segments being just the trace of the unperturbed part of the sheet. On the other hand, light rays crossing the rim, especially those in the vicinity of the contact line, are strongly deviated, which results in the appearance of two “light horns” on the refraction figure. These “horns” are characterized by their inclination to the horizontal (labeled Φ on the figure) and their length Δ .

These two quantities, Φ and Δ , contain information on what happens very near to the contact line, because, obviously, the tip of the horns correspond to the most inclined part of the free surface, i.e., in the vicinity of the contact line. Physically, the wedge formed by the liquid near the contact line behaves as a prism that inclines the light rays in a direction normal to contact line and by an amount dictated by its angle, i.e., by the contact angle. This implies a first rela-

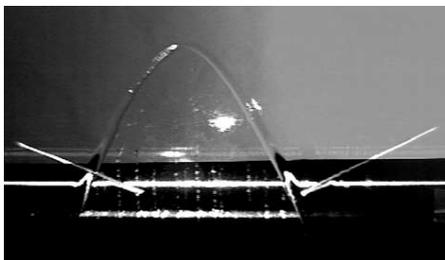


Fig. 7. Laser refraction on the dry arch: view of the dry patch superimposed to a view of the refraction figure, both being taken from the same place. Note that the contact line and the “horn” refracted by this one are perpendicular. To be more clear, the camera has been shift to the right which allow to see both horns and the dry patch.

tionship linking the “horn” inclination to that of the contact line,

$$\Phi = \Psi, \quad (6)$$

i.e., the “horn” and the contact line are perpendicular. This can be seen in Fig. 7, where we have superposed a picture of the arch on a picture of the screen taken by the same video camera, observing both objects from a point situated 50 cm above the glass plate.

Now, the contact angle Θ can be extracted from the “horn” length Δ by applying standard geometrical optics, the paths of light rays in a plane normal to contact line being sketched in Fig. 8. For small angles, the deviation is proportional to the prism angle, i.e., to the contact angle. One gets for small x

$$D = (n - 1)\Theta, \quad (7)$$

$$\Delta = (n - 1)\Theta \left(d + \frac{e}{n'} \right), \quad (8)$$

where $n = 1.4$ and $n' = 1.4$ are respectively the optical indices of oil and glass, $e \simeq 1$ cm is the glass thickness, and $d \simeq 15$ cm is the distance between the glass plate and the

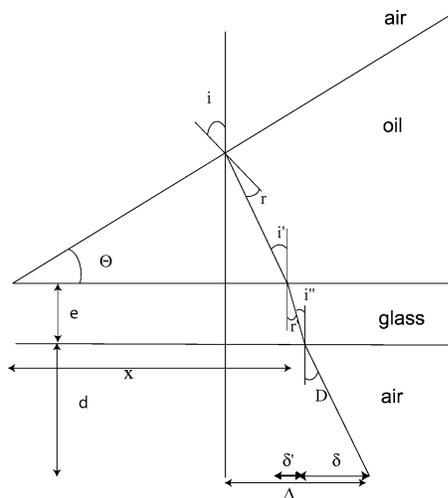


Fig. 8. Refraction of a light ray near contact line.

screen. For large angles, the calculation gives a more general set of equations:

$$\Delta = \delta + \delta' = d \tan D + e \tan r', \quad (9)$$

$$\sin D = n \sin(\theta - r), \quad (10)$$

$$n' \sin r' = \sin D, \quad (11)$$

$$n \sin r = \sin \Theta. \quad (12)$$

Moving the laser sheet along from the bottom to the top of the plate, and using Eqs. (9)–(12), one can get the contact angle distribution along the contact line edging the patch as a function of the position or—directly—as a function of the contact line inclination ψ . This parameter being precisely that involved in Podgorski’s model, this method appears to be especially well adapted for investigations on dry patches in flowing films.

2.3. Test of the method on sessile drops

To check our optical method, we have compared contact angle measurements obtained on sessile drops with both the laser sheet method and by direct visualizations from the side. For practical reasons linked to the peculiarities of our set up, we found it easier to synthesize solid drops by polymerization of a reticulated silicon (silicon elastomer kit 184 sold by Sylgard) heated at 150° for 1 h. Playing with the history of the drop deposited on diverse substrates (feeding the drop, removing liquid, preliminary heating of its base), we were able to realize several solid drops with different contact angles, which we have deposited on our glass plate in order to probe contact angles at their perimeter. This was not really necessary, but the reticulated silicon has nearly the same optical index as the liquid silicon oil used to form our dry patches ($n = 1.4$), which simplifies the analysis and guarantees that the test of the laser sheet and its application to dry patches are made in the closest possible conditions.

A picture of our solid drops viewed from the side is reproduced in Fig. 9. We have used the same digital camera as in Section 2.1, the picture being taken from the side at a distance from the drop of order 10 cm. The accuracy of the direct determination of contact angle by our tangent circles construction is here of order $\pm 2^\circ$.

The refraction figure (reproduced in Fig. 10) is obtained for the same drop, taking care to treat exactly the same region of its perimeter as above. Several region have been



Fig. 9. Picture of a centimetric polymerized silicon drop taken from the side (about 0.5 mm thick).

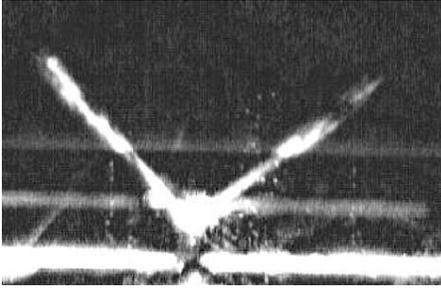


Fig. 10. Refraction figure obtained on the drop of Fig. 9.

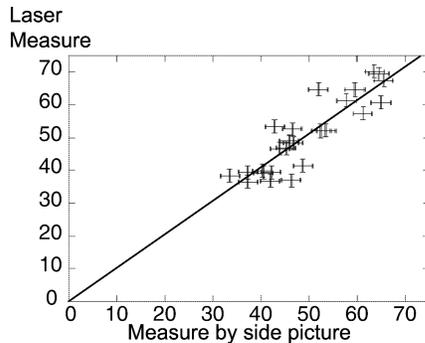


Fig. 11. Comparison between contact angle measured with the laser sheet and with a side picture.

treated on the same drop. Each measurement does not give exactly the same result due to imperfections of drops. Unfortunately, the “horns” are here very thick, which leads to rather poor accuracy, compared to what is possible on dry arches (see the next part). The defects and the smear in the refraction figure are linked to imperfections near the contact line, which possibly arise during the polymerization process, or which are due to small deformation of the solid drop, caused by microscopic differences between its original solidification substrate and the current measurement. We were, however, able to extract a “horn” length and thus a contact angle measured by the laser sheet method, with a rather large error bar. This determination of contact angle is compared to the previous one in Fig. 11. As expected from the error bars, there is a strong scattering of the data, but the linear regression gives a slope nearly equal to 1 (1.02 ± 0.02). This shows that there is no systematic bias in our optical measurement of contact angles.

3. Results and discussion

3.1. Dry patches observed for an increasing flow rate

We have finally applied our laser sheet method to the dry patches described in Section 2. As explained in this section, we took care to work in conditions very similar to those of Podgorski [13]: after nucleation of a dry arch at low flow rate (film rupture induced by blowing), we progressively increased the flow rate. This was made in order to perform

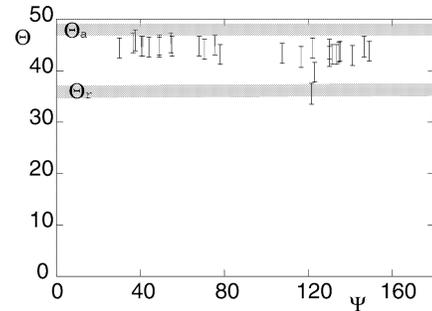


Fig. 12. Measurement of the contact angle along the contact line edging a dry patch observed for increasing flow rate ($\Gamma = 0.64$ ml/s and $\alpha = 60^\circ$).

our contact angle measurements in a range of flow rates, in which the curvature radius of the contact line at the dry patch apex exhibits a linear dependence versus $1/\Gamma \sin(\alpha)$.

The results are given in Fig. 12, for a flowrate equal to $\Gamma = 0.64$ ml/s with $\alpha = 60^\circ$. As appears on this figure, the contact angle is nearly uniform all around the dry patch, and—within the error bars—its value coincide with the static advancing contact angle (here $\theta_a = 48 \pm 1^\circ$). This result is important and means that the hypothesis of a constant contact angle equal to θ_a made by Podgorski et al. was justified. Though this assumption was not the sole involved in their approach, this gives further credence to its relevance at least for dry patches observed for increasing flow rates.

3.2. Dry patches observed for a decreasing flow rate

We have also made some attempts on dry patches observed for a decreasing flow rates. The patch is now progressively opening and the contact line is receding step by step. Before trying the experiment we were qualitatively expecting a radius of curvature following Eq. (4) with a contact angle still uniform but close to the static receding contact angle (here $\theta_r = 37^\circ \pm 1^\circ$). But experiments show surprising results.

(1) Equations (2) and (3) still fit very well the shape of the arch and the evolution of the radius of curvature is still increasing with $l_c^2 U_c / (\Gamma \sin \alpha)$. But this evolution is irreproducible, the coefficient m depending on the history of the arch. A detailed study of this question is beyond the scope of this paper and will be investigated in a future paper.

(2) The contact angle distribution has been measured while R was increasing (even if it cannot be reproduced) and the result is surprising too. As shown in Fig. 13, the contact angle does not coincide with the static receding contact angle (θ_r). Moreover, this contact angle cannot be assumed to be uniform along the contact line: the contact angle distribution is more scattered. This scattering is associated to unexpected refraction pictures (see Fig. 14). “Light horns” seem to be cut, doubled, or curved. This is presumably due to the fact that the contact line is pinned on wettability defects. Therefore our laser sheet could also be a promising tool to explore the interface perturbations associated to pinning of contact line on defects. Information about these defects and

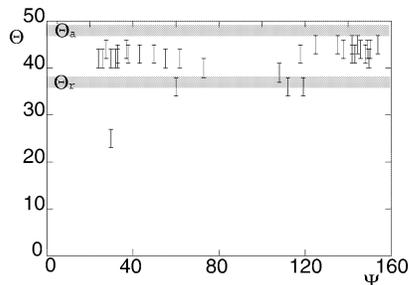


Fig. 13. Contact angle distribution along a receding contact line.

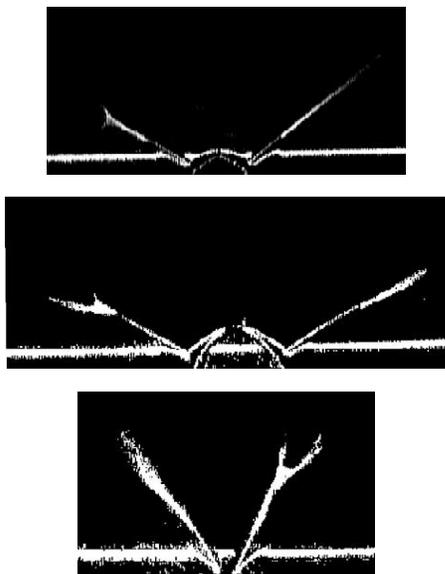


Fig. 14. Surprising refraction pictures due to defects perturbing a receding contact line.

their statistical distribution along the contact line could be extracted from refraction pictures.

4. Conclusion

In summary, the laser sheet allows us to scan the contact angle distribution along a static contact line and the line inclination whatever the complexity of its shape can be. This method uses the refraction of a laser sheet by the liquid wedge formed very near the contact line. We have applied this method to dry patches left inside a film flowing along an inclined plane in situation of partial wetting. When the dry patches are studied for progressively increasing flowrates, we have found a nearly uniform distribution of contact angle all around the patch, the contact angle being nearly equal everywhere to the static advancing angle. This supports the analysis of the patch shape proposed by Podgorski et al. (and also the more complicated one suggested by Wilson [16]), in which this hypothesis played a central role.

The situation seems more complicated when dry patches are observed for a progressively decreasing flow rate. First,

and surprisingly, the contact angle remains distinct from the receding angle: it seems that the flow direction has a stronger effect than the direction of motion of the contact line. Next, the contact angle distribution is in general nonuniform and exhibits a strong scattering. This could be associated to the pinning of the contact line on wettability defects, which seems to play a larger role when the contact line recedes than when it advances. The refraction figure seems also here a very promising tool to quantify the action of these defects on the free surface of the liquid very near a contact line.

It would be interesting to generalize this method to non-transparent fluids or solids, for instance, by using reflection of light instead of refraction. Finally, it would also be important to couple refraction figure analysis with high-speed motion of the laser sheet, in order to probe dynamic contact angle distributions on moving contact lines. This could open new issues for various studies raised by coating problems: fingering down a slope [3,4], fingering on spinning disks [21,22], drops sliding down a slope [23], tape or plates withdrawn from a bath [24], air entrainment problems [25].

References

- [1] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1997, Ch. X.
- [2] C. Allain, D. Aussere, F. Rondelez, *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 1.
- [3] H.E. Huppert, *Nature* 300 (1982) 427.
- [4] N. Silvi, V.F.B. Dussan, *Phys. Fluids* 28 (1985) 5.
- [5] C. Redon, F. Brochart-Wyart, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 75.
- [6] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 75.
- [7] R.T. Goodwin, *An Investigation of a Viscous Coating Flow*, Ph.D. thesis, Stanford University, 1991.
- [8] M.F.G. Johnson, R.A. Schutler, S.G. Bankoff, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (11) (1997) 4097–4102.
- [9] C. Andrieu, C. Sykes, F. Brochart-Wyart, *J. Adhesion* 58 (1996) 15.
- [10] H.S. Khesgi, L.E. Scriven, *Chem. Eng. Sci.* 38 (1983) 525.
- [11] A. Buguin, L. Vovelle, F. Brochart-Wyart, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1183.
- [12] D.E. Hartley, W. Murgatroyd, *Int. J. Heat Mass Transfer* 7 (1964) 1003.
- [13] T. Podgorski, *Ruissellement en condition de mouillage partiel*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2000.
- [14] A.B. Pontor, A. Davies, T.K. Ross, P.G. Thornley, *Int. J. Heat Mass Transfer* 10 (1967) 349.
- [15] S.G. Bankoff, *Int. J. Heat Mass Transfer* 14 (1971) 2143.
- [16] S.D.R. Wilson, *Int. J. Heat Mass Transfer* 17 (1974) 1607–1615.
- [17] T. Podgorski, J.M. Flesselles, L. Limat, *Phys. Fluids* 11 (1999) 845.
- [18] T. Podgorski, J.-M. Flesselles, L. Limat, *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. IV* 2 (2001) 1361–1367.
- [19] S.K. Wilson, B.R. Duffy, S.H. Davis, *Eur. J. Appl. Math.* 12 (2001) 233.
- [20] A.-M. Cazabat, F. Heslot, S.M. Troian, P. Carles, *Nature* 346 (1990) 824.
- [21] F. Melo, J.F. Joanny, S. Fauve, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1958.
- [22] I. Veretnikov, A. Agarmal, A. Indeikina, H.-C. Chang, *J. Colloid Interface Sci.* 215 (1999) 425.
- [23] T. Podgorski, J.-M. Flesselles, L. Limat, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 036102.
- [24] T.D. Blake, J.M. Haynes, *Nature* 282 (1979) 489.
- [25] R. Burley, B.S. Kennedy, *Chem. Ing. Sci.* 31 (1976) 901.

Annexe F

**Physics Review Letters 94, 024503
(2005)**

Boundary Conditions in the Vicinity of a Dynamic Contact Line: Experimental Investigation of Viscous Drops Sliding Down an Inclined Plane

E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, and L. Limat

*Laboratoire de Physique et de Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR CNRS 7636, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France**

(Received 2 July 2004; published 21 January 2005)

To probe the microscopic balance of forces close to a moving contact line, the boundary conditions around viscous drops sliding down an inclined plane are investigated. At first, the variation of the contact angle as a function of the scale of analysis is discussed. The dynamic contact angle is measured at a scale of $6\ \mu\text{m}$ all around sliding drops for different volumes and speeds. We show that it depends only on the capillary number based on the local liquid velocity, measured by particle tracking. This velocity turns out to be normal to the contact line everywhere. It indirectly proves that, in comparison with the divergence involved in the normal direction, the viscous stress is not balanced by intermolecular forces in the direction tangential to the contact line, so that any motion in this last direction gets damped.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.024503

PACS numbers: 47.10.+g, 68.08.Bc

It has been known from the 19th century that the shape of a sessile drop is controlled by the balance between capillary forces and gravity, together with a boundary condition on the equilibrium contact angle θ_e between the liquid and the solid. Minimizing the free energy, one obtains the drop shape and the Young-Laplace equation $\cos\theta_e = (\gamma_{sg} - \gamma_{ls})/\gamma$ relating θ_e to the surface tensions γ_{sg} , γ_{ls} , and $\gamma_{lg} = \gamma$ between the solid (s), the liquid (l), and the gas (g). By contrast, there is a lack of understanding of this shape and, in particular, of the boundary conditions at the contact line [1], as soon as the drop moves.

A first difficulty appears already with classical hydrodynamics, which predicts an unbalanced divergence of the viscous stress in the vicinity of the contact line that should prevent any motion [2]. Then, one usually invokes the presence of nanometric molecular effects (slip length, van der Waals forces exerted by substrate molecules, molecular kinetic, diffuse nature of the interface, etc.) to explain the common observation that drops can move [3–8]. Macroscopically, the balance between capillary and viscous forces results in a deviation of the contact angle from its equilibrium value. The situation usually considered theoretically is a two-dimensional liquid film advancing or receding on a substrate. The dynamical angle θ is therefore related to the capillary number $\text{Ca} = \frac{\eta U}{\gamma}$ defined as the speed U rescaled by the surface tension γ and the viscosity η of the liquid. This relation has been previously determined experimentally in the case of total [9] and partial wetting [10]. It actually depends on the scale at which the measurements are performed [11]. This dependence will be checked profiling a drop with a resolution of $30\ \mu\text{m}$.

Our aim, however, is to determine what the correct boundary conditions are in the fully three-dimensional case. What happens if the contact line makes an angle with respect to the overall direction of propagation and thus to the velocity far from it? What determines the

contact angle around a moving droplet, whose contact line continuously changes direction? Does the flow inside the droplet look like a caterpillar, the fluid velocity being aligned in the direction of motion? Here we investigate the boundary conditions (contact angle and velocity) of an inclined moving contact line in the most general case, aiming at deducing microscopic information from these macroscopic measurements.

Experimental setup.—Drops of controlled volume are deposited at the top of a glass plate inclined by an angle α . The liquid used is silicone oil ($\eta = 50\ \text{cP}$ and $\gamma = 0.02\ \text{N m}^{-1}$), and the glass plate is covered with a fluoropolymer (FC725 sold by 3M) to be in condition of partial wetting. The irregularities of coating have a size around the optic wavelength (a few iridescence fringes visible over 1 cm). The wetting hysteresis is then about 7° , which is quite small and probably due to chemical heterogeneity. The size of the drops and the inclination angle α determine the capillary number, which is measured directly. The shape of droplets sliding down such a plate has already been investigated with the same setup [12]. They are rounded at small Ca , a corner appears at the back for a critical value Ca_c , and, above, drops start to pearl. We recovered the same shape transition for larger drops flattened by gravity, i.e., for puddles of about $1\ \text{cm}^3$. Typical examples are displayed in Figs. 3(a) and 1(b) (a puddle with a corner at the back and a rounded puddle, respectively).

The existence of a well defined dynamic contact angle is not obvious at all, as the viscous stress becomes comparatively more and more important as one gets closer to the contact line, inducing a divergence of the free surface curvature. In order to determine accurately the variation of the contact angle with the scale of analysis, we measured the slope of the free surface using the refraction of a laser beam [13] (Fig. 1, with a laser beam instead of the sheet). A red laser diode (635 nm, 5 mW) is collimated on a thin hole of diameter $10\ \mu\text{m}$ by a small focal lens. The image of the

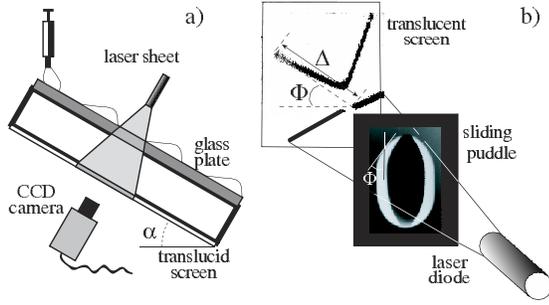


FIG. 1 (color online). (a) A side view sketch of the experimental setup. (b) Principle of the dynamic angle measurement. A laser sheet is refracted at the free surface of the drop and then illuminates a translucent screen, recorded by a charge-coupled device (CCD) camera. Two quantities are derived from each refraction picture, the inclination Φ of the contact line with respect to the direction of motion and the maximum deviation Δ , which is related to the contact angle. When necessary, the laser sheet is replaced by a single collimated laser beam.

hole is focused at the surface of the glass plate using a projection lens of focal length 50 mm. The laser beam is orientated perpendicular to the plate (Fig. 1). It is refracted at the droplet free surface, crosses the droplet and the glass plate, and finally hits a translucent screen. The position of the spot is recorded with a fast video camera (FastCam 1024 × 512 at 512 Hz), giving an accurate measurement of the refraction angle. As the droplet moves at a constant velocity U , the refraction angle as a function of time allows one to reconstruct the droplet profile and its slope (see Fig. 2) by solving an integrodifferential problem of geometrical optics—the optical index of the silicone oil (1.4) and the glass plate (1.5) are measured independently.

A typical profile at large capillary number ($Ca = 5.3 \times 10^{-3}$) is shown on Fig. 2. The variation of the slope is not trivial at all: instead of the linear increase of $\partial_x h$, with x expected for a static drop, the curvature is, in the dynamical case, essentially concentrated at the front of the drop.

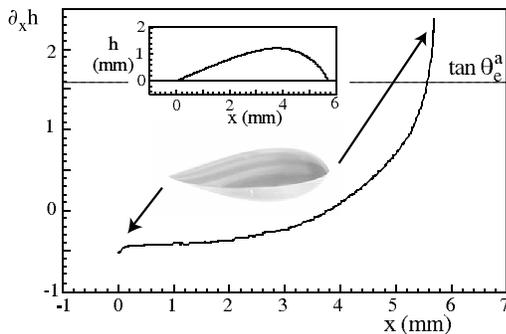


FIG. 2. Local slope $\partial_x h$ along the central axis of a moving droplet. At the maxima of deviation, the slope is still far from the equilibrium values, $\tan\theta_e^a \approx 1.6$ and $\tan\theta_e^r \approx 1.3$ (not shown). Inset: droplet profile determined from the measurements, compared to a direct photograph from the side.

At the back of the droplet, the slope exhibits a sudden decrease when approaching the contact line by less than $100 \mu\text{m}$. This is reminiscent of the balance between capillary and viscous forces, which induces a strong curvature of the free surface. It corresponds to the assumption usually made in theoretical studies—and not justified by any serious argument—that the angle at the nanometer scale should be the equilibrium angle θ_e . Surprisingly, the angle does not decrease close to the front of the droplet, even at a scale of $30 \mu\text{m}$. We therefore observe an asymmetry between the advancing and the receding contact line. It would be interesting to know if this asymmetry is expected theoretically at this scale. The spatial resolution of the contact angle measurement is mostly limited by the displacement of the droplet between two images ($4 \mu\text{m}$) and the diameter of the laser beam on the plate, i.e., at the waist ($\ell = 30 \mu\text{m}$). By comparison, using a side view of the droplet, one can typically resolve only the contact angle to within $\ell = 200 \mu\text{m}$. While there is a plateau on the curve at the rear, allowing the definition of a macroscopic contact angle, it is not the case at the front. We have thus chosen to perform the measurements at the lowest scale resolved experimentally.

In a second set of experiments, we measured the contact angle all around the puddle, replacing the laser beam by a laser sheet collimated on the plate [14]. It gives refraction pictures similar to that shown in Fig. 1(b), from which two quantities can be extracted: the maximum length Δ of the light deviation, which is related to the contact angle θ at the smallest scale resolved, and the angle Φ between the contact line and the overall direction of motion. Note that the light is deflected perpendicularly to the contact line. The time evolution of the refraction picture—and thus Φ and Δ —is recorded, while the laser scans the entire puddle. We finally get the contact angle θ as a function of the position around the droplet, parametrized by Φ . The scale at which the measurement is performed is no longer determined by the laser collimation but by the minimal intensity detectable by the sensitivity of the camera. This gives a limit value to the curvature of the free surface, which itself gives a resolution of $\ell = 6 \mu\text{m}$. This also corresponds roughly to the scale at which geometrical optics break down (10λ).

Fluid velocity and dynamical angle at the contact line.—The relation between the dynamic contact angle and the capillary number is plotted in Fig. 3. The first series of measurements (solid symbols) correspond to the classical situation of a contact line perpendicular to the direction of motion, i.e., to the plane slope. At the drop front ($\Phi = \pi/2$), the contact line is advancing, and at the rear ($\Phi = -\pi/2$), it is receding. The corresponding contact angles are measured using the maximum deviation of a laser spot, for different inclination angles α and different drop volumes. They collapse on a single curve, when plotted as a function of the capillary number ($-Ca$ for

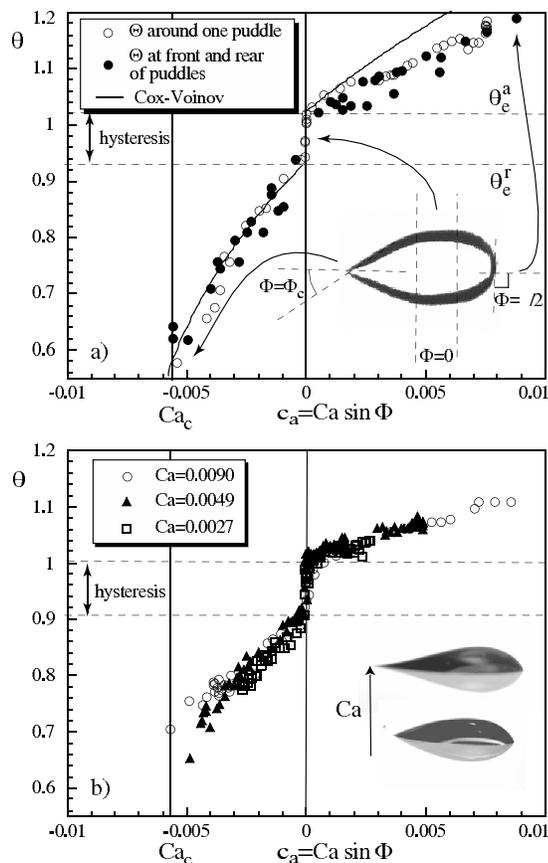


FIG. 3. (a) Contact angle θ measured at the front and the back of different puddles as a function of the capillary number Ca (solid symbols) and around a single puddle as a function of $ca = Ca \sin \Phi$ (open symbols). Note that there does not exist any receding contact line below the critical capillary number $Ca_c \approx 5 \times 10^{-3}$. The solid line corresponds to the best fit by a Cox-Voinov relation for receding contact lines. (b) Superimposition of the contact angle $\theta(ca)$ around puddles sliding at different capillary numbers ($Ca = 2.7 \times 10^{-3}$, $Ca = 4.9 \times 10^{-3}$, and $Ca = 9.0 \times 10^{-3}$). The slight change between the curves in (a) and (b) results from the coating of a new glass plate.

receding lines), indicating that this relationship is local and does not depend much on the bulk (in particular, the curvature at the top of the drop). As previously obtained [9,10,15], θ is related to Ca by a piecewise linear relationship, within the experimental error bars. For negative capillary numbers, we have compared the measurement to the Cox-Voinov prediction [3,4], $\theta^3 = \theta_c^3 + 9 \ln(\ell/a)Ca$, as suggested by the presence of a strong decrease of the surface slope close to the contact line (Fig. 2). It gives a nanometric regularization scale a of the order of 1 \AA , as obtained from measurements at the scale of the drop [15]. On the other hand, the same relation does not hold—with the same a —for advancing contact lines, which is reminiscent of the asymmetry observed on the slope profile (Fig. 2).

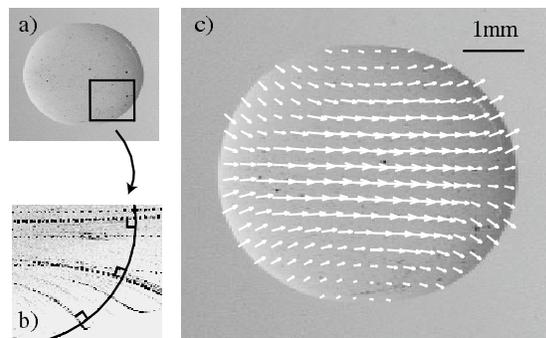


FIG. 4. (a) Visualization of a puddle from the top. Black points are little particles in the puddle. (b) Traces left by the particles while the sliding of the drop superimposed on the puddle's contour. (c) Velocity field in the frame of reference of the plate, measured by particles tracking.

For the sake of comparison, the contact angle $\theta(\Phi)$ around a single puddle of capillary number $Ca = 9 \times 10^{-3}$ is also plotted in Fig. 3(a) (open symbols). The best collapse is obtained when θ is plotted as a function of a local capillary number $ca = Ca \sin \Phi$, previously introduced in the context of corner formation [12,16,17]. Finally, we have varied the speed U of drops by changing the inclination angle α . Again the resulting curves $\theta(ca)$ collapse on the same master curve [Fig. 3(b)]. So, a solid conclusion can be drawn: the mesoscale dynamic contact angle only depends on the capillary number based on the normal velocity of the contact line $u = U \sin \Phi$.

This first boundary condition already imposes strong constraints on the shape of the drops. Turning around a drop, the whole curve between Ca at the front ($\Phi = \pi/2$) and $-Ca$ at the rear ($\Phi = -\pi/2$) is explored. The existence of a hysteresis implies the existence of a straight portion of a contour along the steepest slope of the plane $\Phi = 0$ where the contact angle covers the hysteresis range [region between the dashed lines in Fig. 3(a)]. Increasing the hysteresis will thus simply lengthen the drop like a “stretched limousine.” Another striking consequence concerns the transition towards the formation of a corner at the back of the drop [12,15,16]. At high capillary numbers, the contact line tilts at the rear, reducing the local capillary number ca to its critical value Ca_c . So, according to the boundary condition, the contact angle remains constant and equal to a non-null value θ_c . This provides a rigorous basis to the idea of Blake and Ruschak [16] and Podgorski *et al.* [12] that the drop shape change occurs in order to avoid the wetting transition. Now the corner geometry is fully characterized by the opening angle $\Phi = \arcsin(Ca_c/Ca)$ and the contact angle θ_c .

The second boundary condition, which had not been investigated so far, governs the fluid velocity at the interface. To visualize the flow inside the drops, small dye particles are poured on the plate in front of the drop [Fig. 4(a)]. When the drop slides over the particles, the

dye is entrained and marks trajectories along the drop free surface and back to the surface of the plate (null velocity in the frame of reference of the plate). This technique ensures the absence of particles in the bulk. Using particle tracking we measured the whole surface velocity field [Fig. 4(c)]. It turns out that the trajectories are deflected toward the contact line and meet it perpendicularly [Figs. 4(b) and 4(c)]. In the steady state, this means that the local speed of the liquid is normal to the contact line and equal to $u = U \sin\Phi$. This justifies the observation that the contact angle θ depends only on the local capillary number $ca = \eta u/\gamma$ and is insensitive to the direction of motion far from the contact line.

Microscopic interpretation.—The deviation of the contact angle from its equilibrium value is basically due to the divergence of the viscous stress when approaching the contact line, i.e., when the flow height h tends to 0. As the Reynolds number tends to 0, we are almost at an equilibrium of viscous forces, capillary forces, and other forces acting on a nanometric scale (slip length, intermolecular forces, evaporation, etc.). Considering an infinitesimal volume of height h and section $dxdy$, it is easy to see that the energy injection rate by gravity, $\int_V \rho \vec{g} \sin\alpha \vec{u} \approx \rho g U h dxdy$, becomes negligible with respect to viscous dissipation, $\eta \int_V (\nabla u)^2 \approx \eta U^2/h dxdy$, as $h \rightarrow 0$. The work produced by surface tension, $\gamma \int_{\partial V} \kappa u \approx \gamma \int_V \nabla(\kappa u) \approx \gamma \kappa U dxdy$, can be of the same order of magnitude, provided the curvature κ diverges as $1/h$, and nanoscale forces may also counteract the viscous forces. The important point, however, is that in the common situation, most properties vary slowly in the direction tangent to the contact line (say, at the macroscopic scale) while they vary very rapidly in the normal direction. It is the case, for instance, of the surface curvature κ which drastically changes from the micrometric to the millimetric scales along the normal direction (Fig. 2). We can thus neglect any effect associated with the variation of curvature along the contact line, which means that the geometry of the problem can be considered as symmetric with respect to the plane normal to the contact line. Except for the viscous stress, which has the direction of the local velocity \vec{u} , all the forces important at small scale are thus normal to the contact line. So any fluid motion in the direction tangential to the contact line are efficiently damped by the viscosity, with a time scale $h^{-2}/\nu \approx 1 \mu\text{s}$ for the scale of analysis used here, and the fluid velocity is normal to the contact line. Let us emphasize that this symmetry argument is valid whatever the mechanism balancing the viscosity is. In the hydrodynamic approach, it is the gradient of curvature, whose ratio of normal to tangential component is of the order of the ratio between the macroscopic to the microscopic scale (10^3 – 10^6). If one introduces the intermolecular forces through a disjoining

pressure $\Pi(h)$, its gradient $\vec{\nabla}\Pi = \Pi'(h)\vec{\nabla}h$ is again along the normal direction. The only exception is the case in which there are strong variations along the contact line, namely, the corner at the rear of a drop. Further work is needed to understand the hydrodynamics in this situation and to measure the scale at which this singularity gets regularized [17].

In summary, we have investigated the boundary conditions at an inclined moving contact line. As in the static case, the aim is to solve a macroscopic problem, hiding the microscopic effects into a dynamic contact angle. Once one has fixed the scale ℓ at which the boundary condition is given, we have demonstrated experimentally that there exists a unique relation between the dynamic contact angle and the local capillary number $ca = \eta u/\gamma$ based on the liquid velocity at the point considered. Moreover, fluid velocity is everywhere normal to the contact line. The challenge is now to use these boundary conditions to determine the shape of sliding droplets and the velocity field inside them, and to understand the formation of a corner at a critical capillary number.

We wish to thank J. Snoeijer and R. V. Roy for helpful discussions.

*Matière et Systèmes Complexes, University Paris 7, FR CNRS 2438, Paris, France.

- [1] E. B. Dussan V, *J. Fluid Mech.* **151**, 1 (1985).
- [2] C. Huh and L. E. Scriven, *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 196 (1971).
- [3] O. V. Voinov, *Fluid Dyn.* **11**, 714 (1976).
- [4] R. G. Cox, *J. Fluid Mech.* **168**, 169 (1986).
- [5] P. G. de Gennes, X. Hua, and P. Levinson, *J. Fluid Mech.* **212**, 55 (1990).
- [6] Y. Pomeau, *C. R. Acad. Sci.* **11**, 411 (2000).
- [7] T. D. Blake, J. De Coninck, and U. d'Ortona, *Langmuir* **11**, 4588 (1995).
- [8] Y. Shikhmurzaev, *J. Fluid Mech.* **334**, 211 (1997).
- [9] H. P. Kavehpour, B. Ovrin, and G. H. McKinley, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 196104 (2003).
- [10] M. Fermigier and P. Jenffer, *J. Colloid Interface Sci.* **146**, 226 (1991).
- [11] C. G. Ncan and E. B. Dussan V, *J. Fluid Mech.* **118**, 27 (1982).
- [12] T. Podgorski, J.-M. Flesselles, and L. Limat, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 036102 (2001).
- [13] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 715 (1991).
- [14] E. Rio, A. Daerr, and L. Limat, *J. Colloid Interface Sci.* **269**, 164 (2003).
- [15] N. Le Grand, A. Daerr, and L. Limat (to be published).
- [16] T. D. Blake and K. J. Ruschak, *Nature (London)* **282**, 489 (1979).
- [17] L. Limat and H. Stone, *Europhys. Lett.* **65**, 365 (2002).

Annexe G

Phys. Fluids 17, 072101 (2005)

Self-similar flow and contact line geometry at the rear of cornered drops

Jacco H. Snoeijer, Emmanuelle Rio, Nolwenn Le Grand, and Laurent Limat

Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes and Fédération de Recherche Matière et Systèmes Complexes [Unité Mixte de Recherche (UMR) Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) 7636 and Fédération de Recherche (FR) Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) 2438], ESPCI, 10 rue Vauquelin 75005, Paris, France

(Received 7 January 2005; accepted 13 May 2005; published online 21 June 2005)

Partially wetting drops sliding down an inclined plane develop a “corner singularity” at the rear, consisting of two dynamic contact lines that intersect. We analyze the three-dimensional flow in the vicinity of this singularity by exploring similarity solutions of the lubrication equations. These predict a self-similar structure of the velocity field, in which the fluid velocity does not depend on the distance to the corner tip; this is verified experimentally by particle image velocimetry. The paper then addresses the small-scale structure of the corner, at which the singularity is regularized by a nonzero radius of curvature R of the contact line. Deriving the lubrication equation up to the lowest order in $1/R$, we show that contact line curvature postpones the destabilization of receding contact lines to liquid deposition, and that $1/R$ increases dramatically close to the “pearling” instability. The general scenario is thus that sliding drops avoid a forced wetting transition by forming a corner of two inclined contact lines, which is regularized by a rounded section of rapidly decreasing size. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1946607]

I. INTRODUCTION

Wetting and dewetting phenomena are encountered in many everyday life situations, such as drops sliding down a window or meandering rivulets. However, the description of moving contact lines, separating wet from dry regions, remains controversial; in classical hydrodynamics the viscous stresses diverge at the contact line.^{1,2} This viscous flow near the contact line is driven by capillary forces and gives rise to extremely curved interfaces, even down to the microscopic molecular scale. To release the hydrodynamic singularity one has to include the microscopic physics near the contact line, for which various approaches have been proposed.^{3–12} Wetting dynamics thus involves length scales ranging from a microscopic length up to the capillary length, and forms a challenge that is not only of fundamental interest; dynamic contact lines are crucial in many industrial applications such as coating and painting.¹³

A particularly intriguing phenomenon is that *receding* contact lines become unstable beyond a critical speed.^{14–22} This “forced wetting transition” can be studied by withdrawing a solid plate with a velocity U_0 from a bath of partially wetting liquid; a liquid film is deposited above a critical value of the capillary number $Ca = \eta U_0 / \gamma$, where η and γ denote the viscosity and surface tension of the liquid. This instability exemplifies that the physics at the contact line has macroscopic consequences, since the critical Ca strongly depends on the contact angle at the microscopic scale.^{15,16} Even though close to the contact line the system is far from equilibrium, one usually makes the strong assumption of imposing the equilibrium contact angle. Another open question is what happens beyond the critical velocity. In particular, the contact line geometry often becomes truly three dimensional; Blake and Ruschak²⁰ observed contact lines inclined with respect to the horizontal—this reduces the normal velocity of

the contact line such that the wetting transition is avoided. A similar structure appears at the rear of sliding drops,^{23,24} which develops a sharp corner [Fig. 1(a)]. In all these experiments, the normal velocity of the inclined contact lines was found to stay precisely at the threshold of instability, which implies that the half opening angle, Φ , scales as $\sin \Phi \propto 1/Ca$ [Fig. 2(c)]. Note that in some cases receding contact lines can also develop a transverse instability, with a finite wavelength along the contact line, as observed, e.g., for liquid ridges on an inclined plane^{25,26} or dewetting of polymeric liquids.²⁷

In this paper we unravel the singular three-dimensional flow that occurs in “cornered” sliding drops, both theoretically and experimentally. The first part of the paper forms a full exposition and expansion of the self-similar hydrodynamic model of a sharp cone [Fig. 1(c)], which has been proposed in previous papers.^{28,29} In this approach the liquid thickness is described by a similarity function of space variables, which is a common strategy near surface singularities. Indeed, the corner is reminiscent of other hydrodynamic singularities, such as the pinching of a jet into droplets,³⁰ the selective withdrawal transition,³¹ or the formation of a cusp between two rotating immersed cylinders.³² For the first time, however, we investigate the self-similar velocity fields and provide a detailed comparison with experimental measurements using particle image velocimetry. Figures 1(b) and 1(d) show the experimental and theoretical flow fields, respectively, which display a very good agreement. Our measurements reveal that the structure of the velocity field does not depend on the distance to the corner tip, and confirm the predictions of the similarity solutions also quantitatively. Particular attention will be paid to the flow near the contact line, which turns out to be oriented perpendicularly to the contact line.³³

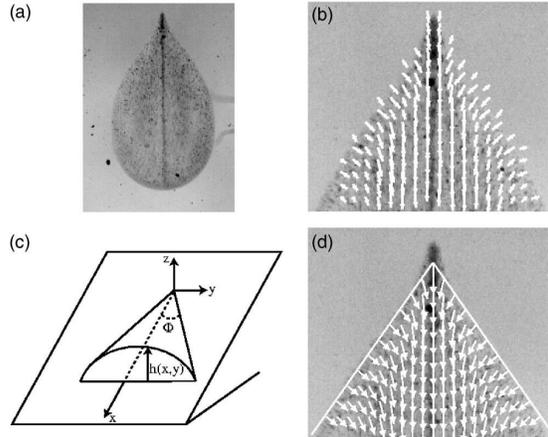


FIG. 1. (a) A silicon oil drop sliding down a glass plate coated with fluoropolymers develops a singularity at the rear above a critical velocity. (b) The corresponding velocity field in the laboratory frame visualized by tracer particles using particle image velocimetry. (c) and (d) Modeling the interface by a sharp cone, we quantitatively reproduce the experimental velocity field, except at the very tip of the singularity; this cusp-like structure does not seem to affect the velocity field away from the tip.

In the second part of the paper we investigate the transition from rounded drops to cornered drops in more detail. As can be seen from the photographs in Fig. 2, the corner at the rear of the drop is never infinitely sharp but has a nonzero radius of curvature R ; there is a small-scale cutoff at which the singularity is regularized. This is in conflict with the assumption of a sharp cone²⁹ as well as with the prediction of another recent model based upon a gravity-capillarity balance.³⁴ Despite this rounded edge there is still a well-defined corner angle Φ , following from the two nearly

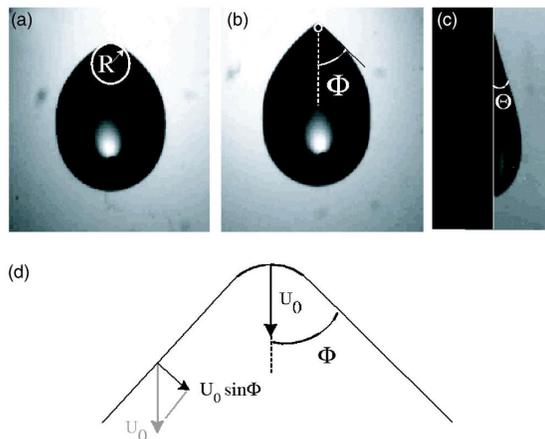


FIG. 2. (a) and (b) Increasing the sliding velocity U_0 , one encounters a transition from rounded to cornered drops that is characterized by a rapid decrease of the radius of curvature, R , of the rear. (c) Side view of the drop shown in (b), from which the apparent macroscopic contact angle θ is extracted. (d) The corner angle Φ is defined from the (nearly) straight inclined contact lines at the side of the drop; their normal velocity, $U_0 \sin \Phi$, is observed to remain constant Refs. 20, 23, and 24.

straight inclined contact lines away from the rear. Recent measurements show that R rapidly decreases as a function of drop velocity when Φ becomes smaller than 90° .³⁵

Such a finite radius of curvature, however, puts forward an intriguing paradox; while the normal velocity of the inclined contact lines $U_0 \sin \Phi$ is maintained at the maximum speed of dewetting, the velocity at the rear remains U_0 and thus exceeds this critical speed [Fig. 2(d)]. In other words, a straight contact line moving at such a high velocity would be forced to emit little droplets or to leave a film. To resolve this problem we develop a one-dimensional description for *curved contact lines*, which takes this curvature into account up to the lowest order. We show that this gives rise to additional capillary forces that are responsible for an increase of the maximum speed of dewetting with $1/R$. This lowest-order model provides a satisfactory agreement with experimental results.

The paper is organized as follows. In Sec. II we consider the lubrication equations in the limit of Stokes flow, from which we derive the general formalism leading to the similarity solutions. In Sec. III we discuss the predictions of the model concerning both the structure of the velocity field and that of the free surface. We then compare the obtained velocity fields to particle image velocimetry (PIV) measurements performed on silicon oil drops sliding on a glass plate coated with fluoropolymers in Sec. IV. In Sec. V we investigate the curved “core” of the singularity by developing a model of dynamic curved contact lines. We derive the lubrication equation in the limit of small contact line curvature and show that the additional curvature postpones the forced wetting transition. The paper closes with a discussion in Sec. VI.

II. HYDRODYNAMIC DESCRIPTION OF FLOW IN A CORNER GEOMETRY

A. Physics of three-dimensional corner flow

We will first investigate some general aspects of the three-dimensional flow occurring at the rear of a sliding drop exhibiting a corner. Indicating the location of the interface by $z=h(x,y)$, we consider drops of conical shape

$$h(x,y) \propto xH(y/x), \quad (1)$$

where the definitions of the axes are given in Fig. 1(c). We thus assume that cross sections at a given distance x are self-similar and depend only on the ratio y/x . Since in the experiments of Refs. 23 and 24 the drops flow at low-Reynolds numbers, the flow can be described by the Stokes equations,

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2)$$

$$-\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} = \mathbf{0}, \quad (3)$$

where the three-dimensional velocity field \mathbf{u} and the pressure p are functions of the spatial coordinates x , y , and z . The height at the rear of the drop will be well below the capillary length $l_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$, so we have omitted the gravitational forces in Eq. (3). In this regime the viscous flow is entirely driven by the capillary pressure at the free surface $p = \gamma \kappa$, where κ is the mean curvature of the interface. It is clear that

the capillary number $Ca = \eta U_0 / \gamma$ becomes the relevant dimensionless parameter describing the balance between viscous and capillary forces.

One can now recover the scaling behavior of the corner flow from a simple dimensional analysis. For the interface height described by Eq. (1), the only length scale is provided by x , the distance to the corner. The curvature κ , and hence the pressure, therefore have to scale as $1/x$. Following Eq. (3) we obtain $\Delta \mathbf{u} = \mathcal{O}(1/x^2)$, so that the velocity field itself should only depend on the combinations y/x and z/x ; since all lengths are now rescaled by x , this yields a Laplacian $\sim 1/x^2$. One can indeed show that Eqs. (2) and (3) allow scaling solutions of the type

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(x,y,z) &= \tilde{\mathbf{u}}\left(\frac{y}{x}, \frac{z}{x}\right), \\ p(x,y,z) &= \frac{1}{x} \tilde{p}\left(\frac{y}{x}, \frac{z}{x}\right). \end{aligned} \tag{4}$$

The relevance of these corner solutions will be illustrated in Sec. IV, where we present experimental measurements of the velocity fields. Indeed, we observe a large range of distances from the corner tip in which the velocity only depends on y/x , supporting the hypothesis of a self-similar corner profile. To make a more quantitative comparison for both the velocity fields as well as geometrical properties of the cone, we will explicitly resolve the flow equations within the lubrication limit for which $h/x \ll 1$.

B. Corner flows: Three-dimensional capillary forces

Before we continue the analysis, let us briefly discuss the driving mechanisms of the flow in the corner. In order to maintain a viscous flow one requires gradients of (capillary) pressure; the height of the drop at the rear is too small for gravity to play a role. Let us first consider the flow at the central axis of the drop, which is located at $y=0$. Due to symmetry, the local fluid velocity will be purely along the downward x direction. At this symmetry axis the interface of the cone is flat along x , but curved along the y direction. Since cross sections at fixed distance from the rear x do not change shape but are simply scaled by x , this ‘‘transverse’’ radius of curvature increases with x ; this results in a decreasing capillary pressure, and hence provides a driving force. So at the symmetry axis of the drop, the flow is entirely driven by gradients of the *transverse curvature*.

This is very different from the flow near a one-dimensional moving (straight) contact line, which is the common theoretical benchmark for contact line dynamics. In this case the flow is perpendicular to the contact line. In the direction perpendicular to the flow, the interface is flat, so there is no transverse curvature; the driving force is now provided by strong curvatures of the interface *along* the flow direction. While globally the flow in the corner geometry is more complicated, we will show that the physics near the contact line at $y/x = \tan \Phi$ reduces to that of a one-dimensional (1D) moving contact line.

C. Lubrication approximation

We will now briefly repeat the derivation of the equation for $H(y/x)$ in the well-known lubrication approximation, as presented by Limat and Stone.²⁹ In the limit of small angles it is well known that the velocity field becomes parallel to the inclined plane ($u_z \approx 0$) and has a simple Poiseuille-like parabolic vertical dependence. With the no-slip boundary condition at the bottom plate the viscous term in Eq. (3) becomes $-3 \eta \mathbf{U} / h^2$, where

$$\mathbf{U}(x,y) = \frac{1}{h} \int_0^h dz \mathbf{u}(x,y,z). \tag{5}$$

Another consequence of $u_z \approx 0$ is that the pressure becomes independent of z and simply reads $p(x,y) = -\gamma \Delta h$, so that Eq. (3) reduces to

$$\nabla \Delta h - \frac{3 \eta \mathbf{U}}{\gamma h^2} = \mathbf{0}, \tag{6}$$

where \mathbf{U} is the two-dimensional (2D) depth-averaged velocity in the frame attached to the inclined plane. Throughout the paper we always work in this laboratory frame. Note that \mathbf{U} represents a local fluid velocity, which, in general, will be different from the global drop velocity. This equation should be complemented with the depth-averaged mass continuity equation

$$\partial_t h + \nabla \cdot (h \mathbf{U}) = 0. \tag{7}$$

Drops sliding at constant velocity U_0 with constant shape can be described by an interface $h(x - U_0 t, y)$, so that upon elimination of \mathbf{U} , we obtain an equation for $h(x,y)$,

$$3Ca \partial_x h = \nabla \cdot [h^3 \nabla \Delta h], \tag{8}$$

where $Ca = \eta U_0 / \gamma$ is the capillary number. If we now insert the similarity ansatz

$$h(x,y) = Ca^{1/3} x H(\zeta), \quad \text{with } \zeta = \frac{y}{x}, \tag{9}$$

one obtains an equation for $H(\zeta)$,

$$\begin{aligned} (1 + \zeta^2)^2 (H^3 H_{\zeta\zeta\zeta})_{\zeta} + 3 \zeta (1 + \zeta^2) (H^3 H_{\zeta\zeta})_{\zeta} + 2 \zeta (1 \\ + \zeta^2) H^3 H_{\zeta\zeta\zeta} + (1 + 3 \zeta^2) H^3 H_{\zeta\zeta} = 3(H - \zeta H_{\zeta}). \end{aligned} \tag{10}$$

This equation no longer depends explicitly on the capillary number Ca .

D. Boundary conditions

The corner profile $H(\zeta)$ is governed by a fourth-order equation, so we have to specify four boundary conditions. Due to symmetry around $\zeta=0$ we have to impose $H'(0) = H'''(0) = 0$, so one is left with two free parameters $H(0)$ and $H''(0)$. As an example, Fig. 3(a) displays numerical solutions of Eq. (10) that have $H(0)=3$, but with different initial curvatures $H''(0)$; a similar scenario is found for other $H(0)$. One sees that for small initial curvatures the solutions do not tend to zero, but, in fact, have a minimum height. This clearly does not correspond to the situation of a droplet with

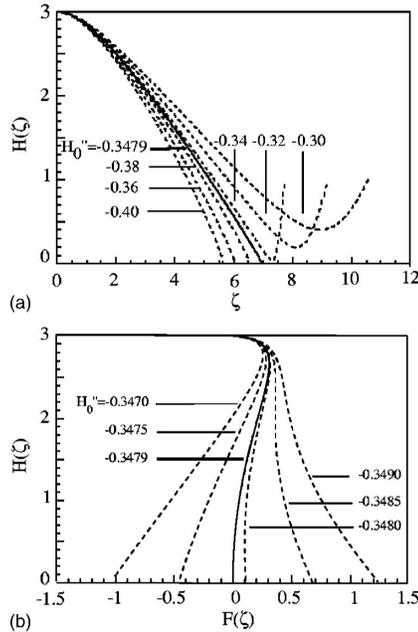


FIG. 3. (a) Solutions of Eq. (10) with $H(0)=3$ for different initial curvatures $H''(0)$. The solid line represents the separatrix between solutions that have a minimum and solutions that tend to zero. (b) Only this separatrix obeys global mass conservation; the total integrated flux $F(\zeta)$ should vanish as $H(\zeta)$ becomes zero (Ref. 36).

a contact line; in fact, we show below that there is a nonzero flux of liquid from the “droplet” into the “reservoir” region to the right of the minimum.

For strongly negative $H''(0)$, on the other hand, the solutions do tend to zero and one encounters the usual contact line singularity as $H \rightarrow 0$. In general, however, these solutions violate global conservation of mass; in order to be a physically reasonable solution of a drop sliding at steady state, it is necessary that in the frame comoving with the drop, the x flux integrated over a cross section is zero.²⁹ This argument is expressed mathematically by calculating the x flux between $y = -\zeta x$ and $y = \zeta x$, which will be denoted by $F(\zeta)$,

$$F(\zeta) = \int_0^\zeta d\zeta' H^3 \left([\zeta'(\zeta'^2 + 1)H_{\zeta'\zeta'}]_{\zeta'} + \frac{3}{H^2} \right). \quad (11)$$

For a derivation of this integral we refer to Ref. 29. This flux should vanish when $H(\zeta)$ tends to zero. In Fig. 3(b) we therefore show a parametric plot of $F(\zeta)$ vs $H(\zeta)$; only a single curve obeys the zero-flux condition when approaching the contact line. Hence for each $H(0)$ there is a unique $H''(0)$ that corresponds to a physical solution of the problem.

Let us now argue that this physical solution is precisely the *separatrix* between the solutions that tend to zero and the solutions that display a minimum in Fig. 3. We already mentioned above that whenever H has a minimum, the fluid velocity is directed from the drop region into the reservoir region. This can be understood directly from Fig. 3(a); the increase of H'' when approaching the minimum yields a de-

crease of capillary pressure along ζ . This results in a nonzero “outward” flux hU_\perp . When approaching the separatrix, however, the height of the minimum will ultimately tend to zero and hence yield a vanishing flux $hU_\perp \rightarrow 0$.

In the regime to the left of the separatrix, on the other hand, one truly encounters the singularity. Close to the contact line at $\zeta_c = \tan \Phi$, Eq. (10) will be dominated by the highest derivatives and reduces to $(1 + \zeta_c^2)^2 (H^3 H_{\zeta\zeta\zeta})_\zeta = -3\zeta_c H_\zeta$. This equation can be integrated once,

$$(1 + \tan^2 \Phi)^2 H''' = -\frac{3 \tan \Phi}{H^2} + \frac{c}{H^3}, \quad (12)$$

where c is the integration constant. First, note that this equation has the same structure as the lubrication equation for a one-dimensional contact line, which reads $h''' = -3Ca/h^2$. Second, we show in Sec. III that the fluid velocity close to the contact line is proportional to $H^2 H'''$, so that only the solution with $c=0$ corresponds to a finite velocity. For $c < 0$, the singularity gives rise to an unphysical source term at the contact line, which yields a nonzero global flux. For $c > 0$, on the other hand, the sign of the derivatives will change at $H = c/(3 \tan \Phi)$, which will later on give rise to a minimum. There is thus a single value of $H''(0)$ that corresponds to the physical solution, which verifies $c=0$.

To summarize, we have identified a one-parameter family of self-similar corner profiles. In order to make a comparison with experiments, it is convenient to simply parameterize the solutions by the corner angle $\Phi = \arctan \zeta_c$, where ζ_c indicates the location where $H \rightarrow 0$. This illustrates the strength of our analysis; for each value of the corner angle the model provides a prediction without any adjustable parameters.²⁹

III. RESULTS FOR THE SELF-SIMILAR CORNER MODEL

A. Velocity profiles

Perhaps the most interesting feature of the corner model is that it predicts the nontrivial two-dimensional velocity field that occurs within the corner singularity. Using Eq. (6), this velocity field follows from the height profile as $\mathbf{U} = (\gamma/3\eta)h^2 \nabla \Delta h$. Numerical evaluations of this equation lead to the vector representation of flow fields displayed in Figs. 4(a) and 4(b), for two typical values of the opening angle Φ .

Upon a close inspection of these velocity fields one finds that, close to the contact line, the direction of fluid flow always becomes perpendicular to the contact line. To elucidate this intriguingly robust observation it is convenient to introduce cylindrical coordinates, $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$, and to consider the radial and azimuthal velocity components, U_r and U_φ , respectively. We use the symbol φ to indicate the angle within the corner, so that $-\Phi \leq \varphi \leq \Phi$. The velocity components U_r and U_φ are plotted next to the vector fields in Figs. 4(c) and 4(d). At the symmetry axis $\varphi=0$, the flow is always purely radial as expected, since $U_\varphi=0$. Note that at $\varphi=0$ the velocity U_r is always larger than U_0 .³⁷ At the contact line ($\varphi=\Phi$), on the other hand, the radial component vanishes and the flow becomes purely perpendicular to the contact line. This property of perpendicular flow near a mov-

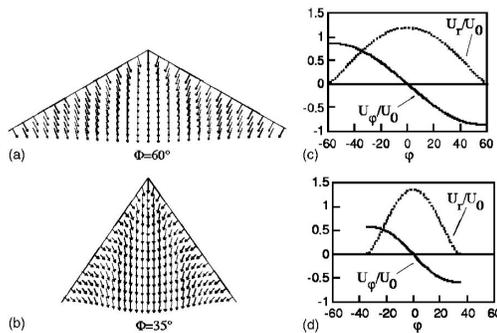


FIG. 4. On the left we show the velocity fields as predicted by the corner model for two opening angles, $\Phi=60^\circ$ and $\Phi=35^\circ$. The plots on the right represent the corresponding radial velocity U_r (dotted line) and the azimuthal velocity U_φ (solid line). Since $U_r=0$ at $\varphi=\Phi$, the velocity is locally perpendicular to the contact line.

ing contact line is not special for the corner model, but, in fact, it constitutes a fundamental property of moving contact lines;³³ a tangential velocity component would require diverging (or at least extremely large) gradients of the curvatures of the contact line itself. Hence, for macroscopically straight contact lines, i.e., contact lines with radius of curvature much larger than the molecular scale, the tangential velocity component has to vanish. We have been able to experimentally confirm this property of perpendicular flow near the contact line, both in the corner regime (Sec. IV) and for rounded drops.³³

In order to discuss the physics near the contact line in more detail, let us consider the explicit expressions of U_r and U_φ in terms of H ,

$$\begin{aligned} \frac{U_r}{U_0} &= -\frac{1}{3}H^2H'' \cos \varphi(1 + \tan^2 \varphi), \\ \frac{U_\varphi}{U_0} &= \frac{1}{3}H^2 \cos \varphi(1 + \tan^2 \varphi) \\ &\quad \times [3H'' \tan \varphi + H'''(1 + \tan^2 \varphi)]. \end{aligned} \quad (13)$$

These velocity components are independent of the radial distance r . As we saw in Fig. 4, the radial velocity U_r vanishes at the contact line. According to Eq. (13) this implies that $H^2H'' \rightarrow 0$ as $H \rightarrow 0$. At the same time U_φ , and hence H^2H''' , remains finite. This is consistent with Eq. (12); the physical solution for which $c=0$ has $H^2H''' = -3 \tan \Phi / (1 + \tan^2 \Phi)^2$. Inserting this into the expression for U_φ , one finds that $U_\varphi = -U_0 \sin \Phi$. Hence, we find that at the contact line, the local fluid velocity coincides with the normal velocity of the moving contact line. In this respect, the hydrodynamics close to the contact line in the corner regime is really the same as that of a 1D contact line with a reduced velocity $U_0 \sin \Phi$.

B. Geometrical properties

The corner model also provides a prediction for the geometrical properties of the interface. From Fig. 1(c) it can be seen that the cone has two characteristic angles that are easily measured experimentally; the angle in the (x,y) plane at

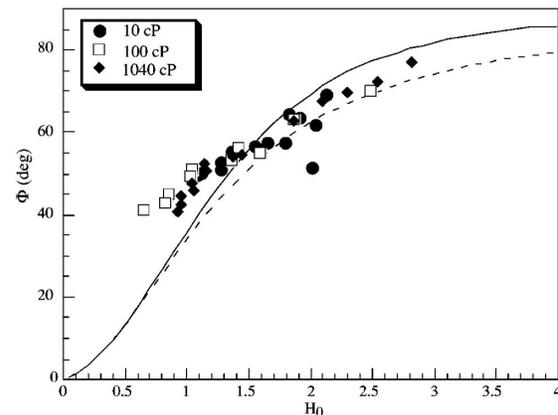


FIG. 5. Relationship between the corner angle Φ and $H_0 = \tan \theta / \text{Ca}^{1/3}$. The solid line is obtained by numerical solution of Eq. (10), which for small angles takes the asymptotic form of Eq. (14) (dashed line). The symbols are experimental data on drops of silicon oil for various viscosities, from Ref. 35.

$z=0$, which is twice the corner angle Φ , and the angle in the (x,z) plane at $y=0$. The second angle can be measured from a side view of the drop as the apparent contact angle θ [Fig. 2(c)].

The value of $\tan \theta$ can be obtained directly from Eq. (9) as $\tan \theta = H(0)\text{Ca}^{1/3}$. The model thus provides a relation between θ and Φ , since $H(0)$ is uniquely related to Φ . This is illustrated by the solid line in Fig. 5, showing Φ as a function of $H(0)$. The symbols appearing in the same figure have been deduced from experimental measurements of θ , via $H(0) = \tan \theta / \text{Ca}^{1/3}$, for a range of values of Φ . We thus find a good agreement between the prediction of the corner model, without any adjustable parameters, and experiments. Note that strictly speaking the lubrication approximation is only valid in the limit of small slopes, while in the experiments one encounters angles up to 25° . One could thus expect minor quantitative differences.

The solid line in Fig. 5 has been obtained numerically, but it is possible to obtain an approximate description for the relation between θ and Φ , in the limit $\Phi \ll 1$. Since at $\zeta = \tan \Phi$ one always encounters the boundary condition $H = 0$, one can attempt a scaling solution of the form $H(\zeta) = c\hat{H}(\zeta/\tan \Phi)$; the argument of \hat{H} can take values between -1 and 1 . Since the radial fluid velocity, and hence H^2H'' , should remain finite, we find that $c^3 = \tan^2 \Phi$. Inserting this scaling form in Eq. (10), one derives that at the symmetry axis $\hat{H}'''(0) \propto \tan^2 \Phi$. The deviations from a simple parabola thus become increasingly small as $\Phi \rightarrow 0$.³⁸ Combining a parabolic form of $H(\zeta)$ with the zero-flux condition $F(\zeta_c) = 0$, [Eq. (11)], one obtains

$$\tan^3 \theta = \frac{35}{16} \text{Ca} \tan^2 \Phi, \quad \text{when } \Phi \ll 1, \quad (14)$$

which has been plotted as a dashed line in Fig. 5. Note that the prefactor of the parabolic approximation in Ref. 29 is slightly different, due to a planar approximation of the flow.

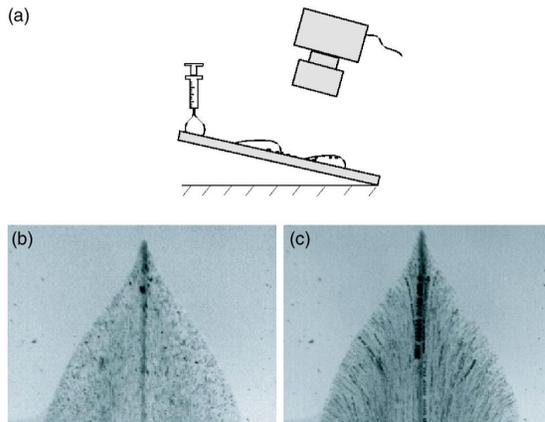


FIG. 6. (a) Schematic picture of the experiment; drops of silicon oil are deposited on an inclined plate covered with tracer particles. (b) The drops are filmed from above using a charge-coupled device (CCD) camera. (c) The trajectories of the tracers in the frame attached to the inclined plane obtained from superposition of successive images. Note that the trajectories start perpendicular to the contact line.

IV. PARTICLE IMAGE VELOCIMETRY MEASUREMENTS

In order to test the self-similar corner model in more detail we now present experimental measurements of the velocity profile at the rear of sliding drops, obtained by PIV. In Fig. 1 we have already seen that the experimental and theoretical flow fields are qualitatively very similar. In this section we provide a more quantitative comparison and indeed confirm the self-similarity of the velocity field in the experimentally accessible range.

A. Experimental setup

To visualize the velocity field at the rear of sliding drops, we performed experiments on partially wetting drops containing tracer particles. The experimental setup is sketched in Fig. 6. We consider millimeter-sized drops of silicon oil ($\eta = 50$ cP; $\gamma = 20$ mN m⁻¹), sliding down an inclined glass plate coated with fluoropolymers (FC725, sold by 3M). These conditions are the same as in Refs. 23 and 24, and provide a situation of partial wetting with a relatively small hysteresis of static contact angles (θ_{eq} between 45° and 52°). When sliding at a velocity $U_0 = 3$ mm/s ($Ca = 0.0075$), the drops exhibit a corner at the rear. Particles with diameters ranging from 1 to 10 μ m are homogeneously dispersed on the plate, so that a passing drop drags the particles downwards. This way, the majority of the tracers remain either at the free surface of the drop or at the solid-liquid interface.

The trajectories of the tracers in the frame attached to the inclined plane can now be visualized by superimposing images obtained at different times. We can already note from Fig. 6(c) that these trajectories leave the contact line perpendicularly, as was anticipated in Sec. III. A quantitative measurement of the local fluid velocity can now be obtained by particle image velocimetry, using the correlations between two successive pictures; the results presented in this paper

were obtained by averaging over 20 pictures. Such measurements on drops exhibiting a corner are rather difficult since the presence of the tracers perturbs the shape of the drop near the corner tip and induces pearling, i.e., emission of little droplets. We have therefore been limited to a measurement on a drop that exhibits a cusp-like structure at the rear (Fig. 6). As will be shown below, this does not seem to perturb the velocity field in the region away from the cusp.

The fact that not all tracers are localized at the free surface makes it difficult to access the absolute values of the velocities. The velocity field in the vertical z direction is Poiseuille-like, which has a maximum at the free surface and is zero at the plate. One effectively averages over tracers at different heights, but the precise distribution of particles cannot be controlled. Although this leads to an uncertainty for the absolute values, the direction of the velocity at a given horizontal position (x, y) will be independent of the height. Therefore, the angle Ψ defining the orientation of \mathbf{U} can be measured with a much greater precision and will be the central quantity of our study—the definition of Ψ is provided in Fig. 7(c). We furthermore obtain interesting results for the velocity components as well, albeit with more experimental noise.

B. Experimental results

The main prediction of the corner model is that the velocity field should be independent of the distance to the corner tip. To verify this self-similarity, we have plotted the experimental results with different symbols according to the distance to the tip; the slices drawn in Fig. 7(a) each have a width of 52 μ m. Note that we have defined the origin (x, y) = (0, 0) by extrapolating the straight contact lines away from the cusp. We first consider the orientation of the velocity field, Ψ , as a function of the position φ . The data shown in Fig. 7(c) indeed collapse onto a master curve that is independent of the distance from the corner tip. The velocity field in the corner regime is indeed self-similar, at least within the experimentally accessible range, which comprises at least half a decade (from 52 to 312 μ m). As a further test of the corner model, we imposed the curve Ψ as a function of φ obtained from the model for $\Phi = 35^\circ$ (solid line). Given the fact that there are no adjustable parameters, this curve is in very good agreement with the experimental data; small differences could be due to the assumption of small slopes underlying the lubrication approximation.

In Fig. 8 we have plotted the velocity components U_r and U_φ as a function of the position φ . These measurements are obtained from an average over particles at different heights, and therefore are much more scattered than the data for Ψ . To account for this averaging we have furthermore rescaled the data by an empirical factor of $1.15U_0$; if all particles would be localized at the free surface, one would require a factor of $3U_0/2$. Although the data are rather noisy, the results are consistent with the velocity fields obtained from the corner model (solid and dashed lines). In particular, it is clear that the radial velocity at the contact line vanishes, so that at the contact line the fluid velocity is truly perpendicular.

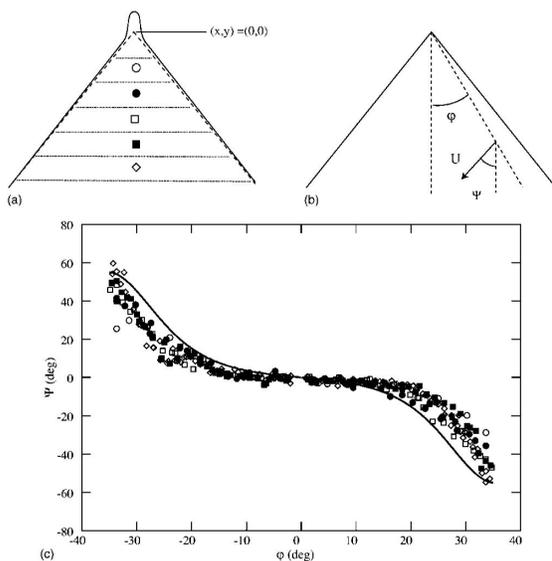


FIG. 7. (a) To test the self-similarity of the velocity, we have divided our data into slices of $52\text{-}\mu\text{m}$ width, at different distances from the corner tip. The position of the tip is defined by extrapolation of the contact lines away from the cusp. (b) Definition of Ψ , the orientation of the local fluid velocity U . (c) The experimental data for Ψ as a function of φ collapse on a single curve, due to the self-similarity of the velocity field. This master curve is in good agreement with the prediction of the corner model.

V. REAR OF THE DROP: A MODEL FOR CURVED CONTACT LINES

In Sec. IV B we have seen that the self-similar conical model provides a very good description of the flow within the corner. To be precise, it agrees with the experimental data in the regime where the contact lines on both sides of the symmetry axis are nearly straight. However, the contact line at the rear of the drop never forms an infinitely sharp corner, but was found to have a well-defined radius of curvature R (see Fig. 2). The experimental data of Ref. 35 have been

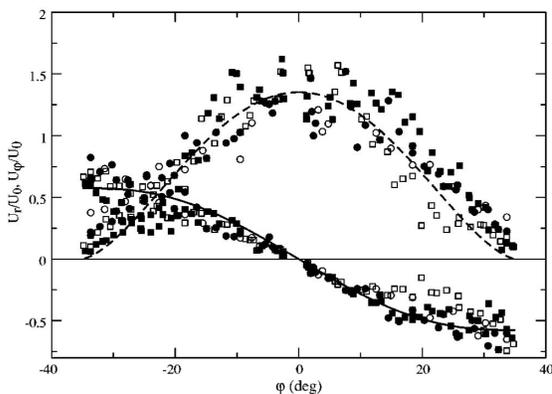


FIG. 8. Velocity components U_r and U_φ obtained experimentally at different distances from the corner tip (symbols), compared to the theoretical model (dashed and solid lines, respectively). The radial velocity vanishes at the contact line, indicating a locally perpendicular fluid velocity.

reproduced in Fig. 9; while the contact line curvature remains almost constant at low Ca , one observes a dramatic increase of $1/R$ when the singularity is formed at the rear. A similar curve is obtained for the contact angle θ , which has been measured at a macroscopic scale. It is well known that this macroscopic angle decreases for increasing Ca , and the experimental results in Fig. 10 clearly show that the transition to the corner occurs at a nonzero angle.

These observations provoke two fundamental questions. First, it is found experimentally that the corner angle adjusts itself such that the normal velocity, $Ca \sin \Phi$, remains at the maximum speed of dewetting Ca_c (Refs. 20 and 24) (see Fig. 2). The contact lines away from the rear are thus inclined with respect to the horizontal in order to avoid entrainment. At the rear, however, the local velocity of the contact line *does* exceed this maximum speed Ca_c , but still the drop does not leave a film or little drops. A first problem is thus to understand why curved contact lines can avoid entrainment, even above Ca_c . A second intriguing observation is that the length scale R at which the corner singularity is regularized ($\approx 100\ \mu\text{m}$) is neither the capillary length nor the microscopic molecular length; what determines the length scale of R ?

To address these questions we will develop a description of *curved moving contact lines*, in which the transverse curvature effects are taken into account up to the lowest order. We indeed find that the transition to entrainment is postponed by curving the contact line, and our results are consistent with experiments.

A. 1D lubrication equation for curved contact lines

Let us consider the effect of contact line curvature right at the symmetry axis of the drop. The governing lubrication equation becomes

$$\frac{\partial}{\partial x} (\partial_{xx}h + \partial_{yy}h)|_{y=0} = \frac{3\eta U_x}{\gamma h^2}, \tag{15}$$

which, in fact, is the x component of Eq. (6) at $y=0$. The x component of the velocity, U_x , is equal to the global speed U_0 at the rear of the drop, while in the self-similar corner regime it is slightly larger than U_0 (see Fig. 4). In order to keep the discussion transparent, however, we simply take $U_x=U_0$ to be constant throughout the analysis—in the Appendix we demonstrate that this hardly affects our results.

For a straight contact line one trivially has $\partial_{yy}h=0$, so that the problem becomes purely one dimensional, in the sense that there is only a dependence on x . For curved contact lines, however, this transverse curvature term gives a nonzero contribution and starts to play an important role when increasing $1/R$. In the Appendix we derive that $\partial_{yy}h = -h/(xR)$ up to the lowest order in $1/R$, so that one still has a closed one-dimensional description of the problem. This lowest-order contribution of the contact line curvature can be interpreted as a parabolic approximation of the cross section at a given distance from the rear x , but it is possible to show more rigorously that

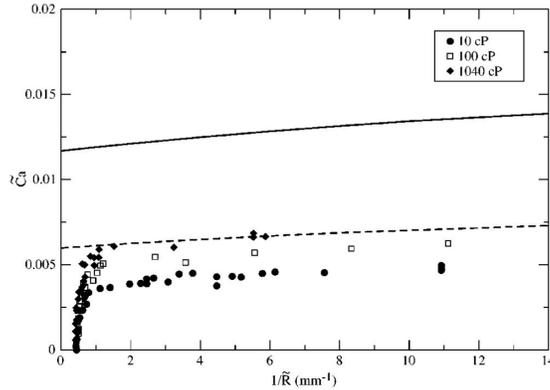


FIG. 9. The symbols are experimental data of contact line curvature $1/\tilde{R}$ vs \tilde{Ca} on drops of silicon oil.³⁵ ($\tilde{Ca} = Ca/\tan^3 \theta_{eq}$; $\tilde{R} = R \tan \theta_{eq}$). The curvature suddenly increases dramatically when approaching a critical \tilde{Ca}_c . The solid line represents the theoretical prediction for the maximum capillary number from Eq. (17); \tilde{Ca}_c can only increase by dramatically increasing $1/\tilde{R}$. The numerical values of \tilde{Ca}_c are not well predicted by the solid line, but a quantitative agreement can be obtained by slightly modifying the microscopic boundary condition (dashed line, see text).

$$\partial_{xyy} h|_{y=0} = \frac{1}{xR} \left(\frac{h}{x} - \partial_x h \right) + \mathcal{O} \left(\frac{1}{R^2} \right). \quad (16)$$

The higher-order terms originate from deviations from the parabolic shape, and can only be computed from a complete analysis incorporating the y dependence.

After rescaling the x direction with respect to the equilibrium contact angle, $\tilde{x} = x \tan \theta_{eq}$, we thus find the following one-dimensional equation for curved contact lines:

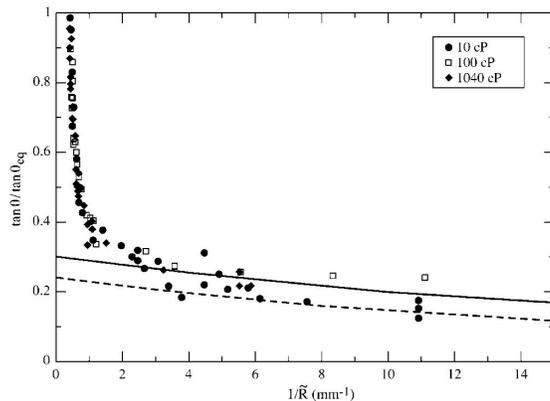


FIG. 10. The symbols are experimental data of contact line curvature $1/\tilde{R}$ vs macroscopic contact angle θ (Ref. 36). The solid line represents the minimum contact angle from Eq. (17); the contact angle can only continue to decrease by dramatically increasing $1/\tilde{R}$. The dashed line was obtained with a slightly modified microscopic boundary condition (see text).

$$h''' + \frac{1}{\tilde{R}\tilde{x}} \left(\frac{h}{\tilde{x}} - h' \right) = \frac{3\tilde{Ca}}{h^2}, \quad (17)$$

where $\tilde{Ca} = Ca/\tan^3 \theta_{eq}$ and $\tilde{R} = R \tan \theta_{eq}$. Since h and \tilde{x} are of the same order, it is clear that the curvature term will start to play a role when \tilde{R} and h become of the same order of magnitude. At small heights, i.e., $h \ll \tilde{R}$, the curvature term will thus be small compared to the viscous term and the physics reduces to that of a straight contact line. For experimental measurements performed at a macroscopic scale $h = L$, the relevant dimensionless parameter will thus be L/\tilde{R} .

Before we continue the analysis, let us try to understand qualitatively how the extra curvature term affects the hydrodynamics of curved contact lines. For receding contact lines, the slope of the interface decreases when increasing the height of the drop, i.e., $\theta_{macro} < \theta_{micro}$. Therefore, the local slope h' will always be smaller than h/\tilde{x} so that the $1/\tilde{R}$ term in Eq. (17) gives a positive contribution to the capillary forces. In the opposite case of $\theta_{macro} > \theta_{micro}$ this contribution becomes negative. We thus anticipate that contact line curvature provides an additional capillary driving mechanism in the case of receding contact lines, which helps to postpone the forced wetting transition. For advancing contact lines, on the other hand, it behaves as an additional source of dissipation.

B. Boundary conditions

A hydrodynamic description of moving contact lines raises the fundamental difficulty of the singularity as $h \rightarrow 0$, due to the divergence of the viscous forces. This singularity should be resolved on a microscopic, molecular length scale l , for example, by introducing slip boundary conditions.^{15,16} In the spirit of Voinov we assume that, apart from viscosity, there are no additional microscopic dissipation mechanisms, so one can impose the equilibrium contact angle θ_{eq} at this microscopic scale l .³ It was furthermore shown by Eggers that the macroscopic physics is only weakly dependent on the precise slip law, so we are allowed to boldly cut the solutions at $h=l$.^{16,39} In rescaled coordinates we thus encounter $h'=1$ at $h=l$ at $x_0 \approx l$ ($x=0$ corresponds to the position of the contact line). At the end of this section we come back to the validity of these two boundary conditions. Depending on the chemical composition of the fluid, this microscopic length should range from nanometers to several tens of nanometers, and we therefore take $l=10^{-8}$ m.^{23,24}

To close the problem we should provide a third boundary condition, which in general depends on the global properties of the droplet. Our description up to the lowest order in the curvature is only valid in the vicinity of the contact line, and hence, we cannot rigorously match the solutions of Eq. (17) to the global behavior of the drop. However, it was recently demonstrated that the critical capillary number for the problem of a plate withdrawn from a bath only weakly depends on the global geometry,¹⁶ the explicit dependence on the inclination angle of the plate shows up as a logarithmic factor. This allows us to perform the following semi-quantitative analysis. The solutions of Eq. (17) should cross-

over to the corner solutions, which have $\partial_{xx}h=0$ at a macroscopic scale L . In order for the solutions to have sufficient overlap, we therefore take $h'=0$ at $h=L$ as the third boundary condition for Eq. (17). Such an *ad hoc* boundary condition indeed provides a reasonable estimate for \tilde{Ca}_c ; for straight contact lines we numerically obtain that \tilde{Ca}_c scales roughly as $1/\ln(L/l)$, and the precise values lie within 30% (Ref. 40) of the exact results of Ref. 16. Although our approach is not rigorous, we are confident that it provides a semi-quantitative description of the dynamics of curved contact lines.

Since in typical experiments the maximum height of the drops is less than a millimeter, we take $L=10^{-4}$ m, so that $L/l=10^4$. However, let us make the following important remark. *A priori*, it is not clear at what scale the curved contact line solutions should be matched to the self-similar corner solutions. This matching should occur well below the capillary length (≈ 1 mm), but in principle it could be much smaller than the experimental scale L . If this were the case, however, one should even find smaller values of R than those presented in our paper. In this respect, our analysis possibly underestimates the curvature of the contact line at the rear. We come back to this point in the Discussion at the end of the paper.

C. The entrainment threshold for finite R

To investigate how the extra curvature term affects the dynamics of receding contact lines, we have numerically evaluated Eq. (17) for different values of $1/\tilde{R}$, with the parameters specified in the preceding paragraph. We found that beyond a certain value of the capillary number \tilde{Ca}_c , there no longer exist solutions consistent with the imposed boundary conditions. This corresponds to the maximum speed of dewetting or the entrainment threshold.¹⁴⁻¹⁶ Interestingly, this \tilde{Ca}_c depends on the curvature of the contact line; the solid line in Fig. 9 shows that \tilde{Ca}_c increases with $1/\tilde{R}$. This implies that the drop can avoid entrainment by increasing the contact line curvature at the rear.

This entrainment threshold occurs at a nonzero macroscopic slope,¹⁴ i.e., $h' \neq 0$ at $h=L$. In Fig. 10 we plot this critical slope, $\tan \theta_c$, as a function of $1/\tilde{R}$ (solid line); the critical contact angle decreases as a function of the contact line curvature. This is in good agreement with the symbols representing experimental measurements of the macroscopic contact angle as a function of $1/\tilde{R}$. This angle is first observed to decrease continuously, due to an increase of \tilde{Ca}_c , without significant changes of the contact line curvature. Approaching the critical speed of dewetting, however, a further decrease of the contact angle has to be accompanied by a dramatic increase of the contact line curvatures. This increase is well predicted by Eq. (17). The experimental data do not extend below $R \approx 80 \mu\text{m}$, around which a cusp is formed at the rear of the drop and small droplets are emitted.

Analyzing the experimental data in terms of the capillary number, however, we find a striking quantitative discrepancy with the prediction of our model; the experimental data shown in Fig. 9 follow a similar trend as the theoretical

curve (solid line) but the numerical values of \tilde{Ca}_c differ by about a factor of 2.⁴¹ Let us now make the following observation. Within the lubrication theory, the numerical value of the critical capillary number is very sensitive to the microscopic boundary condition on $\partial_x h|_l$, since $Ca_c = \tilde{Ca}_c (\partial_x h|_l)^3$. That is, if the slope of the interface at a microscopic scale would be about 20% smaller than the equilibrium contact angle θ_{eq} , one would already lower the critical capillary number by a factor of 2. This is illustrated by the dashed curve in Fig. 9, which has been obtained from the microscopic boundary condition $h'=0.8$ (instead of $h'=1$). Given the fact that overall, the theoretical predictions of the lubrication theory work very well, the experimental data suggest that at high Ca , the microscopic contact angle starts to deviate significantly from θ_{eq} .

D. Qualitative features from energy balance

As was shown by de Gennes,¹⁴ one can obtain a simplified, but very insightful description of dynamic contact lines from a global energy balance. Formally one would obtain a depth-averaged energy balance by multiplying both sides of Eq. (17) by hU_0 , and integrating once from a microscopic to a macroscopic position x . By estimating the contribution of each of the terms, one already captures qualitative features of the physics. Note that different approaches or approximations can lead to slightly different laws for the macroscopic contact angle as a function of Ca .^{3,4,6} Our aim here is not to fine-tune any of these models, but just to illustrate how contact line curvature might affect the dynamics.

One can estimate the integrated viscous dissipation by approximating the geometry near the contact line by a wedge with a macroscopic contact angle θ ; this yields $3\eta U_0^2 \ln(L/l)/\tan \theta$. Without the $1/\tilde{R}$ term, this dissipation should be compensated by the unbalanced Young force $\gamma U_0 (\cos \theta - \cos \theta_{eq})$, resulting into de Gennes' law for the macroscopic or dynamic contact angle θ .¹⁴ Even though this argument ignores the strong curvatures of the interface it does capture the entrainment transition at a nonzero contact angle, as observed for the sliding drops (Fig. 10). Note, however, that the predicted angle, $\theta_c = \theta_{eq}/\sqrt{3}$, is somewhat larger than those observed experimentally.

Let us now estimate the contribution of the additional term in Eq. (17). In Sec. V A we argued that this term provides additional capillary forces for receding contact lines ($\theta < \theta_{eq}$), while it favors dissipation for advancing contact lines ($\theta > \theta_{eq}$). At low speeds we can therefore expect the integrated contribution to scale as $(\theta_{eq} - \theta)/R$, so that we obtain a modified energy balance,

$$\left(\theta_{eq}^2 - \theta^2 + \alpha \frac{L}{R} [\theta_{eq} - \theta] \right) = \frac{6Ca \ln(L/l)}{\theta}, \quad (18)$$

where we have developed $\cos \theta$ for small θ . The factor L emerges from the integration from l to L , and α is expected to be of order unity.

Although the linear correction term in Eq. (18) can only be justified in the limit of small Ca , it is interesting to see that Eq. (18) indeed predicts a shift of the entrainment

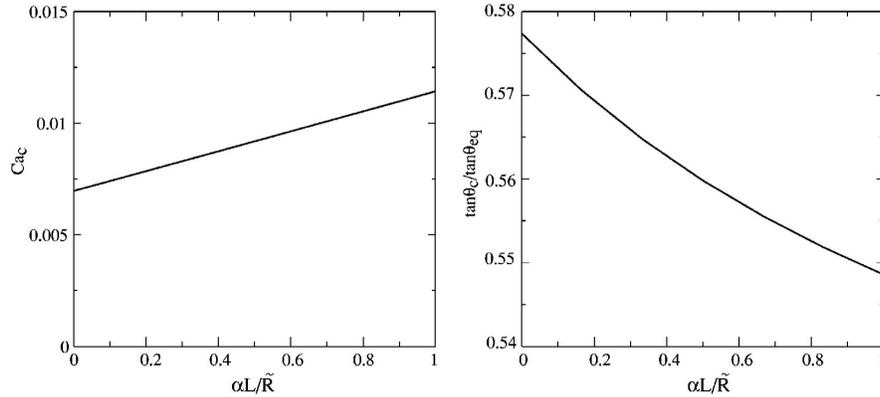


FIG. 11. The critical capillary number, \widetilde{Ca}_c , and critical slope, $\tan \theta_c / \tan \theta_{eq}$, as a function of the dimensionless contact line curvature $\alpha L / \widetilde{R}$ obtained from Eq. (18). These features are in qualitative agreement with full simulations of Eq. (17).

threshold due to curvature of the contact line. This is illustrated in Fig. 11 where we plot Ca_c and the minimum angle θ_c as a function of the curvature, computed from Eq. (18). This qualitatively reproduces the features of the full numerical integration in Figs. 9 and 10.

VI. DISCUSSION

In this paper we have analyzed the three-dimensional flow and morphology of the corner singularity at the rear of sliding drops. We have provided a detailed comparison between theoretical predictions from similarity solutions of the lubrication equations, and direct experimental measurements. The relevance of the similarity solutions is emphasized by the excellent agreement for the nontrivial velocity field at the rear of the drop. A striking feature of this flow is that the fluid velocity at the contact line is always oriented perpendicularly to the contact line, while its absolute value coincides with the normal velocity of the contact line.

We furthermore analyzed the transition from rounded to cornered drops, by developing a model for curved contact lines. We found that the forced wetting transition can be postponed by increasing the curvature of the contact line at the rear of the drop. This strongly curved part serves as a small-scale regularization of the corner singularity, and its typical length scale R decreases rapidly when Ca approaches the transition. The general scenario is thus that *the drop can avoid the forced wetting transition* by simultaneously developing a strongly curved contact line at the rear of the drop, and the straight inclined contact lines at the sides. This morphology mobilizes additional capillary driving forces due to interface curvatures perpendicular to the direction of the flow.

The results presented in this paper strongly suggest that the structure and the flow in the corner are entirely governed by a balance between viscous and capillary forces. This contrasts the approach by Ben Amar, Cummings, and Pomeau,³⁴ in which all viscous forces are assumed to be effectively localized at the contact line so that the shape of the free surface follows from a balance between gravity and surface tension. While this assumption allows us to resolve the glo-

bal shape of the drop, it cannot be expected to describe structures of scales below the capillary length. For example, the existence of a purely conical shape [Fig. 2(c)] crucially requires viscosity; a balance between gravity and surface tension would yield a strongly convex side view.³⁴ To further quantify this we have estimated the distance from the contact line at which gravity and viscous forces attain the same magnitude, directly from our experimental data.⁴² Figure 12 clearly shows that viscosity dominates over gravity in basically the entire corner region.

Let us also mention that there exist fully two-dimensional numerical simulations using a disjoining pressure with a precursor film, in which cusping droplets have been observed.^{22,43} At present, however, such simulations can only incorporate a limited spatial resolution, i.e., $l_{micro}/l_\gamma \sim 10^{-2}$, and appear to miss the experimentally observed evolution of the corner singularity as a function of Ca . In this paper we avoid this numerical problem by residing to one-dimensional descriptions of the two-dimensional flow, which allows resolving the physically relevant length scales.

The present work provokes a number of questions. The critical values of Ca predicted by the curved contact line model differ by about a factor of 2 from the experimental values. A similar disagreement was encountered by Hocking for the problem of a plate withdrawn from a bath.¹⁵ We suggest that this may provide fundamental information on the microscopic boundary conditions; one recovers the experimental results when taking a microscopic contact angle slightly below the equilibrium angle θ_{eq} . It would be interesting to see whether this could be captured by including a microscopic disjoining potential.^{7,8,21,22,44} Such an approach allows us to explicitly incorporate microscopic physics, from which effective microscopic boundary conditions emerge without additional assumptions. Results by Thiele, Velarde, Neuffer, Bestehorn, and Pomeau²¹ and Thiele, Neuffer, Bestehorn, Pomeau, and Velarde²² in which contact angles are observed to decrease with velocity even at very small scales, appear to be consistent with our findings. Another reason for the discrepancy may be that surface roughness, which has not been taken into account here, can lower the critical

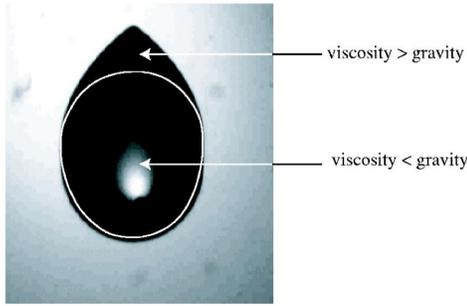


FIG. 12. One can separate the viscosity-dominated regime from the gravity-dominated regime by equating the corresponding terms in the full lubrication equation (Ref. 42). It is clear that viscous effects are dominant in the entire corner regime, and not only close to the contact line. The remarkable asymmetry between the front and the back of the drop has two origins: (i) $\partial h / \partial x > 0$ at the rear and therefore reduces the effect of gravity, while at the front $\partial h / \partial x < 0$, so that gravity is enhanced (Ref. 42). (ii) the macroscopic contact angles at the rear are much smaller than those at the front, resulting into larger distances to attain the cross-over height.

speed.¹⁹ However, the values of the critical contact angle predicted by this theory are much larger than those observed experimentally.

Finally, we have not addressed the selection of the corner angle Φ as a function of the capillary number, which requires a proper matching of the singular behavior near the contact line to the global corner geometry. The difficulty is that a truly self-similar interface has no intrinsic length scale, and is incompatible with the usual wetting boundary conditions imposed at a microscopic scale. We speculate that the finite curvature at the rear effectively provides a length scale; only when R becomes orders of magnitudes smaller than the capillary length l_γ , which forms the macroscopic cutoff, the corner can no longer obey physical wetting boundary conditions. This would explain why the formation of a cusp emitting little drops coincides with $R/l_\gamma \rightarrow 0$.³⁵

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Howard Stone, Adrian Daerr, and Bruno Andreotti for many valuable discussions. This work was supported by a Marie Curie Intra-European Fellowship (MEIF-CT2003-502006) within the sixth European Community Framework Programme.

APPENDIX: CURVED CONTACT LINES

In this appendix we derive the lowest-order term of the transverse capillary pressure $\partial_{yy}h$ for a moving contact line that has a finite radius of curvature R . We then show that gradients of the velocity $U_x(x)$ complicates the analysis presented in Sec. V, but that it has little impact on the results.

Since locally, the contact line can be described by a parabola $x = y^2 / (2R)$, the relevant dimensionless variable in this problem will be $\xi = y / \sqrt{2Rx}$, which can range from -1 to 1 . Without loss of generality, we parametrize the interface as

$$h(x, y) = f(x) \left[1 - \xi^2 \right] \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_{2n}(x) \xi^{2n} \right]. \quad (\text{A1})$$

The function $f(x)$ is simply the height profile at the symmetry axis of the drop, i.e., $h(x, y=0)$, while we write the cross section of the interface in a polynomial expansion. We have conveniently factored out the term that vanishes at the contact line. Note that the functions $f(x)$ and $a(x)$ implicitly depend on R ; eventually, the goal is to determine how the center profile $f(x)$ is affected by a finite R .

In Eq. (15) we have to evaluate $\partial_{xyy}h$ at the symmetry axis $y=0$. Using the parametrization introduced above this becomes

$$\partial_{xyy}h|_{y=0} = -\frac{1}{R} \left[(1 - a_2) \partial_x \left(\frac{f}{x} \right) - a_2' \frac{f}{x} \right], \quad (\text{A2})$$

and thus requires explicit knowledge of $a_2(x)$. Let us now make the following crucial observation. In order to avoid a singularity of the slope of the interface when going around the drop, it turns out that all $a(x)$ should vanish as $x \rightarrow 0$. For example, the contact angle θ at the rear of the drop simply follows from $\tan \theta = f'$, while elsewhere on the contact line

$$\tan \theta = |\nabla h|_{\xi=\pm 1} = \frac{f(x)}{x} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_{2n}(x) \right] \sqrt{1 + \frac{2x}{R}}. \quad (\text{A3})$$

In order that θ varies continuously along the contact line, we thus require that $\sum a_{2n}(x)$ vanishes in the limit $x \rightarrow 0$. Repeating the same argument for contours at arbitrary fixed values $|\xi| < 1$, one finds that, in fact, all $a_{2n}(x)$ vanish individually at $x=0$.

We can thus write $a_2(x) \approx a_2' x$, which should be of order $\mathcal{O}(x/R)$ since R provides the only length scale for a_n' . This results in the expression of Eq. (16),

$$\partial_x \partial_{xyy}h|_{y=0} = \frac{1}{xR} \left(\frac{f}{x} - f' \right) + \mathcal{O} \left(\frac{1}{R^2} \right). \quad (\text{A4})$$

Let us now address the approximation that $U_x(x) = U_0$ that was made in Sec. V. From the continuity equation it is clear that this approximation disregards the velocity component U_y ; although U_y vanishes at the symmetry axis, the gradient $\partial_y U_y$ can be nonzero. To properly take these gradients into account one should thus incorporate continuity and start from Eq. (8). Using the parametrization of Eq. (A1) and keeping only the lowest order in $1/R$, we then obtain a fourth-order equation,

$$\partial_x [f^3 f'''] = 3Ca f' + \frac{1}{R} \partial_x \left\{ f^3 \partial_x \left[\frac{f}{x} \right] \right\} + \frac{1}{R} f^3 \partial_{xx} \left[\frac{f}{x} \right]. \quad (\text{A5})$$

Without the last term on the right-hand side, one could immediately integrate this equation to Eq. (17). To investigate the effect of the extra term, we have numerically integrated this fourth-order equation; this yields results that are very similar to those presented in Sec. V. We have therefore preferred to discuss the physics of rounded drops using the simplified third-order equation instead of Eq. (A5).

- ¹C. Huh and L. E. Shrivens, "Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line," *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 85 (1971).
- ²E. B. Dussan, V. Davis, and S. H. Davis, "On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface," *J. Fluid Mech.* **65**, 71 (1974).
- ³O. V. Voinov, "Hydrodynamics of wetting," *Fluid Dyn.* **11**, 714 (1976).
- ⁴R. G. Cox, "The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface," *J. Fluid Mech.* **168**, 169 (1986).
- ⁵L. M. Hocking, "The spreading of a thin drop by gravity and capillarity," *Q. J. Mech. Appl. Math.* **36**, 55 (1983).
- ⁶T. D. Blake, J. De Coninck, and U. D'Ortuna, "Models of wetting: Immiscible lattice Boltzmann automata versus molecular kinetic theory," *Langmuir* **11**, 4588 (1995).
- ⁷L. M. Pismen and Y. Pomeau, "Disjoining potential and spreading of thin liquid layers in the diffuse-interface model coupled to hydrodynamics," *Phys. Rev. E* **62**, 2480 (2000).
- ⁸L. W. Schwartz, R. V. Roy, R. R. Eley, and S. Petrash, "Dewetting patterns in a drying liquid film," *J. Colloid Interface Sci.* **234**, 363 (2001).
- ⁹U. Thiele, K. John, and M. Bär, "Dynamical model for chemically driven running droplets," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027802 (2004).
- ¹⁰P. Seppacher, "A numerical study of a moving contact line in Cahn–Hilliard theory," *Int. J. Eng. Sci.* **34**, 977 (1996).
- ¹¹Y. D. Shikhmurzaev, "Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems," *J. Fluid Mech.* **334**, 211 (1997).
- ¹²Y. Pomeau, "Recent progress in the moving contact line problem: A review," *C. R. Mec.* **330**, 207 (2002).
- ¹³S. F. Kistler and P. Schweizer, *Liquid Film Coating—Scientific Principles and Their Technological Implications* (Kluwer, Dordrecht, 1997).
- ¹⁴P. G. de Gennes, "Deposition of Langmuir–Blodgett layers," *Colloid Polym. Sci.* **264**, 463 (1986).
- ¹⁵L. M. Hocking, "Meniscus draw-up and draining," *Eur. J. Appl. Math.* **12**, 195 (2001).
- ¹⁶J. Eggers, "Hydrodynamic theory of forced dewetting," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094502 (2004).
- ¹⁷D. Quéré, "On the minimal velocity of forced spreading in partial wetting," *C. R. Acad. Sci., Ser. II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers.* **313**, 313 (1991).
- ¹⁸L. D. Landau and B. V. Levich, "Dragging of a liquid by a moving plate," *Acta Physicochim. URSS* **20**, 17, 42 (1942); B. V. Derjaguin, "On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying," *ibid.* **20**, 349 (1943).
- ¹⁹R. Golestanian and E. Raphael, "Relaxation of a moving contact line and the Landau–Levich effect," *Europhys. Lett.* **55**, 228 (2001).
- ²⁰T. D. Blake and K. J. Ruschak, "A maximum speed of wetting," *Nature (London)* **282**, 489 (1979).
- ²¹U. Thiele, M. G. Velarde, K. Neuffer, M. Bestehorn, and Y. Pomeau, "Sliding drops in the diffuse interface model coupled to hydrodynamics," *Phys. Rev. E* **64**, 061601 (2001).
- ²²U. Thiele, K. Neuffer, M. Bestehorn, Y. Pomeau, and M. G. Velarde, "Sliding drops on an inclined plane," *Colloids Surf., A* **206**, 87 (2002).
- ²³T. Podgorski, J. M. Flesselles, and L. Limat, "Corners, cusps and pearls in running drops," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 036102 (2001).
- ²⁴A. Daerr, N. Le Grand, L. Limat, and H. A. Stone, "Drops sliding along an inclined plane: Experiments versus 3D hydrodynamical model," *Proceedings of the Fifth European Coating Symposium, 17–19 September 2003, Polytype Converting, Fribourg, 2004*, edited by P. M. Schweizer.
- ²⁵U. Thiele and E. Knobloch, "Front and back instability of a liquid film on a slightly inclined plate," *Phys. Fluids* **15**, 892 (2003).
- ²⁶A. G. Gonzales, J. Diez, J. Gomba, R. Gratton, and L. Kondic, "Spreading of a thin two-dimensional strip of fluid on a vertical plane: Experiments and modeling," *Phys. Rev. E* **70**, 026309 (2004).
- ²⁷G. Reiter and A. Sharma, "Auto-optimization of dewetting rates by rim instabilities in slipping polymer films," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 166103 (2001).
- ²⁸H. A. Stone, L. Limat, S. K. Wilson, J.-M. Flesselles, and T. Podgorski, "Corner singularity of a contact line moving on a solid surface," *C. R. Phys.* **3**, 103 (2002).
- ²⁹L. Limat and H. A. Stone, "Three-dimensional lubrication model of a contact line corner singularity," *Europhys. Lett.* **65**, 365 (2004).
- ³⁰X. D. Shi, M. P. Brenner, and S. R. Nagel, "A cascade structure in a drop falling from a faucet," *Science* **265**, 157 (1994); M. Brenner, J. R. Lister and H. A. Stone, "Pinching threads, singularities and the number 0.0304...", *Phys. Fluids* **8**, 2827 (1996); J. Eggers, "Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows," *Rev. Mod. Phys.* **69**, 865 (1997).
- ³¹I. Cohen and S. R. Nagel, "Scaling at a selective withdrawal transition through a tube suspended above the fluid surface," *Phys. Rev. Lett.* **88**, 074501 (2002); W.W. Zhang, "Viscous entrainment from a nozzle: Singular liquid spouts," *ibid.* **93**, 184502 (2004).
- ³²J. Eggers, "Air entrainment through free-surface cusps," *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4290 (2001); E. Lorenceau, F. Restagno, and D. Quéré, "Fracture of a viscous liquid," *ibid.* **90**, 184501 (2003).
- ³³E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, and L. Limat, "Boundary condition in the vicinity of a dynamic contact line," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 024503 (2005).
- ³⁴M. Ben Amar, L. J. Cummings, and Y. Pomeau, "Transition of a moving contact line from smooth to angular," *Phys. Fluids* **15**, 2949 (2003).
- ³⁵Recent experiments show that as the corner develops, there is a tremendous increase of contact line curvature in a very narrow range of Ca. These results will be published in a forthcoming paper, by the same authors as of Ref. 24.
- ³⁶Note that the curve $H(\zeta)$ vs $F(\zeta)$ is different from the one presented in Ref. 29, which had a problem with numerical precision. However, the conclusions remain unaltered.
- ³⁷In the frame comoving with the droplet, mass conservation requires that the total flux across a cross section vanishes, cf. Eq. (11). Since at the contact line the downward velocity U_x is smaller than the global drop speed U_0 , this locally corresponds to an "upstream" velocity in the comoving frame. To compensate for this, the velocity at $\varphi=0$ will be larger than U_0 .
- ³⁸The solutions never become purely parabolic; Eq. (12) shows that the higher-order derivatives become dominant close to the contact line. However, our numerical curves indicate that deviations from a simple parabola become increasingly localized to the contact line when $\Phi \rightarrow 0$.
- ³⁹J. Eggers, "Toward a description of contact line motion at higher capillary numbers," *Phys. Fluids* **16**, 3491 (2004).
- ⁴⁰We have compared our results for \bar{Ca}_c to Eq. (9) of Ref. 16, by taking $L = l_\gamma/10$ (l_γ being the capillary length) and by varying the geometric parameter $\theta_{eq}^*/\theta_{plate}$ from 0.1 to 10.
- ⁴¹Note that for increasing viscosity, which in this case corresponds to an increasing microscopic length l of the silicon oil polymer chains, the critical capillary number is slightly increasing. This is consistent with the typical scaling of $Ca \propto 1/\ln(L/l)$.
- ⁴²We have equated the absolute values of the viscous term, $3\eta U/(\gamma h^2)$, and the gravitational term, $(\sin \alpha e_x - \cos \alpha \nabla h)/l_\gamma^2$, which appear in the full lubrication equation. This provides an objective cross-over height that is determined directly from experimental measurements; close to the contact line we know the slope ∇h from measurements using a laser sheet,³³ α is the inclination angle of the plane, while $|U|$ is simply the normal velocity of the contact line.
- ⁴³M. Bestehorn and K. Neuffer, "Surface patterns of laterally extended thin liquid films in three dimensions," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 046101 (2001).
- ⁴⁴P. G. de Gennes, X. Hua, and P. Levinson, "Dynamics of wetting: Local contact angles," *J. Fluid Mech.* **212**, 55 (1990).

Bibliographie

- [1] P-G de Gennes, F. Brochart-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- [2] F. Brochart-Wyart. *La juste argile : introduction à la matière molle. Chapitre 1 : Histoires de gouttes : capillarité et mouillage*. Les Editions de Physique, 1995.
- [3] S.F. Kistler and P.M. Schweizer. *Liquid film coating - Scientific principles and their technological implications*. Chapman & Hall, 1997.
- [4] T. Podgorski. *Ruissellement en conditions de mouillage partiel*. PhD thesis, Université Paris 6, 2000.
- [5] N. Le Grand, A. Daerr, and L. Limat. Shape and motion of drops sliding down an inclined plane. accepted to *J. Fluid Mech.*
- [6] L. Limat and H. A. Stone. Three dimensional lubrication model of a contact line corner singularity. *Europhys. Lett.*, 65(3) :365–371, 2004.
- [7] E.B. Dussan. On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact lines. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 11 :371–400, 1979.
- [8] P-G. de Gennes. wetting : statics and dynamics. *Rev Mod. Phys.*, 57 :827–, 1985.
- [9] T.D. Blake and K.J. Ruschak. *Wetting : static and dynamic contact lines*. Chapman & Hall, 1997.
- [10] J-F. Joanny and P.G de Gennes. Model for contact angle hysteresis. *J. Chem Phys.*, 81(1) :552–562, 1990.
- [11] J-F. Joanny and M.O. Robbins. Motion of a contact line on a heterogenous surface. *J. Chem Phys.*, 92(5) :3206–3212, 1990.
- [12] E.B. Dussan. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. part 2. small drops or bubbles having contact angles of arbitrary size. *J. Fluid Mech.*, 151 :1–20, 1985.

- [13] C. Huh and L.E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Coll. Int. Sc.*, 35(1) :85–101, 1971.
- [14] E.B. Dussan. The moving contact line : the slip boundary condition. *J. Fluid Mech.*, 77(4) :665–684, 1976.
- [15] R.G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. *J. Fluid. Mech.*, 168 :169–220, 1986.
- [16] O.V. Voinov. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11 :714–, 1976.
- [17] P-G. de Gennes, X. Hua, and P. Levinson. Dynamics of wetting : local contact angles. *J. Fluid. Mech.*, 212 :55–63, 1990.
- [18] Y. Shikhmurzaev. Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems. *J. Fluid Mech.*, 334 :211–249, 1997.
- [19] Y. Pomeau. Représentation de la ligne de contact mobile dans les équations de la mécanique des fluides. *C. R. Acad. Sc.*, 11 :411–, 2000.
- [20] T.D. Blake, J. De Coninck, and U. d’Ortona. Models of wetting : immiscible lattice boltzmann automata versus molecular kinetic theory. *Langmuir*, 11 :4588–4592, 1995.
- [21] T.Podgorski, J-M Flesselles, and L. Limat. Corners, cusps and pearls in running drops. *Phys. Rev. Lett.*, 87(3) :036102, 2001.
- [22] J. Buehrle, S. Herminghaus, and F. Mugele. Interface profiles near three-phase contact lines in electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, 91(8) :086101, 2003.
- [23] C.G. Ngan and E.B. Dussan V. On the nature of the dynamic contact angle : an experimental study. *J. Fluid Mech.*, 118 :27–, 1982.
- [24] H.P.Kavehpour, B.Ovryn, and G.H.McKinley. Microscopic and macroscopic structure of the precursor layer in spreading viscous drops. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :196104, 2003.
- [25] R.L. Hoffman. A study of the advancing interface. i. interface shape in liquide gas systems. *J. Coll. Int Sc.*, 50 :228–241, 1975.
- [26] L. Tanner. On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact liines. *J. Phys. D*, 12 :1473–, 1979.
- [27] M. Fermigier and P. Jenffer. an experimental investigation of the dynamic contact angle in liquid/liquid systems. *J. Coll. Int. Sc.*, 146 :226–, 1991.

-
- [28] E.B. Gutoff and C.E. Kendrick. dynamic contact angles. *AIChE Journal*, 28(3) :459–466, 1982.
- [29] E. Rio, A. Daerr, and L. Limat. Probing with a laser sheet the contact angle distribution along a contact line. *J. Coll. Int. Sc.*, 269 :164, 2003.
- [30] A.W. Adamson and A.P. Gast. *Physical Chemistry of surfaces*, volume Ch. X. Wiley & Sons, 1997.
- [31] C. Allain, D. Aussere, and F. Rondelez. A new method for contact angle measurements of sessile drops. *J. Coll. Int. Sc.*, 107(1) :5–13, 1985.
- [32] A-M. Cazabat, F. Heslot, S. M. Troian, and P. Carles. Fingering instability of thin spreading films driven by temperature gradients. *Nature*, 346 :824–826, 1999.
- [33] H.S. Khesgi and L.E. Scriven. Measurement of liquid film profiles by moire topography. *Chem. Eng. Sci.*, 38 :525–, 1983.
- [34] C. Andrieu, C. Sykes, and F. Brochard-Wyart. Dynamics of fast dewetting on model solid substrates. *J. Adhesion*, 58 :15, 1996.
- [35] M.F.G Johnson, R.A. Schutler, and S.G. Bankoff. Fluorescent imaging system for global measurement of liquid film thickness and dynamic contact angle in free surface flows. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(11) :4097–4102, 1997.
- [36] R.T. Godwin. *An Investigation of a Viscous Coating Flow*. PhD thesis, Stanford University, 1991.
- [37] A. Buguin, L. Vovelle, and F. Brochard-Wyart. Shocks in inertial dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1183–1186, 1999.
- [38] A.G. Gonzales, J. Diez, J. Gomba, and R. Gratton. Spreading of a thin two-dimensional strip of fluid on a vertical plane : experiments and modeling. *Phys. Rev. E*, 70 :026309, 2004.
- [39] V.R. Roy. Modelisation and simulation of film, drops and rivulet flows. *private communication*, 2003.
- [40] R. Burley and B.S. Kennedy. An experimental study of air entrainment at a solid/liquid/gas interface. *Chem. Engineering Sc.*, 31 :901–911, 1976.
- [41] M. Yamamura, H. Miura, T. Kajiwara, and K. Adachi. Postponed air entrainment in particle dispersion : air film splitting. In *proceedings of the 5th European Coating Symposium*, ISBN 3-033-00139-4, 2003.
-

- [42] H. Benkreira, R. Pael, I. Khan M. Zandi, and O. Cohu. Substrate characteristics and their effects in air entrainment in dip and curtain coating. In *proceedings of the 5th European Coating Symposium*, ISBN 3-033-00139-4, 2003.
- [43] T.D. Blake and K.J. Ruschak. A maximum speed of dewetting. *Nature*, 282 :489–492, 1979.
- [44] E. Lorenceau, F. Restagno, and D. Quere. Fracture of a viscous liquid. *Phys. rev. Lett.*, 90(18) :184501, 2003.
- [45] M. Legendre, T. Maxworthy, P. Pettjeans, and P. Kurowski. Cusp obtenu par l’action de cylindres contrarotatifs. In *8ème Journées de la Matière Condensée*, Actes, 412, page 074501, minicolloque 17, Marseille, 27-30 août 2002.
- [46] I. Cohen and S.R. Nagel. Scaling at the selective withdrawal transition through a tube suspended above the fluid surface. *Phys. rev. Lett.*, 88(7) :074501, 2002.
- [47] J. Snoeijer, E. Rio, N. Le Grand, and L. Limat. Self-similar flow and contact line geometry at the rear of cornered drops. *Phys. of Fluids*, 17 :072101, 2005.
- [48] H.A. Stone, L. Limat, S.K. Wilson, J-M. Flesselles, and T. Podgorski. Singularité anguleuse d’une ligne de contact en mouvement sur un substrat solide. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t.2(Serie IV) :1–8, 2001.
- [49] L. M. Hocking. Meniscus drax-up and draining. *Eur. J. Appl. Math*, 12 :195, 2001.
- [50] G.I. Taylor and D.H. Michael. On making holes in a sheet of fluid. *J. Fluid. Mech*, 58(4) :625–639, 1973.
- [51] C.Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Dynamics of dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :715–718, 1991.
- [52] D.E. Hartley and W. Murgatroyd. Criteria for the break-up of thin liquid layers flowing isothermally over solid surfaces. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 7 :1003–1015, 1964.
- [53] W. Murgatroyd. The role of shear and form forces in the stability of a dry patch in two-phase film flow. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 8 :297–301, 1965.
- [54] A.B. Ponter, G.A. Davies, T.K. Ross, and P.G. Thornley. The influence of mass transfer on liquid film breakdown. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 10 :349–359, 1967.
- [55] S.G. Bankoff. Minimum thickness of a draining liquid film. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 14 :2143–2146, 1971.

-
- [56] S.G. Bankoff. Problems in interfacial instability. *Annals N.Y. Acad. Sc.*, pages 405–419, 1983.
- [57] S.D.R Wilson. The stability of a dry patch on a wetted wall. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 17 :1607–1615, 1974.
- [58] T.Podgorski, J-M Flesselles, and L. Limat. Courbure de la frontière d’une zone sèche dans un film en écoulement. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t.2(Serie IV) :1361–1367, 2001.
- [59] T.Podgorski, J-M Flesselles, and L. Limat. Dry arches within flowing films. *Phys. Fluids*, 11(4) :845–852, 1999.
- [60] E. Adachi, A. S. Dimitrov, and K. Nagayama. Stripe patterns on a glass surface during droplet evaporation. *Langmuir*, 11 :1057–1060, 1995.
- [61] L. Shmuylovich, A. Q. Shen, and H. A. Stone. Surface morphology of drying latex films : multiple ring formation. *Langmuir*, 18 :3441–3445, 2002.
- [62] M. Abkarian, J. Nunes, and H. A. Stone. Colloidal crystallization and banding in a cylindrical geometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :5978–5979, 2004.
- [63] N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 8 :3183–3190, 1992.
- [64] A. S. Dimitrov and K. Nagayama. Continuous convective assembling of fine particules into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, 12 :1303–1311, 1996.
- [65] P. Pieranski, L. Strzelecki, and B.Pansu. Thin colloidal crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 50(12) :900–903, 1983.
- [66] F. Parisse and C. Allain. Drying of colloidal suspension droplets : experimental study and profile renormalization. *Langmuir*, 13 :3598–3602, 1997.
- [67] R.D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389 :827–828, 1997.
- [68] R.D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev E*, 62(1) :756–765, 1999.
- [69] C. Poulard, O. Benichou, and A-M. Cazabat. Freely receding evaporating droplets. *Langmuir*, 19 :8828–8834, 2003.
- [70] M. Cachile, C. Poulard, O. Benichou, and A-M. Cazabat. Evaporating droplets. *Langmuir*, 18 :8070–8078, 2002.
-

Résumé L'interaction entre des lignes de contact et un écoulement hydrodynamique intervient dans de nombreuses situations industrielles ou fondamentales. Nous étudions la dynamique de gouttes ruisselantes, tout d'abord le long de leur axe de symétrie (Partie I) puis à trois dimensions (Partie II) en mesurant la distribution d'angle de contact autour de cette goutte par réfraction d'une nappe laser et le champ de vitesse à la surface. Nous montrons que la situation est localement à deux dimensions, dans la direction perpendiculaire à la ligne de contact. L'angle de contact ne dépend que de la vitesse de la ligne de contact mesurée perpendiculairement à elle-même, vitesse qui coïncide avec la vitesse locale du liquide, dont la composante tangentielle s'annule à la ligne de contact. Dans le cas de lignes singulières (en coin), ou deux normales coexistent en un point, nous montrons que le champ de vitesse est autosimilaire à l'approche de ce point, Nous abordons également (Partie III) la question des lignes de contact statiques dans un écoulement à travers l'étude de la stabilité et de la forme de zones sèches dans un film liquide en écoulement. Nous montrons en particulier l'influence du mouillage sur ces objets et nous mesurons l'angle de contact tout autour de ces zones sèches. Nous montrons que la distribution d'angle de contact est, suivant l'histoire de la zone sèche, uniforme et bloquée à l'angle d'avancée (ce qui permet de construire des modèles simples) ou au contraire relativement désordonnée, Enfin nous mettons en évidence un phénomène encore non reconnu de stick-slip de la ligne de contact lorsqu'une goutte de suspension colloïdale en cours de séchage avance (interaction entre dépôt et hydrodynamique).

Mots-clés : Goutte, Film, capillarité, mouillage dynamique, Ligne de contact, colloïdes

Summary Contact lines in interaction with a liquid flow are involved in many industrial or fundamental situations, We study sliding drops first along their symmetry axis (Part 1), and then from a three-dimensional point of view, measuring the contact angle distribution around this drop (Part 2) and the velocity field at its surface. We show that the situation is locally two-dimensional in the direction perpendicular to the contact line. The contact angle then only depends on the contact line velocity whose tangential part goes to zero at the contact line. When a corner singularity is observed at the rear of the drop, we show that the velocity field is self similar. We also address (Part III) the question of static contact lines interacting with a flow, We actually study the shape and stability of dry patches inside a flowing film, We measure the contact angle all around the dry patches and we show that the contact angle distribution is, depending on the dry patch history, either uniform and equal to the advection contact angle, either very scattered. At least, we exhibit a novel stick-slip motion of the contact line when a drop of colloidal suspension is advancing (interaction between hydrodynamics and drying).

Key-words : Drop, Film, capillarity, dynamic wetting, contact lines, colloids