Matériaux multifonctions : antipluie, antibuée, antireflets

Timothée Mouterde

▶ **To cite this version:**

Timothée Mouterde. Matériaux multifonctions : antipluie, antibuée, antireflets. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLX015 . tel-01852325

HAL Id: tel-01852325
https://pastel.hal.science/tel-01852325

Submitted on 1 Aug 2018

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.

NNT : 2017SACLX015

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
"L'ECOLE POLYTECHNIQUE"

ECOLE DOCTORALE N° 579
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences

Mécanique des fluides

Par

M. Mouterde Timothée

Matériaux multifonctions : antipluie, antibuée, antireflets

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 31 Mars 2017 :

Composition du Jury :

M. Lydéric Bocquet	Directeur de recherche, ENS Ulm	Président du jury
Mme. Anne-Laure Biance	Chargée de recherche, ILM	Rapporteur
M. Vella, Dominic	Professeur, University of Oxford	Rapporteur
M. Howard A. Stone	Professeur, Princeton University	Examinateur
M. David Quéré	Directeur de recherche, ESPCI	Directeur de thèse
M. Christophe Clanet	Directeur de recherche, École polytechnique	Directeur de thèse
M. Thierry Midavaine	Ingénieur, Thales Optronique S.A.	Invité
Mme. Rose-Marie Sauvage	Responsable scientifique, DGA	Invité
Mme. Gaëlle Lehoucq	Chercheur, Thales Research & Technology	Invité

Remerciements

J'aimerai d'abord remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci à Anne-Laure Biance et Dominic Vella d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse depuis le Japon et l'Angleterre. Je remercie Lydéric Bocquet pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et pour la confiance qu'il m'a accordée. Enfin je souhaite remercier Howard Stone pour l'œil aiguisé qu'il a porté sur ma thèse et la pertinence de ses commentaires.

Je remercie Thales (TRT et TOSA) grâce à qui cette thèse a été possible. Je pense en particulier à Thierry Midavaine et Brigitte Loiseaux qui sont à l'origine de ce projet, votre attention et votre bienveillance ont été d'une grande aide. Je remercie Gaëlle Lehoucq et Laure Lee, travailler avec vous en salle blanche ou sur les aspects optiques était toujours très enrichissant ! Je retiens aussi votre bonne humeur et vos conseils avisés. Bien que nous nous soyons moins côtoyés, je tiens à remercier Gilbert Quilghini et Shailendra Bansropun. Grâce à vous tous, malgré la taille impressionnante du groupe Thales, je retiendrai que les échanges restent empreints d'humanité ce qui rend le travail très agréable.

Je remercie la Direction Générale de l'Armement, en particulier Rose-Marie Sauvage pour son intervention décisive dans le cofinancement de ma thèse ainsi que pour son suivi régulier qui m'a permis une remise en question fréquente salutaire.

Je ne remercierai jamais assez David et Christophe, faire une thèse à vos côtés a été un bonheur quotidien. Vous m'avez tous les deux énormément apporté autant scientifiquement que humainement.

Christophe, je retiens ta capacité d'émerveillement devant une manip qui fonctionne, ta rigueur qui permet de construire des modèles convaincants et robustes, ta créativité en n'ayant pas peur de proposer des expériences quasi-infaisables et enfin ta franchise et ton humour qui permettent de travailler dans une ambiance saine et pleine de bonne humeur.

David, je te dois d'abord, avec ton cours à l'X, de m'avoir montré ce qu'est la recherche. J'ai immédiatement compris que c'est ce que je voulais faire de ma vie. La manière dont tu rends la recherche vivante grâce à tes anecdotes ou à tes expériences en direct est admirable. Cette thèse avec toi est pleine de bons souvenirs, j'ai en particulier aimé dans le désordre : (i) ton sens de l'humour et tes innombrables et indiscrètes blagues (ii) ta manière incroyablement efficace de gérer les références (iii) ton optimisme bienveillant pour tes thésards dont les résultats sont classés sur une échelle de valeur qui va du super au génial (iv) ta capacité à rendre belle une figure en ne la modifiant que quelques dizaines de fois (v) la liberté que tu m'as laissé pour explorer différentes pistes dans ma thèse.

Enfin je retiens que Christophe et toi avez toujours été là dans les moments de ma thèse qui furent difficiles.

Au quotidien, j'ai eu la chance d'évoluer au PMMH à l'ESPCI et au LadHyX à l'École polytechnique. Je remercie d'abord les anciens qui étaient là quand je suis arrivé, Adrien avec qui j'ai pu découvrir les lasers, la compétition sur les jeux monotouches et avec qui j'ai profité du BL. Je remercie Pascal de m'avoir appris la recherche et en particulier la patience, je suis sûr que l'on va finir par aboutir ! Merci Pierre-Brice pour la haute-tension que tu mettais à la soute. Merci à Guillaume pour tes conseils lorsque je me renseignais sur l'équipe, à Dan pour nos discussions et ton sens critique, à Anaïs : ton choix courageux de revenir à la recherche est une motivation supplémentaire pour moi de ne pas abandonner cette passion commune. Merci à Raphaële et Hélène pour votre bonne humeur. Merci Emmanuel pour ton intuition, nos discussions sur le sport et la clarté nécessaire pour te convaincre, merci aussi pour ton originalité (le combo légendaire : t-shirt, five fingers). Je remercie Philippe Bourrianne, j'ai beaucoup aimé travailler avec toi et j'espère que nous aurons l'occasion de continuer cette collaboration en parallèle de notre amitié. Merci à Éline pour les cours de M2 et ton goût pour la pédagogie.

Il est maintenant temps de passer aux petits jeunes, je remercie ceux du PMMH (Martin, Daniel, Armelle, Pierre, Marine, Joachim) que j'ai moins fréquenté mais dont l'énergie et la diversité des personnalités rendait mes passages à l'ESPCI toujours très agréables, comme vous avez pu le remarquer nous allons nous revoir ! Finir ma thèse signifie aussi quitter le LadHyX (toutes les bonnes choses ont une fin parait-il), c'est un environnement incroyable grâce aux thésards et post-doc actuels. Je remercie d'abord Caro, j'ai commencé à te connaitre lorsque j'arrivais en thèse, j'ai pu d'abord constaté ton goût pour la blague et les expériences folles. J'ai eu ensuite le plaisir de te voir revenir lorsque je terminais. Merci de ton soutien dans ces mois de rédaction, merci de savoir faire peur aux agents de sécurité, merci pour les repas du midi et du soir passés ensemble au labo, merci aussi pour le ski de fond et pour les nombreuses relectures ! Merci Romain, ta capacité géniale à construire des expériences, réparer des Jeep, fabriquer un four à Pizza ou une roulotte me manqueront ! Merci à Jean-Philippe, la gentillesse incarnée en machine de guerre, je te dois énormément, en particulier je te remercie pour les quelques mois de rédaction durant lesquels nous avons été colocataires : le Martini et notre code sifflé resteront associés à cette période. Merci Ambre (Stakhanova), j'ai eu la chance de te connaitre pour ton stage ou j'ai pu constater ta créativité, ton énergie et ton efficacité, merci pour tes relectures excellentes ! Merci Thibault pour ton optimisme, ton sérieux et surtout merci pour ta connaissance des arcanes de Youtube ! Enfin merci à Pierre (Stakhanov, Calipierrot dit le maitre des vins) pour ta puissance de travail, pour nos discussions « non ; si ; ah oui » qui finissent par convaincre l'un de nous deux, merci aussi pour ta détermination et ton caractère droit qui sont des exemples ! Merci pour ton sens critique qui te permet de remettre en question les courbes (pourtant magnifiques) que l'on peut trouver dans la littérature. Nous n'avons pas encore fini de travailler ensemble, et je me réjouis de pouvoir poursuivre nos échanges.

Je remercie aussi les thésards extérieurs à l'équipe avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger. Je remercie en particulier Nicolas Taccoen, merci pour ton optimisme pour nos concours de réchaud à éthanol et pour tes conseils en Matlab ! Merci à Océane, Gaétan, Cyprien, Olga, Akhil, Veronica et tous les autres que j'avais plaisir à retrouver quotidiennement ! Je remercie les chercheurs du LadHyX : Sabine merci pour ton énergie, ton dynamisme et les discussions passionnantes que l'on a eu, Jean-Marc merci pour toute la richesse que tu apportes au laboratoire avec l'art et science, pour le regard différent que tu as porté sur

mes expériences et enfin merci pour ton allergie à la tomate qui permet d'avoir du foie gras dans l'avion. Ana Rewakowicz merci pour tes œuvres étonnantes (faire une réplique en latex d'une chambre n'est pas commun), Julien merci pour tes conseils précieux, Camille merci pour tes conseils et l'EA encadré ensemble, Gabriel merci pour tes conseils en Surface Evolver et ta bonne humeur, Abdul merci pour avoir permis à Philippe et moi d'amener une partie du préfa dans votre bâtiment, Lutz merci pour ton humour, Charles merci pour ton regard exigeant et innovant et merci à tous les autres : Christophe, Paul, Patrick, Emmanuel, Sébastien, et tous les autres.

J'ai aussi eu le plaisir de fréquenter Delphine, Sandrine, Magali et Caroline Foubert (avec qui je partage des origines Berjaliennes improbables), vous êtes d'une gentillesse et d'une efficacité remarquable ! Merci à Daniel, Antoine et Caroline grâce à vous tout fonctionne dans la bonne humeur !

2016年の夏の東京大学での滞在につきまして、受け入れて下さった下山先生と研究室の皆様、また日本学術振興会（JSPS）に深く感謝いたします。この滞在は、友人のVinhさんのおかげで実現しました。彼には、サンフランシスコで初めてお会いしたときから大変お世話になり、共同研究を始めることができました。とても感謝するとともに、これからも協力して研究を続けていけることを願っています。また、共同研究でお世話になった高橋さんにも大変感謝いたします。

Merci Antonio Checco pour la collaboration incroyablement productive que nous avons eu, ton séjour à Paris était un plaisir et j'espère que l'on se retrouvera à l'avenir !

Merci Camille, ton soutien a été très important, je ne l'oublierai jamais et te souhaite le meilleur.

À l'heure de terminer ces remerciements, il me faut parler de ma famille, sans eux je ne serai jamais arrivé où j'en suis :

Mes parents Chantal et Emmanuel, vous m'avez donné les moyens, la curiosité et l'énergie nécessaire pour me réaliser.

Mon frère Augustin et ma sœur Clémence, vous êtes des motivations permanentes.

Mes grands-parents, maternels et paternels qui ont toujours été pour moi des modèles de travail et d'ouverture d'esprit. Je n'oublierai jamais cette année de classe préparatoire passée aux côtés de Myriam et Maurice sur les pentes de la Croix-Rousse.

Je remercie Marie-Véronique ma marraine et Philippe ainsi que Jean-Yves mon parrain et Blandine pour tout ce que vous m'apportez, je suis très chanceux de vous avoir à mes côtés.

Les autres membres de ma famille dont les discussions (scientifiques ou non) m'ont nourri depuis petit.

Enfin je remercie tous les professeurs que j'ai eu lors de ma scolarité, ce travail n'est que la conséquence du leur.

Table des matières

Remerciements **iii**

Introduction : Textures superhydrophobes, textures antireflets. **1**
0.1 Introduction . . . 1
0.2 Mouillage fluide-solide . . . 3
0.2.1 Tension de surface . . . 3
0.2.2 Angle de contact . . . 4
0.2.3 Forme d'une goutte . . . 6
0.2.4 Adhésion . . . 8
0.3 Amplification du mouillage . . . 9
0.3.1 Effet de la rugosité . . . 9
0.3.2 Superhydrophilie . . . 10
0.3.3 Superhydrophobie . . . 10
0.4 Propriétés de la superhydrophobie . . . 12
0.4.1 Autonettoyant . . . 12
0.4.2 Antipluie . . . 13
0.4.3 Cas particulier des cônes . . . 15
0.4.4 Superoléophobie . . . 18
0.5 Structures antireflets . . . 19
0.6 Travaux . . . 20

1 Fabrication, caractérisation et surfaces utilisées. **21**
1.1 Introduction . . . 21
1.2 Fabrication descendante - gravure . . . 22
1.2.1 Principe de base . . . 22
1.2.2 Substrats . . . 22
1.2.3 Fabrication des masques . . . 23
1.2.4 Techniques de gravure . . . 26
1.3 Fabrication ascendante - réplication . . . 26
1.3.1 Micro-impression NOA . . . 27
1.3.2 Nano-impression . . . 27
1.4 Traitements chimiques . . . 27
1.5 Méthodes de caractérisation . . . 28
1.5.1 Microscope optique . . . 28
1.5.2 Profilomètre optique . . . 29
1.5.3 Microscope électronique à balayage . . . 29
1.5.4 Caractérisation spécifique à la superhydrophobie : fluorescence . . . 31
1.6 Surfaces aux échelles nanométriques utilisées . . . 31
1.6.1 Surfaces à piliers - surfaces A et B . . . 33

1.6.2 Surface à cônes - surface C . . . 34
1.6.3 Colloïdes hydrophobes - surface D . . . 35
1.7 Conclusion . . . 36

I Résistance aux figures de souffle 37

2 L'apparition de la buée 39
2.1 Introduction . . . 39
2.2 Définition . . . 40
2.2.1 Pression de vapeur . . . 40
2.2.2 Pression de vapeur saturante . . . 40
2.2.3 Humidité relative . . . 40
2.2.4 Température de rosée . . . 41
2.3 Nucléation . . . 41
2.3.1 Condition d'apparition . . . 42
2.3.2 Effet du mouillage . . . 44
2.3.3 Expérience de condensation . . . 44
2.4 Croissance . . . 46
2.4.1 Croissance individuelle . . . 46
2.4.2 Croissance avec coalescence . . . 49
2.5 Conclusion . . . 51
2.6 Annexe . . . 51

3 Condensation superhydrophobe 53
3.1 Introduction . . . 53
3.2 Antibuée et effet d'échelle . . . 54
3.2.1 Effet de la réduction d'échelle sur l'antibuée . . . 54
3.2.2 Distance moyenne de nucléation . . . 54
3.2.3 L'enclos à buée . . . 55
3.2.4 Diagramme de croissance . . . 56
3.3 Influence de la géométrie des surfaces submicroniques . . . 56
3.3.1 Dispositif expérimental . . . 58
3.3.2 Évolution des figures de souffle . . . 59
3.3.3 Analyse statistique des sauts . . . 60
3.3.4 Coalescences à deux gouttes . . . 61
3.3.5 Amplification des sauts symétriques . . . 66
3.3.6 Effet macroscopique des sauts . . . 66
3.3.7 Hystérésis versus anisotropie . . . 68
3.4 Effet des nanocônes jointifs . . . 70
3.5 Conclusion . . . 72

4 Physique de l'auto-éjection des gouttes 75
4.1 Introduction . . . 75
4.2 Principaux résultats . . . 76
4.3 Conclusion . . . 77
4.4 Article . . . 77

5 Décollage, vol et atterrissage de la buée. 89
5.1 Introduction . . . 89
5.2 Dispositif expérimental . . . 89
5.3 Principaux résultats . . . 91
5.3.1 Limitation de la vitesse de saut des gouttes de buée . . . 91
5.3.2 Vol des gouttes . . . 91
5.3.3 Atterrissage . . . 91
5.4 Conclusion . . . 92
5.5 Article . . . 92

II Résistance aux liquides chauds 103

6 Antibuée statique : Test de la goutte chaude 105
6.1 Introduction . . . 105
6.2 Principe de l'expérience . . . 106
6.2.1 Surfaces utilisées . . . 106
6.2.2 Dispositif expérimental . . . 107
6.3 Résultats . . . 108
6.3.1 Résultats qualitatifs . . . 108
6.3.2 Résultats quantitatifs . . . 108
6.4 Modèle d'adhésion . . . 110
6.4.1 Nucléation dans une texturation . . . 110
6.4.2 Divison de la buée : $rp^2n < 1$ . . . 111
6.4.3 Saturation de la force : $rp^2n > 1$ . . . 113
6.5 Limites du modèle . . . 114
6.5.1 Confinement de la buée . . . 114
6.5.2 Temps de remplissage τ d'une cellule . . . 115
6.5.3 Influence du débit d'injection . . . 117
6.6 Autres géométries : nanocônes, glaco . . . 119
6.7 Conclusion . . . 120

7 Antibuée dynamique : impacts de gouttes chaudes. 121
7.1 Introduction . . . 121
7.2 Expériences . . . 122
7.2.1 Dispositif expérimental . . . 122
7.2.2 Résultats . . . 124
7.3 Modèle . . . 125
7.3.1 Temps de contact local . . . 126
7.3.2 Adhésion effective . . . 127
7.3.3 Hauteur de rebond . . . 128
7.4 Conclusion . . . 129

Conclusion et perspectives **131**

III Annexes **135**

8 Modélisation optique du Glaco **137**
8.1 Introduction 137
8.2 Épaisseur d'un traitement au Glaco par dip-coating 137
8.2.1 Principe de l'expérience 137
8.2.2 Mesure d'épaisseur 138
8.2.3 Modélisation 139
8.3 Modélisation optique d'une couche de Glaco 140
8.3.1 Mesure de transmissivité sur Glaco 140
8.3.2 Modélisation par indice effectif 142
8.3.3 Comportement infrarouge 145
8.4 Conclusion 145

Réplication NOA **148**

Introduction : Textures superhydrophobes, textures antireflets.

0.1 Introduction

Sur la plupart des solides du quotidien, une goutte d'eau adopte la forme d'une calotte sphérique. C'est notamment le cas des gouttes de pluie sur une vitre : ces formes engendrent des interfaces courbées qui dévient la lumière et déforment l'image observée (Figure 1). Pour conserver une bonne visibilité même en cas d'intempéries, il existe plusieurs possibilités que nous allons détailler dans ce qui suit.

FIGURE 1 – Les gouttes d'eau sur la vitre déforment l'image. (Crédits : Alessandro Capotondi - Drops - CC BY-SA 2.0)

La solution la plus répandue consiste à évacuer mécaniquement l'eau avec un essuie-glace. Elle a l'avantage d'emporter aussi les salissures présentes en surface. Cependant, cette technique n'est pas parfaite. En effet, le passage du balais limite temporairement la vision, de plus, elle est inapplicable pour certaines optiques de géométries trop complexes.

Une autre solution consiste à remplacer les multiples interfaces des gouttes par une interface plane unique. À travers une surface liquide plane, on peut très bien distinguer ce qui est sous l'eau. La lumière est déviée uniformément, ce qui altère peu la vision. Ainsi une stratégie possible est de modifier la surface de sorte que les gouttes s'étalent parfaitement. Ces surfaces existent et sont appelées superhydrophiles : on les obtient en combinant rugosité et hydrophilie chimique du matériau. Cette technique a un inconvénient

majeur : les poussières contenues dans l'atmosphère ou dans l'eau s'accumulent dans les textures lors du drainage ou de l'évaporation. Ces surfaces se polluent rapidement, d'autant plus rapidement que les poussières, souvent hydrophobes, constituent des points d'ancrages pour les gouttes, qui altèrent la capacité de ces surfaces à étaler le liquide. Ces limites nous poussent à envisager la solution opposée : supprimer l'eau du substrat en le rendant rugueux et hydrophobe : il s'agit de la superhydrophobie.

L'eau sur les surfaces superhydrophobes ne touche que le sommet des rugosités. Elle repose majoritairement sur de l'air, ce qui lui confère une extrême mobilité : la moindre force (poids, vent, vibration) peut l'évacuer de la surface. À l'inverse de la superhydrophilie dont les surfaces se polluent très vite, les surfaces superhydrophobes sont dites auto-nettoyantes. Lorsque les gouttes (très mobiles) glissent sur la surface, elles emportent les poussières [2]. Ces propriétés autonettoyantes sont d'ailleurs conservées même en cas d'impacts de pluies très violentes si la texture de la surface est suffisamment petite [45, 3].

Cependant, les surfaces superhydrophobes sont rendues inefficaces en atmosphère humide, lorsque des gouttelettes d'eau se condensent dans les rugosités. Cette perte de propriété a été observée pour des rugosités microniques, aussi bien sur une feuille de lotus [14, 15] que sur des surfaces artificielles [59]. Pourtant, Gao *et al.* [26] en 2007 ont montré que les yeux d'un moustique, contrairement à son corps, ne se couvrent jamais d'eau, même en atmosphère humide (cf. Figure 2). Ses yeux sont couverts de structures de l'ordre de la centaine de nanomètre (insert de la photographie). Cela suggère que des textures à cette échelle confèrent des propriétés antibuée. La grande mobilité de la buée sur les surfaces nanotexturées a été réellement démontrée en 2009 par Boreyko *et al.* [7]. Les auteurs ont observé que les gouttelettes de buée peuvent être expulsées de la surface à la coalescence. Une partie de l'énergie de surface gagnée lors de la fusion des gouttes est transférée en énergie cinétique. Ainsi les propriétés anti-eau des surfaces texturées sont plus complètes pour des structures à très petite échelle.

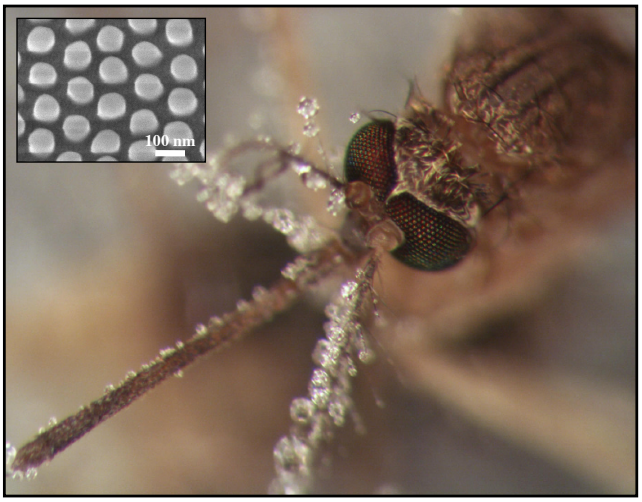


FIGURE 2 – Images extraites de Gao *et al.* [26], les yeux d'un moustique placé en atmosphère humide ne sont pas couverts de condensation contrairement à d'autres parties de l'insecte. L'insert montre une image de microscopie éléctronique à balayage des structures présentes sur les yeux du moustique. Leur taille est de l'ordre de 100 nm.

Réduire l'échelle des rugosités est donc un avantage pour la superhydrophobie, mais c'est aussi une nécessité pour utiliser ces propriétés anti-eau sur des optiques. En effet, pour que la lumière traverse la surface sans être diffractée, les structures doivent être suffisamment petites devant la longueur d'onde considérée. Pour le visible, les structures doivent être de l'ordre de 100 nm : à cette échelle, la zone texturée se comporte comme un matériau d'indice optique compris entre l'indice du matériau et celui du milieu extérieur. Il est ainsi possible de modifier le comportement de la lumière en changeant la forme des structures, ce domaine est celui de l'optique sub-longueur d'onde (souvent abrégé sub-λ). Ces propriétés nouvelles ont connu un fort développement avec l'essor des techniques de nanofabrication. Cela a permis de développer des antireflets très performants dans de larges bandes de longueur d'onde, et avec des angles d'incidences très grands [50]. La grande similarité des structures qui permettent d'obtenir des surfaces antireflets sub-λ et des surfaces superhydrophobes a aussi permis le développement de surfaces ayant les deux propriétés [42].

Dans cette thèse, nous allons étudier l'effet de la réduction d'échelle sur les propriétés superhydrophobes, et en particulier sur l'émergence des propriétés antibuées et comment il est possible de créer des surfaces superhydrophobes combinant les propriétés antibuée et antireflets. Dans cette introduction, nous allons décrire le mouillage des solides par les fluides, la superhydrophilie, la superhydrophobie, ainsi que les propriétés antireflets qui apparaissent lorsque l'on texture des substrats sous la longueur d'onde.

0.2 Mouillage fluide-solide

0.2.1 Tension de surface

Définition

Un liquide est caractérisé par l'attraction mutuelle des molécules qui le composent, c'est cette cohésion qui permet à cette phase condensée d'exister. À l'interface, chaque molécule du liquide est entourée de moins de voisins qu'une autre située en volume, il en résulte un surcoût énergétique par unité de surface γ que l'on appelle tension superficielle. Cette grandeur, caractéristique des interactions dans le fluide, s'exprime en N/m (ou J/m^2). Sa valeur est de 20 mN/m pour les huiles, 72 mN/m pour l'eau, et va jusqu'à 485 mN/m pour les métaux liquides, très cohésifs, comme le mercure. Puisque la surface a un coût énergétique supplémentaire, pour un volume donné, un liquide soumis uniquement aux forces capillaires minimise sa surface : une goutte en impesanteur est sphérique, comme les gouttes en chute libre visibles sur la Figure 3.

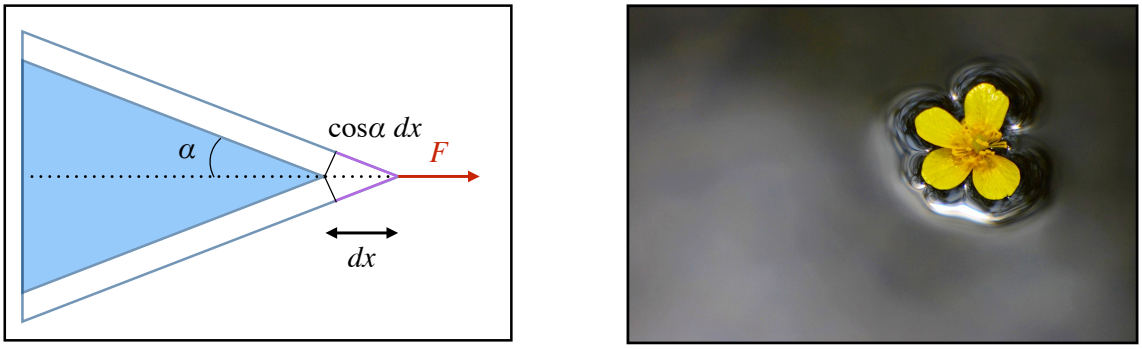
Force capillaire

Nous imaginons la force fictive F nécessaire pour déplacer un coin de fluide d'angle d'ouverture 2α, schématisé sur la Figure 4a. Le travail Fdx correspond à l'augmentation d'énergie de surface $2\gamma L\cos\alpha dx$, où L est la longueur orthogonale au plan de la figure. Ainsi la force appliquée par le liquide sur le coin s'écrit :

$$F = -2\gamma L\cos\alpha \tag{1}$$

FIGURE 3 – Gouttes colorées en vol. Les gouttes en chute libre ne ressentent pas de gravité, la tension de surface les rend sphériques. (Crédits photos : Chaval Brasil - CC BY-NC-ND 2.0)

Cette force de tension de surface permet à des petits objets comme des fleurs (Figure 4b) de rester à la surface malgré leur poids.



(a) (b)

FIGURE 4 – (a) Schéma d'un coin liquide que l'on tire avec une force F sur une longueur dx. (b) Fleur à la surface de l'eau, l'interface est courbée par son poids mais la tension de surface l'empêche de sombrer. (Crédits photos : Tom Gill - Floating Blossom - CC BY-NC-ND 2.0)

0.2.2 Angle de contact

Surfaces homogènes

Nous venons de voir qu'il existe un coût énergétique pour qu'une molécule soit à une interface liquide-vapeur. De manière plus générale, ce coût existe pour une molécule située à n'importe quelle interface. Nous appelons γ_{SL} et γ_{SV} les énergies de surface à une interface solide-liquide et à une interface solide-vapeur.

Lorsqu'on dépose un liquide sur une surface, s'il n'est pas soumis à la pesanteur, sa forme résulte de la minimisation des énergies de surface. Il faut donc prendre en compte les interactions fluide-solide et solide-vapeur. Pour décrire ce comportement, on compare d'abord l'énergie entre les deux états, celui où le solide est au contact du gaz (Figure 5a) et celui où il est recouvert d'une couche de liquide (Figure 5b). On appelle paramètre d'étalement S, la différence d'énergie par unité de surface entre ces deux états représentés Figure 5ab.

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma \tag{2}$$

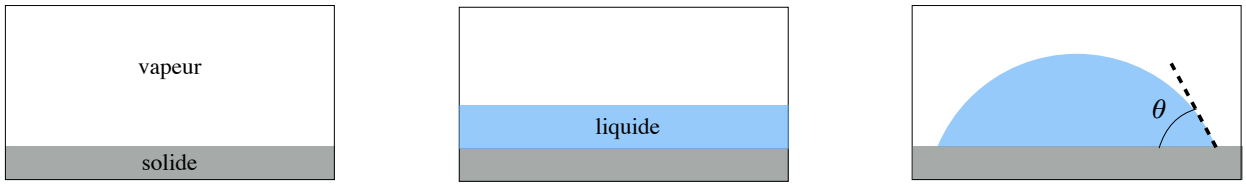


FIGURE 5 – Mouillage d'un liquide par un solide. (a) Solide non mouillé, l'énergie par unité de surface est celle de l'interaction entre la vapeur et le solide. (b) Solide recouvert d'une couche de liquide, par rapport à la situation (a) une interface solide-vapeur à disparue au profit d'une interface liquide-vapeur et d'une interface liquide-solide. (c) Lorsque le liquide ne mouille pas totalement le solide, on peut définir un angle de contact θ entre le substrat et le bord de la goutte.

Si S est positif, l'énergie du système diminue quand le solide est recouvert par le liquide. On dit que l'on est dans une situation de mouillage total, dans ce cas, le liquide s'étale sans cesse sur la surface. On peut observer cette situation avec de l'huile de cuisine sur une plaque très lisse en verre. Lorsque le liquide ne s'étale pas complétement, on dit le mouillage partiel, c'est le cas où S est négatif. Le liquide n'étant pas totalement étalé, la ligne triple (zone ou coexistent liquide, solide et vapeur) fait un angle θ avec la surface, on l'appelle angle de contact, il est schématisé sur la Figure 5c.

On doit à Young et Dupré la loi décrivant la variation de θ en fonction des différentes tensions superficielles [64]. Pour l'établir, on considère la ligne triple (interface liquide-air-solide) schématisée sur la Figure 6, qui fait un angle θ avec le substrat. On la déplace d'une distance élémentaire dx. L'énergie par unité de longueur perpendiculaire au plan varie d'une quantité dE lors de ce déplacement, et s'écrit :

$$dE = (\gamma \cos\theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx \tag{3}$$

En écrivant la condition d'équilibre, $dE = 0$, on obtient la relation de Young-Dupré :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \tag{4}$$

On peut noter que puisqu'on est en situation de mouillage partiel, $S < 0$, c'est à dire que $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma < 1$, le cosinus est bien défini car il est inférieur à 1.

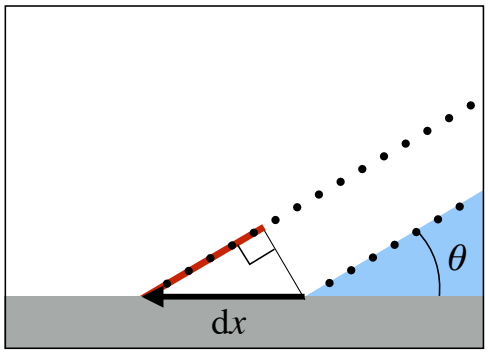


FIGURE 6 – Schéma d'un bord de goutte qui se déplace de dx. On crée une interface liquide-vapeur $dx \cos\theta$ par unité de longueur, elle est schématisée ici en rouge.

Surfaces hétérogènes

On considère maintenant une surface composée de deux matériaux 1 et 2 d'angles de contacts respectifs θ_1 et θ_2. Nous définissons ϕ_1, la fraction surfacique du matériau 1, c'est le rapport entre sa surface et la surface totale. On fait de même avec le matériau 2 qui a alors une fraction surfacique $\phi_2 = 1 - \phi_1$. Si la répartition des deux matériaux se fait à une très petite échelle (en particulier devant la taille de la goutte), alors la loi de Cassie-Baxter [11] décrit l'angle de contact observé θ_0 :

$$\cos\theta_0 = \phi_1 \cos\theta_1 + \phi_2 \cos\theta_2 \tag{5}$$

Il est ainsi possible de modifier l'angle de contact en variant les propriétés chimiques de la surface. Voyons maintenant la forme adoptée par les gouttes en fonction de l'angle de contact et de la gravité.

0.2.3 Forme d'une goutte

Pression de Laplace

Une conséquence de la tension de surface est l'existence d'un saut de pression ΔP au passage d'une interface courbée. En notant κ la courbure de l'interface et R_1 et R_2 les deux rayons de courbures principaux en un point, la différence de pression entre la pression du liquide P et celle du gaz P_0 vaut d'après Laplace [17] :

$$\Delta P = P - P_0 = \gamma\kappa = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{6}$$

Ainsi la suppression par rapport à l'air ambiant dans une goutte sphérique de rayon R ($= R_1 = R_2$) vaut $2\gamma/R$. Pour un rayon de l'ordre du micron, la surpression est d'environ un bar. Cette pression est grande par rapport aux pressions rencontrées au quotidien, on peut par exemple la comparer à la pression hydrostatique que l'on ressent sous l'eau. Dans une goutte micronique, il règne la même pression qu'à 10 mètres sous la surface de l'océan !

Forme d'équilibre d'une goutte

La forme d'une goutte d'eau au repos dans le laboratoire résulte de l'action combinée des forces capillaire et gravitaire. La gravité génère une pression dans le fluide qui vaut en

ordre de grandeur $\rho g R$, avec ρ la masse volumique du fluide et g l'accélération de pesanteur. La capillarité engendre une pression de Laplace typique γ/R. La gravité est négligeable dans la goutte lorsque $\rho g R \ll \gamma/R$, c'est-à-dire lorsque le rayon de la goutte est plus petit qu'une taille l_c, que l'on appelle longueur capillaire, définie comme :

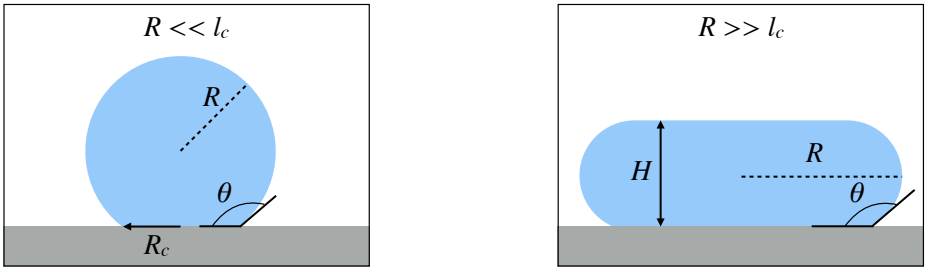
$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \tag{7}$$

Sur Terre, où l'accélération de pesanteur vaut 9,8 m/s^2, la longueur capillaire pour de l'eau vaut 2,7 mm. Sur la lune, l'accélération de pesanteur vaut 1,6 m/s^2, ainsi la gravité est moins importante et la longueur capillaire vaut 6,5 mm.

On peut définir par le même raisonnement le nombre de Bond compare les effets de la pesanteur et ceux de la capillarité, il s'écrit :

$$Bo = \frac{\rho g R^2}{\gamma} \tag{8}$$

La géométrie d'une goutte de taille très petite devant la longueur capillaire, ou dont le nombre de Bond est faible, est déterminée uniquement par la tension de surface. Sur un substrat d'angle de contact θ, le liquide prend la forme d'une portion de sphère de rayon R. Le contact liquide-solide est fixé par la géométrie, c'est un disque de rayon $R_c = R \sin\theta$, (Figure 7a).



(a) (b)

FIGURE 7 – (a) Schéma d'une goutte soumise uniquement aux forces capillaires. (b) Schéma d'une goutte très grande devant la longueur capillaire, elle est aplatie par la gravité.

Si l'on reste sur Terre, cette géométrie n'est valable que pour des rayons petits devant 2,7 mm. Si le rayon est proche de la longueur capillaire, la situation est plus compliquée puisqu'il faut prendre en compte les deux effets, on peut résoudre numériquement une équation de pression uniforme dans la goutte et obtenir les profils exacts de gouttes au repos.

Nous allons analyser le cas limite d'une goutte très grande devant la longueur capillaire, (Figure 7b). Nous approximons le volume de cette goutte de rayon équatorial R et de hauteur H par celui d'un cylindre de volume $\Omega = \pi R^2 H$. L'énergie totale de la goutte est la somme d'une énergie de pesanteur : $\rho g \Omega H/2$, et d'une énergie de surface $\pi R^2 \gamma(1-\cos\theta)$. L'énergie totale E du système se réécrit en utilisant l'expression du volume :

$$E = \frac{\rho g \Omega H}{2} + \frac{\gamma(1-\cos\theta)\Omega}{H} \tag{9}$$

En dérivant cette expression par rapport à H à volume constant, on obtient la hauteur maximale d'une flaque en fonction de l'angle de contact : $H = 2l_c|\sin(\theta/2)|$. Si l'on incline un substrat sur lequel repose une flaque, une grande partie de l'eau s'écoule mais il reste souvent des gouttelettes. Nous allons maintenant étudier l'adhésion de ces gouttes.

0.2.4 Adhésion

Hystéresis d'angle de contact

Jusqu'ici, l'angle de contact a été évoqué comme une grandeur unique qui définit les interactions entre le liquide, le solide et le gaz. En réalité, les défauts de la surface font qu'il est compris entre deux valeurs limites : l'angle de reculée θ_r et l'angle d'avancée θ_a. Le premier cité est l'angle de contact minimal en dessous duquel la ligne triple recule sur le substrat, le second est l'angle de contact maximal qu'a le liquide avant que la ligne triple n'avance. Ils sont représentés sur la Figure 8, où une goutte se déplace sur un plan incliné avec en aval et en amont, les angles d'avancée et de reculée.

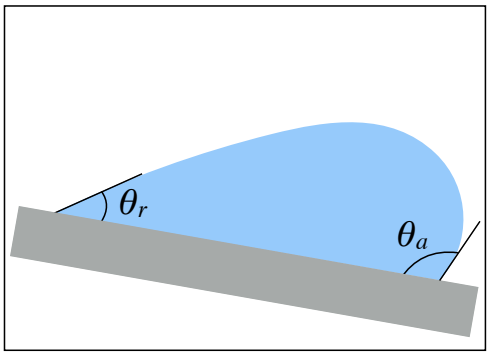


FIGURE 8 – Schéma d'une goutte sur une surface inclinée, elle possède un angle d'avancée θ_a et un angle de reculé θ_r lorsqu'elle se met en mouvement.

Adhésion liée à l'hystéresis

La différence d'angle de contact crée une force sur la goutte tangente au substrat, pour un rayon de contact R_c (Figure 7a), l'adhésion s'écrit :

$$F = \pi R_c \gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \tag{10}$$

C'est cette force d'hystérésis d'angle de contact qui retient les gouttes à la surface des vitres. Pour diminuer cette adhésion, il existe deux possibilités, réduire la différence entre θ_a et θ_r afin de réduire $\Delta\cos\theta$, ou diminuer le rayon de contact R_c qui pilote la taille du périmètre sur lequel s'appliquent ces forces. Par exemple, pour une goutte petite devant la longueur capillaire, le rayon de contact vaut $R_c = R\sin\theta$, il diminue si l'on augmente l'angle de contact. Le cas extrême est celui de l'effet Leidenfrost, une goutte qui lévite sur une surface chaude fait un angle de contact de 180° avec son substrat, dans ce cas le rayon de contact est nul d'où une adhésion inexistante. Si l'on ne considère que le mouillage aux températures ambiantes, il nous faut maintenant étudier les différentes possibilités pour modifier l'angle de contact d'une surface.

0.3 Amplification du mouillage

En modifiant la chimie des surfaces, il est possible d'obtenir des angles de contact dans une gamme de 0° à environ 120° sur un substrat lisse. À l'heure actuelle il n'est pas possible d'aller au delà des 120°. Il existe cependant un moyen d'amplifier l'hydrophobie en modifiant la géométrie de la surface à petite échelle.

0.3.1 Effet de la rugosité

On doit à Wenzel la description de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact apparent θ_w [57, 58]. La rugosité r est définie comme le rapport entre la surface réelle de solide, schématisée en violet sur la Figure 9, et la surface apparente. Pour comprendre son effet, on effectue un raisonnement énergétique du même type que celui qui a permis d'établir la loi de Young-Dupré. La variation d'énergie dE liée à l'avancée d'une goutte d'angle de contact apparent θ_w sur une surface rugueuse s'écrit par unité de longueur orthogonale au plan :

$$dE = \gamma dx \cos\theta_w + r dx(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \tag{11}$$

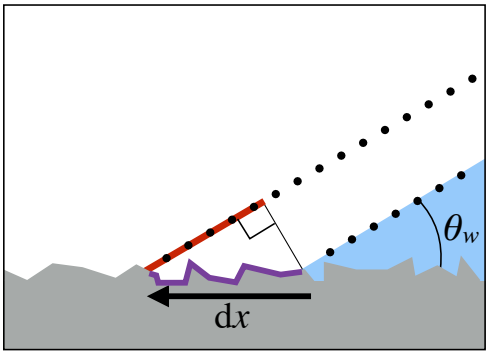


FIGURE 9 – Schéma d'un bord de goutte qui se déplace de dx sur une surface de rugosité r. On crée par unité de longueur, une interface liquide-vapeur $\cos\theta dx$ en rouge, et une interface liquide-solide qui remplace une interface solide-vapeur sur rdx en violet.

On note θ l'angle de contact qu'aurait la goutte sur la surface lisse (il est décrit par la loi de Young-Dupré). L'équilibre, $dE = 0$, permet d'obtenir l'expression de θ_w :

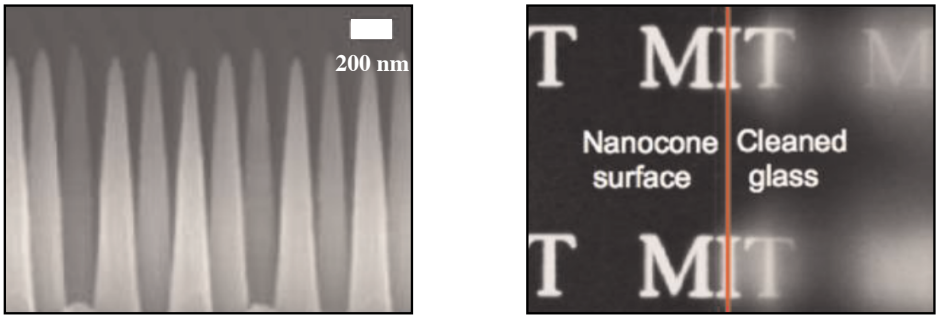
$$\cos\theta_w = r\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} = r\cos\theta \tag{12}$$

Puisque la rugosité r est plus grande que 1, les effets de mouillage sont amplifiés : si le substrat est hydrophile : $\theta < 90°$, alors $\theta_w < \theta$. De même, si le substrat est hydrophobe alors $\theta_w > \theta$.

L'état Wenzel, pour lequel le liquide pénètre dans les rugosités, modifie certes le mouillage, mais il ne permet pas de diminuer l'adhésion. En effet, la rugosité tend souvent à augmenter l'angle d'avancée et diminuer l'angle de reculée ce qui amplifie l'hystérésis, donc l'adhésion des gouttes.

0.3.2 Superhydrophilie

Dans l'équation (12) proposée par Wenzel, la rugosité r est supérieure à 1, et le cosinus étant borné entre -1 et 1, un cas limite de cette équation apparaît. Pour une surface hydrophile d'angle de contact intrinsèque θ, si la rugosité est supérieure à la rugosité critique $r_c = 1/\cos\theta$, alors d'après l'équation (12), la surface deviendra totalement mouillante. On appelle ces situations où le liquide s'étale complètement sur le substrat grâce à la rugosité, la superhydrophilie.



(a) (b)

FIGURE 10 – (a) Image de nanostructures qui permettent de réaliser des surfaces antireflets superhydrophiles. (b) Effet de la buée sur ces mêmes structures. Images extraites de [42].

Un avantage de ces surfaces se situe d'un point de vue optique, cela permet de rendre l'interface fluide totalement plane et ainsi d'éviter les problèmes de déviation de la lumière. Cette propriété a été utilisée pour réaliser des surfaces antibuée [42] dans lesquelles l'eau se condense sous la forme d'un film qui permet de garder une bonne vision malgré la buée, (cf. Figure 10ab). Ces surfaces ont cependant des inconvénients rédhibitoires pour être utilisées dans des cas pratiques. Lorsque des poussières se déposent sur de telles surfaces, elles ont tendance à s'accumuler ce qui crée des défauts de mouillage sur lesquels les gouttes s'accrochent.

0.3.3 Superhydrophobie

L'état Wenzel permet d'augmenter l'hydrophobie d'une surface, mais dans cet état, l'eau reste très adhésive. Or dans la nature, il existe une grande variété de surfaces très hydrophobes (angle de contact très grand) et sur lesquelles les gouttes d'eau sont ultra-mobiles. L'exemple le plus connu est probablement celui de la feuille de lotus. La photographie sur la Figure 11a montre de l'eau à la surface d'une feuille de lotus *Nelumbo nucifera*. Sous la goutte, un reflet argenté est visible, il trouve son origine dans la présence d'une interface eau-air qui réfléchit la lumière. Si l'on regarde le détail microscopique et chimique de la surface, on la découvre rugueuse et hydrophobe (Figure 11b). Contrairement à l'état Wenzel dans lequel l'eau est au contact de tout le solide, sur ces surfaces dites superhydrophobes, la goutte ne repose plus que sur les sommets des textures. Ainsi, le liquide est comme sur un coussin d'air, ce qui le rend extrêmement mobile.

Cet état suspendu de l'eau s'appelle l'état Cassie. Dans cette situation, le contact solide liquide est caractérisé par la fraction surfacique ϕ, que l'on définit comme l'aire de contact

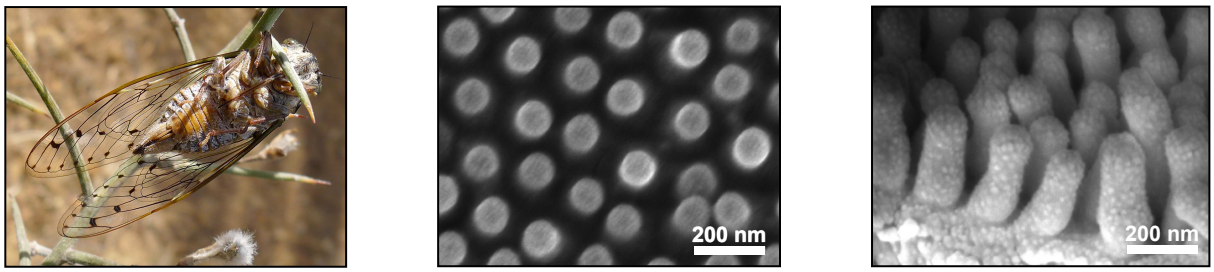
(a) (b)

FIGURE 11 – (a) Photographie d'une goutte d'eau sur une feuille de lotus *Nelumbo nucifera* du parc de Ueno à Tokyo. Le reflet argenté trahit la présence d'air piégée dans les rugosités sous la goutte. (b) Détails vus au MEB des rugosités présentes à la surface de la feuille de lotus. Adapté de Barthlott *et al.* [2].

solide-liquide divisée par l'aire projetée. Un cas particulier de la loi de Cassie-Baxter, (équation (5)), permet de décrire l'angle de contact sur ces surfaces. On peut considérer qu'elle est composée d'une fraction solide ϕ sur laquelle l'angle de contact est θ, et d'une fraction $1-\phi$ d'air. L'angle de contact de l'eau sur l'air θ_{air} peut être obtenu en prenant la loi de Young-Dupré et en remplaçant le solide par de l'air. On obtient en changeant l'indice du solide par celui de la vapeur : $\cos\theta_{air} = (\gamma_{VV} - \gamma_{LV})/\gamma_{LV}$, or $\gamma_{VV} = 0$, donc $\cos\theta_{air} = -1$. Ce résultat est attendu puisqu'une goutte au contact de l'air minimise sa surface pour former une sphère : son angle de contact est 180°. L'équation de Cassie-Baxter sur cette surface solide-gaz permet d'obtenir l'angle de contact θ_c de l'état Cassie :

$$\cos\theta_c = -1 + \phi(1 + \cos\theta) \tag{13}$$

L'équation (13) montre que quand ϕ tend vers 0, l'angle de contact sur ces surfaces tend vers 180°. En plus d'un angle de contact très élevé, l'hystéresis est en général faible, ces deux conditions permettent d'obtenir une surface de friction quasi-nulle.

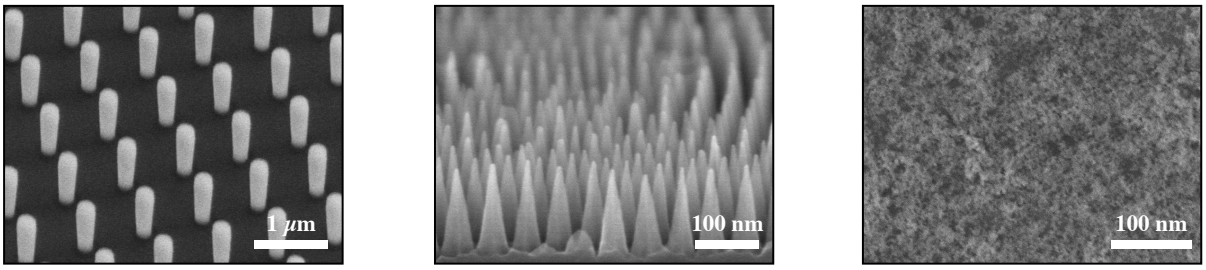


(a) (b) (c)

FIGURE 12 – (a) Photographie d'une cigale *Cicada orni*, ses ailes sont transparentes et superhydrophobes. (Crédits photos : gailhampshire, Cicada orni, CC BY 2.0). (b-c) Détails MEB des rugosités présentes à la surface des ailes des *Cicadae orni*. Adapté de Dellieu *et al.* [19].

On trouve dans la nature des exemples plus intéressants encore de surfaces superhydrophobes comme les ailes de cigales (Figure 12a). Elles sont couvertes de petites pyramides de quelques centaines de nanomètres de hauteur qui sont disposées sur un réseau hexagonal, comme le montrent les images MEB des Figures 12bc. Ces structures sont plus petites que la longueur d'onde visible ce qui rend les ailes des cigales transparentes comme en atteste la photographie de la Figure 12a. De plus chez certaines espèces comme *Cicada orni*, la plus répandue dans le sud de la France, ces ailes sont superhydrophobes. Il est donc possible de réaliser des optiques transparentes et superhydrophobes. Leur présence dans la nature atteste du fait qu'elles sont suffisamment résistantes : les ailes sont fonctionnelles pendant toute la durée de la vie aérienne des cigales, soit un été.

La superhydrophobie des surfaces naturelles peut être imitée à l'aide des techniques de micro et nano fabrications actuelles. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé des surfaces de silice décorées de piliers nanométriques, (Figure 13a), ainsi que des surfaces synthétiques imitant les structures des ailes de cigales (Figure 13b) et reproduisant la propriété de superhydrophobie.



(a) (b) (c)

FIGURE 13 – (a) Image MEB d'une surface artificielle décorée de micropiliers hydrophobes. (b) Surface composée de nanocônes imitant les ailes de certaines cigales. (c) Image d'un traitement commercial renouvelable, la rugosité est aléatoire et de très petite échelle ce qui permet à ce traitement d'être transparent dans le visible.

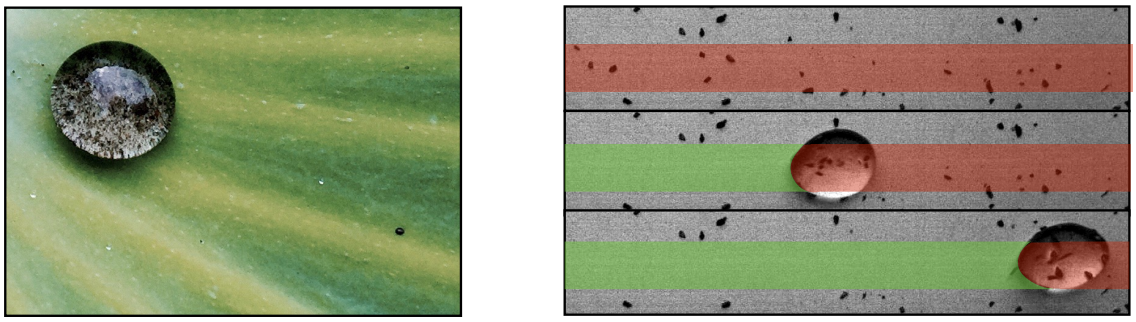
De manière beaucoup plus pratique, il existe désormais des traitements superhydrophobes renouvelables : au lieu de créer des structures dans le matériau, on dépose une couche rugueuse de matière hydrophobe. Ces produits commerciaux (Glaco Mirror Coat Zero - Soft99) permettent d'obtenir des substrats superhydrophobes renouvelables de manière très simple, l'application d'une solution permet de les générer ou régénérer en quelques minutes. Le traitement Glaco, dont l'état de surface est observé sur la Figure 13c, est particulièrement intéressant, puisqu'il est composé de nanobilles de tailles inférieures aux longueurs d'ondes du visible : il est transparent. Voyons maintenant les propriétés et les limites de ce type de surfaces.

0.4 Propriétés de la superhydrophobie

0.4.1 Autonettoyant

Comme nous l'avons évoqué, les surfaces superhydrophiles ont le défaut de se polluer par accumulation de poussières dans les textures. Au contraire, lorsqu'on a la chance d'observer

une feuille de lotus sous la pluie (Figure 14a), on constate que rapidement des gouttes chargées en poussières se regroupent au centre de la feuille concave. La plante est alors nettoyée en quelques instants. Cette vertue, apportée par la superhydrophobie est probablement à l'origine du symbole de pureté qu'est le lotus dans certaines cultures [2]. Pour cette raison, les surfaces superhydrophobes sont dites auto-nettoyantes : l'eau emporte les poussières. Nous pouvons le voir très clairement sur les images réalisées par Anaïs Gauthier, en Figure 14b : du poivre initialement déposé sur une surface superhydrophobe est emporté par sa rencontre avec la goutte dévalant la pente. On montre en rouge le chemin futur de la goutte et en vert la zone nettoyée par l'eau. Outre les propriétés autonettoyantes, ces surfaces repoussent l'eau de manière spectaculaire lors d'un impact : la pluie rebondit.



(a) (b)

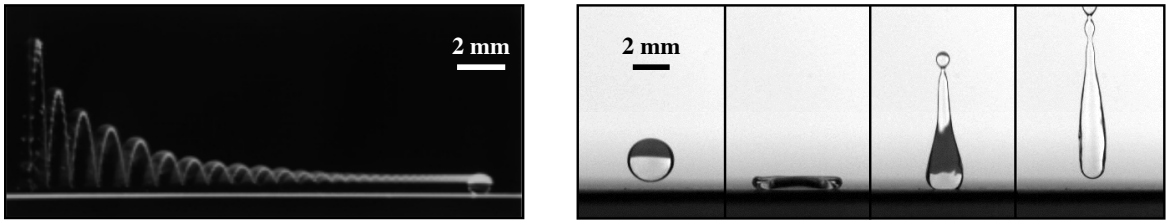
FIGURE 14 – (a) Photographie d'une goutte ayant nettoyée la surface d'une feuille de lotus. (b) Séquence d'images d'une goutte dévalant une surface superhydrophobe couverte de grains de poivre. La surface est initialement polluée en rouge, après le passage de la goutte, la zone verte balayée est totalement propre. (Crédits : Anaïs Gauthier).

0.4.2 Antipluie

Richard *et al.* [45] ont montré que lorsqu'une goutte impacte à vitesse U une surface superhydrophobe, celle-ci rebondit. La Figure 15a montre, en utilisant un long temps d'exposition, les positions successives d'une goutte rebondissant plusieurs fois sur un tel substrat légèrement incliné (pour décaler la goutte à chaque impact). Son énergie diminue lentement comme en atteste la réduction de la hauteur maximale qu'elle atteint à chaque rebond. L'apparition de caméra rapide a permis de comprendre plus en détail cette propriété remarquable. En particulier, comprendre le temps de contact entre la goutte et le substrat est essentiel pour obtenir des propriétés anti-givre. Ce temps de contact τ, sur une surface superhydrophobe usuelle résulte d'un équilibre entre les forces de tension de surface, qui agissent comme un ressort, et l'inertie, qui ralentit la goutte. Ainsi, une goutte de rayon R a un temps de contact $\tau \sim \sqrt{\rho R^3/\gamma}$ [46]. Il est de l'ordre de la dizaine de millisecondes pour une goutte millimétrique, indépendamment de la vitesse d'impact.

Limites de l'antipluie

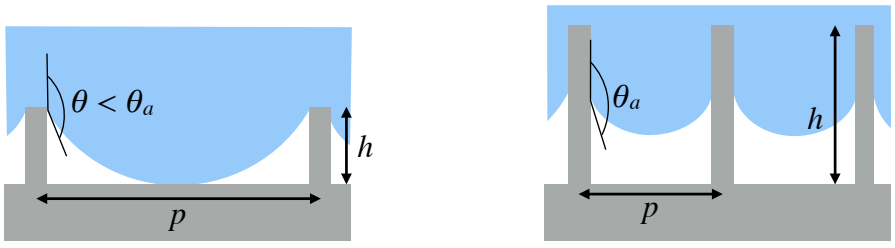
Lorsque la goutte impacte la surface, elle génère une pression hydrodynamique ρU^2, celle-ci permet au liquide de rentrer dans les textures jusqu'à parfois faire passer la goutte en état Wenzel. Dans ce cas on n'observe plus de rebond et une partie du liquide reste piégée. Le critère qui détermine la résistance à l'impact possède une importance particulière pour



(a) (b)

FIGURE 15 – (a) Photographie à long temps de pause d'une goutte d'eau de diamètre 1 mm rebondissant sur une surface superhydrophobe d'angle de contact 170° et d'hystérésis inférieur à 5°. La surface est légèrement inclinée par rapport à l'horizontale afin de décaler la goutte à chaque rebond. Extrait de Richard *et al.* [45]. (b) Séquence d'images d'une goutte impactant une surface superhydrophobe, le liquide s'étale sous l'effet de l'inertie, puis se rétracte grâce à la tension de surface. La goutte quitte ensuite le substrat.

connaître la robustesse des surfaces dans les applications pratiques. Nous allons considérer des surfaces à piliers pour simplifier les raisonnements, c'est avec ce type de surface que les études décrivant le mieux ce comportement ont été réalisées [45, 3]. Les piliers sont de hauteur h, de rayon a et espacés d'une distance p.



(a) (b)

FIGURE 16 – (a) Schéma de la perte de superhydrophobie par déformation de l'interface. (b) Schéma de la perte de superhydrophobie lorsque la ligne triple située au niveau du sommet du pilier ne peut plus soutenir la pression d'impact.

Le liquide peut pénétrer dans les surfaces suivant deux modes. Dans le premier cas (Figure 16a), le liquide reste suspendu aux sommets des piliers, mais l'interface est assez déformée pour toucher le fond du substrat. Ce cas intervient lorsque la pression hydrodynamique due à l'impact permet de courber la surface entre les piliers distants de p d'une hauteur h. En faisant l'hypothèse des petites courbures, celle-ci vaut h/p^2, d'où une pression de Laplace critique P_1^* :

$$P_1^* \approx \gamma \frac{h}{p^2} \tag{14}$$

Le second cas intervient lorsque l'angle d'avancée est atteint le long du pilier, on schématise cette situation sur la Figure 16b. Dans ce cas, la ligne triple se décroche des bords des piliers et glisse. La pression critique P_2^* est donnée par la force maximale qu'il faut

pour décrocher la ligne triple du bord des piliers avec un angle d'avancée θ_a. En notant $\phi = \pi a^2/p^2$ la fraction surfacique solide, l'équilibre des forces sur une surface p^2 s'écrit :

$$P_2^* \approx \frac{2\phi}{1-\phi}|\cos\theta_a|\frac{\gamma}{a} \tag{15}$$

La pression P^* à partir de laquelle la surface ne va plus résister à la pluie est donnée par le minimum de ces deux seuils :

$$P^* = \min(\gamma\frac{h}{p^2}, \frac{2\phi}{1-\phi}|\cos\theta_a|\frac{\gamma}{a}) \tag{16}$$

En égalisant cette pression critique à la pression hydrodynamique générée par l'impact de la goutte, on peut en déduire la vitesse relative maximale U^* au-delà de laquelle les gouttes ne rebondissent plus sur la surface.

$$U^* = \min(\sqrt{\frac{\gamma}{\rho}\frac{h}{p^2}}, \sqrt{\frac{2\phi}{1-\phi}|\cos\theta_a|\frac{\gamma}{\rho a}}) \tag{17}$$

Appliquons cela aux structures des ailes de cigale comme *Cicada orni*, (Figure 12bc). Pour des paramètres géométriques, $a \approx 70$ nm, $h \approx 400$ nm, $p \approx 200$ nm, on obtient une vitesse critique de l'ordre de 100 km/h (28 m/s). Elles permettent une résistance parfaite dans les situations de pluie puisque les gouttes tombent à une vitesse de l'ordre de 10 m/s. Le seuil U^* élevé permet même une utilisation pour des véhicules en mouvements qui ont donc une vitesse relative plus grande avec les gouttes d'eau.

0.4.3 Cas particulier des cônes

Nous verrons dans cette thèse que les structures en forme de cônes ont de nombreux avantages par rapport à des piliers, aussi bien d'un point de vue du mouillage que des propriétés antireflets. Nous allons discuter des conditions dans lesquelles une telle géométrie de surface est superhydrophobe. Lorsque du liquide repose au sommet de piliers droits, il doit satisfaire la condition de mouillage donnée par la loi de Young-Dupré et faire un angle θ avec le solide. Le bord droit au sommet des piliers est en réalité un arrondi et permet au liquide de ne reposer qu'au sommet pour des interfaces fluides avec des courbures très différentes, (Figure 17a). Sur un cône, la pointe peut jouer ce rôle, mais son rayon très petit (contrairement aux piliers), fait que la ligne triple est très courte et donc ne pourra pas supporter de grandes pressions.

Les cônes ont cependant un avantage, si le liquide s'enfonce dans la structure, la ligne triple grandit ce qui augmente la force qui retient l'eau. Cependant une seule position d'équilibre est possible, elle est schématisée sur la Figure 17b.

Condition de superhydrophobie

Comme l'ont montré Dorrer et Rühe [21], pour que des cônes d'angle au sommet β et d'angle de contact intrinsèque θ soient superhydrophobes, il faut que les forces de tensions de surface repoussent le fluide hors des cônes, autrement dit, que la courbure de l'interface entre deux cônes soit positive. Pour avoir cette condition, il faut que l'angle de contact et l'angle au sommet vérifient la relation suivante :

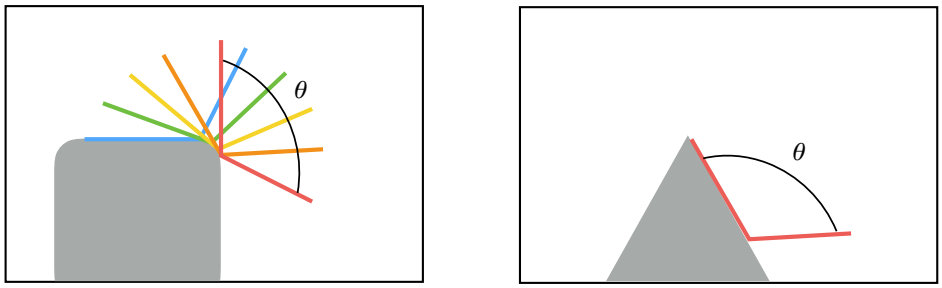


FIGURE 17 – (a) Différentes positions de la ligne triple sur le bord arrondi d'un pilier. On marque en différentes couleurs l'angle entre la tangente au substrat et le bord hypothétique du liquide. (b) Unique position admissible pour la ligne triple le long d'un cône.

$$\beta < 2\theta - \pi \tag{18}$$

Nous résumons, sur la Figure 18, les différentes situations de mouillage possibles. Si la condition de superhydrophobie est vérifiée (Figure 18a), alors le liquide est à l'équilibre quand il est posé sur les textures. Lorsque la courbure du ménisque entre les cônes s'inverse, la pression de Laplace devient négative (Figure 18c), ainsi le fluide est poussé dans les textures jusqu'à aboutir à l'état Wenzel (Figure 18d pour voir le sort final). Pour les traitements hydrophobes que l'on utilise, $\theta \approx 120°$, l'angle au sommet β maximal que peuvent ainsi avoir les cônes est de 60°.

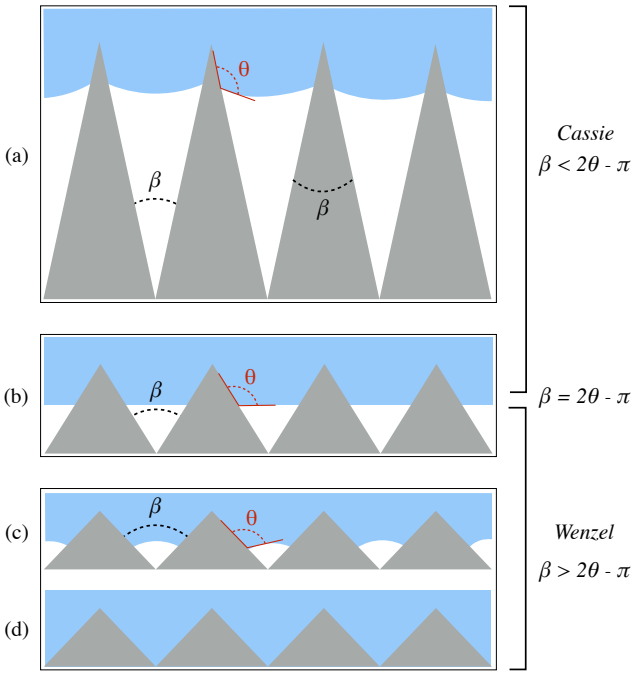
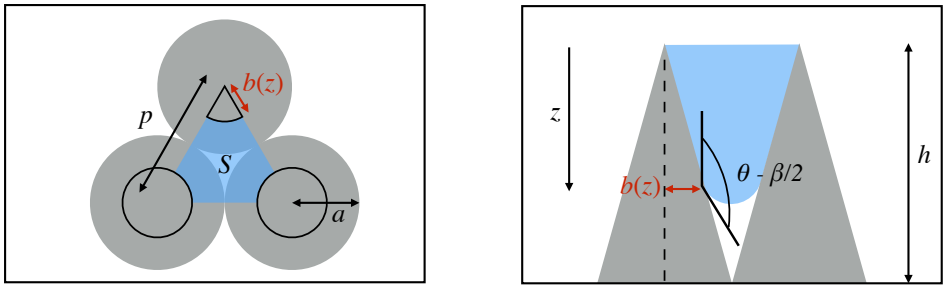


FIGURE 18 – (a) État Cassie, la condition de l'équation (18) est vérifiée. (b) Position limite de l'interface liquide-vapeur sans courbure. (c) Critère de superhydrophobie non rempli. (d) L'eau passe en état Wenzel.

Seuil de résistance à la pression

Dans le cas de piliers droits, la pression maximale que peut supporter la surface dans l'état Cassie est limitée par la taille de la ligne triple qui supporte le liquide. Celle-ci est constante et vaut le périmètre du sommet des piliers $2\pi a$. Si l'on souhaite augmenter ce seuil, il faut donc augmenter a à densité de piliers constante. On doit donc augmenter la fraction surfacique ϕ. Or cette dernière conditionne l'angle de contact et donc l'adhésion. Il faut donc trouver un compromis entre la propriété antipluie et la mobilité.



(a) (b)

FIGURE 19 – Schéma de la progression de l'eau dans une maille élémentaire triangulaire de cônes jointifs. (a) Vue de dessus, l'eau n'est représentée que sur la maille élémentaire qui relie les sommets des trois cônes voisins. Les cônes sont espacées d'une distance p, ils ont un rayon à la base a. La ligne de contact entre le solide et le liquide est supposée d'altitude constante z par rapport aux sommets des cônes. Le rayon du cercle qui constitue le contact liquide solide est noté $b(z)$. (b) Vue de côté du liquide dans les cônes. L'angle au sommet des cônes est β. L'angle que fait le liquide avec la verticale au niveau de la ligne triple est $\theta - \beta/2$.

Les cônes sont une très bonne alternative puisque le contact entre la goutte et la surface est défini par l'équilibre entre la pression de la goutte et la force capillaire sur la ligne triple. Il n'est pas fixé arbitrairement par la géométrie, il s'adapte exactement aux conditions de pression. Si le liquide essaye de s'enfoncer dans la surface, les cônes étant plus larges à la base, la taille de la ligne triple augmente, ce qui amplifie la force qui repousse le liquide hors des textures. On peut quantifier cette résistance.

Nous considérons des cônes de hauteur h répartis sur un réseau hexagonal de pas p. Nous effectuons un bilan de force sur une maille triangulaire bornée par les centres de trois cônes voisins, cette situation est schématisée sur la Figure 19a. Nous appelons z la distance verticale aux pointes des cônes, et on considère que la ligne triple est d'enfoncement z constant (Figure 19). La géométrie du cône impose un rayon de contact $b(z) = az/h$, schématisé en rouge. Sur ce triangle élémentaire, la tension de surface exerce une force $-\pi b\gamma \cos(\theta - \beta/2)$ qui s'oppose à la différence de pression ΔP qui s'exerce sur l'interface liquide-vapeur d'aire S : $\sqrt{3}p^2/4 - \pi b^2/2$. Cela permet d'obtenir la pression admissible en fonction de la distance z :

$$\Delta P(z) = -\gamma \cos(\theta - \beta/2) \frac{4\pi b(z)}{\sqrt{3}p^2 - 2\pi b(z)^2} \tag{19}$$

Dans cette expression $b(z) = az/h$, avec cette relation, on peut tracer la pression en fonction de l'enfoncement pour les cônes que nous avons étudiés (Figure 13b). Leur hauteur est de 110 nm, le pas de 52 nm, et ils sont jointifs de telle sorte que le rayon à la base a vaut 26 nm, l'angle au sommet β est d'environ 26°. La Figure 20 représente ΔP en fonction de l'enfoncement z. Elle est maximale lorsque l'eau envahit toute la structure, c'est à dire $b = a$. Pour les cônes que l'on vient de décrire, elle vaut 32 bars. Cela correspond à une vitesse d'impact de l'ordre de 56 m/s, soit 200 km/h. On obtient donc avec ces structures une très bonne résistance !

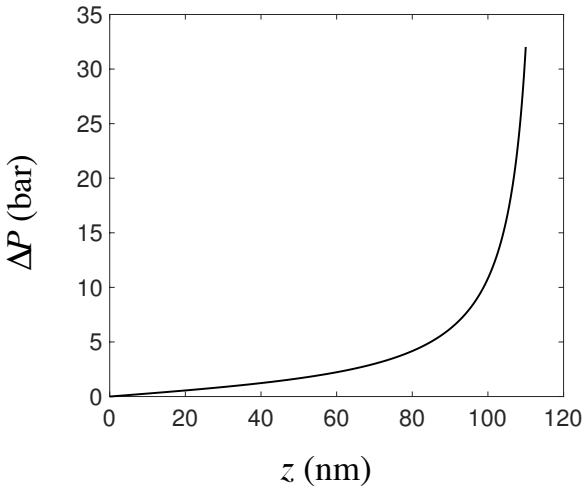


FIGURE 20 – Évolution de ΔP en fonction de l'enfoncement de l'eau dans des cônes de hauteur 110 nm, de pas 52 nm et de rayon à la base de 26 nm, (équation (19)). La pression maximale que ces cônes peuvent soutenir est d'environ 32 atmosphères.

Ces surfaces permettent de repousser très efficacement l'eau, nous allons voir maintenant ce qu'il advient avec des liquides de tension de surface plus faible.

0.4.4 Superoléophobie

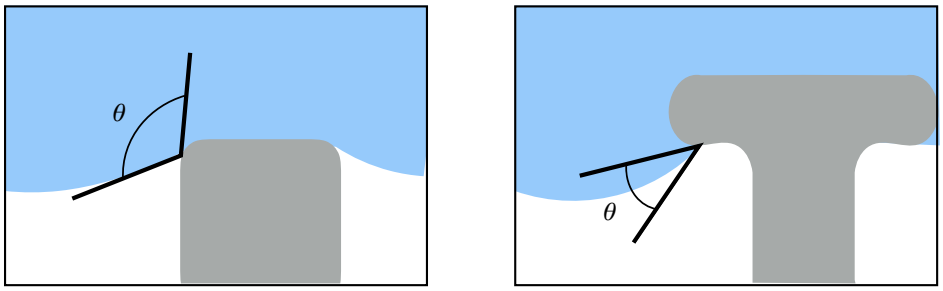
Pour qu'un liquide sur une surface à cônes d'angle au sommet β soit en état Cassie, il faut que l'angle de contact θ vérifie :

$$\theta > \frac{\beta + \pi}{2} \tag{20}$$

La plupart des huiles sont totalement mouillantes sur les surfaces, ($S > 0$), ainsi l'angle de contact est toujours nul et cette condition ne peut pas être vérifiée. Il existe cependant des liquides dont la tension de surface est plus importante et qui ont ainsi un paramètre de mouillage négatif. Dans ce cas, θ est défini et il est souvent faible (inférieur à 90°). La condition de l'équation (20) n'est alors vérifiée que si $\beta < 0$.

Nous trouvons dans la littérature des surfaces couvertes de cônes inversés, ou de structures en forme de champignons, qualifiées de surfaces rentrantes (*reentrant surfaces* en anglais). Dans ce cas, il est possible de satisfaire à la fois l'uniformité de la pression dans la goutte qui fixe la forme de l'interface entre les piliers et la condition de mouillage pour

un angle de contact inférieur à 90°, à l'image du bord des piliers Figure 17a. La ligne triple se positionne alors sous le dôme du champignon comme représenté sur la Figure 21b.



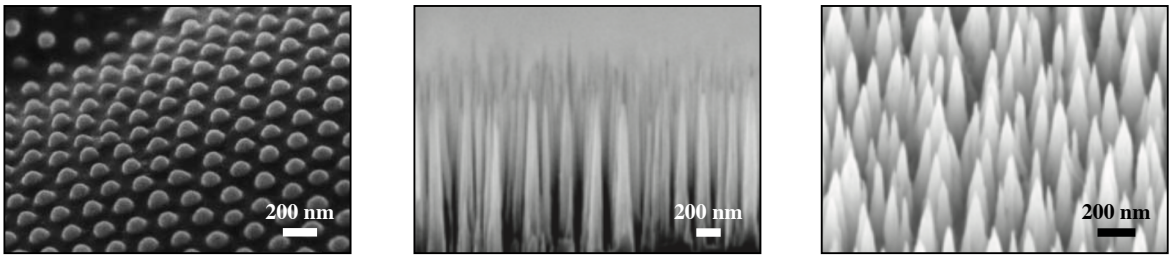
(a) (b)

FIGURE 21 – (a) Position de la ligne de contact pour une goutte déposée sur des piliers droits hydrophobes : l'arrondi du coin permet de satisfaire la condition d'équilibre sur θ. (b) Position de la ligne de contact pour une goutte d'angle de contact petit devant 90° sur une surface rentrante. La forme de champignon permet de satisfaire la courbure du liquide et la condition locale d'angle de contact.

Il est aussi possible de satisfaire cette condition particulière d'angle de contact en utilisant des solutions de nanobilles. Leur forme permet une position d'équilibre avec des liquides à faible angle de contact [20].

0.5 Structures antireflets

Les structures de l'ordre de la centaine de nanomètres qui décorent les ailes de cigales, Figure 12bc, leur confèrent une grande transparence, ainsi qu'un caractère antireflet. Cet effet a été tout d'abord découvert sur les yeux des papillons de nuit [60]. Ils sont couverts de petits dômes, dont la taille, visible sur la Figure 22a, de l'ordre de 100 nm est inférieure aux longueurs d'ondes visibles. À cette échelle, une couche composée de deux matériaux d'indices différents est perçue par la lumière comme un milieu d'indice effectif intermédiaire à ceux des deux milieux.



(a) (b) (c)

FIGURE 22 – (a) Images MEB de la surface d'un oeil de mite. Des dômes de 100 nm de diamètre permettent une bonne transmission optique. Extrait de [50]. (b-c) Nanostructures antireflets en silicium. Extrait de [28].

Le saut soudain d'indice au passage d'un dioptre est à l'origine de la réflexion de Fresnel. Créer un gradient de matière permet de créer un gradient d'indice qui diminue la réflexion. En laboratoire, il est possible de fabriquer des structures coniques en silicium, Figure 22bc, elles permettent ainsi d'obtenir des antireflets très performants dans une large gamme de longueurs d'ondes et d'angle d'incidence [28].

0.6 Travaux

Comme la littérature le montre, les substrats d'échelle nanométrique permettent de combiner superhydrophobie, antireflets et antibuée. Nous nous proposons d'étudier l'effet de la réduction d'échelle sur celles-ci et en particulier sur l'émergence des propriétés antibuées.

Chapitre 1

Fabrication, caractérisation et surfaces utilisées.

Sommaire

0.1 Introduction 1
0.2 Mouillage fluide-solide 3
0.2.1 Tension de surface 3
0.2.2 Angle de contact 4
0.2.3 Forme d'une goutte 6
0.2.4 Adhésion 8
0.3 Amplification du mouillage 9
0.3.1 Effet de la rugosité 9
0.3.2 Superhydrophilie 10
0.3.3 Superhydrophobie 10
0.4 Propriétés de la superhydrophobie 12
0.4.1 Autonettoyant 12
0.4.2 Antipluie 13
0.4.3 Cas particulier des cônes 15
0.4.4 Superoléophobie 18
0.5 Structures antireflets 19
0.6 Travaux 20

1.1 Introduction

Dans cette thèse, nous avons principalement étudié l'influence de la taille et de la forme des rugosités sur les propriétés de mouillage en présence de buée. Dans ce chapitre, nous présentons les surfaces que nous avons utilisées, ainsi que leurs méthodes de fabrication et de caractérisation. Elles ont été fabriquées pour la plupart par Gaëlle Lehoucq et Stéphane Xavier à Thales Research & Technology, excepté deux échantillons réalisés par Antonio Checco, Charles Black et Atikur Rahman au Brookhaven National Lab. Ce chapitre ne se veut pas un recueil exhaustif de techniques, mais une présentation de celles qui ont permis de réaliser nos substrats. On pourra lire, pour en apprendre davantage, l'article de revue de del Campo et Arzt [18] qui concerne la fabrication sur polymères, ou celui de Li *et al.* [32] dédié à la fabrication des surfaces superhydrophobes.

1.2 Fabrication descendante - gravure

Une première façon d'ajouter des rugosités à un substrat est de graver celui-ci par élimination de matière. La littérature parle d'approche descendante (ou top-down) puisque l'on creuse le matériau du haut vers le bas, par opposition à l'approche ascendante, qui consiste à ajouter de la matière de bas en haut.

1.2.1 Principe de base

Les méthodes de fabrication de nos substrats comportent deux étapes principales. La première consiste à créer un masque solide sur la surface, la seconde consiste à graver le matériau sélectivement grâce à la protection fournie par ce masque. Avant de décrire en détails ces étapes, nous allons présenter le type de substrat utilisé pour ces fabrications.

1.2.2 Substrats

La microfabrication et nanofabrication nécessitent d'avoir des substrats très lisses car la plupart des techniques utilisent un faisceau focalisé de lumière ou d'électrons. La focalisation doit être précise et uniforme, ce qui requiert une grande planéité du substrat. Si cette condition n'est pas satisfaite, la taille et la forme des motifs gravés diffèrent de celles prévues. Un autre problème est que le procédé de gravure ne corrige pas les défauts de planéité éventuellement présents initialement sur le substrat, ils resteront donc dans la rugosité finale.

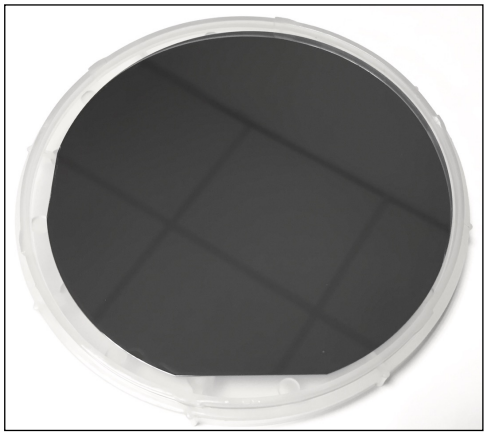


FIGURE 1.1 – Photographie d'une galette (wafer) de silicium de 3 pouces (7,62 cm environ). Sa surface très lisse reflète la lumière tel un miroir.

Pour éviter ces problèmes, les substrats utilisés sont le plus souvent des galettes de silicium polies (wafer). Leurs variations de hauteur locale sont inférieures en moyenne quadratique au nanomètre, mais des variations de plusieurs microns sont parfois présentes à plus grande échelle entre le centre et les bords du wafer.

Pour toutes nos fabrications, nous avons donc utilisé des galettes de silicium, parfois recouvertes d'une couche mince de silice dans laquelle nous venons graver des piliers. Nous pouvons aussi utiliser d'autres types de substrat en fonction des propriétés souhaitées. Pour

la transparence optique par exemple, des galettes de silice fondue permettent de fabriquer des optiques pour le domaine visible, tout comme les galettes d'arséniure de gallium ou de germanium qui permettent des applications dans l'infrarouge. Nous allons maintenant voir comment l'on peut créer sur ce substrat un masque.

1.2.3 Fabrication des masques

Les masques sont souvent réalisés à partir d'un polymère (copolymères à blocs ou résine photosensible) étalé uniformément sur la surface. Le procédé le plus commun pour obtenir une répartition uniforme du polymère liquide est l'enduction centrifuge (spin-coating). Elle consiste à déposer le polymère liquide au centre du substrat, puis à mettre celui-ci en rotation. La force d'inertie d'entrainement étale le liquide, et la viscosité le retient sur la surface. On obtient alors une couche d'épaisseur uniforme allant de la dizaine de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres en fonction de la vitesse de rotation utilisée et de la viscosité de la résine. Il faut ensuite changer les propriétés du polymère sur les zones que l'on souhaite protéger lors de la gravure. Pour cela, plusieurs méthodes existent et permettent d'atteindre des résolutions différentes. Parmi ces méthodes, nous présentons ici les techniques de lithographie et de copolymères à blocs. La première famille que nous décrivons est celle des lithographies.

Lithographies

Il existe plusieurs types de lithographie : optique, électronique, laser ; elles ne diffèrent que par le type de source d'énergie et le moyen de masquer le substrat de cette source. La Figure 1.2 décrit schématiquement ce procédé de fabrication. Les étapes sont les suivantes : (a) on dépose sur la surface une couche de résine qui réticule lorsqu'elle est exposée à la source d'énergie (pour une résine négative). (b) On occulte les zones que l'on veut conserver (si l'on utilise une résine positive) ou enlever (si l'on utilise une résine négative) puis on expose à la source d'énergie choisie les zones laissées libres. L'occultation peut se faire soit physiquement (en lithographie optique, un masque en chrome sur du verre empêche la lumière de passer) soit dans le cas des lithographies électronique et laser par activation localisée de la source d'énergie (un ordinateur active la source en fonction de la position). (c) Une fois l'insolation terminée, une partie seulement de la résine est réticulée, on la plonge alors dans une solution appelée développeur afin de dissoudre sélectivement la résine non-exposée dans le cas d'une résine négative, ou exposée dans le cas d'une résine positive. Après cette étape, on obtient une couche dans laquelle le motif souhaité est "imprimé" (d).

La taille des structures que l'on souhaite fabriquer conditionne le type de lithographie que l'on choisit. Du fait de la longueur d'onde des machines (aligneuses) utilisées en laboratoire pour la lithographie optique $\lambda = 365$ nm (qui correspond à la longueur d'onde d'absorption de la résine SU8 [35]), les phénomènes de diffraction empêchent d'atteindre des résolutions submicroniques. En revanche, lorsque la résolution que l'on veut est supérieure à cette limite, cette technique est très efficace et rapide.

La lithographie électronique utilise un faisceau d'électrons dont la taille est très faible, elle permet d'atteindre une très bonne résolution : de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Bien qu'extrêmement précise, cette technique est très coûteuse en temps puisque la réticulation

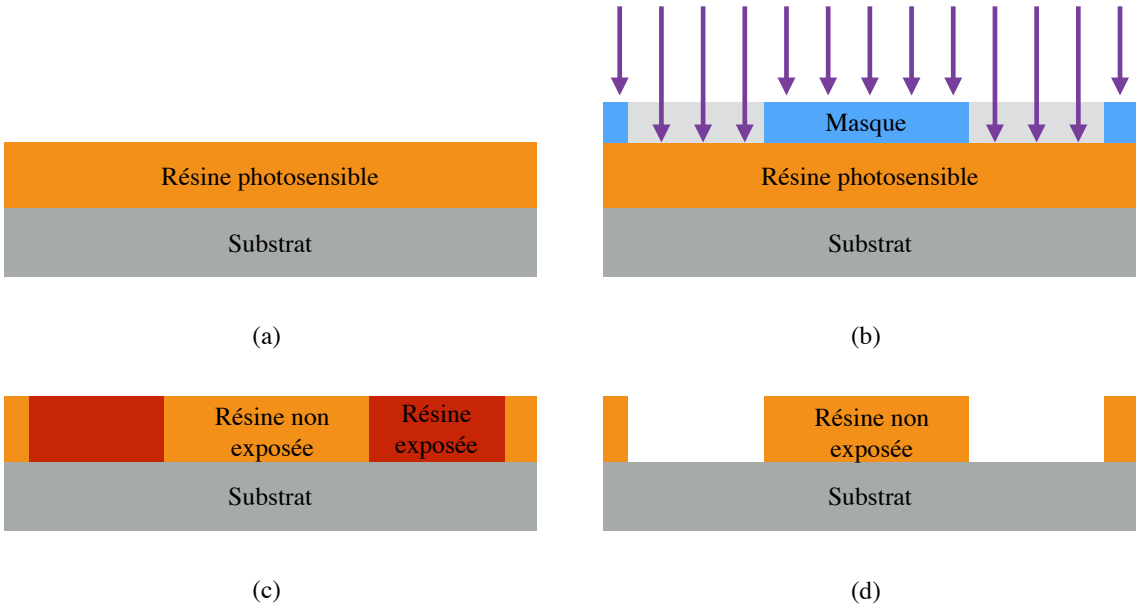
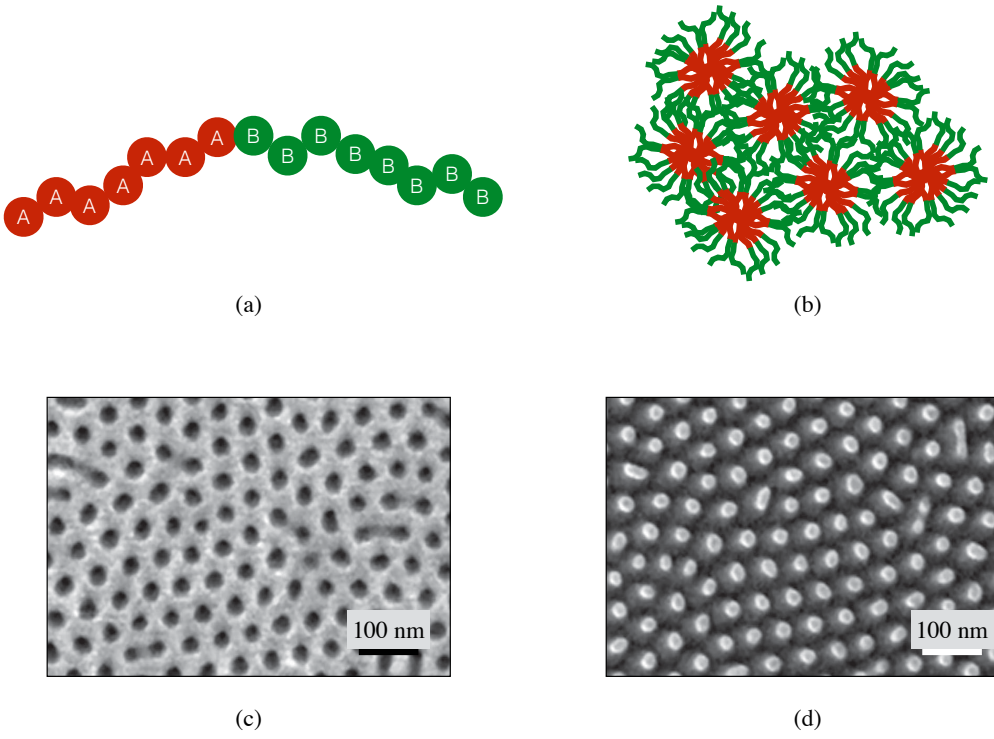


FIGURE 1.2 – Afin d'obtenir une couche de résine avec les motifs voulus sur un substrat (qui pourront servir soit de protection à la surface, soit directement de textures), on commence par (a) étaler une couche de résine photosensible sur le substrat par enduction centrifuge (spin-coating). (b) On applique à notre substrat un masque (qui peut-être virtuel si la source est un laser contrôlée par ordinateur). (c) Une partie de la résine est réticulée par la source. Dans le cas d'une résine négative, comme schématisée ici, seule la partie non exposée va être dissoute par le développeur. (d) Seules les parties exposées par la source restent sur le substrat une fois la surface développée. (Ici nous avons schématisé une résine négative).

de la résine se fait point par point : imprimer une surface de l'ordre du centimètre carrée peut prendre plusieurs dizaines d'heures pour un motif de forte densité.

Copolymères à blocs

Pour éviter ces problèmes de temps d'écriture, on peut utiliser un procédé moins contrôlé qui permet aussi d'obtenir un agencement (quasi) régulier d'une résine sur une surface : les copolymères à blocs. Ce sont des chaines composées d'une alternance de blocs de monomères A et de monomères B, comme présenté dans la Figure 1.3a. Dans certaines conditions, lorsqu'on les dépose sur une surface (les détails concernant nos surfaces fabriquées ainsi sont présentés dans l'article [13]), les chaines de monomères peuvent effectuer une séparation de phase locale. Les copolymères s'auto-assemblent et forment des motifs comme le montre l'image Figure 1.3b. On obtient des zones réparties quasi-périodiquement avec des pas de l'ordre de la dizaine de nanomètres et ce sur de grandes surfaces. Une fois ces polymères déposés, on peut remplacer l'un des deux par une couche métallique afin de protéger une zone de la surface à graver. Cette méthode permet de réaliser de nombreux types de structures nanométriques, on trouve dans l'article de Bai *et al.* [1] un état de l'art des dernières avancées de ce domaine.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 1.3 – (a) Schéma d'une chaîne de copolymères à blocs composée d'un bloc A et d'un bloc B. (b) Schéma d'une nano séparation de phase entre les chaînes A et B des copolymères. Ils s'auto-organisent suivant différents motifs. Ici ils forment un réseau hexagonal régulier. Images en microscopie électronique à balayage d'une séparation de phase des copolymères à blocs avant (c) et après (d) métallisation et évacuation des composés organiques. On obtient un masque métallique pour la gravure. Les images (c) et (d) sont issues de Checco *et al.* [13].

1.2.4 Techniques de gravure

L'étape précédente a permis de créer un masque qui protège une partie de la surface. Pour obtenir des structures dans le matériau, il faut enlever de la matière. Pour cela plusieurs techniques sont utilisées.

Leur principe est d'utiliser un plasma qui forme des ions et des radiaux. Ceux-ci sont permettent de graver le matériau, une gravure est chimique, elle est isotrope : toutes les parties exposées sont gravées à la même vitesse. L'autre gravure, physique, est directionnelle, c'est elle permet de créer des structures profondes et droites. La gamme des procédés est grande, on parle d'ICP, de RIE et de DRIE.

1.3 Fabrication ascendante - réplication

Les techniques que l'on a recensées précédemment sont coûteuses et occupent des équipements très utilisés dans les laboratoires. Répliquer ces surfaces avec d'autres moyens est donc intéressant puisque cela permet de réduire le temps et le coût de fabrication. Il est possible de répliquer des surfaces microniques et submicroniques. À partir de la surface modèle, on crée un moule (comme présenté dans les étapes a-c de la Figure 1.4). On dépose ensuite une résine sur un substrat lisse (d), on lui applique le moule, pour enfin faire réticuler la résine (e), finalement on enlève le moule et on obtient une réplique de la surface initiale. On peut réaliser cette technique pour des surfaces microniques de manière simple et sans matériel onéreux.

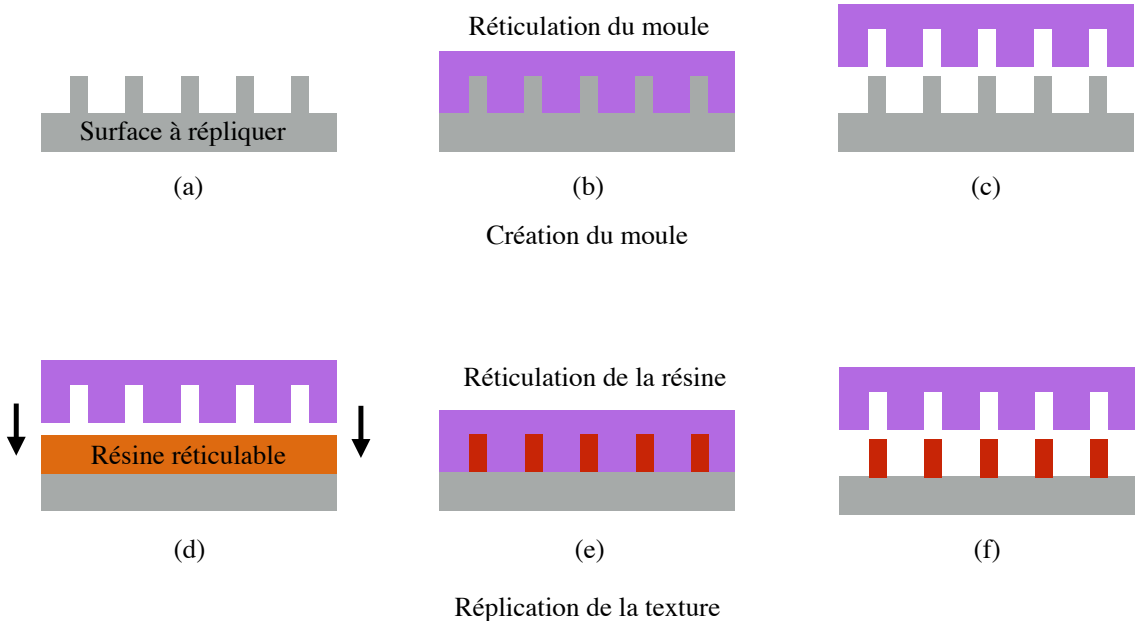


FIGURE 1.4 – Principe de réplication des surfaces, les étapes (a-c) consistent à créer un moule sur la surface que l'on veut répliquer, les étapes (d-f) montrent le principe de la réplication de la surface. (a) Substrat à répliquer sur lequel on va créer un moule. (b) On dépose un polymère, que l'on réticule. (c) On retire le moule des textures. (d) On dépose une couche de résine réticulable sur un substrat sur laquelle on applique le moule. (e) Une fois le moule en place, on réticule la résine (la manière dépend du type de résine utilisé). (f) On retire le moule des textures nouvellement créées.

1.3.1 Micro-impression NOA

Nous allons décrire la méthode qui permet de répliquer rapidement des surfaces microtexturées. Nous avons utilisé cette technique pour fabriquer des surfaces de textures micrométriques en grand nombre. Ceci a été particulièrement utile lors d'expériences destructives pour les surfaces (caractérisation par fluorescence de la fraction surfacique). On trouvera en annexe un descriptif complet de la technique dont voici les principales étapes :

- Déposer le substrat face vers le haut dans une boite qui va définir les bords du moule.
- Faire couler du PDMS (polydiméthylsiloxane) liquide mélangé à son agent réticulant pour recouvrir d'environ 6 mm la surface.
- Placer le tout sous une cloche à vide pour faire dégazer le PDMS et éviter les bulles qui empêche une réplique fidèle.
- Faire réticuler le PDMS.
- Démouler le PDMS à l'aide d'éthanol.

À ce stade, nous avons fabriqué un moule souple en PDMS qui va permettre de faire des répliques. Nous avons utilisé pour les répliques de la NOA (Norland Optical Adhesive), il s'agit d'un polymère photosensible qui réticule aux ultraviolets (UV). Il est habituellement utilisé pour coller des éléments de verre ensemble. Nous utilisons la NOA 61, qui est transparente dans le visible. Le procédé de fabrication avec cette résine est le suivant :

- Déposer sur un substrat (lame de verre par exemple) un volume de NOA suffisant pour remplir largement les textures du moule .
- Après avoir laissé le moule sous vide afin d'en extraire le maximum des gaz dissous à l'intérieur, le déposer sur la goutte de NOA et mettre le bord du moule en contact avec le substrat.
- Placer le tout sous une lampe à UV afin de réticuler la NOA.
- Retirer le moule.
- Replacer éventuellement la surface créée sous la source UV si la réticulation n'est pas totale.

On obtient avec cette technique un grand nombre de surfaces en peu de temps (on peut fabriquer une dizaine de surfaces en 30 minutes).

1.3.2 Nano-impression

Par rapport aux surfaces précédentes, la technique submicronique nécessite une précision plus grande et est en partie réalisé en utilisant des machines : c'est la nano-impression. Elle est souvent associée à la lithographie électronique qui permet de créer la surface initiale. Le couplage de ces deux techniques permet de diminuer le temps d'impression même pour la réalisation de surfaces dont la résolution est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [16]. Dans notre cas, la nano-impression sert à répliquer la masque qui servira ensuite à la gravure et non pas à créer directement les structures comme dans le cas de la micro-impression.

1.4 Traitements chimiques

Les techniques que nous venons de voir permettent d'obtenir la rugosité nécessaire à l'obtention de propriétés superhydrophobes, mais il faut aussi que la chimie des textures

soit hydrophobe. La plupart du temps, les matériaux que l'on utilise ne le sont pas naturellement. Pour qu'ils le deviennent, on réalise un dépôt chimique par phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) d'un silane fluoré représenté sur la Figure 1.5a : 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane. Cette molécule est composée d'une fonction très réactive : le tricholorosilane, et d'une longue chaine de carbone riche en fluor très hydrophobe. On forme par cette méthode une monocouche de chaines perfluorées. Nous allons décrire cette méthode de déposition efficace sur un large spectre de substrats : la silice, le verre, le silicium ou encore la NOA et le PDMS :

- On place le substrat dans un plasma cleaner pendant 30 secondes. Cela permet de préparer la surface pour la réaction de plusieurs façons d'après Tan *et al.* [51]. (1) Cela nettoie d'une part la surface des polluants organiques ce qui permet de déposer le silane partout. (2) D'autre part, on augmente le nombre de groupe silanols (Si-O-H) en surface. Ces groupements peuvent en effet réagir avec leurs voisins et former ainsi des ponts Si-O-Si, le plasma permet de fonctionnaliser Si-O-Si, pour n'avoir que des terminaisons Si-O-H et donc de doubler potentiellement la densité de chaines perfluorées en surface.
- Le substrat ainsi activé est déposé dans une enceinte confinée (boîte de Petri) en présence d'un déssiccant (afin d'éviter que le trichlorosilane ne réagisse avec l'eau contenue dans l'air) et de deux petits volumes ($\sim 20\mu L$) de notre molécule en phase liquide dans des puits.
- On laisse la réaction se faire entre 30 minutes et 2 heures. Le silane passe en phase vapeur, diffuse jusqu'à la surface où il réagit avec les fonctions silanols. On forme ainsi des liaisons covalentes Si-O-Si entre les molécules perfluorées et la surface, ce qui assure une bonne tenue du traitement.
- On sort la surface, en prenant bien soin d'inactiver les silanes restants dans les puits en les diluant dans l'eau.

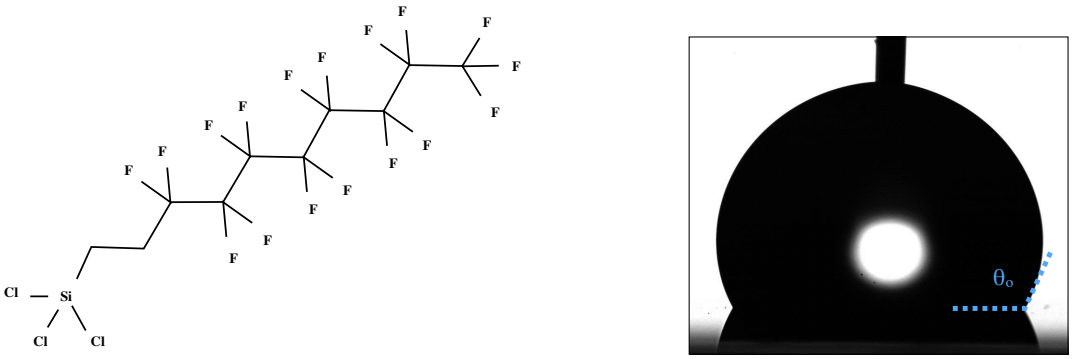
Il est souhaitable de mettre un échantillon de silicium lisse comme témoin lors du traitement. En effet, on a pu observer des asymétries de mouillage probablement dues à une faible diffusion du silane dans l'air, ou à une inactivation de celui-ci par réaction avec l'eau contenue dans l'air. L'angle d'avancée θ_0 obtenu avec ce traitement est de $120° \pm 1°$,comme on peut le voir sur la Figure 1.5b. Cela correspond au meilleur traitement rapporté dans la littérature pour un matériau lisse.

1.5 Méthodes de caractérisation

Afin de réaliser une fabrication correcte des surfaces, il faut un moyen de les caractériser, c'est-à-dire de mesurer leurs propriétés géométriques ou physiques. Selon la taille et la nature de la caractérisation que nous voulons effectuer, différentes méthodes existent. Nous présentons ici celles que nous avons utilisées.

1.5.1 Microscope optique

La première caractérisation basique dont nous disposons est celle du microscope. En observant en transmission ou en réflexion nos échantillons, on peut voir les structures microniques que nous avons fabriquées. Cela permet de caractériser leurs dimensions vues de dessus tel que le rayon d'un pilier, ou le pas d'un réseau.



(a) (b)

FIGURE 1.5 – (a) Formule topologique du 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane. La molécule est formée d'un groupement réactif trichlorosilane et d'une longue chaine carbonée fluorée très hydrophobe. (b) Image d'une goutte déposée sur une galette de silicium traitée selon la méthode décrite précédemment avec le silane perfluoré.

1.5.2 Profilomètre optique

La microscopie optique ne nous permet pas d'obtenir la hauteur des structures que l'on fabrique. Pour obtenir ces informations, on utilise un profilomètre optique. Il consiste en un microscope dont la source lumineuse est scindée en deux à l'aide d'une lame semi-réfléchissante : une partie de la lumière cohérente se réfléchit sur la surface à caractériser, puis elle revient et interfère avec la référence. En variant continûment la position du plan focal, on peut suivre l'évolution des franges d'interférences et ainsi obtenir les variations de hauteur du substrat comme décrit sur la Figure 1.6.

1.5.3 Microscope électronique à balayage

Lorsque les surfaces sont non réfléchissantes ou à des échelles plus petites que la longueur d'onde de la lumière utilisée, les techniques précédentes ne fonctionnent plus. Pour observer la surface, on utilise alors un microscope à balayage électronique [40]. Comme son nom l'indique cette technique utilise un faisceau d'électrons qui permet de s'affranchir de la limite de l'optique visible et qui balaye la surface. Elle réémet des électrons proportionnellement à l'aire excitée. Une grille chargée positivement attire ces électrons dans un détecteur. Ce principe permet d'observer la géométrie car plus l'angle d'incidence entre le faisceau et la surface est grand, plus la surface excitée est grande : si le faisceau de surface S_0 impacte une surface avec un angle α par rapport à la normale, alors l'aire impactée qui réémet des électrons secondaires vaut $S_1 = S_0/\cos\alpha$. L'intensité varie proportionnellement à cette cette aire, elle va donc suivre les variations de pente du substrat. La résolution du MEB dépend dans ce mode d'observation de la taille du faisceau, on observe ainsi avec les meilleurs appareils des tailles de l'ordre du nanomètre.

Cette technique permet d'obtenir la géométrie des surfaces à l'aide des électrons secondaires, mais elle permet aussi en utilisant d'autres types d'électrons émis par la surface de caractériser sa composition chimique, mais nous ne rentrerons pas plus dans les détails de ces possibilités que nous n'avons pas eues à utiliser.

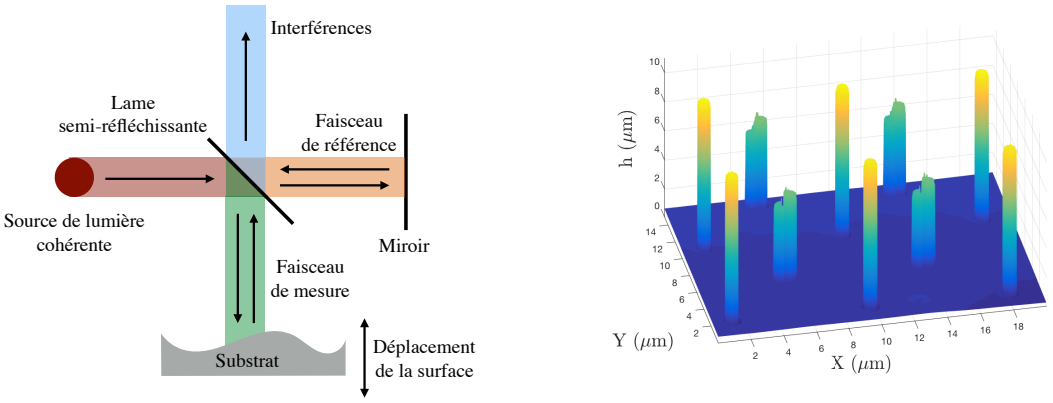


FIGURE 1.6 – (a) Schéma de principe simplifié de la profilométrie optique. Un faisceau de lumière cohérente est divisé en deux par une lame semi-réfléchissante. Le chemin optique du faisceau de référence est fixe, celui du faisceau de mesure varie en fonction du profil du substrat. Les interférences obtenues par la réunion de ces deux faisceaux lumineux sont analysées pour obtenir le profil de la surface. (b) Données obtenues par profilométrie optique d'une surface en NOA composées de piliers agencés sur deux réseaux carrés de pas $p = 10$ μm. Les deux réseaux sont en quinconce, l'un a des piliers de hauteur 10 μm, l'autre des piliers de hauteurs 5 μm.

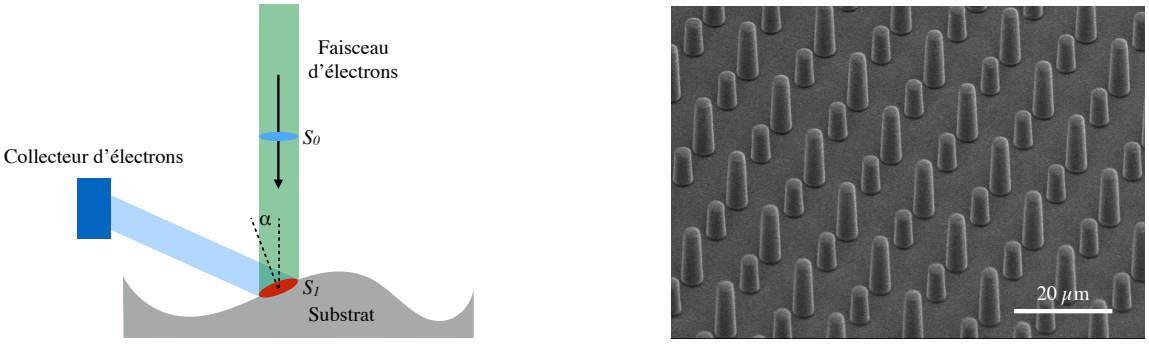


FIGURE 1.7 – (a) Schéma du principe simplifié de l'imagerie par microscope électronique à balayage utilisant les électrons secondaires réémis par la surface. Un faisceau d'électrons de section S_0 balaie la surface avec un angle d'incidence local α. L'aire qui réémet les électrons est $S_1 = S_0/\cos\alpha$. Un collecteur d'électron permet de mesurer l'intensité de ce signal qui dépend de la pente. (b) Image MEB d'une surface de PDMS présentant deux réseaux de piliers de pas $p = 10$ μm disposés en quinconce et de hauteurs respectives 9 et 5 μm. Images réalisées par Gaëlle Lehoucq à Thales Research and Technology.

1.5.4 Caractérisation spécifique à la superhydrophobie : fluorescence

Lorsqu'on fabrique une surface superhydrophobe à piliers droits, dans l'état Cassie, on s'attend à ce que le contact solide-liquide se fasse par leurs sommets uniquement. Cette interface joue un rôle essentiel dans l'adhésion de telles surfaces, il est donc important de pouvoir la caractériser. La visualisation de cette interface a déjà été effectuée dans la littérature avec des méthodes couteûses et complexes (microscope confocal [41], ou microscopie électronique à balayage environnementale [43]). Lors de cette thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler avec Philippe Bourrianne au développement d'une technique proposée par Dufour *et al*. [22] permettant de mesurer les contacts liquides-solides sur les surfaces superhydrophobes de manière rapide et peu coûteuse.

Le principe est simple : on utilise des protéines de BSA (albumine de sérum bovin) qui ont été dotées d'un marqueur fluorescent (il en existe pour différentes longueurs d'ondes d'illumination). Cette protéine a deux propriétés : elle s'adsorbe très fortement aux surfaces, et elle change peu la tension de surface de l'eau [38], ce qui est essentiel pour considérer que le mouillage observé est identique à celui de l'eau pure. On dépose une goutte sur la surface à caractériser (Figure 1.8a), et on la retire quelques secondes après. À l'aide d'un microscope à fluorescence, on observe les zones de contact liquide-solide auxquelles la BSA, fluorescente, s'est adsorbée (Figure 1.8b).

La Figure 1.8d montre la superposition d'une image en lumière blanche et d'une image en fluorescence que nous avons colorisée en rouge. On discerne sur la surface en haut à droite le bord de la goutte, les piliers rouges étaient sous la goutte contrairement à ceux qui ne sont qu'en gris. On voit aussi que certains piliers sont couchés, leurs sommets sont donc en-dessous de ceux des autres, typiquement d'une distance égale à la hauteur d'un pilier moins son diamètre donc environ 5 μm. Pour une goutte d'eau de rayon $R = 1$ mm, on définit sur la Figure 1.8c la distance δ à laquelle descend le liquide entre deux piliers sous l'effet de la pression dans la goutte. Au premier ordre, la courbure vaut : δ/p^2, avec p le pas du réseau. L'équilibre mécanique impose une courbure uniforme de l'interface de la goutte, d'où l'expression de δ : $\delta = p^2/R$. Pour le réseau de piliers avec $p = 10$ μm et une goutte millimétrique, on obtient $\delta \sim 0{,}1$ μm. On s'attend donc à ce que les piliers couchés ne soient pas marquées par la BSA puisqu'ils sont environ 5 μm plus bas que les sommets de ceux qui sont debout. On n'observe en effet aucune trace de fluorescence : cela confirme que cette méthode permet de ne marquer que les zones de contact solide-liquide. On trouvera dans la thèse de Philippe Bourrianne [9] les travaux détaillés que nous avons menés sur cette technique.

1.6 Surfaces aux échelles nanométriques utilisées

Lors de cette thèse, j'ai eu la chance de collaborer avec Gaëlle Lehoucq de Thales Research and Technology et Antonio Checco du Brookhaven National Laboratory. Grâce à eux, nous avons pu avoir des surfaces modèles à des échelles allant de 50 nm au micron. Nous allons décrire dans cette partie les différentes surfaces utilisées dans cette thèse.

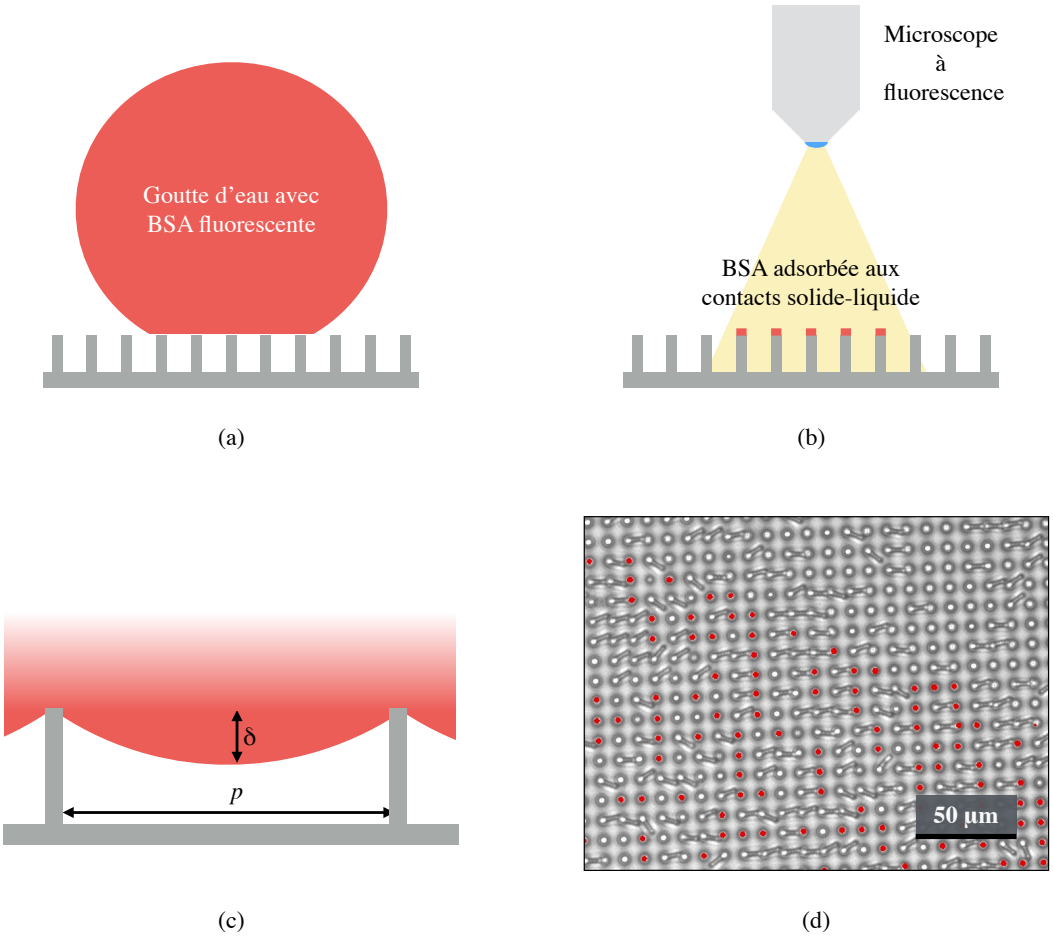


FIGURE 1.8 – (a-b) Schéma de l'expérience pour caractériser le contact solide-liquide. (a) On dépose une goutte d'eau contenant de la BSA fluorescente. Ces protéines s'adsorbent en surface, on enlève la goutte. (b) On observe à l'aide d'un microscope à fluorescence les zones marquées par la BSA. Seules les zones de contacts apparaissent. (c) Schéma du ménisque sous la goutte. (d) Superposition de l'image en lumière visible et en fluorescence d'une surface sur laquelle on a préalablement déposé une goutte avec de la BSA. L'image en fluorescence a été colorisée en rouge, cela correspond au contact solide-liquide. On voit sur la surface que quand certains piliers sont abimés et donc affaissés, il n'y a pas de contact. On discerne aussi en haut à droite de l'image le bord de la goutte. La surface est faite de piliers de 10 μm de haut, espacés de 10 μm et de rayon 21,25 μm.

1.6.1 Surfaces à piliers - surfaces A et B

Pour étudier l'impact de la réduction d'échelle des textures sur les propriétés de mouillage (en particulier en présence de buée : chapitres 3, 6 et 7), nous avons choisi de fabriquer des surfaces modèles à piliers droits. Leur géométrie maitrisée permet souvent de mieux faire ressortir les phénomènes physiques sous-jacents.

Surface A

La surface A a été fabriquée par Antonio Checco, Charles Black et Atikur Rahman. La méthode utilisée fait l'objet d'une publication, (Checco *et al.* [13]), dans laquelle on trouve les détails nécessaires à leurs réalisations. Les principales étapes de fabrication sont les suivantes :

- On réalise sur une galette de silicium, un étalement centrifuge d'un copolymère à blocs : le polystyrène-polyméthylméthacrylate.
- Les copolymères opèrent une nano-séparation de phase, facilitée par un chauffage pendant 12 heures à 200°C.
- Du triméthyl-aluminium est incorporé de manière sélective à la couche de PMMA (polyméthacrylate).
- Tous les matériaux organiques sont éliminés de la surface par un plasma à oxygène. Il reste uniquement des plots d'aluminiums répartis sur un réseau hexagonal.
- Ces plots métalliques servent alors de masque pour une gravure anisotrope afin de créer des piliers droits. L'anisotropie est obtenue en refroidissant la surface à –100°C ce qui permet une gravure isotrope (DRIE).

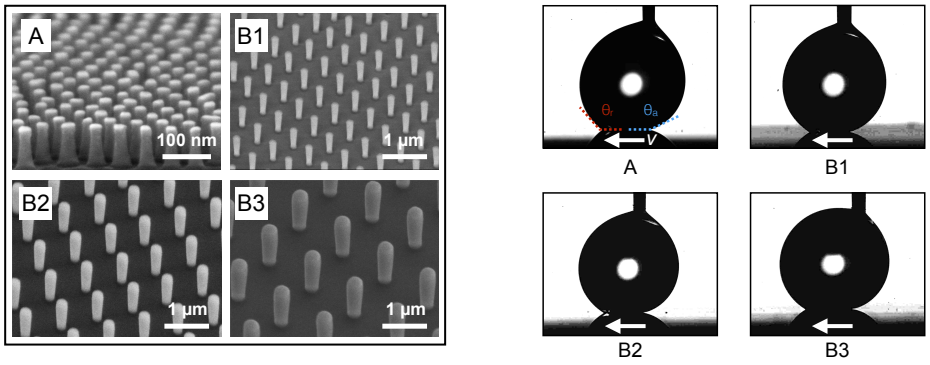


FIGURE 1.9 – (a) Images MEB des surfaces à piliers droits A, B1, B2 et B3. La surface A est gravée dans le silicium, via un masque réalisé avec des copolymères à blocs. Les piliers de hauteur $h = 88$ nm sont répartis sur un réseau hexagonal de pas $p = 52$ nm, ils ont un rayon a d'environ 15 nm. Les surfaces B ont des piliers de rapport d'aspect $h/2a = 3$ disposés sur un réseau carré. Leur fraction surfacique $\phi = \pi a^2/p^2$ est de 10%. Ces surfaces sont homothétiques et leur pas p vaut : 560 nm, 840 nm, 1120 nm, respectivement pour B1, B2 et B3. (b) Images de gouttes d'eau sur les surfaces A et B1-3. On déplace la surface à vitesse $v = 300\ \mu m/s$ dans le sens de la flèche, cela permet de mesurer d'un côté de la goutte l'angle d'avancée θ_a, de l'autre l'angle de reculée θ_r. À cette vitesse, le nombre capillaire vaut 5.10^{-6}, il est très faible devant l'unité ce qui rend ces mesures quasi-statiques.

Surfaces B

Les surfaces B ont été fabriquées par Gaëlle Lehoucq et Stéphane Xavier avec trois contraintes :

— Les textures sont des piliers droits cylindriques répartis sur un réseau carré.
— Le rapport d'aspect de ces piliers $h/2a$ est fixé à 3.
— La fraction surfacique $\phi = \pi a^2/p^2$ est fixée à 10%.

Le choix des piliers droits sur un réseau carré impose le nombre de paramètres dans la géométrie de la surface à 3 : le rayon a, la hauteur h et le pas p du réseau. Nous avons ensuite deux relations entre ces trois grandeurs via les deux autres contraintes. Nous n'avons donc plus qu'un degré de liberté. Cela signifie que ces surfaces sont homothétiques, seule l'échelle change d'un substrat à l'autre. Ces textures ont été gravées dans une couche mince de silice (SiO_2) déposée sur une galette de silicium. Les principales étapes de fabrication sont les suivantes :

— Déposition d'une résine réticulable par enduction centrifuge.
— Écriture du motif à l'aide de la lithographie électronique.
— Métallisation.
— Retrait de la résine (lift-off)
— Gravure anisotrope (ICP).

Propriétés de mouillage

Les images MEB des différentes surfaces A et B obtenues sont présentées sur la Figure 1.9a. Une fois le substrat texturé, on le rend hydrophobe en déposant du 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane comme décrit précédemment dans ce chapitre. Les surfaces deviennent superhydrophobes, on caractérise cette propriété avec les angles d'avancée et de reculée. Pour faire ces mesures, une goutte d'eau attachée à une aiguille est mise en contact avec la surface. Le substrat est fixé sur une micro-platine pour permettre un déplacement à vitesse v, comme indiqué par la flèche sur la Figure 1.9b. Cette vitesse doit être faible (300 μm/s ici) pour que le nombre capillaire $Ca = \eta v/\gamma$ (où η est la viscosité du liquide) qui compare les effets visqueux aux effets de tension de surface soit petit : dans notre cas, il vaut 5.10^{-6}. En déplaçant ainsi la surface, on mesure de part et d'autre de la goutte l'angle d'avancée θ_a, et de reculée θ_r. Chaque mesure que l'on reporte sur la Figure 1.10 est une moyenne sur dix images, on résume aussi sur cette figure les propriétés géométriques A et B. Les angles de contact obtenus sont très similaires pour les surfaces B aussi bien en avancée : $\theta_a = 168° \pm 1°$, qu'en reculée $\theta_r = 143° \pm 1°$ ce qui correspond au comportement prévu par la loi de Cassie à fraction surfacique constante. Bien qu'ayant une fraction surfacique plus importante, la surface A possède des propriétés de mouillage similaires aux surfaces B : $\theta_a = 167° \pm 1°$, $\theta_r = 140° \pm 1°$.

Nous allons maintenant présenter d'autres surfaces d'échelle nanométrique mais de géométrie différente.

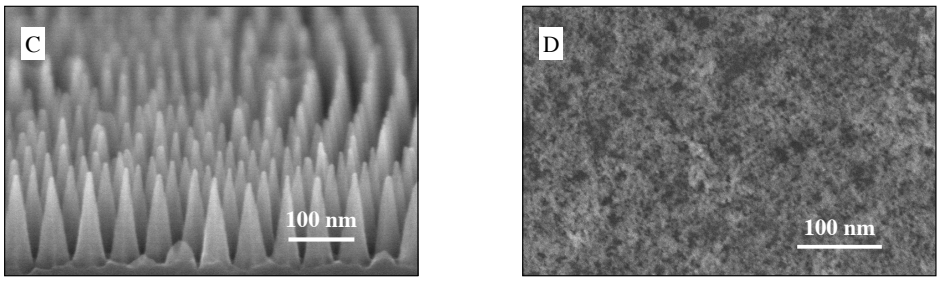
1.6.2 Surface à cônes - surface C

En effectuant une gravure plus isotrope avec le masque réalisé pour fabriquer la surface A, on peut obtenir des cônes jointifs présentés sur la Figure 1.11a. Sur cette surface que

	p (nm)	*a (nm)*	*h (nm)*	θ_a	θ_r	*r*
A	52	15	88	167	140	4.0
B1	560	100	600	166	141	2.2
B2	840	150	900	168	145	2.2
B3	1120	200	1200	169	144	2.2

FIGURE 1.10 – Paramètres géométriques des surfaces à piliers A et B1-3 (pas du réseau p, rayon des piliers a, hauteur h et rugosité r) et valeurs des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r.

l'on appelle C, l'eau a un angle de contact d'avancée de $\theta_a = 170° \pm 2°$ et un angle de reculée $\theta_r = 163° \pm 2°$.



(a) (b)

FIGURE 1.11 – (a) Image réalisée au MEB de l'échantillon C. La surface est composée de nanocônes jointifs de hauteur $h = 110$ nm, disposés sur un réseau hexagonal de pas $p = 52$ nm. (b) Image MEB vue du dessus d'un morceau de silicium traité avec une solution colloïdale de nanobilles de silice hydrophobes (Mirror Coat Zero, Soft99).

1.6.3 Colloïdes hydrophobes - surface D

Toutes les surfaces précédentes nécessitent de graver le matériau avec des équipements coûteux. Il existe des approches plus simple pour obtenir une surface superhydrophobe avec des rugosités nanométriques, l'une d'entre elles est commerciale, il s'agit du Mirror Coat Zero distribué par la société japonaise Soft99. Ce produit est une dispersion de nanobilles de silice hydrophobes d'un diamètre de l'ordre de 15 nm dans une solution d'isopropanol. Pour traiter une surface, il suffit d'enduire celle-ci de la solution, puis de la laisser drainer et sécher. On obtient alors (éventuellement après 2 ou 3 traitements) une structure rugueuse faites de nanobilles de silice comme on peut le voir sur la Figure 1.11b. La faible zone de contact entre la goutte et le substrat confère à l'eau sur un substrat traité un grand angle de contact en avancée $\theta_a = 170 \pm 2°$ et en reculée $\theta_r = 164° \pm 2°$, très proche de ce qu'on obtient pour le substrat C.

1.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les différentes techniques de caractérisation et de fabrication qui ont permis d'obtenir différentes familles de surfaces allant de l'échelle micrométrique à la centaine de nanomètres. Nous allons, dans la suite de cette thèse, étudier les propriétés de ces différentes textures comme annoncé dans le chapitre précédent.

Première partie

Résistance aux figures de souffle

Chapitre 2

L'apparition de la buée

Sommaire

1.1 Introduction 21
1.2 Fabrication descendante - gravure 22
1.2.1 Principe de base 22
1.2.2 Substrats 22
1.2.3 Fabrication des masques 23
1.2.4 Techniques de gravure 26
1.3 Fabrication ascendante - réplication 26
1.3.1 Micro-impression NOA 27
1.3.2 Nano-impression 27
1.4 Traitements chimiques 27
1.5 Méthodes de caractérisation 28
1.5.1 Microscope optique 28
1.5.2 Profilomètre optique 29
1.5.3 Microscope électronique à balayage 29
1.5.4 Caractérisation spécifique à la superhydrophobie : fluorescence . 31
1.6 Surfaces aux échelles nanométriques utilisées 31
1.6.1 Surfaces à piliers - surfaces A et B 33
1.6.2 Surface à cônes - surface C 34
1.6.3 Colloïdes hydrophobes - surface D 35
1.7 Conclusion 36

2.1 Introduction

La buée est un phénomène physique que chacun peut observer quotidiennement. Quand un flux d'air chaud et humide rencontre une surface suffisamment froide, cette dernière se couvre de gouttelettes d'eau. Sur une vitre, ces petites gouttes diffusent la lumière, ce qui opacifie la surface. C'est notamment ce qui se passe lorsque le pare-brise d'une voiture se refroidit au contact de l'extérieur froid alors que l'air intérieur est chauffé et humidifié par ses occupants. Pour s'en débarrasser, on réchauffe la surface en y soufflant de l'air chaud et on retrouve ainsi une vision correcte.

L'apparition de l'eau est un phénomène de changement de phase : lorsque l'air se refroidit, la quantité d'eau qu'il peut contenir diminue. S'il contient plus d'eau que la valeur d'équilibre, la vapeur est dite sursaturée. Spontanément, l'eau sous forme gazeuse peut passer en phase liquide soit au contact d'une surface (nucléation hétérogène), soit directement en volume (nucléation homogène). Nous allons exposer dans ce chapitre les bases thermodynamiques de la condensation. Pour cela nous allons introduire quelques grandeurs utiles.

2.2 Définition

2.2.1 Pression de vapeur

La pression de vapeur P_v (ou pression partielle) de l'eau est la pression que l'eau en phase vapeur a lorsqu'elle est placée seule dans le volume disponible. S'il y a un unique composant, elle est égale à la pression mécanique. En introduisant la masse molaire de l'air $M_{air} = 28{,}97$ g/mol, et de l'eau $M_{H_2O} = 18{,}01$ g/mol, la loi de Dalton nous permet de relier la pression partielle P_v à la masse volumique partielle w de l'eau, à la masse volumique de l'atmosphère ρ_{air} (égale à 1,204 kg/m^3 à 20°C) et à sa pression P_0 (1,013.10^5 Pa pour la pression atmosphérique du laboratoire) :

$$P_v = P_0 \frac{w}{\rho_{air}} \frac{M_{air}}{M_{H_2O}} \tag{2.1}$$

2.2.2 Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante du composant i notée $P_{i,sat}$ est la pression partielle du gaz lorsqu'il est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée. La Figure 2.1 montre la pression de vapeur saturante de l'eau P_{sat} en fonction de la température. On l'approximera dans cette thèse à l'aide de la formule empirique de Rankine (tracée en rouge sur la Figure 2.1) :

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_0} = 13{,}7 - \frac{5120}{T} \tag{2.2}$$

où P_0 est la pression atmosphérique et T la température absolue en Kelvin.

À partir de cette pression, on obtient la masse volumique partielle maximum w_{sat} que peut contenir l'atmosphère à température T :

$$w_{sat} = \rho_{air} \frac{M_{H_2O}}{M_{air}} \frac{P_{sat}}{P_0} \tag{2.3}$$

Avec cette équation, on estime combien l'atmosphère saturée contient d'eau à 20°C. En utilisant les valeurs précédentes, on obtient qu'un mètre cube d'air contient jusqu'à 17,3 grammes d'eau.

2.2.3 Humidité relative

L'humidité relative (souvent notée *RH* pour *Relative Humidity* en anglais) correspond à la masse d'eau dans l'air par rapport au maximum possible à une température donnée (air

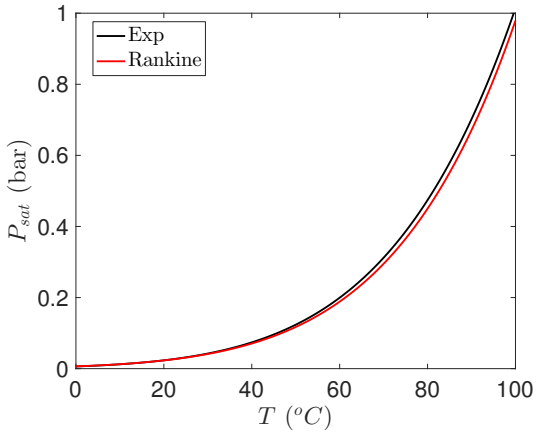


FIGURE 2.1 – Pression de vapeur saturante de l'eau P_{sat} (en bar) tracée en fonction de la température T (en degré Celsius). La courbe noire représente les valeurs tabulées de la littérature et la courbe rouge l'approximation de Rankine. L'accord entre les deux est très bon (écart relatif inférieur à 5%).

saturé). C'est aussi d'après l'équation (2.1) le rapport entre pression de vapeur et pression de vapeur saturante.

$$RH = \frac{w}{w_{sat}} = \frac{P_v}{P_{sat}} \tag{2.4}$$

Une humidité relative de 50% signifie que la pression partielle en vapeur vaut la moitié de la pression de vapeur saturante.

2.2.4 Température de rosée

Si l'on considère une vapeur de masse volumique partielle en eau w à température T, la température de rosée T_r est définie comme la température à laquelle il faut porter la vapeur pour qu'elle soit saturée en eau. Avec les notations précédentes, T_r vérifie :

$$w_{sat}(T_r) = w(T) \tag{2.5}$$

Lorsqu'on porte une vapeur sous sa température de rosée, celle-ci peut se condenser puisque l'air contient trop d'eau pour qu'elle soit à l'équilibre avec sa phase liquide.

Maintenant que ces grandeurs ont été introduites, nous allons étudier le phénomène d'apparition de la buée.

2.3 Nucléation

Nous allons discuter sous quelles conditions la nucléation a lieu ainsi que les propriétés de la buée formée. Nous utiliserons une approche fondée sur la théorie classique de la nucléation (CNT) proposée initialement par Volmer [56] (et développée dans les années 30 et 40 [4, 24, 65]). On en trouve une description très claire dans le livre de Dimo Kashchiev [29]. Cette théorie utilise uniquement des grandeurs thermodynamiques et des grandeurs physiques macroscopiques bien que parfois elles décrivent des situations avec seulement quelques molécules. Malgré cette approximation, cette théorie prédit assez bien la condensation.

2.3.1 Condition d'apparition

Considérons un système composé uniquement de N_0 molécules d'eau en phase vapeur à pression P et température T en contact avec une surface à même température et d'angle de contact θ. On considère la variation d'énergie de ce système lorsque N molécules d'eau passent de la phase vapeur à la phase liquide en formant un noyau de volume Ω sur la surface. Nous sommes ici à pression et température fixées. Le potentiel thermodynamique associé au système est l'énergie libre de Gibbs G. Par définition du potentiel thermodynamique μ (indicé V pour la vapeur, L pour le liquide), on peut écrire lorsque le système est en phase vapeur :

$$G_V = N_0 \mu_V \tag{2.6}$$

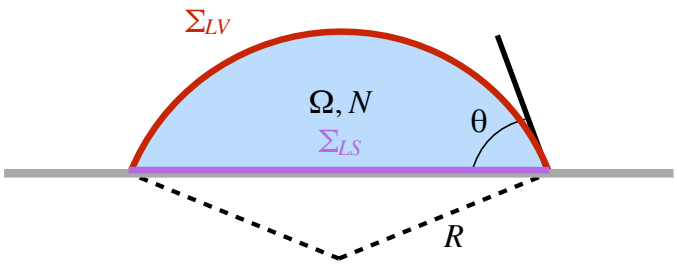


FIGURE 2.2 – Schéma d'une goutte de condensation de rayon de courbure R contenant N molécules d'eau formant un volume Ω sur un substrat d'angle de contact θ. Elle couvre une surface Σ_{LS} (en violet) du solide et possède une interface liquide-vapeur d'aire Σ_{LV} (en rouge).

On considère le système schématisé sur la Figure 2.2 d'une goutte formée de N molécules d'eau. Elle forme une calotte sphérique de rayon de courbure R. La goutte couvre une surface Σ_{SL} du substrat et possède une interface liquide-vapeur d'aire Σ_{LV}. En notant γ_{SV}, γ_{SL} et γ les tensions superficielles respectivement des interfaces solide-vapeur, liquide-solide et liquide-vapeur, l'énergie du système dans cet état s'écrit :

$$G_L = N\mu_L + (N_0 - N)\mu_V + \gamma\Sigma_{LV} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\Sigma_{LS} \tag{2.7}$$

Ainsi la variation d'énergie pour passer de la phase vapeur à une goutte vaut (en utilisant la loi de Young-Dupré [64] : $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma\cos\theta$) :

$$\Delta G = G_L - G_V = N(\mu_L - \mu_V) + \gamma\Sigma_{LV} - \gamma\cos\theta\Sigma_{SL} \tag{2.8}$$

Tous les paramètres de la goutte N, Σ_{LV} et Σ_{SL} peuvent s'exprimer en fonction des grandeurs usuelles R et θ. On introduit pour cela la densité volumique du liquide n_L. ΔG s'exprime alors comme :

$$\Delta G = (\pi R^2\gamma - n_L\Delta\mu\frac{\pi R^3}{3})f(\theta) \tag{2.9}$$

Dans cette équation, on note $\Delta\mu = \mu_V - \mu_L$ ainsi que $f(\theta) = 2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta$. Cette fonction f apparaît naturellement lors du calcul du volume d'une calotte sphérique

d'angle de contact θ, elle contient toute l'influence du mouillage sur la condensation d'une gouttelette et est tracée sur la Figure 2.3b.

La variation d'énergie, équation (2.9), est composée de deux termes :

— Le terme $\pi R^2 \gamma f(\theta)$ correspond au coût énergétique pour former les différentes interfaces de la goutte avec son environnement (d'où la dépendance en la surface de la goutte R^2).

— Le terme $n_L \Delta\mu \pi R^3 f(\theta)/3$ correspond à la variation d'énergie liée au passage de la phase vapeur à la phase liquide. Son signe change selon que la vapeur est saturée ou non.

Le système évolue naturellement vers un minimum local d'énergie. On distingue deux cas. $\Delta\mu \leq 0$, comme le montre la courbe tracée en bleue sur la Figure 2.3a, l'énergie du système augmente avec le rayon de la goutte. On ne formera donc pas de noyau de nucléation stable puisque le minimum d'énergie correspond à un rayon nul. À l'inverse, si $\mu_L < \mu_V$, c'est-à-dire s'il est moins coûteux énergétiquement pour une molécule d'être en phase liquide que vapeur, alors la fonction ΔG commence par croître avec R (comportement en R^2 vers l'origine pour la courbe orange Figure 2.3a), mais contrairement au cas précédent, elle décroît aux rayons plus grands (comme $-R^3$, courbe orange après le maximum). ΔG admet donc un maximum G^* atteint en R^* qui est appelé rayon de Kelvin. Ces deux quantités ont pour expressions :

$$R^* = \frac{2\gamma}{n_L \Delta\mu} \tag{2.10}$$

$$G^* = \frac{4\pi\gamma^3}{3n_L^2 \Delta\mu^2} f(\theta) \tag{2.11}$$

Les flèches noires sur la Figure 2.3 représentent le comportement d'un noyau en fonction de son rayon de courbure R : s'il est inférieur à R^*, sa taille va diminuer. En revanche, si R dépasse cette taille critique R^*, une augmentation de R diminue l'énergie ΔG : il y aura alors croissance de la goutte, c'est-à-dire condensation.

En annexe de ce chapitre, on montre que pour une vapeur décrite comme un gaz parfait et pour un liquide incompressible, la différence de potentiel chimique s'exprime comme :

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{P_v}{P_{sat}}\right) \tag{2.12}$$

On définit la sursaturation S comme le rapport entre la pression de vapeur et la pression de vapeur saturante $S = P_v/P_{sat}$. La dépendance de $\Delta\mu$ à S montre que si $S > 1$ alors $P_v > P_{sat}$ et donc $\Delta\mu > 0$. On l'a vu précédemment, c'est la condition pour que la condensation soit possible.

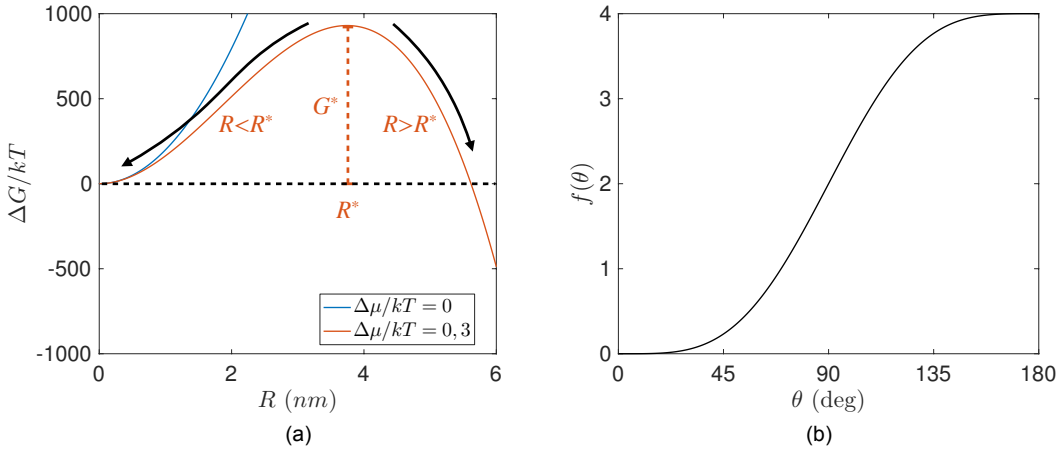


FIGURE 2.3 – (a) Énergie normalisée $\Delta G/kT$ d'un système composé d'une goutte sur un substrat et entourée de sa vapeur. On trace en bleu le potentiel pour une valeur nulle de $\Delta\mu$. La courbe ne fait que croître avec R et il ne peut donc pas exister durablement de noyau de nucléation. Ces courbes sont tracées pour un angle de contact similaire à celui de nos expérience : $\theta = 120°$. En orange, on trace le potentiel pour $\Delta\mu/kT = 0{,}3$. La courbe admet un maximum G^* atteint pour le rayon critique de Kelvin R^*. Si un noyau de nucléation passe cette barrière d'énergie, $R > R^*$, alors sa taille va augmenter. Si, à l'inverse, il reste plus petit que R^*, alors il s'évapore. (b) Fonction $f(\theta)$ qui contrôle l'effet du mouillage sur la barrière d'énergie G^*. Plus le substrat est hydrophobe, plus la barrière d'énergie est grande.

2.3.2 Effet du mouillage

Les expressions de ΔG et G^* que l'on a obtenues montrent que le mouillage n'intervient dans l'énergie de nucléation que via une fonction f strictement croissante avec θ. Lorsqu'un substrat devient plus mouillant, la barrière d'énergie G^* qu'il faut franchir pour créer des noyaux de nucléation stables diminue. Par contre, le rayon de courbure critique R^* ne change pas avec θ. Il ne dépend que de la sursaturation de la vapeur S. Si l'on considère que la probabilité pour un noyau d'apparaître dépend du facteur de Boltzmann $\exp(-G^*/kT)$, alors la nucléation se fera de manière plus probable sur les zones plus mouillantes.

2.3.3 Expérience de condensation

Pour observer des figures de souffle (ou buée), un moyen simple est de refroidir la surface sous le point de rosée (dans les conditions du laboratoire). Pour diminuer la température du substrat, nous l'avons posé sur un module Peltier (Figure 2.4). Quand on impose un courant à un tel module, une différence de température constante s'installe entre ses deux faces, l'une est froide l'autre chaude. Nous refroidissons le côté chaud à l'aide d'un radiateur et d'un ventilateur habituellement utilisés pour réguler la température des processeurs. Ainsi en gardant la température de la face chaude égale à la température ambiante, l'autre côté du Peltier sera plus froid que l'atmosphère. Nous contrôlons ainsi la température dans une gamme allant de 20°C à –8°C.

Nous avons effectué grâce à ce dispositif une expérience de condensation sur une surface hydrophobe d'angle de contact $\theta = 120°$, et sur une surface plus hydrophile avec $\theta = 25°$. La

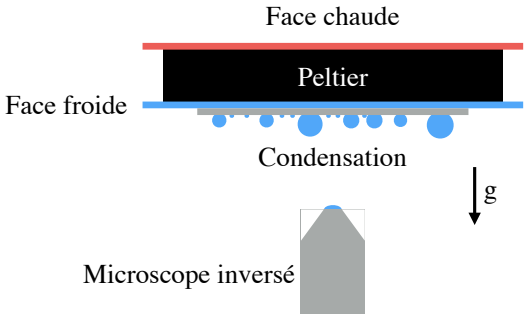


FIGURE 2.4 – Schéma de l'expérience de condensation. Un module Peltier dont la face chaude est maintenue à température ambiante permet de refroidir le substrat sous la température de rosée. La surface est positionnée face vers le bas et observée à l'aide d'un microscope inversé en réflexion.

température du laboratoire T_{lab} étant de 22,0°C ± 0,5°C et l'humidité relative de 38% ± 1%, cela correspond pour la surface portée à la température T_0 = 4,0 °C ± 0,1°C, à une sursaturation S de 1,17 ± 0,03. La Figure 2.5 montre la condensation sur ces surfaces 14 secondes après le début de l'expérience. De nombreuses différences entre ces deux figures de souffle sont visibles :

— La surface hydrophobe en (a) présente beaucoup moins de gouttelettes que la surface plus hydrophile (b). Ceci peut s'expliquer par le fait que la barrière d'énergie G^* diminue lorsque θ diminue. Ainsi la probabilité de former un noyau, qui varie comme le facteur de Boltzmann, augmente pour un substrat hydrophile.

— Les gouttes sont très rondes sur la surface hydrophobe contrairement au cas hydrophile, cela traduit un accrochage de la ligne triple plus grand dans le cas hydrophile.

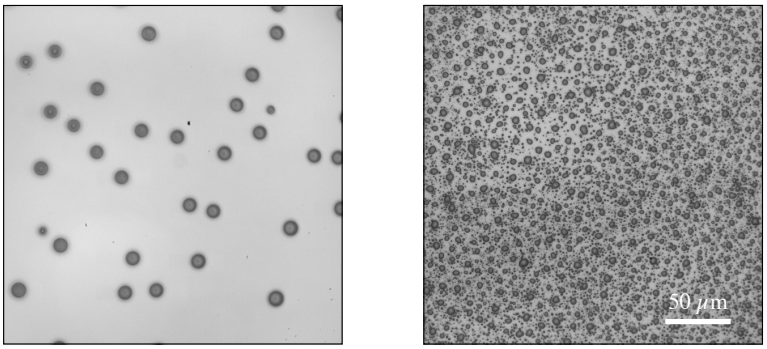


FIGURE 2.5 – Image en microscopie optique de surfaces portées à 4°C après 14 secondes de condensation dans une atmosphère à 22°C, et d'une humidité relative de 38%. (a) Image sur une surface dont l'angle de contact est de 120°. (b) Image pour un substrat d'angle de contact 25°. On constate que la densité de nucléation est beaucoup plus élevée sur la surface hydrophile, ce qui peut s'expliquer par la diminution de la barrière d'énergie G^* pour nucléer. L'échelle est identique sur les deux surfaces.

Densité de surface

On nomme n la densité surfacique de nucléation (nombre de noyaux de nucléation par unité de surface). Nous venons de constater avec la Figure 2.5 que celle-ci augmente avec l'hydrophilie du substrat du fait de la diminution de la barrière d'énergie nécessaire pour former un noyau de nucléation. De même, $\Delta\mu$ augmente avec la sursaturation S, ce qui fait diminuer la barrière d'énergie. Ainsi la densité de nucléation est une fonction croissante de la différence de température entre le substrat et la vapeur. La littérature rapporte que cette grandeur varie beaucoup en fonction des substrats, de leur mouillage, de la qualité du traitement hydrophobe ou encore de la rugosité [30]. Elle prend des valeurs allant de 10^{-4} à 1 μm^{-2}.

2.4 Croissance

L'analyse énergétique précédente nous indique que lorsque la vapeur est sursaturée, une goutte croît si son rayon de courbure dépasse le rayon de Kelvin R^*. Dans les conditions de l'expérience, ce rayon défini dans l'équation (2.10) vaut environ 6 nm (en prenant $n_L = 3{,}34.10^{28}$ m^{-3} et $k = 1{,}38.10^{-23}$ m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}). Après la phase initiale de nucléation, nous allons étudier la croissance des gouttes au cours de laquelle on distingue deux régimes. Le premier correspond à la croissance individuelle des gouttes qui a lieu tant qu'il n'y a pas de coalescence. Le second est la croissance du rayon par diminution du nombre de goutte lors des fusions. Plusieurs articles de Beysens *et al.* traitent de ce que l'on va décrire dans cette partie [5, 55].

2.4.1 Croissance individuelle

La Figure 2.6 montre une séquence d'images issues de l'expérience de condensation précédente sur la surface hydrophobe (Figure 2.5a). La goutte située au centre de l'image croît sans subir de coalescence pendant un temps long. L'augmentation de rayon est très rapide aux temps courts, puis semble ralentir. Nous avons mesuré la croissance de trois gouttes similaires qui ne subissent pas de coalescence au cours du temps et dont les rayons sont tracés en échelle log/log sur la Figure 2.7.

Le rayon de ces gouttes semble varier avec le temps en suivant une loi de puissance $r \sim t^{1/3}$. Ce comportement s'explique par une limitation de la croissance liée au flux de diffusion. La conservation de la matière qui condense sur la goutte s'écrit, en notant Φ le flux massique, S la surface de condensation, ρ la masse volumique du liquide et r le rayon de la goutte considérée sphérique :

$$\frac{4\pi}{3}\rho\frac{dr^3}{dt} = \Phi S \tag{2.13}$$

Dans cette équation, ΦS dépend a priori du temps, mais les expériences montrent que ce débit est rapidement constant. Cela signifie qu'une zone de l'atmosphère reste à densité d'eau constante (c'est la zone représentée en bleue sur la Figure 2.8), c'est par exemple le cas si des mouvements de convection créent un apport en air saturé à une distance L de la surface. L'hypothèse de débit constant permet d'obtenir pour r :

$$r(t) = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{\Phi S}{\rho}\right)^{1/3} t^{1/3} \tag{2.14}$$

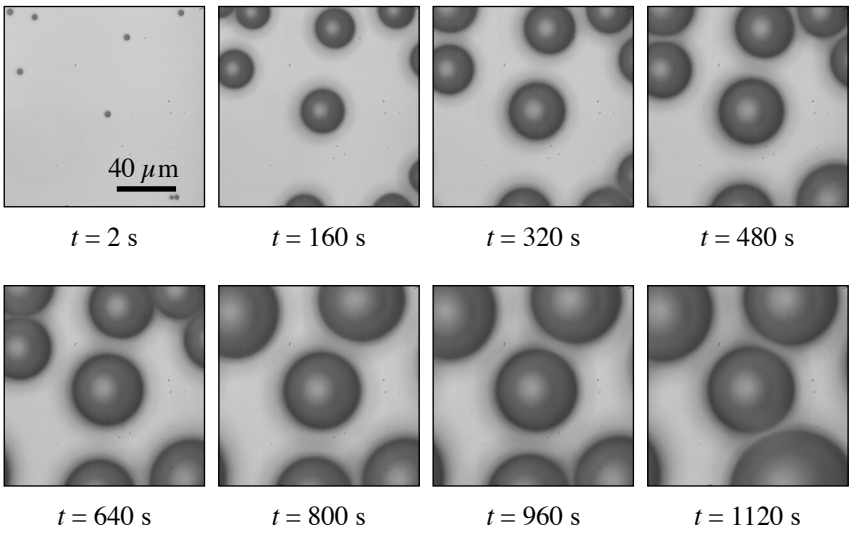


FIGURE 2.6 – Images en microscopie optique d'une surface hydrophobe lisse sur laquelle condense des gouttes d'eau. Nous observons les gouttes à différents instants.

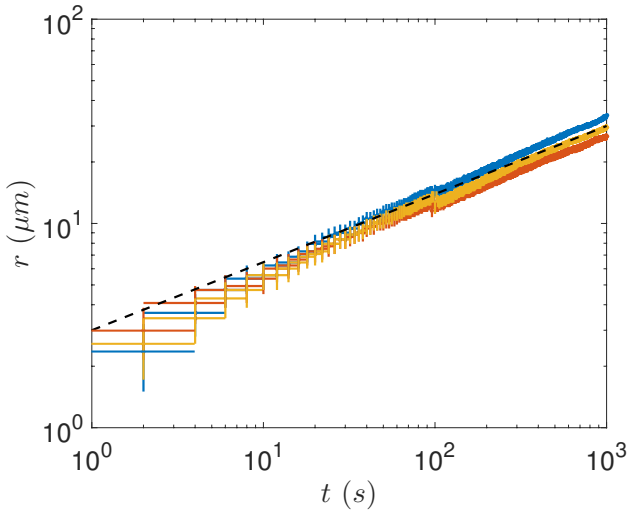


FIGURE 2.7 – Évolution en échelle logarithmique du rayon de trois gouttes qui ne subissent pas de coalescence en fonction du temps. Les pointillés noirs correspondent à une croissance en $t^{1/3}$.

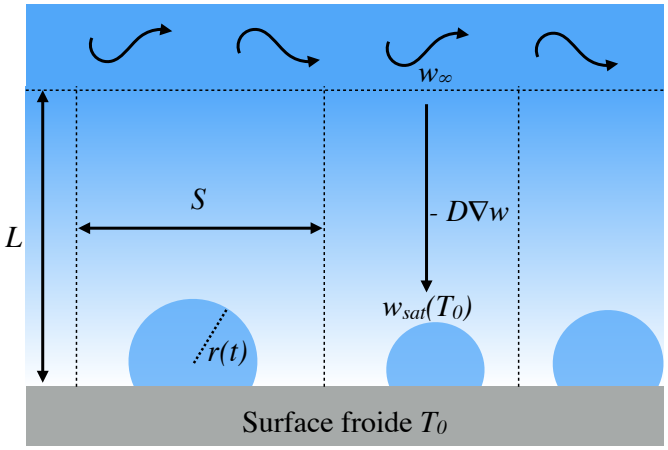


FIGURE 2.8 – Schéma de principe montrant la diffusion de vapeur d'eau d'une région (à distance L de la surface), mélangée par convection, de masse volumique partielle d'eau fixée w_∞. Chaque goutte possède une zone d'influence de surface S délimitée par les cylindres en pointillés. À la surface de la goutte, l'équilibre thermodynamique impose que la masse volumique partielle d'eau soit celle de saturation à la température de la goutte T_0. La diffusion de la vapeur d'eau se fait en direction des gouttes.

Évaluons l'ordre de grandeur du coefficient a dans la loi de croissance $r = at^{1/3}$. Pour cela, il nous faut estimer ΦS. Φ peut être obtenu par la loi de Fick, en supposant un transport diffusif de la vapeur dans l'air au repos. Le coefficient de diffusion D de la vapeur d'eau dans l'air vaut $2{,}42.10^{-5}$ m^2/s. On nomme w_∞ la masse volumique d'eau contenue dans l'air ambiant, $w_{sat}(T_0)$ la masse volumique maximale contenue dans l'air à la température de la surface (imposée par l'équilibre liquide-vapeur), L la distance caractéristique sur laquelle s'établit le gradient de masse volumique d'eau. Φ vaut alors typiquement :

$$\Phi = D\frac{w_\infty - w_{sat}(T_0)}{L} \tag{2.15}$$

Nous obtenons alors pour le rayon de la goutte :

$$r(t) = \left(\frac{3}{4\pi} D \frac{\Delta w}{\rho L} S\right)^{1/3} t^{1/3} \tag{2.16}$$

Dans les conditions de l'expérience, Δw vaut environ 1 g/m^3, si l'on considère une longueur typique L de 1 mm et une section $S \sim \pi l^2$ avec $l \sim 10\ \mu m$ la distance caractéristique entre deux gouttes voisines, le préfacteur a vaut alors environ $1{,}3\ \mu m.\text{s}^{-1/3}$. L'ajustement tracé en pointillés noirs sur la Figure 2.7 est : $r = 3t^{1/3}\ \mu m$, la valeur obtenue par ce modèle est donc du même ordre de grandeur.

L'expression du préfacteur, équation (2.16), nous permet de comprendre d'autres comportements lors de la croissance. Sur la Figure 2.7, l'évolution du rayon de la goutte tracée en bleue est légèrement au-dessus de celle représentée en rouge. En regardant attentivement le film, nous constatons que la goutte qui augmente de taille le plus vite est celle dont les gouttes voisines sont les plus éloignées. Cela s'explique par la diminution de la surface effective S à cause de la proximité des gouttes voisines. Nous avons tracé sur la

Figure 2.8 en pointillés des rectangles autour des gouttes, dont chacun correspond à la zone dans laquelle toutes les molécules d'eau vont finir condensées sur la goutte qu'il contient. Lorsqu'un noyau de nucléation est très entouré, ses voisins captent une partie de l'eau de l'atmosphère et vont donc ralentir sa croissance. Nous allons désormais voir ce qui se passe lorsque les gouttes fusionnent.

2.4.2 Croissance avec coalescence

Lorsque deux gouttes de rayon R fusionnent, le rayon de la goutte résultante est augmenté par conservation du volume et vaut $2^{1/3}R$. La fusion des gouttes augmente donc le rayon moyen. Nous allons développer un modèle simplifié de croissance avec coalescence d'une population initiale de gouttes disposées régulièrement avec un pas d_0 sur une ligne pour fixer les idées. Nous effectuerons les calculs pour une dimension de l'espace D_s dans lequel les gouttes nucléent. Nous considérons le cas de goutte de volume en dimension D_g (le volume Ω varie comme R^{D_g}). La croissance avec coalescence se fait par augmentation soudaine du volume lors des fusions, nous nous intéressons ici à la croissance moyenne aux temps longs. La Figure 2.9 représente le schéma du processus de croissance considéré qui prend en compte les coalescences.

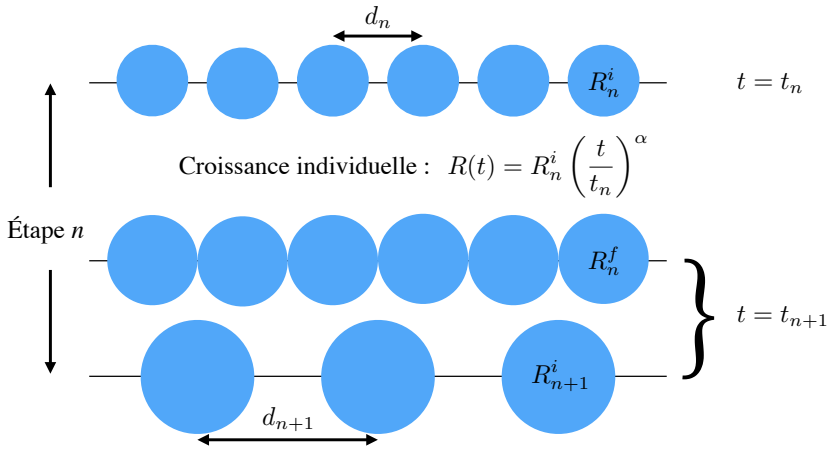


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de la croissance par coalescence. Au début de l'étape n, au temps t_n, les gouttes ont un rayon R_n^i et sont espacées de d_n. Elles augmentent de taille par le mécanisme de croissance individuelle vu précédemment avec une loi de puissance $R \sim t^\alpha$. Au temps $t = t_{n+1}$, les gouttes sont au contact. Juste avant la coalescence leur rayon vaut $R_n^f = d_n/2$. Une fois la fusion effectuée, l'étape $n+1$ commence et la conservation du volume donne la nouvelle condition initiale de $R_{n+1}^i = 2^{1/D_g} R_n^f$

Considérons une buée monodisperse (toutes les gouttes ont la même taille), nous décomposons la croissance en étapes. L'étape n est celle qui commence au temps t_n, moment de la n-ième coalescence. Immédiatement après la coalescence, les gouttes ont un rayon initial R_n^i, elles augmentent alors de taille suivant une loi de croissance en puissance du temps (identique à la croissance sans coalescence précédente) :

$$R(t) = R_n^i \left(\frac{t}{t_n}\right)^\alpha \tag{2.17}$$

Au temps t_{n+1}, les gouttes arrivent au contact les unes des autres et ont un rayon final dans cette phase R_n^f, ainsi l'équation précédente (2.17) devient :

$$R_n^f = R_n^i \left(\frac{t_{n+1}}{t_n}\right)^\alpha \tag{2.18}$$

Ce moment correspond à leur fusion ainsi qu'au début l'étape suivante $n+1$. La conservation du volume permet d'obtenir une relation entre R_n^f et R_{n+1}^i :

$$R_{n+1}^i = 2^{\frac{1}{D_g}} R_n^f \tag{2.19}$$

La condition de coalescence permet de relier le rayon final R_n^f à la distance entre deux gouttes d_n :

$$2R_n^f = d_n \tag{2.20}$$

Lorsqu'il y a fusion, le nombre total de gouttes est divisé par deux. Ceci permet d'obtenir la variation de la distance entre gouttes à chaque étape :

$$d_{n+1} = 2^{\frac{1}{D_s}} d_n \tag{2.21}$$

On cherche à obtenir la croissance du rayon R_n^i en fonction du temps t_n. La loi de croissance individuelle (équation (2.18)) et la conservation du volume (équation (2.19)) permettent d'obtenir une relation de récurrence sur R_n^f et t_n :

$$\frac{R_{n+1}^f}{R_n^f} = 2^{\frac{1}{D_g}} \left(\frac{t_{n+2}}{t_{n+1}}\right)^\alpha \tag{2.22}$$

L'expression se simplifie par télescopage :

$$\frac{R_n^f}{R_0^f} = 2^{\frac{n}{D_g}} \left(\frac{t_{n+1}}{t_1}\right)^\alpha \tag{2.23}$$

En utilisant la condition de coalescence décrite (équation (2.20)) et l'évolution de la distance entre gouttes (équation (2.21)), on obtient une autre expression pour R_n^f :

$$R_n^f = 2^{\frac{n}{D_s}-1} d_0 \tag{2.24}$$

En combinant les deux relations pour R_n^f, on fait disparaître n, d'où l'expression de R_n^f en fonction de t_n :

$$R_n^f = R_0^f \left(\frac{t_{n+1}}{t_1}\right)^{\frac{\alpha D_g}{(D_g - D_s)}} \tag{2.25}$$

Lorsque t_n est grand devant $t_{n+1} - t_n$, on peut passer à la limite continue dans l'équation (2.25), on obtient ainsi la variation du rayon moyen avec le temps :

$$R \sim R_0^f t^{\frac{\alpha D_g}{(D_g - D_s)}} \tag{2.26}$$

Si l'on revient au cas d'une croissance sur une surface ($D_s = 2$) de goutte en trois dimensions ($D_g = 3$) et avec une croissance à débit massique constant ($\alpha = 1/3$), on obtient alors que le rayon moyen des gouttes va augmenter linéairement en temps. On observe des expériences montrant que ce comportement reste valide même avec des distributions polydisperses de taille de gouttes dans Beysens *et al.* [6].

2.5 Conclusion

En résumé, la buée apparaît lorsque l'air ne peut plus contenir l'eau en phase vapeur. Si l'on passe la barrière d'énergie G^* pour former des noyaux de nucléation, la surface se couvre de gouttelettes avec une densité n. Un substrat hydrophile permet d'abaisser la barrière d'énergie, ce qui a pour effet d'augmenter la densité de nucléation. Une fois ces noyaux formés, l'eau contenue dans l'air va, par diffusion, faire grossir ces gouttes, d'abord en $t^{1/3}$ lorsque les gouttes ne coalescent pas ; puis, avec la diminution du nombre de goutte par fusions successives, le rayon moyen varie comme t.

2.6 Annexe

Nous décrivons dans cette annexe le calcul permettant d'obtenir le potentiel chimique de la vapeur et du liquide. La relation de Cauchy appliquée à la différentielle totale de l'énergie de Gibbs, donne :

$$\left(\frac{\partial \mu_V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_T \tag{2.27}$$

Il faut pour expliciter le potentiel chimique une équation d'état pour le vapeur et le liquide. On fait l'hypothèse que la vapeur se comporte comme un gaz parfait :

$$V = \frac{NkT}{P} \tag{2.28}$$

En couplant l'équation (2.27) avec celle des gaz parfaits (2.28), et par intégration entre la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$ et une pression P_V, on obtient l'expression de μ_V :

$$\mu_V(T,P_V) = \mu_V^{sat}(T) + kT \ln\left(\frac{P_V}{P_{sat}}\right) \tag{2.29}$$

En faisant l'hypothèse que le liquide est incompressible, on obtient en effectuant un développement limité au voisinage de la pression de vapeur saturante l'expression suivante :

$$\mu_L(T,P_L) = \mu_L^{sat}(T) + (P_L - P_{sat})\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial P}\right)_T \tag{2.30}$$

La relation de Cauchy donne, en notant n_L le nombre volumique de molécules d'eau dans le liquide :

$$\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_T = \frac{1}{n_L} \tag{2.31}$$

On obtient l'expression du potentiel chimique du liquide :

$$\mu_L(T,P_L) = \mu_L^{sat}(T) + \frac{(P_L - P_{sat})}{n_L} \tag{2.32}$$

Pour le liquide incompressible, cette expression est exacte puisque les dérivées suivantes de μ_L par rapport à la pression sont les dérivées de la densité volumique qui est nulle (Nous pouvons aussi dire que le coefficient de compressibilité isotherme χ_T est nul : $\chi_T = (1/n_L)(\partial n_L/\partial P)_T = 0$). On réécrit désormais la différence de potentiel chimique de l'équation (2.8) :

$$\Delta\mu = \mu_V - \mu_L = \mu_V^{sat}(T) - \mu_L^{sat}(T) + kT \ln\left(\frac{P_V}{P_{sat}}\right) - \frac{(P_L - P_{sat})}{n_L} \tag{2.33}$$

À l'équilibre thermodynamique entre les deux phases (c'est à dire pour $P = P_{sat}$), il y a égalité des potentiels chimiques, donc $\mu_L^{sat} = \mu_V^{sat}$. De plus comme $n_L = 3{,}34.10^{28}$ m^{-3}, on peut négliger le terme lié au liquide $(P_L - P_{sat})/n_L$, ce qui permet d'obtenir :

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) \tag{2.34}$$

Chapitre 3

Condensation superhydrophobe

Une partie de ce travail constitue la seconde partie de l'article *Antifogging abilities of model nanotextures*, cette publication et les informations supplémentaires sont en annexe de cette thèse.

Sommaire

2.1 Introduction 39
2.2 Définition 40
2.2.1 Pression de vapeur 40
2.2.2 Pression de vapeur saturante 40
2.2.3 Humidité relative 40
2.2.4 Température de rosée 41
2.3 Nucléation 41
2.3.1 Condition d'apparition 42
2.3.2 Effet du mouillage 44
2.3.3 Expérience de condensation 44
2.4 Croissance 46
2.4.1 Croissance individuelle 46
2.4.2 Croissance avec coalescence 49
2.5 Conclusion 51
2.6 Annexe 51

3.1 Introduction

Nous avons vu dans l'introduction de cette thèse que les surfaces superhydrophobes permettent de repousser l'eau : une rugosité hydrophobe permet la présence d'une couche d'air sous la goutte, qui devient très mobile. Lorsqu'on dépose un liquide plus chaud que la surface, cette propriété peut disparaître. Cela a été observée en particulier pour les feuilles de lotus par Cheng *et al.* [14, 15], ou sur des surfaces artificielles dont les textures sont de l'ordre de quelques microns [59]. Ceci s'explique par la formation de petites gouttelettes de buée dans les rugosités qui diminuent la quantité d'air sous la goutte augmentant l'adhésion.

Une surface superhydrophobe n'est donc pas nécessairement antibuée. Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter les résultats de la littérature, qui expliquent sur des surfaces

à piliers ce qu'apporte la réduction d'échelle pour l'antibuée. Nous discuterons ensuite nos résultats qui montrent que modifier la géométrie des structures d'échelle nanométrique ($\sim$ 100 nm) permet d'amplifier les propriétés antibuée de manière spectaculaire : on peut aboutir à une évacuation spontanée de la totalité des gouttes qui coalescent à la surface.

3.2 Antibuée et effet d'échelle

Il existe deux différences fondamentales du point de vue de la superhydrophobie entre la pluie et la buée. Les gouttes de pluie sont beaucoup plus grandes que les textures qui amplifient l'hydrophobie. À l'inverse, les noyaux de nucléation de la buée (de l'ordre de quelques nanomètres au début de la condensation) sont très petits par rapport à la géométrie du solide. L'autre différence vient de la manière dont l'eau rencontre la surface : la pluie vient toujours de l'extérieur du substrat, elle est donc d'abord en contact avec le sommet des rugosités ce qui favorise l'état Cassie. Au contraire, la buée apparaît par essence partout sur la surface et en particulier à la base des rugosités, là où l'air est habituellement piégé. Lorsque les textures sont espacées de plusieurs microns, la nucléation se fait partout dans les structures, ce qui empêche la formation d'un état Cassie.

3.2.1 Effet de la réduction d'échelle sur l'antibuée

Enright *et al.* [23] et Rykaczewski *et al.* [47] ont étudié les conditions dans lesquelles la buée croît en état Cassie sur des surfaces modèles faites de piliers cylindriques. Leurs expériences sont similaires à celles que nous allons présenter dans la deuxième partie de ce chapitre : la surface est refroidie sous le point de rosée, ce qui permet à l'eau de l'atmosphère de condenser. Ils observent ensuite l'évolution de la figure de souffle dans le temps.

En utilisant des considérations énergétiques et géométriques que nous allons détailler, Enright arrive à une description convaincante du comportement de la buée sur des substrats texturés par des piliers. Lors de l'apparition de buée dans les textures, deux critères sont à considérer pour déterminer comment la goutte va croître : le premier est la distance entre deux points de nucléation voisins par rapport à la distance entre structures, le second est de savoir comment les piliers sur la surface modifient la croissance des gouttes de buée.

3.2.2 Distance moyenne de nucléation

On appelle l la distance moyenne de nucléation entre gouttes voisines. Cette grandeur est reliée à la densité surfacique de nucléation n (introduite chapitre 2), étant de l'ordre de $1/\sqrt{n}$. En comparant cette grandeur au pas p du réseau carré de piliers considéré par Enright, on obtient un nombre qui conditionne en partie l'état de la condensation :

— Si $l/p > 1$, Figure 3.1a, certaines cellules ne contiennent initialement pas de noyau de nucléation. Si cela perdure lors de la condensation, alors l'état Cassie est possible.

— Si $l/p < 1$, Figure 3.1b, cela signifie que chaque portion de la surface délimitée par quatre piliers voisins contient une goutte de buée. La croissance de la buée va remplir les rugosités, ce qui conduira à l'état Wenzel. C'est le cas observé sur toutes les surfaces dont les rugosités sont microniques, comme le lotus.

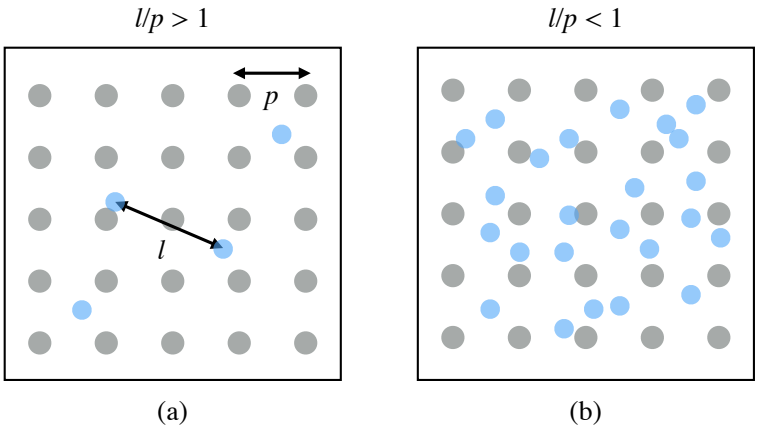


FIGURE 3.1 – Distribution initiale des gouttelettes de buée (en bleu) sur un réseau carré de piliers (en gris). (a) Distance de nucléation l grande devant le pas du réseau p. (b) Si l'on a au contraire $l/p < 1$, chaque morceau de surface délimité par quatre piliers voisins contient en moyenne au moins une goutte.

Ainsi seul l'état $l/p > 1$ permet a priori d'obtenir une surface qui résiste à la buée, puisqu'une fraction des cellules n'a alors pas de noyau de nucléation. Pour éviter l'état Wenzel, il faut en outre que les piliers qui entourent les gouttelettes empêchent que leur croissance ne les fasse déborder dans les cellules voisines sèches.

3.2.3 L'enclos à buée

Dans le cas $l/p > 1$, schématisé sur la Figure 3.1a et la Figure 3.2a, la buée peut évoluer de deux manières : (i) Une goutte de buée croît et son étalement horizontal est bloqué par la présence des piliers hydrophobes, son augmentation de volume se faisant alors à la verticale, ce qui permet au liquide d'atteindre le sommet des piliers. Cette situation est schématisée sur la Figure 3.2b. (ii) Au contraire, si les piliers ne contraignent pas la goutte, celle-ci va mouiller la surface intégralement pour aboutir à une situation de Wenzel, comme on le montre sur la Figure 3.2c.

Pour discerner ces deux cas, Enright propose de comparer l'énergie dans chacune des situations, état Cassie et état Wenzel. Pour cela, nous considérons le travail élémentaire de la force capillaire pour déplacer l'interface d'une distance dx lorsqu'elle fait un angle θ avec le substrat :

$$dE = \gamma \cos\theta dx \tag{3.1}$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction, une goutte en Wenzel a un angle d'avancée θ_a^W qui dépend de la rugosité r_0 et de l'angle de mouillage intrinsèque θ, il vaut : $\cos\theta_a^W = r_0 \cos\theta$. On évalue de même l'angle d'avancée en état Cassie θ_a^C (goutte sur le sommet des piliers), en l'approximant à celui en situation de mouillage nul $\theta_a^C = 180°$, d'où simplement : $\cos\theta_a^C = -1$. Nous définissons alors E^* comme le rapport des énergies dE données par l'équation (3.1) dans les deux cas et nous obtenons finalement l'expression :

$$E^* = \frac{-1}{r_0 \cos\theta_0} \tag{3.2}$$

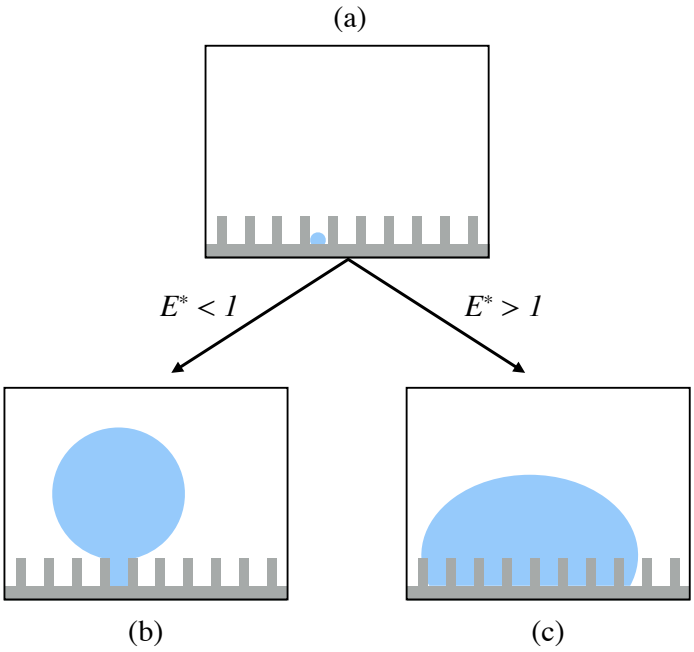


FIGURE 3.2 – Schéma montrant les deux types de croissance possible de la buée dans les textures. (a) Apparition d'un noyau de condensation dans les piliers. Si $E^* < 1$, alors il est favorable de croître en état Cassie (b) ; sinon, la goutte grandit à l'horizontale dans les textures (c).

Lorsque E^* est plus grand que 1, alors la croissance se fait en état Wenzel (Figure 3.2c). Et pour que les piliers confinent la buée, il faut $E^* < 1$, (Figure 3.2b). Ces deux situations sont visibles sur le diagramme de phase de la Figure 3.4.

3.2.4 Diagramme de croissance

Ainsi, pour qu'une surface soumise à des conditions de condensation soit résistante à la buée, deux critères doivent être réunis : certaines cellules formées par 4 piliers voisins doivent être vides de nucléation : $l/p \gg 1$, et la croissance de ces gouttes doit être confinée aux cellules initiales, *id est* $E^* < 1$.

Ces deux paramètres nous permettent de construire un diagramme de phase qui décrit la croissance de la buée. La Figure 3.4 montre les résultats expérimentaux d'Enright *et al.* [23] avec les différentes surfaces utilisées pour leur étude. Les données obtenues sont en très bon accord avec les prédictions de ce modèle simple.

3.3 Influence de la géométrie des surfaces submicroniques

Nous venons de voir que la buée croît en état Cassie lorsque les structures sont suffisamment petites devant la distance caractéristique de nucléation l et que les rugosités permettent de confiner les noyaux lors de leur croissance initiale entre piliers ($E^* < 1$). Afin d'étudier l'influence de la forme des rugosités sur la condensation, nous avons effectué des expériences de condensation sur les surfaces A et C (Figure 3.5) composées de nanopiliers (a) et de nanocônes (b) de tailles similaires. Les cônes sont jointifs et disposés sur un

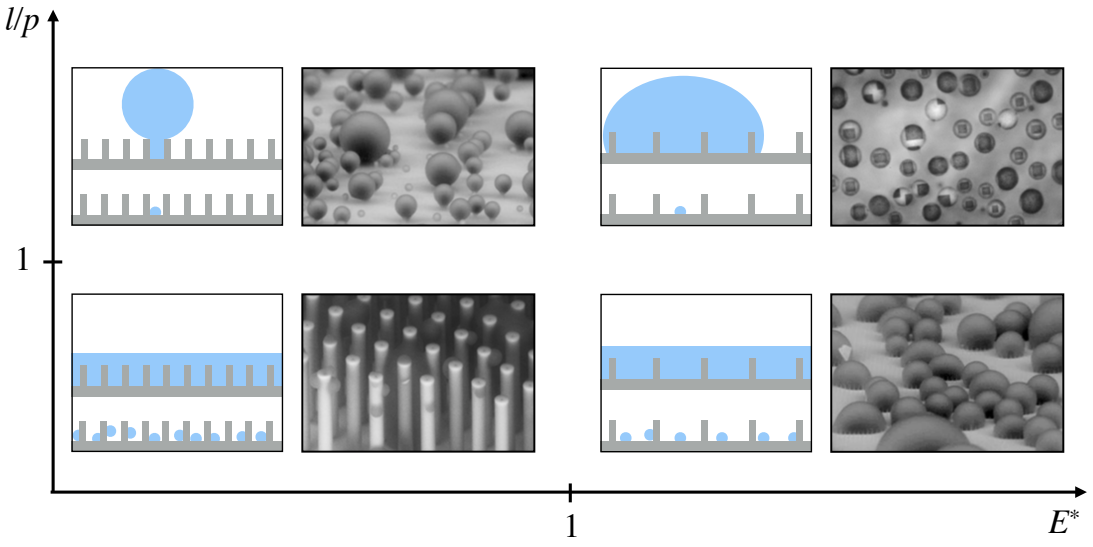


FIGURE 3.3 – Diagramme de phase théorique montrant la morphologie de la condensation sur un substrat superhydrophobe en fonction de deux nombres sans dimension : le rapport entre distance de nucléation l et pas du réseau p, et la rapport d'énergie $E^* = -1/r_0 \cos\theta_0$ comparant croissance en Cassie et croissance en Wenzel. Images MEB adaptées de Enright *et al.* [23].

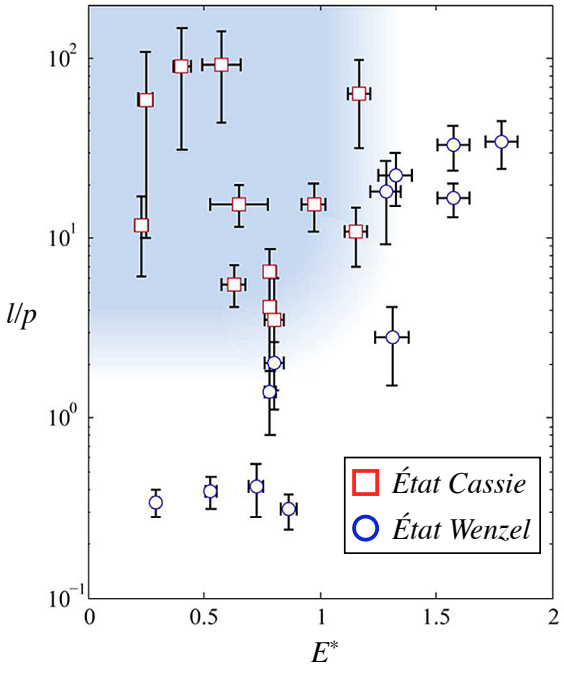
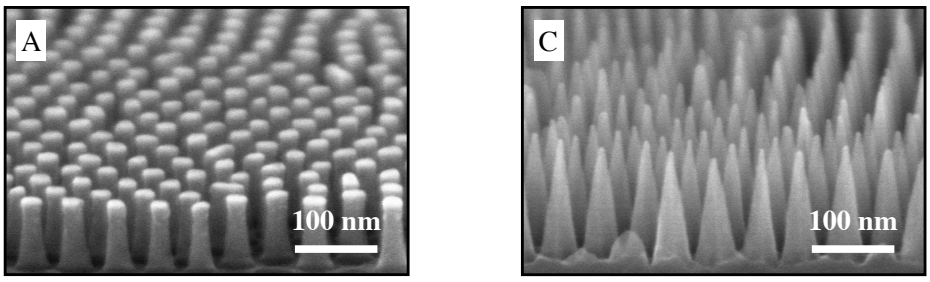


FIGURE 3.4 – Diagramme de phase montrant la morphologie de la condensation sur un substrat superhydrophobe en fonction de deux nombres sans dimension : le rapport entre distance de nucléation l et pas du réseau p, et la rapport d'énergie $E^* = -1/r_0 \cos\theta_0$ comparant croissance en Cassie et en Wenzel. Les carrés rouges représentent les gouttes en état Cassie, les ronds bleus la croissance en état Wenzel. Issu et adapté de Enright *et al.* [23].

réseau hexagonal de pas $p = 52$ nm et leur hauteur est d'environ 110 nm. Les piliers sont hauts de 88 nm et ont un rayon de 12,5 nm.



(a) (b)

FIGURE 3.5 – Surfaces de silicium texturées avec un réseau hexagonal de pas $p = 52$ nm. La géométrie des textures varie : (a) piliers droits de hauteur $h = 88$ nm et de rayon $a = 12{,}5$ nm. (b) cônes jointifs de hauteur $h = 110$ nm et d'angle au sommet $26° \pm 2°$.

3.3.1 Dispositif expérimental

Matériel et conditions thermodynamiques

Pour observer la condensation, nous déposons un substrat sur un module Peltier (système décrit au chapitre 2). Si l'on abaisse la température de la surface sous la température de rosée, le substrat se couvre de gouttelettes d'eau, ce que l'on observe à l'aide d'un microscope en réflexion inversé (Amscope IN300-FL) équipé d'une caméra (Photron Fastcam SA-3). Afin d'avoir des expériences comparables, nous avons choisi de travailler à sursaturation constante $S = 1{,}7 \pm 0{,}1$. Pour cela, nous mesurons l'hygrométrie et la température de l'air du laboratoire, et nous portons la surface à la température qui fixe S à la valeur souhaitée, en utilisant l'expression de S exprimée au chapitre 2.

Influence de la gravité

Le microscope que nous utilisons nécessite d'orienter les surfaces vers le bas, cela permet d'éviter que les gouttes éjectées ne retombent sur la surface et parasitent les observations. La gravité a ainsi tendance à décrocher les gouttes du substrat. La force qu'elle engendre vaut pour une goutte de rayon R : $(4\pi/3)\rho g R^3$. La force capillaire d'hystérésis d'angle de contact valant : $\pi R \sin\theta_a \gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$ retient la goutte sur le substrat. Pour comparer ces deux effets, on introduit le nombre de Bond :

$$Bo = \frac{4\rho g R^2}{3\sin\theta_a \gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_a)} \tag{3.3}$$

Sur les surfaces à piliers d'angles de contact $\theta_a \approx 160°$ et $\theta_r \approx 140°$, les plus grosses gouttes observées ont un rayon de l'ordre de 100 μm. Pour ces valeurs le nombre de Bond vaut 0,1. Il est donc petit devant l'unité ce qui permet de négliger les effets de la gravité dans toute cette partie. (Le calcul pour les nanocônes de la surface C donne une valeur similaire).

3.3.2 Évolution des figures de souffle

La Figure 3.6 montre l'évolution temporelle de la condensation sur les surfaces A (nanopiliers) et C (nanocônes). Ces deux surfaces remplissent les conditions de croissance en Cassie établies par Enright *et al.* et explicitées dans la partie précédentes $l/p > 1$ et $E^* < 1$. Leur résistance à la buée se traduit par des gouttes en surface très sphériques. Aux temps courts ($t < 20$ s), les deux figures de souffle sont similaires : des gouttelettes se forment sur la surface avec une densité de nucléation légèrement supérieure pour la surface A. Lors de cette phase sans coalescence, la croissance suit une loi de puissance similaire à celle qu'on observe sur une surface hydrophobe et que nous avons étudiée dans le chapitre 2. Après ce temps court, les différences entre les deux surfaces s'amplifient. Cinq minutes après le début de l'expérience, les premières disparités sont visibles : sur la surface C, la taille des gouttes n'est plus monodisperse et le rayon des plus grosses gouttes est plus petit que sur la surface A. Cet écart s'accentue avec le temps, et le rayon maximal des gouttes sur la surface C après 45 minutes ne dépasse pas ~ 40 μm contre ~ 180 μm pour les nanopiliers, soit un facteur 5 sur la taille et 100 sur le volume.

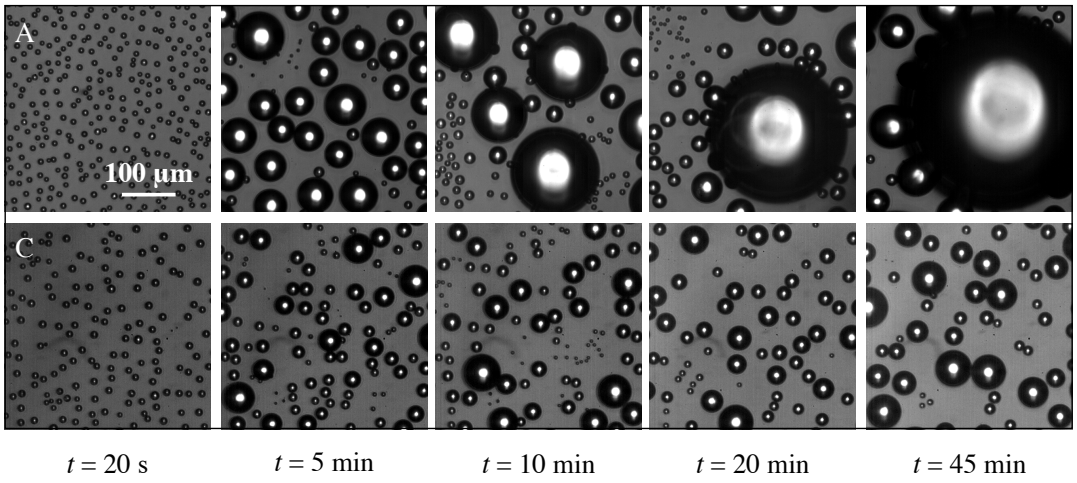


FIGURE 3.6 – Condensation de l'eau atmosphérique (à la température $T = 20°\text{C} \pm 1°\text{C}$, avec une humidité relative de $54\% \pm 1\%$) sur les surfaces A (nanopiliers) et C (nanocônes) portées à 4°C. Cela correspond à une sursaturation d'environ $S = 1{,}6 \pm 0{,}2$. Les images de microscopie optiques ont été effectuées après 20 secondes, 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes et 45 minutes. L'échelle indique 100 μm.

Si l'on regarde attentivement les films de ces deux expériences de condensation, l'origine de ces différences devient claire. Lors d'une coalescence sur les nanocônes, on constate la disparition de la goutte normalement formée. Cette observation a été faite la première fois par Boreyko *et al.* [7] : les gouttes sont éjectées spontanément de la surface. Nous reviendrons en détail sur ce mécanisme dans les chapitres 4 et 5. Disons seulement ici que l'énergie de surface diminue lors de la coalescence de deux gouttes. Cette diminution, de l'ordre de γR^2, est partiellement convertie en énergie cinétique $\rho R^3 U^{*2}$. Ainsi, on obtient une vitesse caractéristique d'éjection $U^* \sim \sqrt{\gamma/\rho R}$.

Afin d'analyser ces expériences de condensation, nous avons développé un algorithme qui permet de détecter la majorité des événements de coalescence et de saut. Ce traitement a

été complété par une analyse manuelle pour les gouttes les plus petites pour lesquelles la précision de l'analyse d'image ne suffit pas.

3.3.3 Analyse statistique des sauts

L'aire observée pour notre analyse systématique des événements de coalescence (algorithmique ou manuelle) est de 760 x 760 μm^2, et nous réalisons des statistiques sur les 45 minutes de la durée de l'expérience. En cas de coalescence, deux scénarii sont possibles. Le premier est une coalescence sans saut présenté sur la Figure 3.7a : trois gouttes fusionnent pour n'en former qu'une qui reste sur la surface. Le second cas, illustré par la Figure 3.7b, est celui où les deux gouttes sont éjectées : d'une image à la suivante, les gouttes disparaissent. Afin de discriminer ces deux cas, l'algorithme a pour principe de travailler sur la différence entre deux images successives, espacées de 2 secondes (Figure 3.7). Leur différence fait disparaître les gouttes qui n'ont pas subi de coalescence puisqu'elles n'ont quasiment pas changé de taille ni de position. À l'inverse, les gouttes qui fusionnent ressortent avec un fort contraste dans la différence des deux images. Nous avons déterminé des critères d'intensité permettant de distinguer ces situations et ainsi en déduire s'il y a eu éjection ou non.

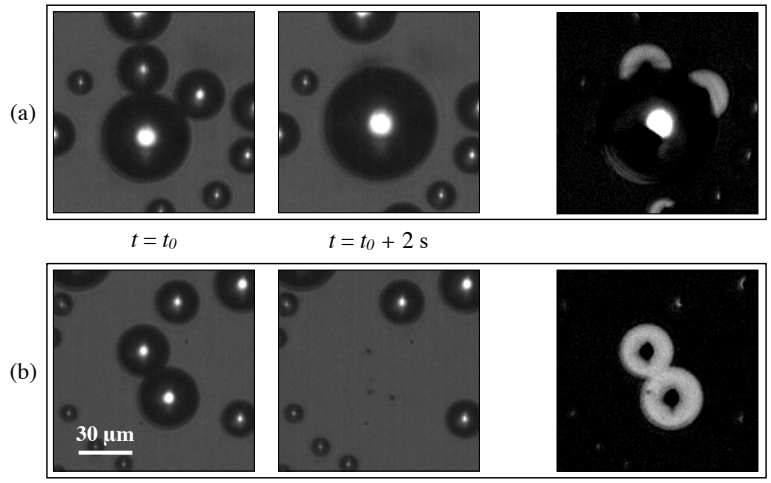


FIGURE 3.7 – Détail de deux images successives prises à $t = t_0$ et $t = t_0 + 2s$ (images de gauche). (a) Coalescence sans éjection. (b) Coalescence avec saut de la gouttelette résultante. On montre à droite le résultat de la différence entre les deux images consécutives, utilisée pour la détection des sauts par l'algorithme.

Ce traitement automatisé permet d'obtenir des statistiques sur un très grand nombre de coalescences : 7500 au total sur les deux surfaces (A et C) en 45 minutes. Les données que l'on obtient pour chaque événement sont : le nombre et la taille des gouttes impliquées, et si la goutte résultante a ou non quitté le substrat.

La Figure 3.8a dénombre les fusions en fonction du nombre de gouttes impliquées. On constate d'abord le très grand nombre de coalescences sur la surface à nanocônes : 5500 contre 2000 sur celle à nanopiliers. Afin de comparer ces répartitions, la Figure 3.8b montre cette distribution normalisée par le nombre total de fusions sur les substrats respectifs.

Dans les deux géométries, les coalescences à deux gouttes sont majoritaires : 85% des coalescences sur C, contre 70% pour A. Ceci est logique, la probabilité que trois gouttes se touchent au même moment est normalement nulle. De ce point de vue, il est surprenant de voir qu'une partie non négligeable des événements (30% sur A et 15% sur C) sont des coalescences multiples (3 ou plus). Ce comportement initialement contre-intuitif s'explique si l'on précise que lorsque des gouttes fusionnent, l'interface formée se déplace (la goutte oscille) et peut venir toucher les gouttes voisines et ainsi provoquer leur fusion.

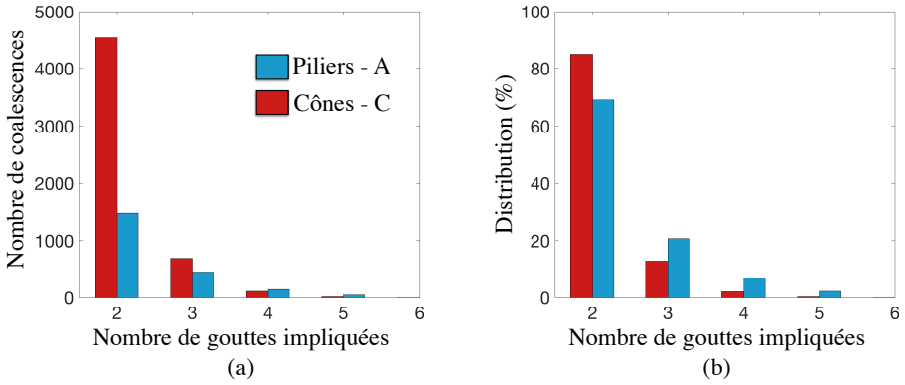


FIGURE 3.8 – (a) Nombre de coalescences en fonction du nombre de gouttes impliquées. (b) Répartition relative du nombre de coalescences en fonction du nombre de gouttes impliquées.

L'unique différence dans la formation de ces deux figures de souffle est l'éjection massive de gouttes de la surface C. Notre analyse nous permet d'obtenir le nombre de sauts au cours du temps sur chacune des surfaces. Afin de comparer et de quantifier ces performances antibuée visibles sur les films, nous définissons le taux de saut N comme le rapport entre le nombre de sauts et le nombre de coalescences. Son évolution avec le temps est reportée sur la Figure 3.9 lors des 45 minutes de l'expérience. Chaque point est une moyenne sur une minute, qui correspond à environ 45 fusions sur A et à 120 sur C. Les différences de comportement ressortent clairement grâce à cette quantité N : pour les piliers, N stagne à 0% (5 sauts sur 2000 coalescences), alors que N est proche de 90% tout au long de l'expérience pour les cônes (4900 sauts pour 5500 coalescences). Nous allons maintenant explorer plus finement les caractéristiques de ces sauts.

3.3.4 Coalescences à deux gouttes

Lorsque la surface est couverte de nanopiliers, très peu de sauts ont lieu. La figure de souffle observée est ainsi similaire à celle d'une surface hydrophobe décrite dans le chapitre précédent. En revanche, sur les nanocônes, l'éjection quasi-systématique des gouttes (le pouvoir antibuée N est très grand) engendre une figure de souffle très différente puisque par exemple le rayon maximal des gouttes semble limité. Afin de caractériser les phénomènes observés sur le film, nous allons distinguer différents cas. Dans un premier temps, on prend en compte uniquement les coalescences entre deux gouttes de taille différente, la plus grande de rayon R et l'autre de rayon r. Ces fusions sont de loin les plus fréquentes puisqu'elles représentent 85% des coalescences et nous nous intéressons à l'efficacité antibuée N, restreinte à ce cas particulier.

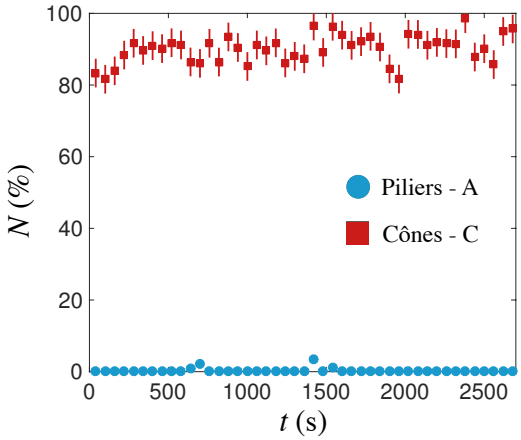


FIGURE 3.9 – Évolution du taux de sauts N en fonction du temps lors des expériences de condensation sur les surfaces A (nanopiliers) et C (nanocônes). La différence de comportement antibuée entre les deux surfaces apparaît clairement avec cette grandeur.

Plusieurs effets peuvent entrer en jeu dans ce problème, nous allons effectuer pour cela une analyse dimensionnelle pour établir les nombres sans dimension importants dans l'évolution du taux de saut N. Les paramètres que l'on considère sont les tailles des gouttes, R et r, la taille caractéristique des textures via le pas p, par exemple, et les propriétés du liquide via la tension de surface γ, la masse volumique ρ et la viscosité dynamique η. En résumé N est une fonction de :

$$N = F(R,r,p,\rho,\gamma,\eta) \tag{3.4}$$

Nous choisissons de fixer la distance caractéristique de nucléation l, qui pourrait intervenir mais qui ne varie pas dans nos expériences. Ces 7 grandeurs s'expriment dans 3 unités fondamentales, et le théorème Pi indique qu'il existe une relation entre 4 nombres sans dimension. On choisit pour ces nombres :

- N, le taux de saut.
- $\dfrac{r}{R} = \varepsilon$, qui définit le degré d'asymétrie entre les gouttes.
- $\dfrac{r}{p}$, qui compare la taille des gouttes à la taille de la structure.
- $Re = \dfrac{\sqrt{\rho R\gamma}}{4\eta}$, un nombre de Reynolds basé sur la vitesse inertielle-capillaire $U = \sqrt{\gamma/\rho R}/4$.
  Le facteur $1/4$ que l'on considère ici prend son origine dans les mesures de vitesse de saut des goutte de buée détaillées au chapitre 4.

Nous souhaitons relier N à ces trois paramètres sans dimension. Considérons d'abord le cas du Reynolds qui vaut donc :

$$Re = \frac{\sqrt{\rho R\gamma}}{4\eta} \tag{3.5}$$

Il quantifie l'importance des effets visqueux qui impliquent de la dissipation : ceux-ci sont minoritaires si ce nombre est plus grand que 1. C'est le cas si la taille des gouttes vérifie : $R > R_v = 16\eta^2/\rho\gamma$. Pour l'eau, R_v vaut $\sim$ 100 nm, cette valeur est proche de celle obtenue par Liu *et al.* [33] qui prévoit à l'aide de simulations numériques une coupure visqueuse à environ 300 nm pour une surface superhydrophobe. Les gouttes que nous observons sont plus grandes que le micron, ce qui rend ces effets a priori négligeables. Nous verrons dans le chapitre 5 qu'ils ont tout de même une signature sur la vitesse de saut des plus petites gouttes.

Ainsi nous pouvons réduire la fonction à étudier à $N = F(r/R,r/p)$. Afin de tester ces deux dépendances, nous allons d'abord fixer r/R en n'étudiant que les cas quasi-symétriques : on considère uniquement les gouttes pour lesquelles $r/R > 0{,}8$.

Coalescences faiblement asymétriques - ($r/R > 0{,}8$)

Lorsque l'on se restreint aux fusions faiblement asymétriques, il est possible d'étudier l'effet de la taille des gouttes sur l'éjection. Chaque paire de goutte est caractérisée par un rayon moyen $<R> = (r + R)/2$ ($\approx R \approx r$, à cause de la faible asymétrie). On s'intéresse d'abord à la répartition de taille des gouttes qui coalescent (Figure 3.10a). Elle montre que le rayon des gouttes varie entre 1 μm et 35 μm avec un maximum de gouttes autour de 3 μm et un rayon moyen d'environ 6,5 μm. Cette répartition semble être bien décrite par une loi de distribution log-normale (tracée en noir) de paramètres $m = 1{,}6$ et $\sigma = 0{,}78$. Les gouttes étant (quasiment) symétriques, la condition géométrique de contact relie la distance de nucléation minimale moyenne l_{min} entre les gouttes au rayon moyen de coalescence : $2<R> = l_{min}$. Ce lien avec la densité de nucléation nous permet de comprendre pourquoi nous obtenons ce type de distribution. La loi log-normale est obtenue lorsque la probabilité de l'événement que l'on observe résulte d'un produit d'événements aléatoires [54]. La grandeur que nous considérons est la distance entre deux événements de nucléation. Or l'apparition d'un premier noyau diminue la saturation de l'air dans son voisinage, ce qui signifie d'après le chapitre précédent que l'énergie disponible pour passer la barrière d'activation G^* diminue également. Puisque c'est elle qui contrôle la probabilité qu'un second noyau nuclée, les deux évènements de nucléation ne sont pas indépendants. Cela implique que la distribution de l_{min} résulte d'un produit de probabilité, d'où une loi log-normale. Voyons maintenant comment varie l'efficacité N avec la taille des gouttes $<R>$ lors des fusions symétriques.

Le taux de saut N est plus grand que précédemment atteignant à présent 98 %. Cela met en évidence le fait que le mécanisme d'éjection des gouttes est plus efficace dans le cas symétrique (se référer au chapitre 4 sur le mécanisme de saut pour une meilleure compréhension de ce phénomène). De manière plus fine, si l'on s'intéresse à la variation de N avec la taille des gouttes qui coalescent $<R>$ deux régimes apparaissent (Figure 3.10b). Lorsque $<R> > 4$ μm, le caractère antibuée exceptionnel de cette surface ressort puisque N atteint 99% indépendamment du rayon. Cette propriété est seulement diminuée lorsque le rayon des gouttes devient plus petit que 4 μm : le taux de saut subit une chute brutale en allant vers les petits rayons pour tomber à zéro à un rayon critique $R_c \approx 1{,}2$ $\mu m \pm 0{,}2$ μm. À notre connaissance, une adhésion n'apparaissant qu'à une échelle aussi faible n'avait jamais été montrée auparavant.

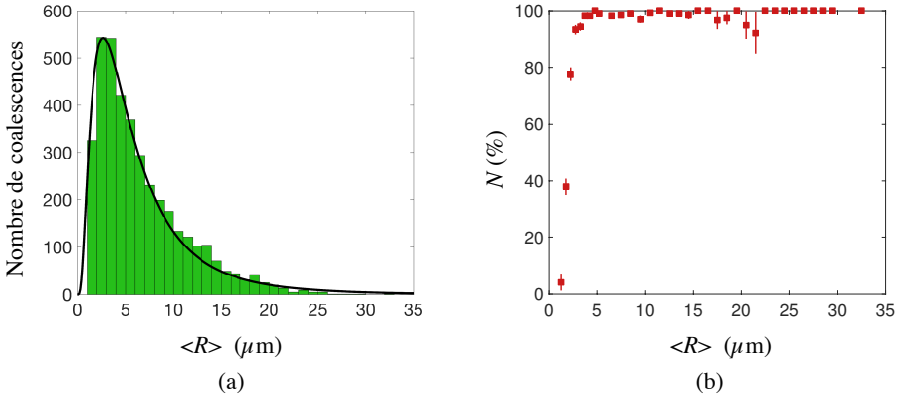


FIGURE 3.10 – Statistiques lors de la fusion de deux gouttes quasi-symétriques ($r/R > 0{,}8$). (a) Distribution du nombre de coalescences en fonction du rayon moyen $<R>$. La distribution suit une loi log-normale de paramètre 1,6 et 0,78 (tracée en noir). (b) Taux de saut N en fonction du rayon moyen $<R>$. On observe que lorsque la taille typique des gouttes est supérieure à environ 4 μm, en moyenne 99% des gouttes sautent de la surface, ce qui atteste de l'efficacité de la surface pour des coalescences symétriques. Au contraire, pour des rayons sous 4 μm, la quantité d'éjection diminue, avant d'atteindre 0 pour un rayon d'environ 1,2 μm.

La valeur expérimentale la plus faible rapportée par la littérature était précédemment autour de 10 μm pour une surface couverte de piliers microniques doublés de nanotubes de carbone [7]. Certaines simulations numériques [33] montrent que pour une surface superhydrophobe idéale, le rayon critique de saut est de 300 nm, une valeur environ 4 fois plus petite que celle que l'on observe. Cependant, les simulations prennent en compte une surface idéalement lisse, sur laquelle l'angle de contact est proche de 180°. Dans la réalité, nous ne savons pas obtenir de tels angles sans structuration. Or pour pouvoir faire l'hypothèse d'un angle de contact grand, il faut que celui-ci soit bien défini, c'est-à-dire que la goutte soit grande devant la taille des structures de surface. Les nanocônes que nous avons sont espacés de ~ 50 nm, une des valeurs les plus petites de la littérature pour une surface superhydrophobe. Or pour une goutte de rayon critique $r = R_c$, le diamètre de contact est donné par $d_c \sim 2R_c \sin\theta$: pour un angle d'environ 170°, il y a suivant le diamètre de la goutte environ 4 cônes. Nous sommes donc proches de la limite où l'on ne peut plus utiliser une description macroscopique de l'angle de contact. À l'inverse des simulations, nous pouvons imaginer qu'alors l'interaction avec les textures devient non négligeable. Pour revenir à la dépendance de N avec les nombres sans dimensions précédents, il semblerait qu'il convienne de faire intervenir l'angle de contact θ et remplacer r/p par le nombre de cônes sous une goutte : $2r\sin\theta/p$. Il pourrait être intéressant (bien que coûteux en temps de calcul) d'avoir des simulations de coalescence sur des surfaces rugueuses.

Effet de l'asymétrie

En étudiant les coalescences symétriques, nous avons défini précisément un rayon critique en dessous duquel aucune goutte ne saute et nous l'avons comparé à la littérature. Le cas des coalescences asymétriques n'est évoqué que très rarement [34, 31], et jamais avec une analyse statistique poussée. Nous allons donc désormais étudier l'influence de l'asymétrie sur la taille critique de saut. La Figure 3.11a montre le pourcentage de gouttes

éjectées en fonction du rayon r de la plus petite des deux gouttes et pour plusieurs degrés d'asymétries (de fortement asymétriques $0{,}4 < r/R < 0{,}6$ jusqu'à quasiment symétrique $0{,}8 < r/R < 1$). Nous ne montrons pas de statistiques pour les événements d'asymétries grandes $r/R < 0{,}4$ pour lesquels nous ne disposons pas d'un nombre suffisant d'événements pour des probabilités significatives.

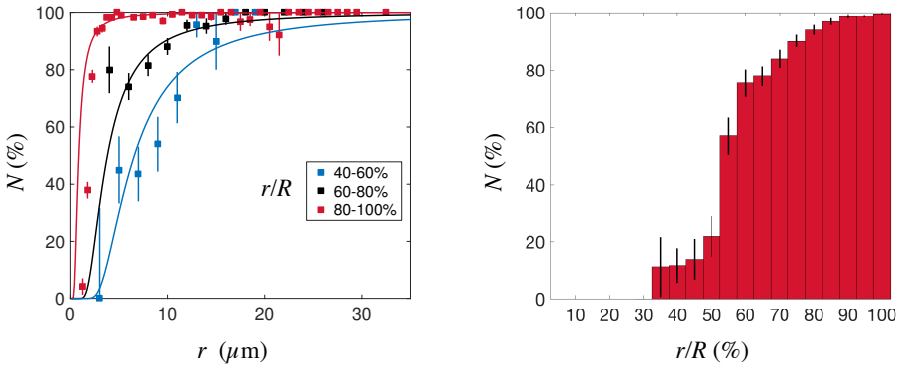


FIGURE 3.11 – Statistiques de saut lors de la fusion de deux gouttes. (a) Taux de saut N en fonction du rayon r de la petite goutte, pour des rapports r/R entre 40-60%, 60-80% et 80-100%. Les courbes en trait plein montrent un ajustement via une fonction $\exp(-\alpha/r^2)$. (b) N en fonction du facteur d'asymétrie r/R.

De cette statistique (Figure 3.11a) il ressort plusieurs éléments : le premier est que peu importe l'asymétrie considérée, l'efficacité atteint toujours 100% lorsque les gouttes sont assez grandes. La seconde chose que l'on observe est que l'asymétrie contrôle la rapidité à laquelle l'efficacité N croît avec r. Plus l'asymétrie est faible, plus N passe rapidement de 0 à 100 % : pour $r/R > 0{,}8$. N passe de 0 à 1 pour une variation de r de seulement $\sim$ 3 μm alors que, pour $0{,}4 < r/R < 0{,}6$ elle se fait sur $\sim$ 15 μm.

Nous avons essayé de comprendre cette évolution continue de la probabilité de saut en fonction de la taille. Ce comportement ressemble au passage d'une barrière de potentiel d'énergie $E^*(r,\varepsilon)$, si l'on considère l'énergie disponible lors de la coalescence $E(r,\varepsilon)$, alors la probabilité qu'un saut ait lieu est de l'ordre de $\exp(-E^*/E)$. Nous n'avons pour le moment pas de modèle simple permettant d'expliquer la variation de $N(\varepsilon,r)$ mais comme l'énergie apportée au système varie comme r^2, on peut faire l'hypothèse que E^*/E varie comme $\alpha(\varepsilon)/r^2$. Nous avons tracé Figure 3.11, les meilleurs ajustements de la loi $\exp(-\alpha/r^2)$ pour les différents jeux de données. La description permet d'avoir une allure d'ajustement correcte avec les données, ce qui mériterait d'être exploré plus en détail dans le futur.

Si l'on ne sépare plus les données par asymétrie et que l'on ne prend pas en compte l'effet d'adhésion des petites gouttes (avec $2r \sin\theta/p \gg 1$, ici $r > 4$ μm), on constate Figure 3.11b que les coalescences symétriques sont les plus efficaces puisque l'on atteint les 100% de saut lorsque $r/R > 0{,}9$; à l'inverse pour une forte asymétrie, $r/R < 0{,}35$, plus aucune goutte n'est éjectée. Lorsque la différence de taille est trop grande, la quantité de mouvement injectée par la petite goutte dans la grande est trop faible pour engendrer une éjection. À l'inverse, les coalescences symétriques étant les plus efficaces, il est donc intéressant de

connaître la répartition de l'asymétrie sur l'ensemble des événements, en particulier de voir l'effet des sauts sur cette répartition.

3.3.5 Amplification des sauts symétriques

La Figure 3.12 montre la distribution d'asymétrie sur les surfaces A et C, c'est-à-dire sans et avec éjection. Les différences entre ces deux graphes montrent que l'éjection des gouttes modifie la distribution de taille. Lorsqu'il y a éjection, la grande majorité des coalescences (plus de 70%) est quasi-symétrique, ($r/R > 0{,}8$). À l'inverse, sans saut, cette distribution est beaucoup plus uniforme en r/R, il n'y a que 37% de coalescences vérifiant la condition de faible asymétrie ($r/R > 0{,}8$). On peut comprendre cette observation par le fait que lorsque deux gouttes sautent, elles libèrent une surface sur laquelle de nouvelles gouttes peuvent nucléer. Cette nucléation se fait très rapidement après le saut, si bien que les gouttes proches vont commencer à croître simultanément. Leur vitesse de croissance est quasiment identique puisque leurs gouttes voisines sont les mêmes (comme expliqué au chapitre 2), cela implique qu'elles seront de taille similaire lorsqu'elles arriveront au contact : r/R proche de 1. À l'inverse, lorsqu'il n'y a pas de saut, les plus grosses ne cessent de croître et fusionnent avec leurs voisines plus petites, des événements de renucléation peuvent se produire, et les nouvelles gouttes sont de taille très faible par rapport aux plus grosses, ce qui va à nouveau produire des coalescences fortement asymétriques.

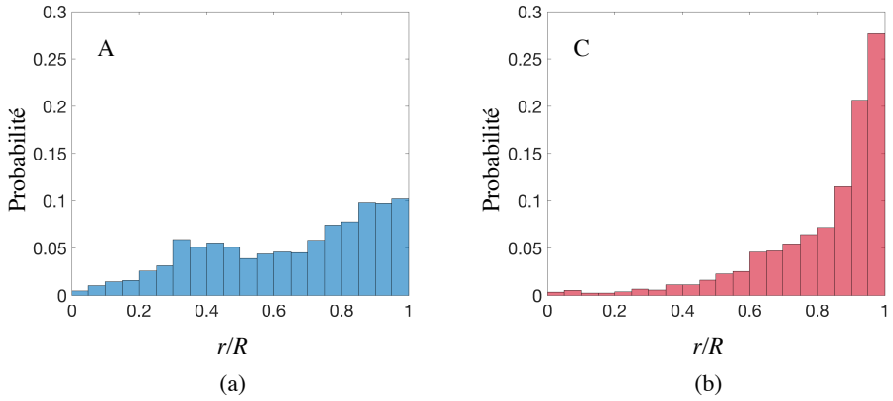


FIGURE 3.12 – Distribution d'asymétrie des coalescences à deux gouttes (a) sur les nanopiliers (sans sauts) et (b) sur les nanocônes où la plupart des gouttes sont éjectées à la coalescence.

3.3.6 Effet macroscopique des sauts

Nous allons désormais nous intéresser à l'effet du départ massif de gouttes sur les propriétés de la figure de souffle. Pour quantifier la qualité optique d'une surface antibuée, deux paramètres sont importants : premièrement, la fraction surfacique ϕ de matériau couvert par l'eau, la zone où l'eau dévie la lumière ; deuxièmement, la taille des plus grosses gouttes R_{max}, qui pilote la déviation maximale de la lumière.

Fraction surfacique

La Figure 3.13a montre l'évolution de la fraction surfacique de buée ϕ en fonction du temps. ϕ est défini comme le rapport entre la surface projetée couverte par les gouttes et la

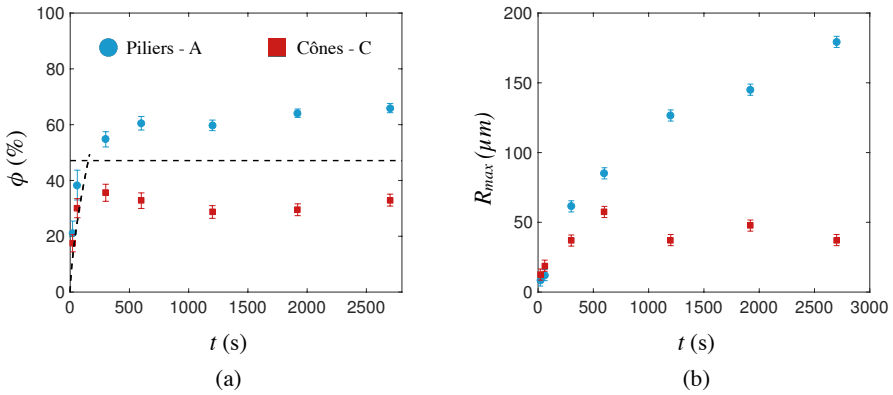


FIGURE 3.13 – Évolution au cours du temps sur les surfaces A et C de (a) la fraction surfacique couverte ϕ par des gouttes (b) du rayon de la plus grosse goutte en surface R_{max}.

surface totale. Ces courbes montrent un effet très net de l'éjection sur ϕ. Après une phase de croissance de l'ordre de la minute lors de laquelle la fraction surfacique augmente de manière similaire sur A et C, ϕ se stabilise à deux valeurs très différentes selon qu'il y a éjection ou non. Sur les piliers, ϕ atteint un plateau vers 70%, alors que cette valeur est diminuée de moitié lorsque les gouttes sont éjectées à la coalescence. Ainsi, ϕ se stabilise à 35% sur la surface C, ce qui signifie que 65% de la surface est libre de goutte, permettant à la lumière de passer.

Nous pouvons comprendre l'évolution de ϕ sur les nanocônes en distinguant successivement les deux régimes que nous venons de décrire. Le premier dure un temps de l'ordre de la minute, et correspond à la croissance individuelle des gouttes via une loi décrite au chapitre précédent : $r \approx at^{\alpha}$. Dans ces conditions, a est mesuré de l'ordre de 3 $\mu m.s^{-1/3}$ pour α de l'ordre de 1/3. On introduit la densité surfacique de nucléation n (mesurée de l'ordre de $1.10^{-3}\mu m^{-2}$). Lors de cette phase de croissance individuelle, la fraction surfacique varie comme le nombre n de gouttes par unité de surface multiplié par la surface projetée d'une goutte, πr^2. Nous obtenons ainsi :

$$\phi \approx n\pi a^2 t^{2\alpha} \tag{3.6}$$

Nous avons tracé cette loi aux temps courts en pointillés noirs, les grandeurs n, a et α sont celles mesurées expérimentalement. L'accord entre la prédiction et les données est bon, mais cette loi n'est valable que tant que les éjections n'ont pas débuté donc tant que r est plus petit que la distance caractéristique minimale entre deux gouttes l_{min} qui est de l'ordre de $1/\sqrt{n}$. Cela correspond aux temps t plus petits que $t_m = (l_{min}/2a)^{1/\alpha}$, avec l_{min} de l'ordre de 30 μm, on obtient t_m est de l'ordre de 2 minutes en bon accord avec nos observations. Après le temps t_m, un régime stationnaire s'établit, les gouttes grandissent, sautent et d'autres renucléent. Pour modéliser cette phase, nous considérons que la position initiale des gouttes ne change pas au cours du temps. En effectuant une moyenne de la surface couverte au cours d'un cycle de croissance-saut, on obtient une estimation de la fraction surfacique moyenne en régime stationnaire ϕ_m :

$$\phi_m \approx \frac{1}{t_m}\int_0^{t_m} \phi dt \approx \frac{n\pi {l_{min}}^2}{4(2\alpha+1)} \tag{3.7}$$

En prenant $nl_{min}^2 = 1$, $\alpha = 1/3$, on obtient 47% de surface couverte, un peu au-dessus de la valeur observée qui est de 35%. Cette différence peut venir de plusieurs approximations, la plus forte étant probablement d'écrire que $nl_{min}^2 = 1$ - cette hypothèse vraie pour un réseau parfaitement ordonné surestime la fraction surfacique pour un réseau désordonné.

Contrôle de la nucléation

Une conséquence de l'équation (3.7) est que si l'on parvient à diminuer nl_{min}^2, alors on peut réduire ϕ_m. Pour cela, on peut imaginer contrôler spatialement la nucléation. Un moyen serait de modifier la chimie de surface (à la manière de Varanasi *et al.* [53]) en créant des paires de points hydrophiles très proches pour diminuer grandement l_{min} en n'augmentant que faiblement n. La nucléation se fera préférentiellement en ces points où la barrière d'énergie est plus faible. Si l'on parvient à conserver les propriétés de saut, on pourra alors obtenir une fraction surfacique très faible. Cela aura aussi comme conséquence, en diminuant t_m, de diminuer le temps de la phase transitoire.

Rayon maximal

L'effet de l'éjection des gouttes est aussi visible sur l'évolution du rayon maximal R_{max}, défini comme le rayon de la plus grosse goutte observée. Ici, le champ d'observation est systématiquement beaucoup plus grand que les gouttes de telle sorte que notre grandeur ne dépend pas de la position de la mesure. Son évolution au cours du temps est rapportée sur la Figure 3.13b. Lors des premières minutes, le régime de croissance sans coalescence ne permet à nouveau pas de distinguer le comportement sur A ou C. Lorsque les éjections commencent, les courbes se séparent. Sur les nanocônes, R_{max} cesse de grandir et sature pour une taille d'environ 40 μm. À l'inverse, lorsqu'il n'y a pas de sauts (substrat A), ce rayon augmente continûment et atteint $\sim$180 μm après 45 minutes, de telle sorte que la goutte maximale en surface des nanopiliers est environ 100 fois plus volumineuse que sur les nanocônes. On voit donc que l'éjection des gouttes permet de contrôler le rayon maximal des gouttes, ce qui peut être utile, en optique par exemple, si l'on veut éviter la diffraction avec des objets de taille inférieure à la longueur d'onde considérée.

3.3.7 Hystérésis versus anisotropie

Nous venons de voir que la forme des textures à une échelle de $\sim$ 100 nm joue un rôle crucial sur les propriétés antibuée des matériaux. Cependant, en changeant la forme des textures, nous avons aussi modifié l'hystérésis de la surface. Le comportement que nous avons observé peut simplement venir de la diminution de l'adhésion liée à l'hystérésis, qui vaut $\pi R \sin\theta_a(\cos\theta_a - \cos\theta_r)$, pour une petite goutte de rayon R. La différence d'angle de reculée sur A et sur C est telle que cette adhésion est environ 8 fois plus grande sur les nanopiliers que sur les nanocônes.

Afin de mieux identifier l'origine de cette propriété, nous avons effectué la même expérience avec un substrat D composé de nanobilles de silice hydrophobes qui forment une rugosité à la même échelle que A et C. L'hystérésis sur D est identique à C, ainsi on peut comprendre son rôle en comparant la condensation sur ces deux surfaces. Les expériences sur D montrent un taux de nucléation très grand par rapport à A et C (probablement à cause de nombreux défauts de mouillage dans la texture). Nous avons quantifié l'antibuée

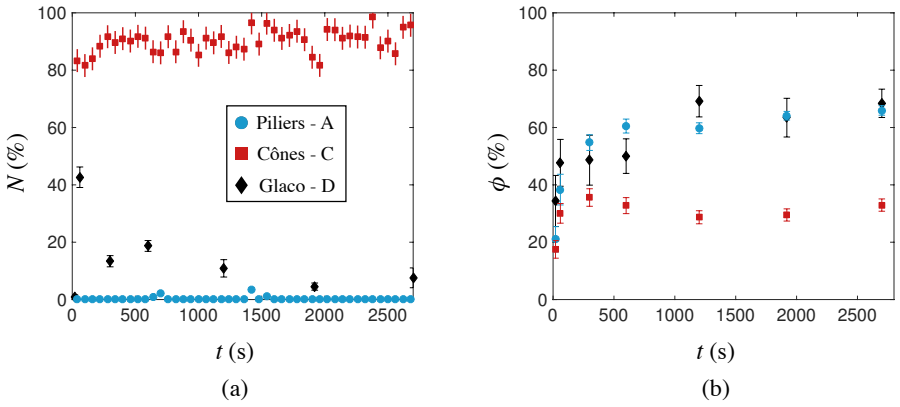


FIGURE 3.14 – Évolution au cours du temps sur les surfaces A, C et D du (a) taux de saut N et de (b) la fraction couverte ϕ.

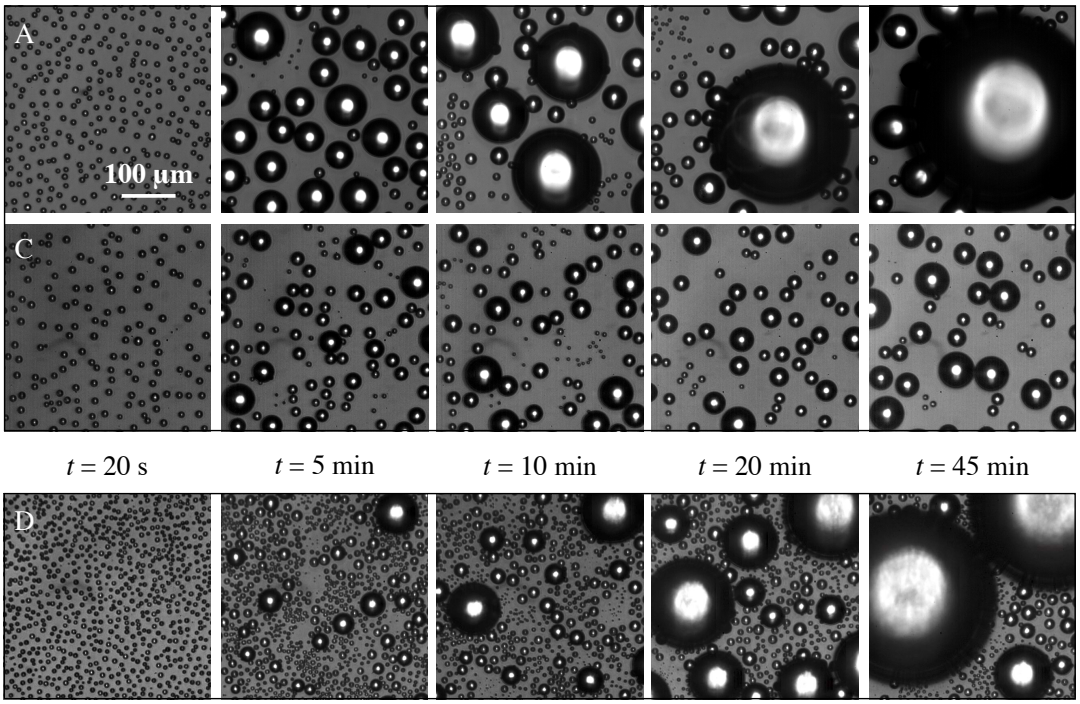


FIGURE 3.15 – Condensation dans les conditions similaires à la Figure 3.6 sur les surfaces A et C auxquelles on compare la surface D. L'échelle indique 100 μm.

de cette surface, en mesurant N au cours du temps (Figure 3.14a). Il s'établit à 6%, valeur nettement plus élevée que pour les nanopiliers, mais très faible par rapport aux nanocônes. Cette différence ne se ressent que très peu sur la fraction couverte ϕ (Figure 3.14b), puisqu'aux temps longs cette grandeur est similaire sur D et A. Cela met en évidence que même si l'hystérésis est faible et le substrat à échelle nanométrique, c'est bien la forme des cônes qui semble cruciale pour rendre mobile la buée. Nous allons tenter maintenant de comprendre pourquoi des cônes jointifs ont de telles propriétés.

3.4 Effet des nanocônes jointifs

Les propriétés des cônes jointifs sont très différentes de celles des autres surfaces à même échelle. Pour justifier ce comportement, intéressons-nous au détail nanométrique de la condensation. Lorsqu'un noyau de nucléation se forme sur C, il apparaît soit sur un flanc (Figure 3.16a), soit, de manière plus probable [62], dans le creux des cônes (Figure 3.16b). Dans le cas (a), la goutte de buée va grandir jusqu'à reposer sur les cônes adjacents ; à l'inverse, dans le cas (b), la goutte croît sans vapeur sous elle (en état Wenzel), mais la géométrie particulière des cônes jointifs permet d'avoir une barrière d'énergie très faible pour dépiéger la goutte.

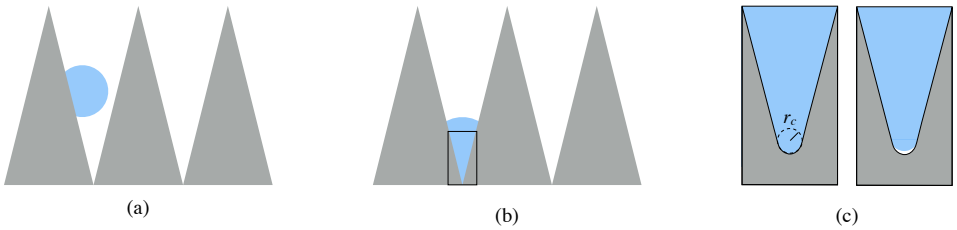


FIGURE 3.16 – Positions initiales possibles d'un noyau de condensation sur des cônes (a) sur un flanc, (b) au fond des structures. (c) Le détail géométrique du coin au fond des cônes est modélisé par un arrondi de rayon de courbure r_c. À gauche, l'eau mouille totalement la structure, à droite une fluctuation thermique forme une interface liquide-vapeur.

Nous avons schématisé sur la Figure 3.16c le détail du fond d'un cône. La courbure n'est pas infinie et on la modélise par un arrondi de rayon r_c. L'énergie nécessaire pour faire passer la goutte de l'état Wenzel à l'état Cassie est celle qu'il faut pour créer une surface liquide-vapeur ainsi que vapeur-solide tout en faisant disparaître une interface solide-liquide. Cette barrière d'énergie E_s^* vaut, en considérant une interface en demi-sphère et avec les notations du chapitre précédent pour les tensions de surface :

$$E_s^* = \frac{2\pi}{3} r_c^2 (\gamma + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \frac{2\pi}{3} r_c^2 \gamma (1 + \cos\theta_0) \tag{3.8}$$

L'énergie d'agitation thermique disponible pour passer cette barrière étant de l'ordre de kT, on peut ainsi en déduire le rayon de courbure typique en dessous duquel l'eau passe spontanément de l'état Wenzel à Cassie.

$$r_c = \sqrt{\frac{3kT}{2\pi\gamma(1 + \cos\theta_0)}} \tag{3.9}$$

Dans notre cas, pour $\theta_0 = 120°$, on obtient $r_c \sim 0{,}2$ nm. Il est impossible de quantifier cette grandeur compte tenu de la résolution de nos images MEB, mais celles-ci ne semblent pas incompatibles avec cette valeur. Si cette barrière est passée, une interface liquide-vapeur est formée sous la goutte. La courbure du liquide en bas est très grande à cause du confinement (et puisque la condition pour que des cônes soit superhydrophobes : $\beta/2 < \theta_0 - \pi/2$ est vérifiée). Cette différence temporaire de pression dans le liquide disparaît lorsque la goutte remonte ce qui permet de satisfaire l'équilibre mécanique et la condition d'angle de contact.

Ce raisonnement qualitatif est confirmé par des simulations de dynamique moléculaire. Les travaux de Xu *et al.* [61] montrent que lorsque la condition géométrique de superhydrophobie des cônes est vérifiée, alors la buée sort naturellement des cônes après seulement quelques nanosecondes (Figure 3.17b). En particulier entre 0,6 ns et 1 ns le liquide remonte pour satisfaire l'équilibre mécanique alors que rien ne se passe dans le cas (a) puisqu'il n'existe pas de position d'équilibre suspendue pour la goutte. Ces simulations sont précieuses puisque si l'on veut observer de tels phénomènes, il faut être capable de faire des images à une résolution sous le nanomètre à une fréquence supérieure à 10^9 Hz, deux échelles qui sont chacune séparément un défi technique (par exemple la meilleure caméra rapide du laboratoire ne monte qu'à une centaine de milliers d'images par seconde et les meilleures atteignent quelques millions).

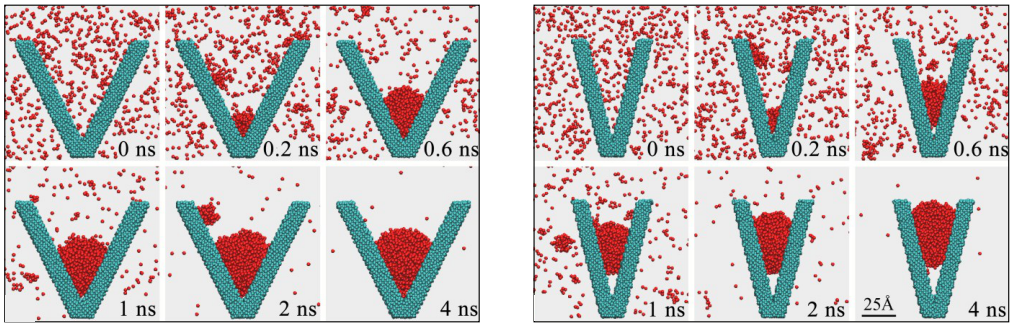


FIGURE 3.17 – Images de simulation de dynamique moléculaire de condensation dans des coins issues de Xu *et al.* [61]. En bleu sont représentées les molécules de la surface et en rouge les molécules d'eau. En quelques nanosecondes, un noyau de quelques nanomètres de rayon se forme. (a) Lorsque l'angle du coin est trop ouvert, les gouttes grandissent en Wenzel. (b) Lorsqu'il est suffisamment aigu, la goutte condensée sort spontanément de la texture.

Une étude expérimentale réalisée par Checco *et al.* [12] confirme ce scénario. Cette expérience consiste à étudier l'interface liquide-nanocônes par diffraction de rayons X. En augmentant la pression dans le liquide, ces auteurs parviennent à atteindre l'état Wenzel. Quand ils diminuent la pression du liquide, ils observent une transition spontanée de l'état Wenzel vers l'état Cassie. En réalisant cette même expérience sur des piliers droits, ils n'observent pas la transition, en accord avec ce que nous avons compris des différences entre les surfaces A et C.

Les raisonnements précédents ont été réalisés sur des géométries 2D ou en coin, donc légèrement différentes des cônes répartis sur un réseau hexagonal. Pour confirmer l'existence

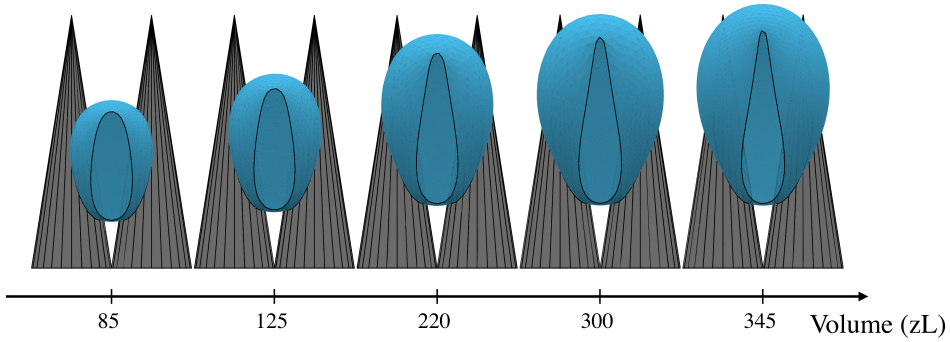


FIGURE 3.18 – Simulations réalisées avec Surface Evolver de la position d'équilibre d'une goutte sur une surface composée de 3 cônes. Ils sont répartis sur une maille élémentaire hexagonale de pas $p = 52$ nm, et sont hauts de 110 nm. Celui au premier plan est transparent pour mieux visualiser le liquide entre les cônes.

et l'évolution d'une position d'équilibre de la goutte suspendue, nous avons effectué des simulations à l'aide du logiciel Surface Evolver. Il permet de minimiser l'énergie de surface totale et d'obtenir ainsi la forme à l'équilibre d'un liquide en interaction avec un solide. La Figure 3.18 montre, en fonction du volume, la position d'équilibre de la goutte qui repose sur trois cônes de géométrie identique à celle de la surface C. Lorsque la taille de la goutte augmente, le sommet et le bas de la goutte montent et sortent de la rugosité, ce qui confirme le comportement observé pour des géométries plus simples.

Le critère essentiel pour obtenir une surface antibuée semble donc être d'une part que les structures soient le plus jointives possible afin que la barrière d'énergie pour faire passer la goutte de l'état Wenzel à Cassie puisse devenir de l'ordre de kT, et d'autre part que la géométrie permette à cette goutte de sortir des textures. Pour comparaison, dans le cas des nanopiliers, si l'on veut dépieger la goutte, on doit créer une interface de surface $\sim p^2$, avec une énergie associée $\gamma p^2(1+\cos\theta_0)$. Pour A, elle vaut environ $2.10^4\ kT$: l'énergie d'agitation thermique ne permet certainement pas de placer la goutte en Cassie. Et même si cette interface était créée, la forme des piliers étant invariante suivant la verticale, l'énergie d'une goutte ne dépend pas de la position verticale, ce qui ne la pousse pas à sortir.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les conditions proposées dans la littérature pour que la buée condense en état Cassie : l'échelle horizontale des rugosités p doit être petite devant la longueur de nucléation l, et la surface doit être assez rugueuse pour favoriser la croissance de l'eau au-dessus plutôt que dans les textures. Ceci confirme que les textures résistent à la buée aux échelles nanométriques.

Nos expériences sur le changement de forme ont montré un comportement antibuée spectaculaire obtenu lors de la condensation sur des nanocônes jointifs. L'étude des différences de figure de souffle nous a permis d'introduire le taux de saut N que nous proposons comme une nouvelle métrique du comportement antibuée. Cette métrique est complétée par le rayon critique de saut R_c qui définit la taille minimale des gouttes éjectées. Ainsi pour une surface antibuée idéale, N sera égale à 1 et R_c tendra vers 0.

Cette étude a aussi permis de comprendre en partie le rôle de l'hystérésis dans le comportement antibuée ainsi que l'importance d'avoir des cônes jointifs pour diminuer au maximum la barrière d'énergie nécessaire à dépiéger les gouttelettes nucléées dans les textures.

D'un point de vue pratique, ces surfaces sont très prometteuses optiquement puisque la surface couverte par les gouttes est réduite de moitié par rapport à une surface faite de nanopiliers. Le modèle que nous avons proposé ouvre des voies pour réduire encore plus cette surface obstruée. De même, nous avons étudié la taille maximale des gouttes en surface qui est limitée par les éjections. En diminuant celle-ci sous la longueur d'onde utilisée pour l'observation à travers la surface, on peut espérer éviter que les gouttes résiduelles ne diffractent la lumière.

Chapitre 4

Physique de l'auto-éjection des gouttes

Ce chapitre est constitué d'une introduction qui reprend les principaux résultats de l'article *On the physics of jumping droplets*, puis de l'article lui-même.

Sommaire

3.1 Introduction 53
3.2 Antibuée et effet d'échelle 54
3.2.1 Effet de la réduction d'échelle sur l'antibuée 54
3.2.2 Distance moyenne de nucléation 54
3.2.3 L'enclos à buée 55
3.2.4 Diagramme de croissance 56
3.3 Influence de la géométrie des surfaces submicroniques 56
3.3.1 Dispositif expérimental 58
3.3.2 Évolution des figures de souffle 59
3.3.3 Analyse statistique des sauts 60
3.3.4 Coalescences à deux gouttes 61
3.3.5 Amplification des sauts symétriques 66
3.3.6 Effet macroscopique des sauts 66
3.3.7 Hystérésis versus anisotropie 68
3.4 Effet des nanocônes jointifs 70
3.5 Conclusion 72

4.1 Introduction

Comme l'ont observé pour la première fois en 2009 Boreyko *et al.* [7] et comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent, lorsque deux gouttes coalescent sur une surface suffisamment peu adhésive, elles peuvent sauter orthogonalement à la surface avec une vitesse U. Quand deux gouttes de rayon r fusionnent, la surface d'équilibre de la goutte constituée est réduite par rapport à la surface initiale des deux gouttes. L'énergie de surface excédentaire associée vaut : $4\pi\gamma r^2(2-2^{2/3})$. Si l'on considère qu'elle est intégralement convertie en énergie cinétique $\frac{4}{3}\pi r^3\rho U^2$, on obtient une vitesse de saut :

$$U = \sqrt{\frac{3(2-2^{2/3})\gamma}{\rho r}} \tag{4.1}$$

Si l'on considère les vitesses de saut mesurées dans la littérature, ainsi que celles que nous avons pu mesurer dans la suite de cette thèse, les gouttes sont presque 5 fois plus lentes que cette prédiction issue de la conservation de l'énergie. Observer à l'aide d'une caméra rapide ce processus de saut, (il sera présenté dans l'article plus bas), permet de constater que la goutte sauteuse est sujette à de grandes oscillations en surface qui stockent une partie de l'énergie libérée initialement. Ainsi l'écriture d'un bilan d'énergie doit prendre en compte ces oscillations afin de prédire correctement la vitesse de saut. Néanmoins, la dépendance de la vitesse avec le rayon est très bien capturée par cette loi d'échelle sur une grande gamme de taille allant de la dizaine de micromètres au millimètre, pour les cas superhydrophobe [7], et Leidenfrost [34].

Afin de mieux décrire ce phénomène, nous utilisons une approche basée sur les forces et non sur l'énergie. Pour se faire, nous avons eu l'opportunité de collaborer avec le groupe de recherche du Professeur Shimoyama de l'Université de Tokyo. J'ai pu travailler avec Nguyen Thanh-Vinh et Hidetoshi Takahashi. Grâce à leur maitrise des technologies MEMS, nous avons réalisé un capteur de force capable de mesurer les efforts appliqués par des gouttes sur la surface jusqu'à moins de 1 μN et ce à des fréquences d'acquisitions très grandes, pouvant excéder 200 kHz. Nous présentons dans l'article ci-dessous les résultats de ces recherches.

4.2 Principaux résultats

Nous nous sommes intéressés aux sauts de gouttes de tailles différentes : une grosse goutte de rayon R et de masse M, l'autre de rayon $r < R$ et de masse m (Figure 4.1a). L'asymétrie est quantifiée par le nombre $\varepsilon = r/R$. En notant $U^* = \sqrt{\gamma/\rho R}$, le transfert complet d'énergie de surface en énergie cinétique donne une vitesse de saut U :

$$U = U^* \sqrt{\frac{6[\varepsilon^2 + 1 - (\varepsilon^3 + 1)^{2/3}]}{\varepsilon^3 + 1}} \tag{4.2}$$

Nous traçons cette loi normalisée par U^* en pointillés Figure 4.1c, on constate qu'elle est très loin des données expérimentales comme cela a été constaté dans la littérature pour le cas symétrique. En plus du défaut d'ordre de grandeur, la tendance n'est pas non plus correctement prédite : les expériences montrent une diminution de la vitesse de saut avec l'augmentation de l'asymétrie. Par ailleurs, la conservation de l'énergie présente un maximum pour $\varepsilon = 0{,}85$. Cela signifie que la partie d'énergie initiale stockée en énergie d'oscillation ne varie pas proportionnellement avec l'énergie de surface disponible dans les cas asymétriques.

Dans l'article qui suit, nous expliquons comment, seule la plus petite des gouttes conditionne la quantité de mouvement transmise à la goutte totale. À l'aide du capteur fabriqué, nous pouvons mesurer les forces F_o appliquées par la surface sur les gouttes. On définit F comme cette force F_o à laquelle nous retirons le poids des deux gouttes. Intégrer le principe fondamental de la dynamique entre la coalescence des gouttes et l'instant τ où elles décollent, permet de relier F à la quantité de mouvement verticale $(m + M)U$:

$$(m + M)U = \int_0^\tau F dt \tag{4.3}$$

Nous estimons dans l'article la quantité de mouvement de la petite goutte mv. Si l'on trace celle-ci en fonction de la quantité de mouvement transmise à la goutte $\int_0^\tau F dt$ Figure 4.1b, nous constatons que les deux varient proportionnellement. Cela permet d'écrire que cette quantité de mouvement est transmise intégralement à celle de la goutte totale ; l'expression obtenue pour la vitesse est alors :

$$U = \frac{1}{2} U^* \frac{\varepsilon^{5/2}}{\varepsilon^3 + 1} \tag{4.4}$$

L'équation (4.4) est le résultat principal de cet article, nous la traçons normalisée par U^* en fonction de l'asymétrie en traits pleins Figure 4.1c. Nous constatons que ce modèle utilisant la quantité de mouvement prédit très bien et sans paramètre ajustable la valeur de la vitesse des sauts ainsi que sa variation en fonction de l'asymétrie.

4.3 Conclusion

Cette étude apporte à la littérature des expériences systématiques de coalescence de gouttes de buée symétriques ou asymétriques. Couplées aux mesures de forces, elles nous ont permis d'établir un modèle qui prédit sans paramètre ajustable, la vitesse de saut des gouttes dans toutes les situations d'asymétries.

4.4 Article

On the physics of jumping droplets

Timothée Mouterde[1,2], Thanh-Vinh Nguyen[3,4], Hidetoshi Takahashi[3,4], Christophe Clanet[1,2], Isao Shimoyama * [3,4], and David Quéré * [1,2]

[1]Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS, ESPCI, 75005 Paris, France.

[2]Laboratoire d'Hydrodynamique de l'X, UMR 7646 du CNRS, École polytechnique, 91128 Palaiseau, France.

[3]Information and Robot Technology Research Initiative, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

[4]Department of Mechano-Informatics, Graduate School of Information Science and Technology, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

We investigate how drops merging on a non-wettable surface jump off this surface, for both symmetric and asymmetric coalescences. For this purpose, we design and build a MEMS sensor able to quantify forces down to micro-Newton scale at high acquisition rate (200 kHz). Using this device, we perform direct force measurements of self-propelled droplets coupled to high-speed imaging. Experimental data show that the total momentum of the drop after coalescence mainly depends on the size of the smaller drop. Exploiting this finding, we quantitatively predict the takeoff speed of jumping drop-pairs and show how to correct the usual argument based on energy conservation.

*Corresponding authors

A water droplet deposited on micrometric hydrophobic features adopts a quasi-spherical shape, and it is consequently observed to be highly mobile [1]. This phenomenon known as superhydrophobicity arises from the small amount of contact between the solid and the liquid: drops mainly face air and thus somehow behave as hovercrafts. Logically, the mobility vanishes when humidity condenses within the micrometric textures, which eventually makes water stick to its substrate [2–4]. However, even in such challenging conditions, a low adhesion can be maintained provided the roughness is scaled down to typically 100 nm, that is, smaller than the average distance between two condensation nucleii [5–11]. On such tiny features, growing condensing drops at the scale of 10-100 μm can extract kinetic energy from the surface energy gained in coalescing with their neighbours, as first reported by Boreyko *et al.* [7]. Resulting drops are then observed to be ejected orthogonally to the substrate. If the transfer of energy were fully efficient, the typical surface energy γR^2 gained at coalescence (with γ the liquid surface tension, and R the drop size) could be equated to the kinetic energy at takeoff $\rho R^3 U^2$ (with ρ the liquid density, and U the takeoff velocity), which provides $U \sim (\gamma/\rho R)^{1/2}$. We denote as $U^* = (\gamma/\rho R)^{1/2}$ this characteristic velocity. This law based on energy conservation has been tested by looking at the departure speed of pairs of drops coalescing either in a Leidenfrost situation [12], or on superhydrophobic surfaces [7]. In both cases, the scaling in $R^{-1/2}$ is nicely obeyed, provided drops are large enough to neglect the effect of the residual adhesion of water with the substrate (which imposes a cut-off in the curve $U(R)$, at small radius). However, the authors of these studies all pointed out that the takeoff velocity is about five times smaller than predicted by energy conservation [7, 13–15]. Coalescence generates strong oscillations at the liquid surface, and it was shown that these oscillations can absorb up to ∼90% of the initially available energy [16]. Here we try to understand these paradoxical observations (correct scaling law, wrong order of magnitude) by looking at the balance of forces during merging and departure.

Our experiment consists of simultaneously recording coalescing drops on a superhydrophobic substrate, and monitoring the force exerted on the substrate during the event (Figure 1a). For the latter purpose, we construct a MEMS sensor, following the procedure described in Thanh-Vinh *et al.* [17]. It is fabricated from a silicon-on-insulator (SOI) wafer with a thickness 5/2/300 μm. A piezoresistive layer is formed on the device layer of the SOI by rapid thermal diffusion [18], on which we deposit Cr and Au layers with respective thicknesses of 5 and 50 nm. The plate is formed by patterning the Au/Cr layers and etching the silicon layer using Deep Reactive Ion Etching. Piezoresistors are made by a second patterning of the Au/Cr layers, the handle silicon layer is etched and the sensor is released after etching the box layer using hydrogen fluoride vapour. The device is shown in Figure 1b, and it can measure forces applied on a field of 1.5 mm x 3 mm, with a sensitivity of 1 μN. The surface of the sensor is rendered water-repellent using a commercial treatment consisting of hydrophobic silica nano-beads dispersed in isopropanol

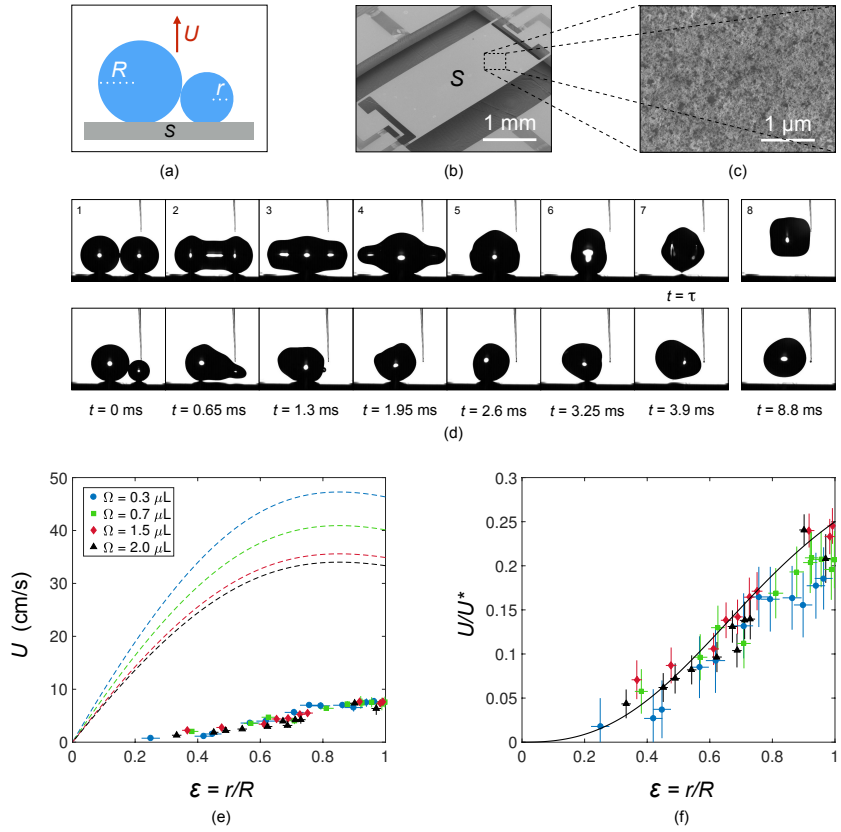


Figure 1. (a) Sketch of an asymmetric coalescence between a large drop with radius R and a small one with radius r; the resulting drop jumps at a velocity U. (b) Scanning electron microscopy viewgraph of the MEMS designed to measure the forces induced by drops merging on a superhydrophobic surface S. (c) SEM image of the colloidal coating used to make the substrate non-wettable. (d) Highspeed imaging photography of (top) a symmetric coalescence of drops with $R = 530\ \mu m$ and (bottom) an asymmetric coalescence of drops with radii $R = 550\ \mu m$ and $r = 290\ \mu m$ ($\varepsilon = r/R = 0.57$). Snapshot 1 shows the beginning of the coalescence, and snapshot 7 corresponds to takeoff. Images are separated by 0.65 ms, except snapshot 8 shot at 8.8 ms, when the drop reaches its maximum height. (e) Velocity U of jumping drops as a function of the ratio $\varepsilon = r/R$. Colors indicate the volume Ω of the large drop. Coloured dashed lines show the speed expected from energy conservation, Eq. (1). (f) Same data after normalizing U by $U^* = \sqrt{\gamma/\rho R}$, as a function of ε. The solid line shows Eq. (3) drawn without any adjustable parameter.

(Mirror Coat Zero; Soft99). After evaporation of the solvent, the surface is rough and hydrophobic, and Figure 1b is a SEM picture of the resulting texture. Water placed on this surface exhibits advancing and receding contact angles $\theta_a = 165^o \pm 2^o$ and $\theta_r = 162^o \pm 2^o$, respectively. This combination of high angle and low hysteresis makes the surface highly non-adhesive, a necessary condition for observing jumping drops. Such observations are made by imaging at 20 000 frames per second (high-speed video-camera Photron Fastcam SA-X2) pairs of drops deposited on the sensor. Droplets are all submillimetric and dispensed from glass micro-needles (made superhydrophobic to limit adhesion of droplets). We first inflate a "large" drop with radius $R = 530 \pm 20\ \mu m$ and volume $\Omega = 0.62 \pm 0.06\ \mu L$. Then a second drop is dispensed close to the first one until contact triggers coalescence. We denote the radius of the second drop as r, which we vary between $0.2R$ to R. The degree of asymmetry is quantified by the number $\varepsilon = r/R$ that increases from ~ 0.2 (asymmetric coalescences) to 1 (symmetric merging).

Typical merging/jumping processes are shown in Figure 1d for both symmetric configuration (common radius $R = r = 530\ \mu m$) and asymmetric configuration ($R = 550\ \mu m$ and $r = 290\ \mu m$, $r/R \approx 0.57$). Time interval between successive images is 0.65 ms, and it is observed that water in both cases leaves the substrate at a similar time $\tau = 3.9 \pm 0.1$ ms. In each case, a final snapshot is displayed, corresponding to a time of 8.8 ms after coalescence. We observe that symmetric merging leads to a higher jump, hence to a larger takeoff velocity, than the asymmetric situation. The experiment is repeated for various volumes $\Omega = 0.27\ \mu L$, $0.65\ \mu L$, $1.51\ \mu L$ and $2\ \mu L$, and the size of the small drop is varied such that we probe both symmetric ($\varepsilon = 1$) and asymmetric ($0.2 \leq \varepsilon < 1$) cases.

From snapshots, we extract the jumping velocity U. To do so, we perform a careful image analysis: for each time step, we compute the barycenter of pixels in the drop, which provides the position of the centre of mass as a function of time t. Then we differentiate this curve with respect to time, using finite difference method with three time steps Δt ranging from 3 to 6 ms. Time steps are chosen to be smaller than the flying time and larger than the oscillation period, which allows us to get rid of the noise induced by oscillations. For each experiment, we finally deduce the maximum velocity after takeoff. U is the average of those velocities and the standard deviation gives the uncertainty on the measurement.

We report in Figure 1e the velocity U as a function of $\varepsilon = r/R$ for four different volumes Ω. We observe that the jumping velocity increases monotonously with ε, a logical trend: a smaller drop will communicate less momentum to the large one, which results in a slower takeoff. In the same figure, we draw with dashed lines the law expected if surface energy (gained in coalescence) were fully transferred into kinetic energy, that is:

$$U = U^* \sqrt{\frac{6[\varepsilon^2 + 1 - (\varepsilon^3 + 1)^{2/3}]}{(\varepsilon^3 + 1)}} \tag{1}$$

This law largely overestimates the data, both at small ε (where it reduces to $U \approx U^* \sqrt{6}\varepsilon$, a linear variation in ε), and for symmetric merging ($\varepsilon = 1$) where the predicted velocity $U \approx 1.11 U^*$ is about 5 times larger than observed, as already reported in the literature [7, 13–15]. In addition, conservation of energy predicts a maximum departure velocity for $\varepsilon \approx 0.85$ [19], while data show a monotonic behaviour, as clearly visible in the dimensionless representation of Figure 1f. Hence drops departing after an asymmetric coalescence highlight the failure of energy conservation to predict the takeoff speed and trends. We now try to understand what fixes this speed, by looking at the details of the coalescence, specifically at the forces and characteristic times involved in the process.

In order to get more information about jumping, we couple the high-speed imaging at 20 kHz to the measurement of the force signal at 200 kHz, as drops are coalescing. We report in Figure 2a the force F exerted on the substrate (minus the weight of the drops), for the symmetric (black line) and asymmetric (red line) coalescences displayed in Figure 1d. The origin of time is set at the onset of merging, when drops are still at rest ($F = 0$). The force is measured until drop departure, at time τ.

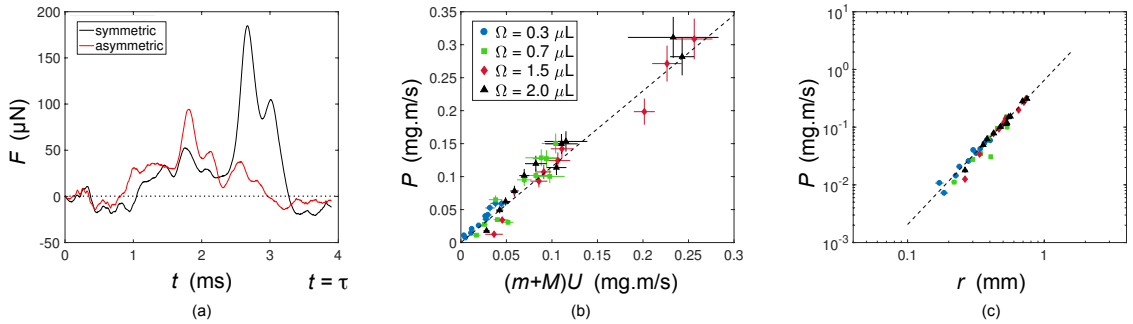


Figure 2. (a) Force exerted on their substrate by merging drops, for the experiments shown in Figure 1d (data sampled at 200 kHz). Black and red lines correspond respectively to symmetric and asymmetric coalescence. Time starts with merging ($t = 0$) and ends at takeoff ($t = \tau$). (b) Force integrated over the jumping time, P, as a function of the momentum $(m + M)U$ of the departing drop. Black dashed line has a slope of 1.15. (c) P as a function of the small radius r. The dashed line shows a slope of 5/2.

Four main informations can be extracted from this plot. (1) Around 0.5 ms after merging, F decreases by typically 10 μN, that is, the weight of the drops. The pressure wave at the surface of water temporarily detaches it from the surface, so that we have transiently $F = -(m + M)g$, where m and M are the respective masses of the two drops. (2) Later, forces exhibit a large peak, which appears earlier for asymmetric merging. Peaks respectively correspond to frame 5 and frame 4 in Figure 1d, that is, at the end of the recoiling stage. (3) Their magnitude is on the order of 100 μN for the asymmetric case, and 200 μN for the symmetric one, both much larger than the liquid weight. (4) Integrating the force with respect to time provides the vertical momentum P. Performing this integration between $t = 0$ (coalescence) and $t = \tau$ (takeoff), we obtain:

$$P = \int_0^\tau F dt = (m + M)U \tag{2}$$

We gather our results in Figure 2b, where we plot the momentum $P = \int_0^\tau F dt$ deduced from the force measurement as a function of the quantity $(m + M)U$ deduced from jumping velocity measurements. Eq. (2) is verified with a numerical coefficient of 1.15 (close to unity), as underlined with a dashed line in Figure 2b. Since momentum is generated by the motion of the small drop towards the large one, we also plot P as a function of r in Figure 2c. P is found to increase rapidly with r, and the log/log scales in Figure 2c reveals a scaling law of exponent 2.5, as highlighted with a dashed line. Remarkably, data obtained with different volumes Ω (colour code defined in Figure 2a) all collapse on a single curve, which we also try to understand below.

As the small drop seems to play a key role in the jumping momentum, we look more carefully at its dynamics (Figure 3a). We first measure the retraction time τ_r, defined as the time needed for the edge of the drop to travel by a radius r after coalescence, as shown in Figure 3b. This time is measured for all the experiments where the coalescence time is well defined (when the two drops' centers are in the plane orthogonal to the camera), and it is reported in Figure 3c as a function of r. τ_r is observed to be independent of Ω and to vary as $r^{1.5}$ (dashed line), which expresses the classical balance between capillary force γr driving the motion, and inertia $\rho r^3(r/\tau_r^2)$ opposing it. The resulting scaling law, $\tau_r \sim \sqrt{\rho r^3/\gamma}$, is represented in Figure 3c with a coefficient 2 to fit the data.

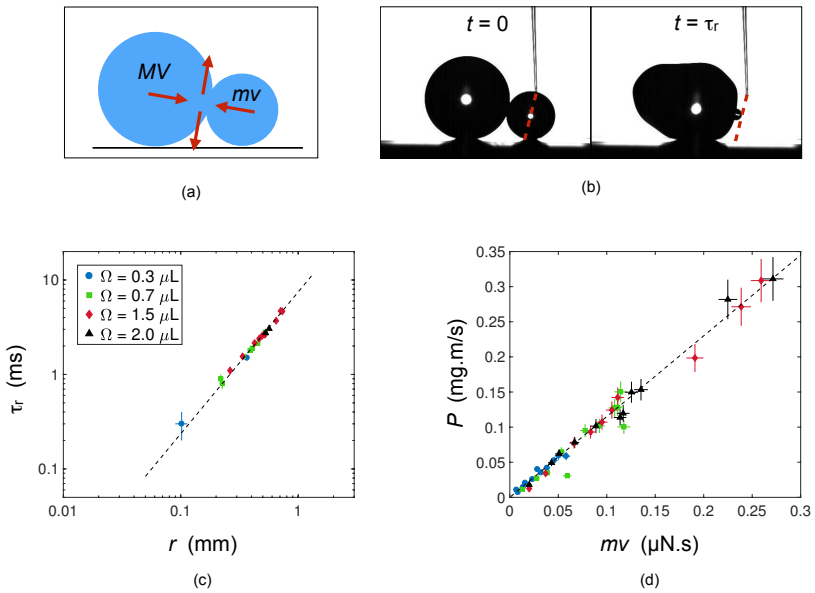


Figure 3. (a) Schematic describing the transfer of the quasi-horizontal momentum in the small drop into quasi-vertical momentum. (b) Snapshots 1 and 3 of the asymmetric coalescence in Figure 1d illustrating the retraction time τ_r, defined as the time needed for the edge of the small drop to move by its own radius. In this example, we have $\tau_r \approx 1.3$ ms. (b) Retraction time τ_r as a function of r. The black dashed line corresponds to $\tau_r = 2\sqrt{\rho r^3/\gamma}$. (c) Force integrated over the jumping time as a function of the measured momentum $mv = mr/\tau_r$ of the small drop. The dashed line has a slope of 1.15.

We finally split up the coalescence process sketched in Figure 3a into three steps. (i) When drops merge, the curvature of the interface generates a flow along the (roughly horizontal) axis of symmetry of the pair of drops. The fastest motion (or shortest time-scale) is the one related to the small drop. It carries a momentum $p = mv$ where $v \approx r/\tau_r$ is the average velocity of the drop edge. Hence a momentum $p \approx (2\pi/3)\sqrt{\rho\gamma r^5}$, which is nearly horizontal (red arrow in Figure 3a), and thus does not generate (yet) any pressure on the plate that could lead to jumping. (ii) During that time, the large drop opposes its own momentum MV, and the incompressible fluid is deviated from a central stagnation point. Denoting η as the liquid viscosity, the Reynolds number here is $\rho r^2/\eta\tau_r$, hence on the order of 100. Viscous dissipation can be neglected, so that the maximum momentum that can be deviated vertically from each drop is equal to the horizontal momentum mv. The total momentum deviated vertically is then equal to $2mv$, half of it upwards and half of

it downwards, which eventually generates takeoff (iii).

This scenario can be tested. We plot in Figure 3d, the integral of the force over the jumping time, P, as a function of the momentum of the small drop, $mv \approx (2\pi/3)\sqrt{\rho\gamma r^5}$. As seen in Figure 3d, this curve is similar to the one in Figure 2b; the integral of the force compares to mv (the dashed line shows $y = 1.15\ x$), in agreement with the assumption that the small drop momentum is redirected to the substrate. Hence we deduce the takeoff velocity U from momentum conservation: $(m + M)U = mv$, which yields:

$$U = \frac{1}{2}U^* \frac{\varepsilon^{5/2}}{\varepsilon^3 + 1} \tag{3}$$

Eq. (3) is drawn with a full line in Figure 1f, where it is found to nicely describe the data, without any adjustable parameter. Firstly, all data collapse in this representation on a same curve, that monotonously increases as coalescence is more and more symmetric. Secondly, asymmetric coalescences ($\varepsilon \ll 1$) are captured by Eq. (3) that writes in this limit: $U \approx \frac{1}{2}U^*\varepsilon^{5/2}$, a function that decreases very rapidly as the coalescence becomes asymmetric. Thirdly, U increases linearly with ε as approaching symmetric coalescences, where Eq. (3) becomes $U \approx \varepsilon U^*/4$. For $\varepsilon \approx 1$, we observe $U \approx 0.2U^*$, close to the value $U = U^*/4$ predicted by Eq. (3), and far from the velocity $U = (3[2 - 2^{2/3}])^{1/2}U^* \approx 1.11U^*$ expected from energy conservation Eq. (1). Our model slightly overestimates the symmetric jumping velocity by $\sim$15%. Flows are stronger and contact line longer for symmetric coalescences so that this small difference may arise from adhesion or dissipation. Note that we could also think of incorporating the effect of the angle between drops' centers axis and the horizontal; however, this angle is observed to be too small to generate any significant effect. Projecting the momentum on the vertical yields $U = U^*\varepsilon^3/(1 + \varepsilon^3)(1 + \varepsilon)$, a function that cannot be distinguished from the one drawn in Figure 1f.

Our findings on departing droplets might be useful to understand phenomena where water condensing on textured surfaces leaves the substrate after coalescence [7, 10, 11]. Then, a large proportion of coalescences concerns neighbouring droplets with different size (owing to the random distribution of nucleii), for which a model of asymmetric merging is relevant. For future work, it would be of great interest to adapt our model to such micrometric jumping drops, and take into account the adhesion that can limit the departing velocity of tiny droplets [10, 11]. Likewise, spore discharge in ballistospore mushrooms involves a drop-solid interaction [20–23]. In this case also, the ejection velocity is smaller than predicted by energy conservation, which might be questionned with our device by looking at the coalescence between a drop and a hydrophilic solid bead, and at the takeoff following this event.

Acknowledgements

We thank the Japanese Society for Promotion of Science that made possible this collaboration with a Summer Program fellowship. We thank the Direction Générale de l'Armement (DGA) for contributing to the financial support, Rose-Marie Sauvage and Thierry Midavaine for their constant interest, and Thales for cofunding this project. The photolithography masks were made using the University of Tokyo VLSI Design and Education Center (VDEC)'s 8 inch EB writer F5112 + VD01 donated by ADVANTEST Corporation. This work was partially supported by JSPS KAKENHI Grant Numbers 25000010.

References

[1] R. Blossey, "Self-cleaning surfaces—virtual realities," *Nature Materials*, vol. 2, pp. 301–306, 2003.

[2] Y.-T. Cheng and D. E. Rodak, "Is the lotus leaf superhydrophobic?," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 144101, 2005.

[3] Y.-T. Cheng, D. E. Rodak, A. Angelopoulos, and T. Gacek, "Microscopic observations of condensation of water on lotus leaves," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 194112, 2005.

[4] K. A. Wier and T. J. McCarthy, "Condensation on ultrahydrophobic surfaces and its effect on droplet mobility: ultrahydrophobic surfaces are not always water repellant," *Langmuir*, vol. 22, pp. 2433–2436, 2006.

[5] C.-H. Chen, Q. Cai, C. Tsai, C.-L. Chen, G. Xiong, Y. Yu, and Z. Ren, "Dropwise condensation on superhydrophobic surfaces with two-tier roughness," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 173108, 2007.

[6] C. Dorrer and J. Ruehe, "Wetting of silicon nanograss: from superhydrophilic to superhydrophobic surfaces," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 159–163, 2008.

[7] J. B. Boreyko and C.-H. Chen, "Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 184501, 2009.

[8] K. Rykaczewski, W. A. Osborn, J. Chinn, M. L. Walker, J. H. J. Scott, W. Jones, C. Hao, S. Yao, and Z. Wang, "How nanorough is rough enough to make a surface superhydrophobic during water condensation?," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 8786–8794, 2012.

[9] R. Enright, N. Miljkovic, A. Al-Obeidi, C. V. Thompson, and E. N. Wang, "Condensation on superhydrophobic surfaces: The role of local energy barriers and structure length scale," *Langmuir*, vol. 28, pp. 14424–14432, 2012.

[10] J. Liu, H. Guo, B. Zhang, S. Qiao, M. Shao, X. Zhang, X.-Q. Feng, Q. Li, Y. Song, L. Jiang, and J. Wang, "Guided self-propelled leaping of droplets on a micro-anisotropic superhydrophobic surface," *Angewandte Chemie International Edition*, 2016.

[11] T. Mouterde, G. Lehoucq, S. Xavier, A. Checco, C. T. Black, A. Rahman, T. Midavaine, C. Clanet, and D. Quéré, "Antifogging abilities of model nanotextures," *Nature Materials*, vol. xx, pp. xxxx–xxxx, doi : 10.1038/nmat4868, 2017.

[12] F. Liu, G. Ghigliotti, J. J. Feng, and C.-H. Chen, "Self-propelled jumping upon drop coalescence on leidenfrost surfaces," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 752, pp. 22–38, 2014.

[13] F. Liu, G. Ghigliotti, J. J. Feng, and C.-H. Chen, "Numerical simulations of self-propelled jumping upon drop coalescence on non-wetting surfaces," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 752, pp. 39–65, 2014.

[14] C. Lv, P. Hao, Z. Yao, Y. Song, X. Zhang, and F. He, "Condensation and jumping relay of droplets on lotus leaf," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 021601, 2013.

[15] F.-C. Wang, F. Yang, and Y.-P. Zhao, "Size effect on the coalescence-induced self-propelled droplet," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 053112, 2011.

[16] R. Enright, N. Miljkovic, J. Sprittles, K. Nolan, R. Mitchell, and E. N. Wang, "How coalescing droplets jump," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 10352–10362, 2014.

[17] N. Thanh-Vinh, N. Binh-Khiem, H. Takahashi, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, "High-sensitivity triaxial tactile sensor with elastic microstructures pressing on piezoresistive cantilevers," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 215, pp. 167–175, 2014.

[18] M. Gel and I. Shimoyama, "Force sensing submicrometer thick cantilevers with ultra-thin piezoresistors by rapid thermal diffusion," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, p. 423, 2003.

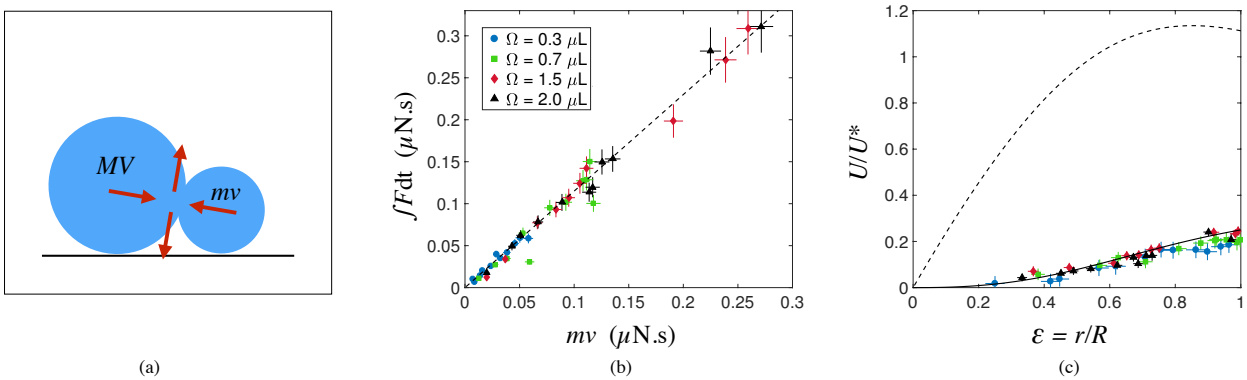
[19] M.-K. Kim, H. Cha, P. Birbarah, S. Chavan, C. Zhong, Y. Xu, and N. Miljkovic, "Enhanced jumping-droplet departure," *Langmuir*, vol. 31, pp. 13452–13466, 2015.

[20] A. H. R. Buller, *Researches on Fungi*, vol. 1. Longmans, Green, and Co., London, 1909.

[21] J. Turner and J. Webster, "Mass and momentum transfer on the small scale: how do mushrooms shed their spores?," *Chemical Engineering Science*, vol. 46, no. 4, pp. 1145–1149, 1991.

[22] A. Pringle, S. N. Patek, M. Fischer, J. Stolze, and N. P. Money, "The captured launch of a ballistospore," *Mycologia*, vol. 97, no. 4, pp. 866–871, 2005.

[23] X. Noblin, S. Yang, and J. Dumais, "Surface tension propulsion of fungal spores," *Journal of Experimental Biology*, vol. 212, no. 17, pp. 2835–2843, 2009.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.1 – (a) Schéma de principe du mécanisme permettant l'éjection des gouttes via un transfert de quantité de mouvement de l'horizontale à la verticale. (b) Intégrale sur le temps de saut de F tracée en fonction de la quantité de mouvement de la petite goutte mv. (c) U/U^* tracée en fonction de l'asymétrie $\varepsilon = r/R$ pour 4 volumes de grosse gouttes différents : 0,3 μL, 0,7 μL, 1,5 μL et 2,0 μL. Nous traçons en fonction de ε : en pointillés la conservation de l'énergie renormalisée par U^*, et en trait plein, le modèle obtenu dans cette étude renormalisée de la même manière.

Chapitre 5

Décollage, vol et atterrissage de la buée.

'Ce chapitre est constitué d'une introduction qui reprend les principaux résultats de l'article *Takeoff, flight and landing of jumping droplets*, puis de l'article lui-même.
Ce travail a été réalisé en collaboration avec Pierre Lecointre.

Sommaire

4.1 Introduction 75
4.2 Principaux résultats 76
4.3 Conclusion 77
4.4 Article 77

5.1 Introduction

Nous avons compris dans le chapitre précédent ce qui fixait la vitesse d'éjection U des gouttes de buée qui coalescent sur une surface peu adhésive. Nous avons montré que comme prédit par l'équilibre entre tension de surface et inertie, la vitesse varie comme $r^{-1/2}$, avec r le rayon de la goutte. Cela implique que plus les gouttes sont petites plus elles sont rapides (ce qui n'est pas sans rappeler le dévallement des petites goutte sur des surfaces superhydrophobes [36]). Or, dans le chapitre 3, nous avons pu observer que les gouttes de rayon inférieur a un micromètre ne sautaient plus, leur vitesse est donc nulle. Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord à ce qui limite la vitesse de saut des gouttelettes de buée micrométriques. Puis nous étudions comment elles volent, avant de considérer leur éventuel rebond lorsqu'elles atterrissent.

5.2 Dispositif expérimental

Le principe des expériences présentées dans ce chapitre consiste à filmer simultanément de dessus et de côté la coalescence et la trajectoire des gouttes de buée qui sont éjectées de la surface. La taille initiale des gouttes (de rayons r et $r' < r$) est mesurée grâce à la vue de dessus, tandis que la vue de côté contient toutes les informations sur la phase de vol, dont la vitesse de saut U. Les mesures de vitesse de saut sont reportées sur la Figure 5.1a.

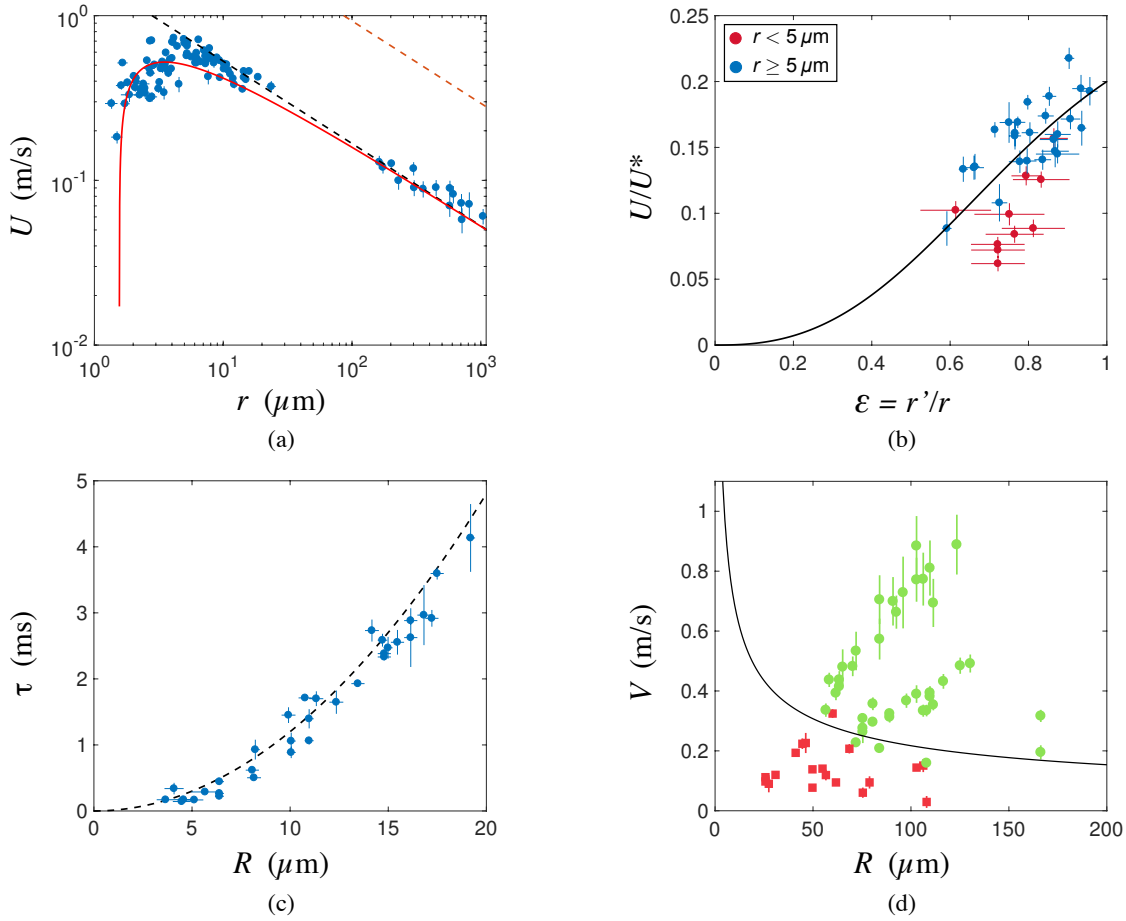


FIGURE 5.1 – (a) Vitesse d'éjection U des gouttes de buée tracée en fonction de la taille r. En trait plein rouge, nous traçons le modèle prenant en compte la dissipation visqueuse explicité par l'équation (5.2). (b) Vitesse de saut des gouttes asymétriques normalisée par U^* et tracée en fonction de l'asymétrie $\varepsilon = r'/r$. En trait plein est tracé le modèle décrit dans le chapitre précédent dont l'expression est rappelée par l'équation (5.1). (c) Temps d'amortissement visqueux τ tracé en fonction du rayon de la goutte de rayon R en vol. En pointillés est tracé le temps d'amortissement théorique donné par l'équation (5.3). (d) Diagramme décrivant le comportement de gouttes de rayon R et de vitesse d'impact V : en rouge les gouttes collent à la surface, en vert elles rebondissent. Nous traçons en trait plein noir la limite donnée par un équilibre entre adhésion et énergie cinétique initiale (équation (5.4)).

5.3 Principaux résultats

5.3.1 Limitation de la vitesse de saut des gouttes de buée

Dans l'article joint, nous avons pu observer qu'à la coalescence, si les gouttes ont un rayon supérieur à 5 μm, alors leur vitesse est prédite, indépendamment de l'asymétrie entre les gouttes, par la loi établit dans le chapitre précédent :

$$U = U^* \sqrt{\frac{6[\varepsilon^2 + 1 - (\varepsilon^3 + 1)^{2/3}]}{\varepsilon^3 + 1}} \tag{5.1}$$

en notant $r > r'$, $\varepsilon = r'/r$ et $U^* = \sqrt{\gamma/\rho r}$.

En accord avec les observations réalisées dans le chapitre 3, la vitesse de saut diminue pour s'annuler vers 1,5 μm. Nous avons pris en compte les origines possibles de cette dissipation et nous sommes arrivés à la conclusion qu'à ces échelles, la dissipation visqueuse dans la goutte devient suffisamment grande pour ralentir et même empêcher la goutte de décoller. Lorsque la coalescence est symétrique, nous proposons une correction à la loi du chapitre précédent qui prend en compte la dissipation visqueuse :

$$U = 0{,}8\frac{U^*}{4}\sqrt{1 - \frac{\alpha\eta}{\sqrt{\rho r\gamma}}} \tag{5.2}$$

Pour cette loi, notre calcul nous permet d'aboutir à $\alpha = 8$. Le meilleur ajustement à nos données est pour $\alpha = 6{,}7$, cette loi est tracée en rouge sur la Figure 5.1a. Elle décrit de manière convaincante les résultats expérimentaux pour des rayons de goutte allant de 1,5 μm à 1 mm.

5.3.2 Vol des gouttes

Dans la seconde partie de l'article, nous avons montré que la trajectoire des gouttes se décompose en trois parties. Dans la première partie, le poids ne joue pas et l'inertie de la goutte est diminuée par la force de Stokes due à l'air. La goutte subit une très forte décélération, nous avons montré qu'elle se faisait en un temps caractéristique d'amortissement visqueux τ dont l'expression est la suivante :

$$\tau = \frac{2}{9}\frac{\rho R^2}{\eta_a} \tag{5.3}$$

avec ρ la masse volumique de l'eau, R le rayon de la goutte en vol et η_a la viscosité dynamique de l'air. Après ce temps l'inertie ne joue plus, et la descente de la goutte, très lente par rapport à la phase ascendante, résulte de l'équilibre entre la pesanteur et la force de Stokes. Enfin la goutte (chargée électriquement) accélère proche de la surface à causes d'effets électrostatiques comme cela a été observé par Miljkovic *et al.* [37].

5.3.3 Atterrissage

Enfin si rien ne vient perturber la trajectoire des gouttes et que la surface est orientée vers le haut, l'eau va finir par revenir sur le substrat. Nous avons étudié le comportement de petites gouttes de rayon R qui impactent la surface à vitesse V. Contrairement aux

gouttes millimétriques qui rebondissent sur la surface, si les gouttes micrométriques sont trop lentes, alors elles peuvent ne pas avoir suffisamment d'énergie pour vaincre l'adhésion de la surface : les petites gouttes lentes adhèrent. Nous avons montré qu'un simple bilan d'énergie entre énergie cinétique et énergie dissipée par adhésion permet de prédire la limite entre rebond et non-rebond des gouttes. La vitesse minimale qu'une goutte de rayon R doit avoir pour rebondir sur une surface d'angle de reculée θ_r est donnée par l'expression :

$$V = \sqrt{\frac{3\gamma}{2\rho R}(1 + \cos\theta_r)} \tag{5.4}$$

Sur la Figure 5.1d, nous traçons la vitesse et le rayon des gouttes qui impactent la surface. Les points verts représentent les gouttes qui rebondissent et les rouges ceux pour lesquels la goutte reste collée à la surface. En trait plein noir, nous traçons la limite donnée par l'équation (5.4).

5.4 Conclusion

Cette étude apporte à la littérature des mesures systématiques de vitesse d'éjection de goutte de buée de taille micrométrique. De plus, nous avons identifié et modélisé la diminution de vitesse liée à la dissipation visqueuse dans les petites gouttes. Nous avons caractérisé le vol de ces gouttelettes de buée avant de comprendre ce qui limite leur capacité de rebond.

5.5 Article

Takeoff, flight and landing of jumping droplets

Timothée Mouterde[1,2], Pierre Lecointre[1,2],
Christophe Clanet[1,2], and David Quéré [*1,2]

[1]Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS, ESPCI, 75005 Paris, France.
[2]Laboratoire d'Hydrodynamique de l'X, UMR 7646 du CNRS, École polytechnique, 91128 Palaiseau, France.

We investigate the coalescence-induced jumping of droplets on a superhydrophobic surface patterned with nanocones. Using synchronized high-speed cameras, we measure the jumping velocity of droplets of radius varying from 1 μm to 1 mm. Jump is shown to be governed by capillary-inertial dynamics down to a critical radius of 5 μm. Under this critical size, viscosity decreases the jumping efficiency. We proposed a model that takes into account this dissipation. We then characterized the flight of small droplets that is governed by air viscosity. We finally understand what prevent those drops from bouncing when they come back on the substrate.

*Corresponding author

Superhydrophobic surfaces under conditions of condensation can lead to the self removal of droplets: growing condensing drops can coalesce and the release of excess of surface energy will result in the departure of the merging drop. Considering that the surface energy is converted into kinetic energy, the jumping velocity U of the merged drop behaves like the capillary-inertial velocity $U \sim \sqrt{\gamma/\rho r}$ (with γ the liquid surface tension, ρ the liquid density and r the radius of the coalescing droplets) [1–3]. It has been reported that droplets with radius greater than 10 μm can depart from the substrate. Below this critical radius ($\approx$ 10 μm), internal viscous dissipation occuring during coalescence will prevent the merged drop from jumping [1, 2, 4]. However, recent studies have proved that the droplet jumping can occur for much smaller droplets radii down to 500 nm [5–8]. They attribute the influence of surface adhesion and viscous dissipation to the value of the minimum jumping droplet radius. After self removal, merged droplets will experience frictional drag with air and subsequently moving back down on the surface [6, 9]. Through experimental work, we investigate the coalescence-induced jumping phenomenon on a silicon surface patterned with hexagonal array of nanocones. We show that the capillary-inertial scaling law governs jumping down to 5 μm until the velocity decreases with decreasing radius under the influence of internal viscous dissipation. The flight of self-propelled droplet is studied for radius ranging from 2 to 20 μm.

Self-propelled jumping

We first investigate the jumping velocity of condensation water droplets merging on a superhydrophobic surface made of nanocones (Figure 1a). This surface, described in [10], is fabricated by combining block-copolymer self-assembly with anisotropic plasma etching. The jointed cones obtained, disposed in a hexagonal array, exhibit a base diameter $p = 52$ nm and height $h = 115$ nm. Chemical vapour deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane makes the surface hydrophobic, this treatment on flat silicon gives for water an advancing contact angle θ_0 of $120 \pm 2°$. On this substrate, a millimetric water drop exhibits advancing and receding contact angles of respectively $\theta_a = 170 \pm 2°$ and $\theta_r = 163 \pm 2°$, making the surface highly superhydrophobic. To observe condensation, we affix the substrate on a Peltier module and the temperature is set at 3 ± 1°C, a value below the dew point in the laboratory conditions of temperature (25 ± 1°C) and relative humidity (RH = $39 \pm 1\%$). Our experiment consists in simultaneously filming the coalescence of two growing droplets from above and the jumping motion of the resulting droplet from aside. Images are captured using two synchronized high-speed video-cameras (Photron Fastcam Mini UX100) at a rate of 1000 and 40 000 frames per second for respectively top and side view imaging. From top view, the radii of the two merging droplets are extracted and we denote the radius of the smallest drop as r' and the radius of the largest drop as r (Figure 1b). The jumping velocity U of the merged droplet is measured using side view imaging, as shown in Figure 1c. To do

so, drop's position is computed for each frame and derived with time using finite difference method for time steps ranging from 0.05 to 0.15 ms. U is given by averaging the maximum velocities computed after takeoff and the uncertainty resulting is the standard deviation. A source of error emerges in determining the exact time of takeoff, typically 5% for U, a consequence of the layer of droplets that hides the beginning of the jump in side-view images.

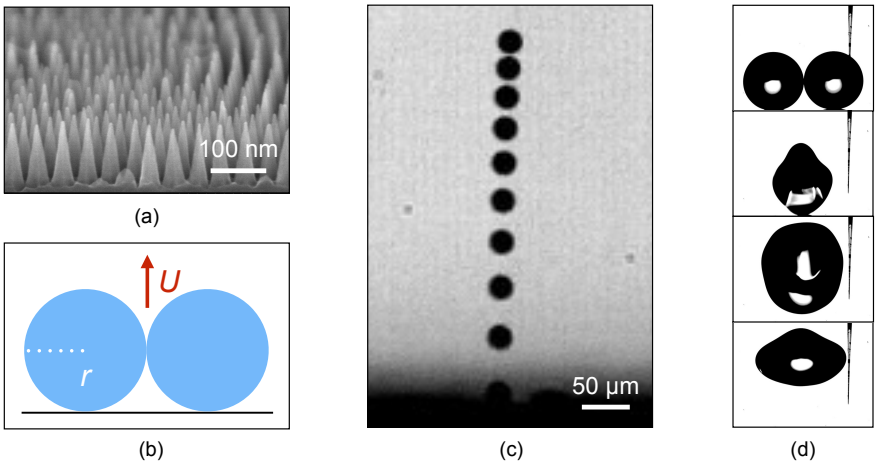


Figure 1. (a) Scanning electron micrographs of the nanocones used in this study. (b) Sketch of a symmetric coalescence between two drops of radius r; the jumping velocity of the resulting drop is U. (c) Side-view chronophotography of a jumping droplet of radius 12 ± 0.1 μm resulting from the coalescence of a pair of drops of radii $r = 8.9 \pm 0.1$ μm. Images are separated by 0.125 ms. The first snapshot shows the beginning of the jump with a vertical jumping velocity of 0.55 m/s. (d) High-speed imaging photography of a symmetric coalescence of two drops of radius $r = 580 \pm 2$ μm. Snapshots are separated by 3.7 ms, except the last one which is at 15.5 ms, when the drop reaches its maximum height. The first snapshot shows the beginning of the coalescence while the second one corresponds to takeoff; the measured jumping velocity is 0.07 m/s.

We first concentrate on symmetric coalescences, we define it in our case when the radius ratio $\varepsilon = r'/r$ is larger than 0.95. Due to the high antifogging property of the substrate, we observed coalescing droplets of radii from 1.2 μm to 30 μm [11], and we report the measured jumping velocity in Figure 2a. To cover a larger range of radii, we complete our experimental data by droping off on the surface, using superhydrophobic glass micro-needles, a pair of drops of radii ranging from 150 μm to 1100 μm. The coalescence process is filmed from side-view at a rate of 4000 frames per second and the jumping velocity is obtained in the same manner as for small drops but with larger time steps to filter oscillations effect of the interfaces. Figure 1d shows the takeoff of two symmetric drops of radius $r = 580 \pm 2$ μm. Along with the small drops, the measured takeoff speeds for large drops are reported in Figure 2a.

Figure 2a shows the jumping velocity U measured for symmetric coalescences as a function of the radius r of the two initial drops. The self-propelled drop motion was observed for drops of radius down to 1.2 μm, a value much smaller than the one ($r \approx 10$ μm) predicted from viscous dissipation [1, 2, 4]. Two regimes can be distinguished: for drops larger than 5 μm, the speed tends to decrease with the droplet size obeying a $r^{-0.5}$ law and predicted by the inertial-capillary

velocity $U \propto \sqrt{\gamma/\rho r}$ [1]. We also plot in Figure 2a in orange dashed line the velocity derived from energy conservation $U = (3\left[2-2^{2/3}\right])^{1/2}U^* \approx 1.11U^*$ with $U^* = \sqrt{\gamma/\rho r}$. One can note a large discrepancy between this predicted velocity and the experimental data. Experimental data fit remarkably well with the velocity $U = 0.2U^*$ for a large range of radii ($5\ \mu\text{m} \leq r \leq 1100\ \ \mu\text{m}$), quite close from $U = 0.25U^*$ [12]. Besides, when the radius becomes smaller than a critical radius ($r \approx 5\ \mu$m), a decrease of the velocity is observed as r diminishes and experimental data deviate from the capillary-inertial prediction.

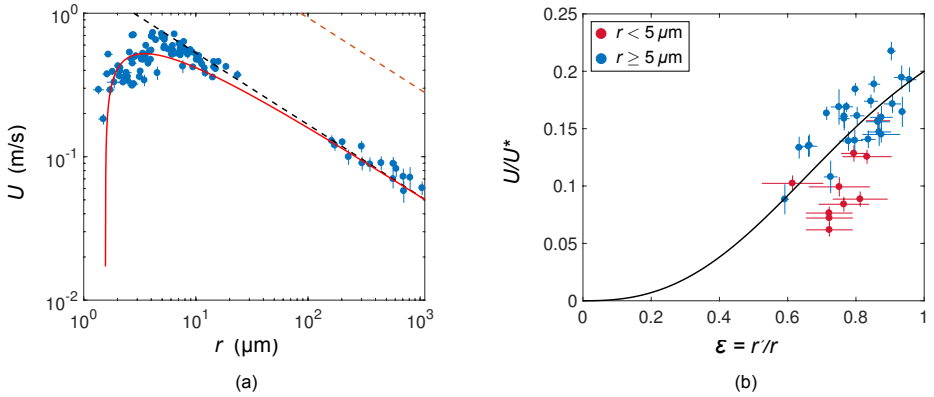


Figure 2. Jumping velocity of merged drops resulting from two droplets coalescence. (a) Velocity U of jumping drops for symmetric coalescence ($\varepsilon > 0.95$) as a function of the initial radius r of the two coalesced drops. Orange dashed line shows the speed resulting from energy conservation and corresponds to $U = 1.11\sqrt{\gamma/\rho r}$ and back dashed line corresponds to $U = 0.2\sqrt{\gamma/\rho r}$. The red line shows the velocity $U = U^*(1-\alpha\, Oh)^{1/2}$ with $\alpha = 6.7$, a value close to the one predicted by viscous dissipation shown in Eq. 3 ($\alpha = 8$). It predicts well them the critical radius where the jumping velocity deviates from the capillary-inertial prediction ($r \approx 5\ \mu$m). (b) Velocity of jumping drops from asymmetric coalescence normalized by $U^* = \sqrt{\gamma/\rho r}$ as a function of the radius ratio $\varepsilon = r'/r$. The two colors correspond to two ranges of radius for the large drop (radius r): $r < 5\ \mu$m and $r \geq 5\ \mu$m. Black line shows the dimensionless velocity predicted in [12] with an adjustable parameter of 0.8. For $r \leq 5\ \mu$m, a discrepancy between measured and predicted velocities can be observed, a consequence of the viscous deviation from the capillary-inertial prediction.

We now try to understand the velocity decrease for $r \leq 5\ \mu$m, to do so, we identify the different possible origins of the dissipation and then we evaluate their order of magnitude. It may originate in droplet-surface adhesion and viscous effects. The conical geometry constrains the droplet in a Cassie state [11]. Following the approach developed in [13], the cone-top to contact line point at depth z for a droplet of radius r is $b(z) \sim p^2/r$ and the depth $z \sim ph/r$ (Figure 3a). For droplets of radius $1\ \mu\text{m} \leq r \leq 10\ \mu$m, z ranges from 2 to 10 nm. The area wetted by a droplet inside an elementary pattern composed of 3 cones is $A \sim p^3h/r^2$ (Figure 3ab) and the number of features below a droplet is $n \sim r^2\sin^2\theta_0/p^2$. The adhesion energy originates in the wetting of the features below a droplet $E_{\text{adh},1}$ and the depinning of the contact line $E_{\text{adh},2}$. $E_{\text{adh},1}$ scales as $\gamma(1+\cos\theta_0)nA \sim \gamma(1+\cos\theta_0)ph\sin^2\theta$. The depinning of the contact line dissipates energy which scales as $\gamma r^2\sin^2\theta(1+\cos\theta_r)$. For each droplet, the adhesion energy $E_{\text{adh}} = E_{\text{adh},1} + E_{\text{adh},2}$ before and after coalescence can then be estimated as:

$$E_{\text{adh}} \sim \gamma\sin^2\theta\left[ph(1+\cos\theta_0) + r^2(1+\cos\theta_r)\right] \tag{1}$$

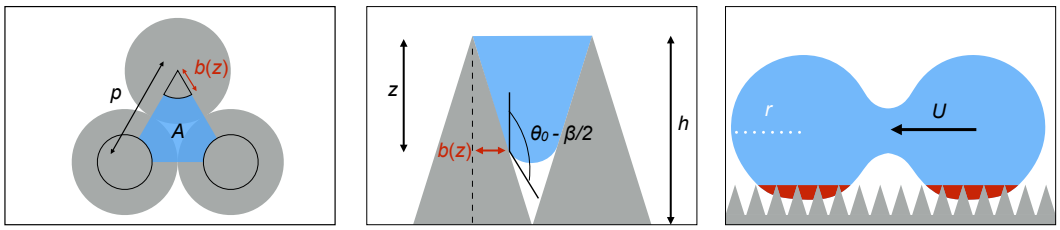


Figure 3. Geometry of droplet-surface contact for a hexagonal array of nanocones. (a) Sketch of an elementary pattern composed of 3 cones wetted by a droplet. $b(z)$ is the cone-top to contact line point at depth z for a droplet of radius r. (b) Sketch of the wetting of an elementary pattern by a droplet. Water goes down to a depth z and the contact angle with the horizontal is $\theta_0 - \beta/2$ where β is the cone angle. z increases with decreasing r and scales as ph/r. (c) Sketch of a coalescence of 2 droplets of radius r being a Cassie state on a spike array. Viscosity opposes the deformation of droplet during coalescence leading to energy loss. The volume inside the cones is shown in red and represents a very small part of the total volume ($\sim 0.1\%$).

Viscous effects manifest in two ways: friction with the surface inside the cones $E_{\text{vis},1}$ and viscous dissipation during coalescence $E_{\text{vis},2}$. The viscous friction $E_{\text{vis},1}$ can be seen as the work of the viscous force over the depth z and $E_{\text{vis},1} \sim \eta(v/p)Azn \sim \eta v p h^2 \sin^2\theta/R$ where η is the water viscosity and v the typical velocity of the liquid in the drop. The viscous dissipation $E_{\text{vis},2}$ of each droplet coming from the coalescence can be estimated as $E_{\text{vis},2} \approx \Phi\Omega\tau$ [14] where Φ is the dissipation function, Ω the volume of the droplet and τ the time of coalescence ($\tau \sim 2\sqrt{\rho r^3/\gamma}$ [12]). Φ scales as $\eta(v/r)^2/2$ [2], assuming that viscous dissipation mainly comes from the moving direction. v can be estimated as $v \sim \sqrt{\gamma/\rho r}/2$ [12] and yields $E_{\text{vis},2} \sim (\pi\eta/3)\sqrt{\gamma r^3/\rho}$. Viscous effects $E_{\text{vis}} = E_{\text{vis},1} + E_{\text{vis},2}$ are finally given by:

$$E_{\text{vis}} \sim \eta\sqrt{\frac{\gamma}{\rho}}\left[\frac{ph^2\sin^2\theta}{2r^{3/2}} + \frac{\pi r^{3/2}}{3}\right] \tag{2}$$

To evaluate the predominance of each effect, we compare them with the kinetic energy of the merging droplet $E_{\text{K}} \sim 2\rho r^3 U^2$. For $r \leq 5$ μm, $U \approx 0.5$ m/s. The ratio $E_{\text{adh}}/E_{\text{K}}$ is of order 10^{-2}, $E_{\text{vis},1}/E_{\text{K}}$ of order 10^{-9} and $E_{\text{vis},2}/E_{\text{K}}$ of order 1. It is relevant to note that the viscous dissipation plays a significant role unlike friction and adhesion. The small magnitude of adhesion can be understood from the conical geometry that prevents the formation of wet patches under the droplets unlike pillars [11]. Friction is insignificant due to the small volume comprised between the cones (less than 0.1% of the total volume of the droplet). Balancing the kinetic energy with the viscous dissipation and surface energy finally yields:

$$U \approx U^*\sqrt{1 - 8\sqrt{\frac{\eta}{\rho\gamma r}}} \tag{3}$$

The jumping velocity U can be rewritten as $U \approx U^*(1 - 8\,Oh)^{1/2}$ where Oh is the Ohnesorgue number, $Oh = \eta/(\rho\gamma r)^{1/2}$. For the droplet length scales (1 $\mu\text{m} \leq r \leq 5$ μm), $0.08 \leq Oh \leq 0.19$, by taking η, ρ and γ at T = 3°C: $\eta = 1.62$ mPa.s, $\rho = 1000$ kg/m^3 and $\gamma = 75$ mN/m. Viscous effects become predominant for $Oh \gtrsim 0.1$, which is the case for $r \leq 5$ μm. The jumping velocity

U is fitted with $U = U^*(1 - \alpha\, Oh)^{1/2}$ and shown in red line in Figure 2a. The fit gives $\alpha = 6.7$, a value close to the one predicted by Eq. 3 ($\alpha = 8$). It matches quite well with the experimental data except at the high velocities observed for $r \approx 5$ μm where viscous dissipation tends to be overestimated.

We also investigated asymmetric coalescences of growing droplets formed by condensation ($r \leq 35$ μm) and measured the takeoff velocities. The influence of the asymmetry of the two coalesced drops is reported in Figure 2c: the dimensionless velocity U/U^*, where $U^* = \sqrt{\gamma/\rho r}$, is plotted as a function of the asymmetry $\varepsilon = r'/r$. The dimensionless velocity of a drop resulting from an asymmetric coalescence: $U/U^* = \varepsilon^{5/2}/2(1 + \varepsilon^3)$ can be derived [12] and is represented in full line in Figure 2c with an adjustable parameter of 0.8. Mouterde *et al.* studied drops with radius down to 500 μm but it seems that, even for drops with radius down to 2 μm, the model captures well the behavior, yet it still slighty overestimates the speed. It is relevant to note that the model does not take into account the decrease of speed as r becomes smaller than 5 μm and this may explain the difference between the model and the experimental data (red circles). *It is remarkable from Figure 2c that no jumps were observed for asymmetry $\varepsilon \leq 0.6$. For large asymmetries, as the momentum of the merged droplet results only from the small droplet momentum, it will not be sufficient enough to generate a takeoff due to the additionnal mass coming from the large drop.*

Jumping droplets flight

Once droplets jumped, they will fly and without any pertubation fall back on the substrate. We investigate the flight of merged drops of small radius ($r \leq 30$ μm) resulting from symmetric coalescence. We denote the radius of the merged drop as R where $R = 2^{1/3}r$. Figure 3a shows the trajectory of a merged drop of radius $R = 5.5 \pm 0.1$ μm. During the jump, the drop can experience acceleration up to 3000 times g the gravitational acceleration. A large discrepancy can be noticed between the durations of the ascending and the descending phases (30 % and 70 % of the flight respectively) due to the predominance of the drag force over gravity at the beginning of the flight. For instance, a height of 30 μm is reached after 0.2 ms during the first phase, whereas the same height is travelled in more than 1.3 ms in the second phase. The Reynolds number in air is given by $Re = \rho_a U R/\eta_a$ with U the jumping velocity, ρ_a and η_a the air density and viscosity. In the studied range of radii, Re is smaller than unity so that Stokes drag dominates the friction [6]. Assuming that inertia, gravity and Stokes drag are the forces acting on the merged drop, Newton's law yields the speed v:

$$v(t) = (U + g\tau_v)e^{-t/\tau_v} - g\tau_v \tag{4}$$

where the viscous damping time τ_v is defined as $\tau_v = (2/9)\rho_L R^2/\eta_a$. However, at the very beginning of the jump, inertia dominates so the velocity can be rewritten as $v(t) = Ue^{-t/\tau_v}$. The

first phase of flight, until the drop reaches a maximum height H, results from an equilibrium between Stokes drag and inertia whereas the second phase is the stage of an equilibrium between Stokes drag and gravity. In our experiments, the viscous damping time is extracted from the exponential fit of the computed velocity of the merged drop using the least-square method. A sudden acceleration of the droplet from $t = 2$ ms can be observed in Figure 4a while the equilibrium between gravity and Stokes drag predicts a constant velocity. A possible explanation could be the attractive electrostatic force between the positively charged jumping droplet and the negatively charged surface [15].

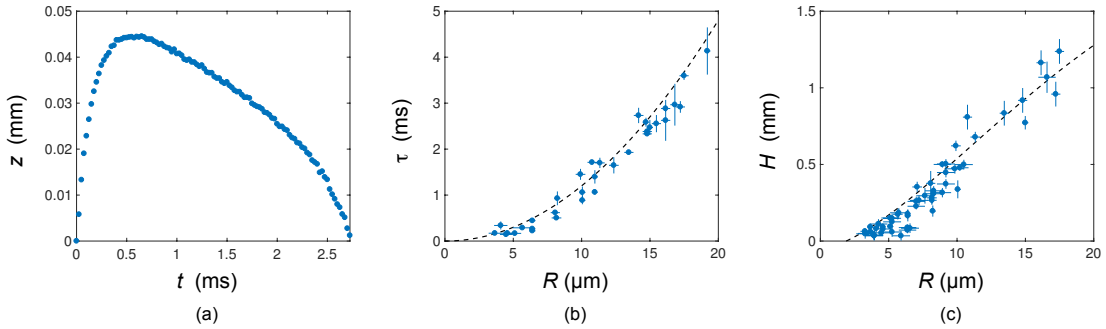


Figure 4. Flight of merged droplets after takeoff. (a) Trajectory of a merged droplet of radius $R = 5.5 \pm 0.1$ μm after self removal as a function of time. (b) Viscous damping time τ as a function of merged droplet radius R. The black dashed line shows the theoretical viscous time τ_v given by the Stokes drag, $\tau_v = (2/9)\rho_L R^2/\eta_a$. $\eta_a = 1.84 \times 10^{-5}$ Pa.s at $T = 25°$C. (c) Maximum height H reached during as a function of the merged droplet R. The black dashed line represents the theoretical height $H = U\tau_v - g\tau_v^2 \ln(1+U/g\tau_v)$.

Figure 3b shows the viscous damping time τ as a function of the merged drop radius R_m resulting from symmetric coalescence. The black dashed line represents the theoretical damping time τ_v as a function of R. This curve shows a very good agreement with the time τ deduced from the experimental data. Besides, integrating Eq. 4 yields the trajectory $z(t) = \tau_v(U + g\tau_v)(1 - e^{-t/\tau_v}) - g\tau_v t$. This curve exhibits a maximum height H where the velocity is equal to zero:

$$H = U\tau_v - g\tau_v^2 \ln(1 + \frac{U}{g\tau_v}) \tag{5}$$

The maximum height H for each merged droplet is obtained from the side-view images and reported in Figure 3c as a function of R. It is observed that the height varies from 0.03 to 1.2 mm in the same range as reported in [9]. The theoretical height H depends on R_m using the fact that U and τ_v depend on R. It follows properly the theoretical law given by Eq. 5 which is plotted in black dashed line. The expression used for U is derived from the model taking into account the adhesion (Eq. 3). For $r \leq 5$ μm, $U \gg g\tau_v$ and H can be rewritten as $H = U\tau_v$. A potential source of error in determining the maximum height stems from the fan attached to the Peltier module that produces a small horizontal flow that deviates the drop on the right.

Landing of dew

Once condensation droplets have been ejected from the substrate, they can fall back on it with an impacting velocity V. We now try to understand how dew behaves as it returns onto the surface. The experiment consists in making side images of drops impacting the substrate in order to see wether they stick or bounce on the surface. In order to obtain data for various velocities and radii, we sprayed water over the sample. The randomness of the spray allowed us to investigate a range of drops' size R and velocities V respectively going from 25 μm to 160 μm, and from 2 cm/s to 1 m/s.

Images from impacts show two different behaviours. The first observed is the one expected for water impacting a superhydrophobic surface, the drop bounces on the substrate. The second behaviour is observed for larger or slower drops, contrary to the previous one, water sticks to the substrate after landing. To understand the limits of dew-repellency, we report in Figure 5 the behaviour of the sprayed drops when impacting the substrate. Bouncing drops are marked with green circles, and sticky ones with red squares. The limit of repellency is well marked in this plot, and we propose now a simple model that describe dew behaviour when returning to the surface.

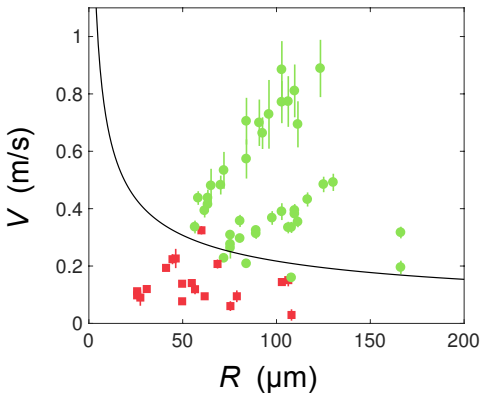


Figure 5. Phase diagram of droplets behaviour when landing on the surface with a radius R and a velocity V. Bouncing drops are marked with green circles, sticky drops with red squares. The black line corresponds to the balance between adhesion and inertia from Eq. 6.

When the drop impacts the surface, during a first phase liquid spreads before it retracts and eventually leaves the substrate. During the retraction phase, the contact line depinning dissipate a typical energy : $\pi R^2\gamma(1+\cos\theta_r)$, the drop will stick if it is equal to the initial kinetic energy: $2\pi R^3\rho V^2/3$. Balancing both energies gives the relation between V and R when dew-repellecy is lost:

$$V \approx \sqrt{\frac{3\gamma}{2\rho R}(1+\cos\theta_r)} \tag{6}$$

This prediction is plotted in black line in Figure 5c, it captures well the limits of the bouncing behaviour of water droplets. Here, we considered that the drop contacts the surface with a radius R

independently of the Weber number $We = \rho V^2 R/\gamma$ that controls the drop deformation at impact. In our experiments, Weber number is varying only from 0.5 to 4, has drop deformation scales with $We^{1/4}$, the contact radius should not vary of more than 1.6 which may explain why it is reasonable here not to take it into account.

In this paper, quantitative measurements of jumping velocity were done for droplets of radius going from 1 μm to 1 mm, we showed that antifogging is ultimately limited by viscous dissipation inside small drops. We then characterized the flight of those small drops that is governed by air viscosity. When these drops come back on the surface, adhesion prevents them from bouncing as expected for larger drops. This study may help to design new antifogging properties, limiting drops' radius to a subwavelength size may be of great interest as light will not be deviated by condensation. This study shows that two droplets of nanometric sizes merging on low-adhesion surface are not able to jump. A natural development of this study would be to understand how if more than 2 drops of this size merging on the surface can be ejected.

References

[1] J. B. Boreyko and C.-H. Chen, "Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 184501, 2009.

[2] C. Lv, P. Hao, Z. Yao, Y. Song, X. Zhang, and F. He, "Condensation and jumping relay of droplets on lotus leaf," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 021601, 2013.

[3] F. Liu, G. Ghigliotti, J. J. Feng, and C.-H. Chen, "Numerical simulations of self-propelled jumping upon drop coalescence on non-wetting surfaces," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 752, pp. 39–65, 2014.

[4] F.-C. Wang, F. Yang, and Y.-P. Zhao, "Size effect on the coalescence-induced self-propelled droplet," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 053112, 2011.

[5] R. Enright, N. Miljkovic, J. Sprittles, K. Nolan, R. Mitchell, and E. N. Wang, "How coalescing droplets jump," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 10352–10362, 2014.

[6] F. Liu, G. Ghigliotti, J. J. Feng, and C.-H. Chen, "Self-propelled jumping upon drop coalescence on leidenfrost surfaces," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 752, pp. 22–38, 2014.

[7] Z. Liang and P. Keblinski, "Coalescence-induced jumping of nanoscale droplets on superhydrophobic surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 14, p. 143105, 2015.

[8] H. Cha, C. Xu, J. Sotelo, J. M. Chun, Y. Yokoyama, R. Enright, and N. Miljkovic, "Coalescence-induced nanodroplet jumping," *Physical Review Fluids*, vol. 1, no. 6, p. 064102, 2016.

[9] G. S. Watson, M. Gellender, and J. A. Watson, "Self-propulsion of dew drops on lotus leaves: a potential mechanism for self cleaning," *Biofouling*, vol. 30, no. 4, pp. 427–434, 2014.

[10] A. Checco, A. Rahman, and C. T. Black, "Robust superhydrophobicity in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 6, pp. 886–891, 2014.

[11] T. Mouterde, G. Lehoucq, S. Xavier, A. Checco, C. T. Black, A. Rahman, T. Midavaine, C. Clanet, and D. Quéré, "Antifogging abilities of model nanotextures," *Nature Materials*, vol. xx, pp. xxxx–xxxx, 2017.

[12] T. Mouterde, T.-V. Nguyen, C. Clanet, I. Shimoyama, and D. Quéré, "On the physics of jumping droplets," *Physical Review Letters*, 2017.

[13] A. Checco, B. M. Ocko, A. Rahman, C. T. Black, M. Tasinkevych, A. Giacomello, and S. Dietrich, "Collapse and reversibility of the superhydrophobic state on nanotextured surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 21, p. 216101, 2014.

[14] S. Chandra and C. Avedisian, "On the collision of a droplet with a solid surface," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 432, pp. 13–41, The Royal Society, 1991.

[15] N. Miljkovic, D. J. Preston, R. Enright, and E. N. Wang, "Electrostatic charging of jumping droplets," *Nature communications*, vol. 4, 2013.

Deuxième partie

Résistance aux liquides chauds

Chapitre 6

Antibuée statique : Test de la goutte chaude

Une partie de ce travail constitue la première partie de l'article *Antifogging abilities of model nanotextures*, cette publication et les informations supplémentaires sont en annexe de cette thèse.

Sommaire

5.1 Introduction 89

5.2 Dispositif expérimental 89

5.3 Principaux résultats 91

5.3.1 Limitation de la vitesse de saut des gouttes de buée 91

5.3.2 Vol des gouttes 91

5.3.3 Atterrissage 91

5.4 Conclusion 92

5.5 Article 92

6.1 Introduction

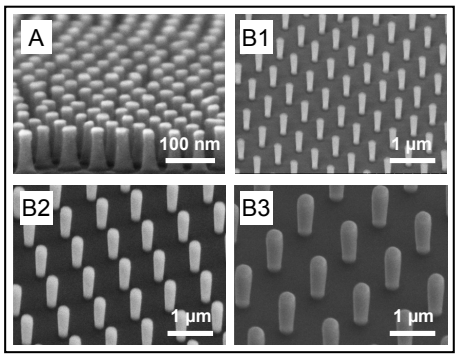
Une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe est très mobile. De manière surprenante, lorsque la goutte est chaude, elle peut s'accrocher à la surface et perdre en mobilité. Cet effet vient de la condensation dans les textures et a été observé avec différentes surfaces superhydrophobes de rugosité micronique [14, 15, 59]. Cependant, diminuer l'échelle des textures semble réduire cet effet comme le montre les sauts des gouttes observés par Boreyko *et al.* [7]. Dans cette partie, nous effectuons une expérience modèle qui permet de caractériser les surfaces et comprendre l'effet de l'échelle des rugosités sur l'adhésion liée à la buée.

6.2 Principe de l'expérience

6.2.1 Surfaces utilisées

Propriétés géométriques

Pour étudier la réduction d'échelle, nous utilisons les surfaces modèles à piliers A, B1, B2 et B3 décrites dans le chapitre 1 sur la fabrication. On rappelle ici leurs caractéristiques. L'échelle des rugosités couvre une grande gamme de tailles submicroniques : d'une centaine de nanomètres pour la surface A jusqu'au micron pour la surface B3. La Figure 6.1 montre des images MEB de ces surfaces. La famille B gravée dans une couche mince de silice est composée de piliers de rayon a et de hauteur h dont le rapport d'aspect $h/2a$ est fixé à 3. La fraction surfacique $\phi = \pi a^2/p^2$ vaut 10%. Ces deux quantités déterminées, seule l'échelle de la surface change : les structures sont donc homothétiques. La surface A en silicium, est aussi faite de piliers de rapport d'aspect environ 3 répartis sur un réseau hexagonal. La fraction surfacique pour A est de 26%. La géométrie de chaque substrat est résumée dans le tableau sur la Figure 6.1b. Nous rappelons que la rugosité r (introduite chapitre 1) quantifie l'excès de surface créé par les textures puisque c'est le rapport entre la surface totale (3D) et la surface projetée (2D).



(a)

	p (nm)	*a (nm)*	*h (nm)*	*r*
A	52	15	88	4.0
B1	560	100	600	2.2
B2	840	150	900	2.2
B3	1120	200	1200	2.2

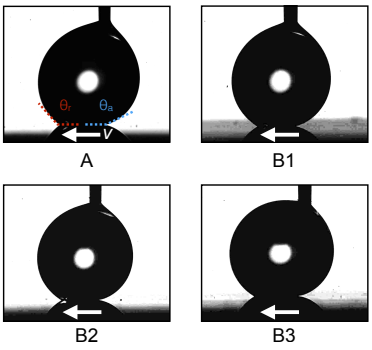
(b)

FIGURE 6.1 – (a) Images de microscope électronique à balayage des surfaces utilisées pour étudier la réduction d'échelle. (b) Dimensions caractéristiques des substrats A et B. Le rapport d'aspect des piliers des surfaces B est fixé à 3, leur fraction surfacique ϕ à 10%. Une conséquence est que les surfaces B sont homothétiques. Le substrat A est gravé dans du silicium, les substrats B dans une couche mince de silice déposée sur du silicium.

Propriétés de mouillage

Les textures sont rendues hydrophobes par la déposition en phase vapeur d'une molécule hydrophobe : 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane (référence L16584.03 chez VWR), (la procédure décrite dans le chapitre 1). L'angle de contact obtenu avec ce traitement sur une surface lisse est de $\theta_0 = 120°$. La combinaison de la rugosité et de l'hydrophobie rend ces surfaces superhydrophobes et les propriétés de mouillage sur tous les substrats sont comparables comme le montrent les images de mesure d'angle de contact sur la Figure 6.2a. Ces angles sont quasiment identiques sur les surfaces B : $\theta_a = 168° \pm 2°$, $\theta_r = 143° \pm 3°$. La surface A possède un hystérésis légèrement plus grand puisqu'on mesure $\theta_a =$

$167° \pm 2°$ et $\theta_r = 140° \pm 2°$, il reste cependant proche de celui observé sur les surfaces B. Cela nous permet de comparer des surfaces dont le mouillage classique (sec) est quasiment identique. Les propriétés de mouillage sont résumées sur la Figure 6.2b.



(a)

	θ_a	θ_r
A	167	140
B1	166	141
B2	168	145
B3	169	144

(b)

FIGURE 6.2 – (a) Photographies de gouttes d'eau déposées sur les substrats A, B1-3. La surface est translatée à vitesse $v = 300\ \mu m/s$ de droite à gauche (dans le sens de la flèche). L'angle d'avancée est mesuré sur le bord droit de la goutte, et celui de reculée à gauche. (b) Angle de contact d'avancée θ_a et de reculée θ_r résultat d'une moyenne sur 10 mesures par surface.

6.2.2 Dispositif expérimental

Pour étudier l'adhésion induite par la condensation, nous effectuons l'expérience schématisée sur la Figure 6.3 : le substrat superhydrophobe (en gris sur le schéma) est fixé sur un bloc de laiton afin de maintenir sa température T_0 à celle du laboratoire, puis il est incliné d'un angle $\alpha = 20°$ avec l'horizontale. Afin de contrôler la température de l'eau, nous réalisons un système de bain-marie, un tube en laiton est scellé à sa base par un disque pourvu d'une aiguille de diamètre $d = 210\ \mu$m. Il est rempli d'eau qui fait office de thermostat, et un tapis chauffant est fixé sur le tube pour ajuster la température du bain (tapis chauffant adhésif, référence 245-534 sur RS Components). Le tuyau qui amène le fluide de la seringue à l'aiguille est immergé sur une longueur d'un mètre dans ce liquide thermostaté dont la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Ce système permet d'injecter l'eau à température contrôlée $T_0 + \Delta T$ sur la surface superhydrophobe avec un débit fixe $Q = 0{,}25$ mL/min. Lorsque la goutte se détache sous l'action de la gravité, on mesure sa masse m à l'aide d'une balance de précision. En notant F la force exercée par la surface sur la goutte, g l'accélération de pesanteur, et γ la tension de surface de l'eau, le bilan des forces dans la direction parallèle à la surface s'écrit :

$$F = mg \sin \alpha - \pi \gamma d \tag{6.1}$$

Cette équation montre que mesurer m, connaissant la force induite par l'aiguille $\pi\gamma d$ permet d'obtenir F la force exercée par la surface sur la goutte. Cette adhésion sur des surfaces superhydrophobes peut avoir deux origines : la première usuelle, est liée au contact entre la goutte et les sommets des rugosités qui correspond à $F(\Delta T = 0)$, et la seconde que l'on veut caractériser, est celle induite par la condensation. La première étant connue, nous nous intéressons à la seconde. Elle correspond à l'augmentation de F avec la différence de température ΔT entre la surface et la goutte et vaut $\Delta F = F(\Delta T) - F(\Delta T = 0)$.

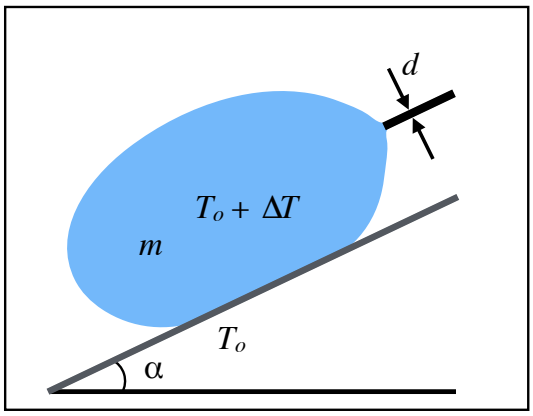


FIGURE 6.3 – Schéma du dispositif expérimental pour étudier l'adhésion induite par la condensation. Une goutte d'eau de température $T_0 + \Delta T$ est gonflée par une aiguille de diamètre d sur un substrat superhydrophobe (en gris) incliné d'un angle α par rapport à l'horizontale et maintenu à température du laboratoire T_0. L'adhésion est directement liée à la masse m lorsque le poids détache la goutte.

6.3 Résultats

6.3.1 Résultats qualitatifs

La Figure 6.4 montre l'évolution du profil d'une goutte en fonction de la différence de température ΔT et du substrat sur laquelle elle est déposée (ici A et B2). Le profil rouge correspond à la masse maximale juste avant que la goutte ne se détache. Lorsqu'il n'y a pas de différence de température entre la surface et la goutte, alors la taille à laquelle l'eau se détache est très similaire sur les surfaces A et B2. Ce comportement similaire s'explique par l'hystéresis qui est quasiment identique sur ces substrats. Par contre, lorsqu'on augmente ΔT, des différences très nettes apparaissent dans l'adhésion des gouttes d'un échantillon à l'autre. Alors que la surface A ($p = 52$ nm) ne semble pas affectée par la différence de température, sur les textures plus grosses de la surface B2 ($p = 840$ nm) le détachement se fait à une taille environ 2 à 3 fois plus importante que sur A. Cette croissance de la taille au détachement est la traduction de l'augmentation de l'adhésion avec la température.

6.3.2 Résultats quantitatifs

En mesurant la masse au détachement en fonction de ΔT, on déduit de l'équation (6.1) les variations de ΔF avec la différence de température. Ces résultats sont tracés sur la Figure 6.5. Trois aspects sont remarquables sur ces courbes. (1) Pour toutes les surfaces, ΔF augmente avec ΔT, y compris pour la surface A où il est difficile d'observer le changement de taille de goutte à l'oeil nu. (2) La pente de ces courbes augmente avec la taille des structures. Elle passe de 0,4 $\mu N/K$ sur A à 60 $\mu N/K$ sur la surface B3, soit une augmentation d'un facteur 150 lorsque la taille des piliers augmente d'un facteur 20. (3) Sur les substrats B1-3, ΔF semble atteindre un plateau commun vers 450 $\mu N \pm 50$ μN. Nous allons maintenant développer un modèle qui permet de comprendre ces observations.

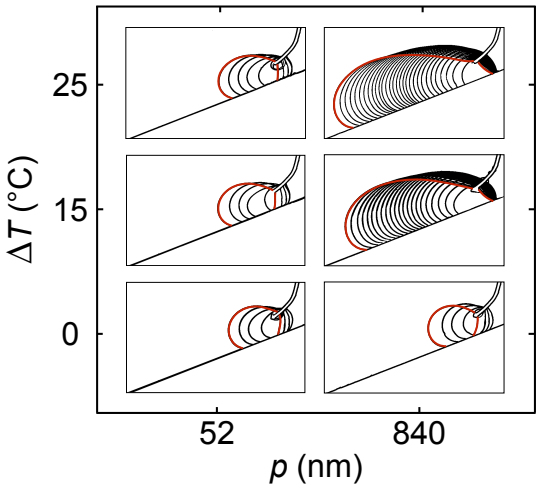


FIGURE 6.4 – Profils successifs de gouttes d'eau gonflées sur les surfaces A ($p = 52$ nm) et B2 ($p = 840$ nm) pour les différences de température $\Delta T = 0$, 15 et 25°C. Le pas de temps entre deux contours est de 0,75 s, le débit d'injection est de 0,25 mL/min. Le contour rouge correspond à la goutte de masse maximale juste avant le détachement.

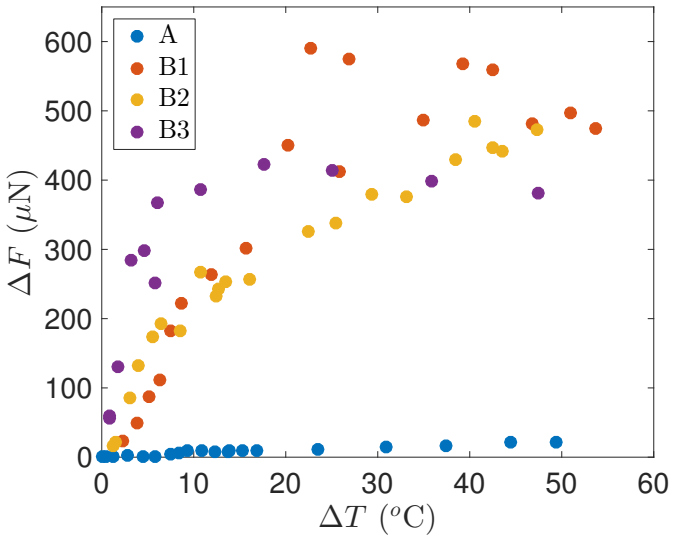


FIGURE 6.5 – Évolution de l'adhésion induite par la buée ΔF en fonction de la différence de température ΔT entre la goutte et la surface.

6.4 Modèle d'adhésion

6.4.1 Nucléation dans une texturation

Au voisinage d'une interface plane eau-air et à l'équilibre thermodynamique, la pression partielle en eau est égale à la pression de vapeur saturante à la température de la goutte. Pour une surface de température inférieure, cette vapeur est sursaturée en eau car la pression de vapeur saturante est une fonction strictement décroissante de la température. La sursaturation signifie que le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique et donc qu'un changement de phase peut se produire en surface.

C'est ce qui se passe lorsque l'on dépose une goutte chaude sur la surface superhydrophobe froide. Des gouttelettes d'eau apparaissent en surface avec une densité de nucléation n (voir chapitre 2). C'est une fonction croissante de la différence de température [30] : plus l'atmosphère est saturée en eau, plus le nombre de noyaux de nucléation est grand. Nous faisons l'hypothèse que n ne varie plus après un temps donné, lié à la condensation et bref devant le temps de l'expérience. Le cas qui nous intéresse est donc celui d'une goutte chaude posée au sommet des piliers d'une surface plus froide. Nous décomposons la surface en cellules formées par 4 piliers voisins (de forme carré sur B). Sa surface projetée est p^2, par définition de la rugosité r, la surface de solide disponible pour que la buée nuclée est alors : rp^2. Et grâce à la définition de n, il y a en moyenne rp^2n noyaux de nucléation par cellule. Nous allons maintenant scinder le problème en deux, selon que ce nombre moyen de noyaux par cellule est plus petit ou plus grand que un.

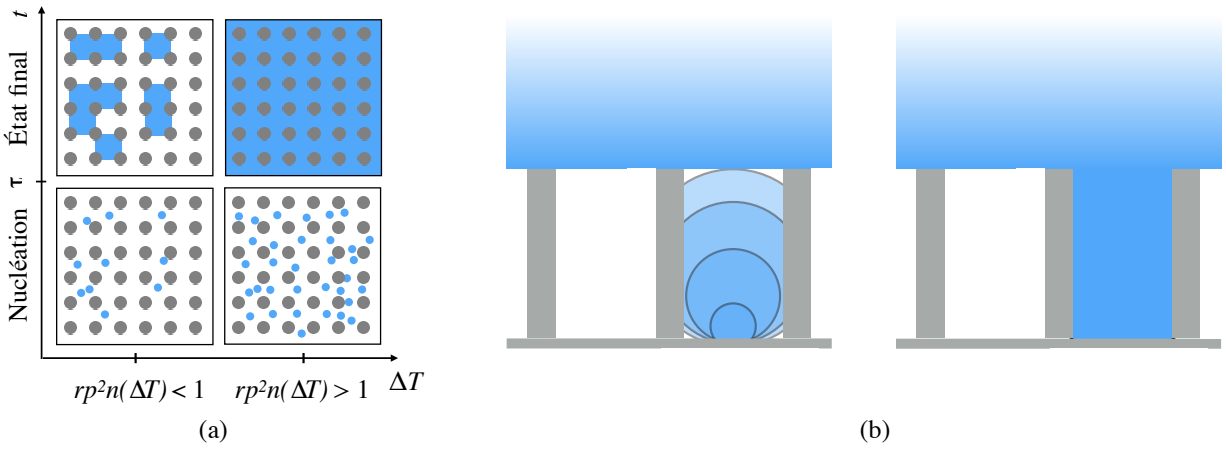


FIGURE 6.6 – (a) Schéma des différentes étapes de la condensation d'une goutte chaude dans les textures sous-jacentes en fonction de la différence de température ΔT (axe horizontal) et du temps t (axe vertical). Les disques bleus représentent les gouttes de buée qui condensent à la surface avec une densité $n(\Delta T)$, les points gris sont les piliers de la surface. Pour des différence de température faibles, il y a moins d'une gouttelette par cellule, ce qui crée, après remplissage par condensation ($t > \tau$), des points de mouillages déconnectés. Pour des grands ΔT, il y a au moins un noyau de nucléation par cellule, ce qui permet à l'eau de remplir l'intégralité de la rugosité sous la goutte. (b) Schéma en vue de côté du détail de la croissance d'une gouttelette de buée sous la goutte chaude. Après un temps caractéristique τ, la cellule composée de 4 piliers est remplie, la goutte au sommet des piliers est maintenant liée au fond de la surface.

6.4.2 Divison de la buée : $rp^2n < 1$

Nous nous plaçons d'abord dans la situation schématisée sur la Figure 6.6a (en bas à gauche) où initialement il y a en moyenne moins d'une goutte par cellule. La condensation fait croître ces noyaux comme explicité sur la Figure 6.6b. Après un temps τ, ils coalescent avec la goutte chaude située au sommet des piliers pour former un ensemble de points de mouillages déconnectés les uns des autres (Figure 6.6a - État final).

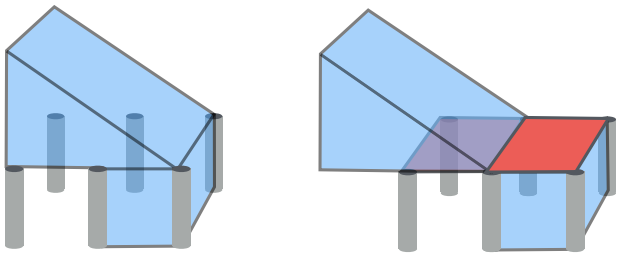
La grande mobilité de l'eau sur les surfaces superhydrophobes provenant du faible contact solide-liquide se trouve alors diminuée puisque chaque goutte de nucléation augmente la quantité de solide mouillé sous la goutte. Nous allons maintenant évaluer cette augmentation. Une goutte se déplace sur une surface inclinée lorsque sa ligne triple située en amont se déplace. Nous considérons donc l'adhésion engendrée par les cellules mouillées situées sous la ligne triple amont de la goutte chaude. Nous considérons qu'elle est la somme des forces élémentaires f créées par chaque cellule mouillée. Il nous faut d'abord connaître le nombre de ces défauts sous la ligne triple amont, elle est modélisée par un demi-cercle de rayon R_c (donc de longueur πR_c). Le nombre de cellules sous cette ligne triple est $\pi R_c/p$. En multipliant ce nombre par la probabilité qu'une cellule contienne un noyau de nucléation rp^2n, nous obtenons le nombre de cellules mouillées N_c à l'origine de l'adhésion :

$$N_c = \pi R_c rpn \tag{6.2}$$

Nous constatons déjà que le nombre de points d'accrochage augmente avec la taille des textures, ce qui qualitativement va dans le sens de nos observations (Figure 6.5).

Pour obtenir la force totale, il faut désormais évaluer la valeur de la force élémentaire que crée une cellule mouillée. Pour cela nous considérons sur la Figure 6.7 le détachement d'un point de mouillage. En évaluant l'énergie nécessaire ΔE pour passer d'un état à l'autre, nous pouvons obtenir la force élémentaire f puisque cette énergie est égale à son travail sur une distance p :

$$f \sim \frac{\Delta E}{p} \tag{6.3}$$



(a) (b)

FIGURE 6.7 – Détachement d'une goutte liée à une cellule remplie. (a) Schéma de la situation initiale, le bord d'une goutte atteint une cellule remplie. (b) État final après détachement de la goutte, on crée deux interfaces liquide-vapeur d'aire p^2 représentées en rouge.

La variation d'énergie pour passer de la situation (a) à la situation (b) correspond à la création de deux interfaces liquide-vapeur de taille p^2 (en rouge) donc :

$$\Delta E = 2\gamma p^2 \tag{6.4}$$

L'équation (6.3) permet alors d'obtenir l'expression de la force élémentaire :

$$f = 2\gamma p \tag{6.5}$$

En considérant que la force totale générée par les N_c points de mouillage est la somme des forces élémentaires f, ($\Delta F = N_c f$), nous obtenons finalement :

$$\Delta F = 2\pi R_c \gamma r p^2 n \tag{6.6}$$

Cette formule prédit que ΔF varie avec p^2 : une partie de cette dépendance vient du nombre de cellules mouillées sous la ligne triple qui augmente linéairement en p, l'autre partie vient de la force élémentaire f qui dépend elle aussi linéairement de p.

Afin de tester la validité de cette équation, nous devons connaître la taille R_c de la ligne triple amont à la goutte. Pour cela nous avons comparé à $\Delta T = 15°\text{C}$ un cas de faible adhésion sur A, et un cas d'adhésion plus forte sur B2. Il est difficile d'obtenir une image directe de la ligne triple compte-tenu du dispositif expérimental. Cependant la buée nous permet une mesure indirecte : lorsque la goutte se détache, son empreinte apparaît au milieu de la figure de souffle que l'atmosphère saturée à créée. L'empreinte des gouttes est visible sur la Figure 6.8, nous observons que le rayon de contact est constant malgré les fortes différences d'adhésion entre ces deux situations, nous mesurons $R_c = 1{,}2$ mm $\pm$ 0,1 mm.

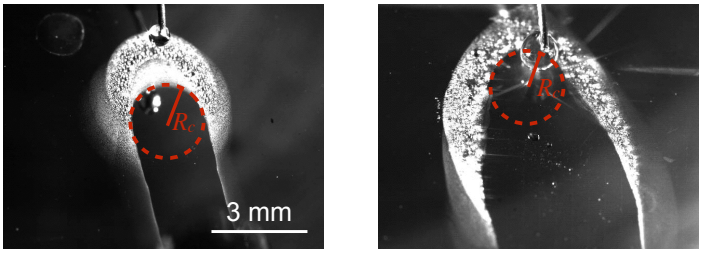


FIGURE 6.8 – Mesure du rayon de contact amont de la goutte grâce à l'empreinte laissée par la goutte dans la buée sur les surfaces A et B2 pour une différence de température de $\Delta T = 15°\text{C}$. En blanc, on observe des gouttelettes de buée qui se sont formées par évaporation recondensation de la goutte chaude sur la surface froide. En noir, nous visualisons la trace laissée par la goutte. Bien que les situations d'adhésion soient très différentes, le rayon de contact mesuré vaut dans les deux cas $R_c = 1{,}2$ mm $\pm$ 0,1 mm.

Désormais, la seule inconnue qui reste dans l'équation (6.6) est la densité de nucléation n. Nous savons cependant qu'elle est la même pour toutes les surfaces tant que toutes les longueurs caractéristiques de la surface sont grandes devant la taille des noyaux de nucléation (le rayon de Gibbs introduit chapitre 2 ne fait que quelques nanomètres pour $\Delta T = 0{,}1°\text{C}$). Pour vérifier que cette loi prédit correctement nos observations présentées en Figure 6.5, nous allons tracer sur la Figure 6.9 la quantité $\Delta F / 2\pi R_c \gamma r p^2$, qui d'après notre prédiction vaut n et donc doit être commune à toutes les surfaces.

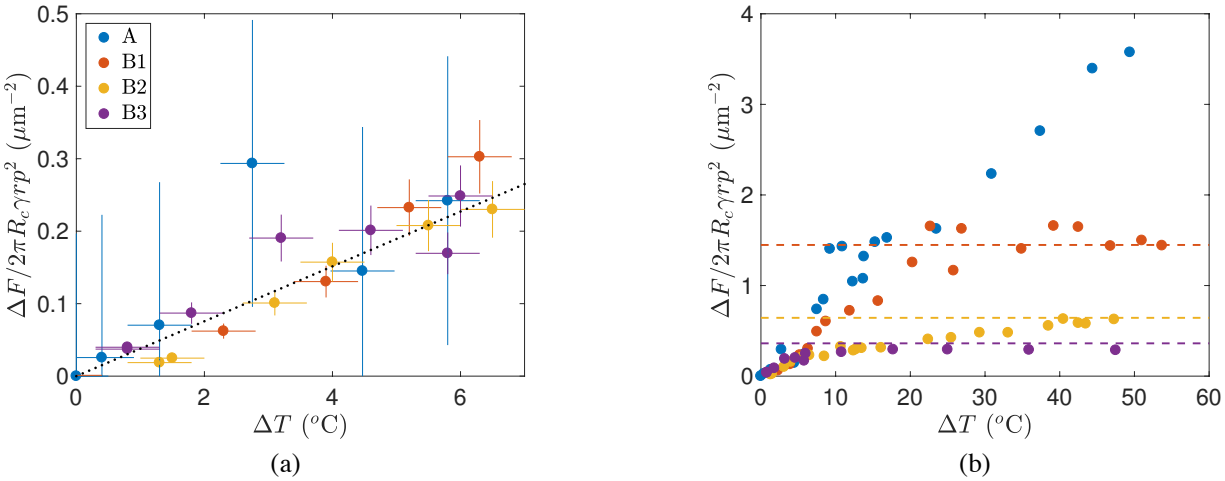


FIGURE 6.9 – Force d'adhésion ΔF (donnée brute de la Figure 6.5) normalisée par $2\pi R_c\gamma rp^2$ et tracée en fonction de ΔT. (a) Courbes pour des ΔT faibles, les données se regroupent sur une même ligne (guide pour l'oeil tracé en pointillés). (b) À plus grand ΔT, les courbes se séparent et forment des plateaux. Les pointillés de couleurs correspondent à $1/rp^2$ sans paramètre ajustable.

Pour les faibles différences de température, le modèle semble conforté, car les courbes normalisées de la Figure 6.9a se regroupent. De plus la valeur de n que l'on obtient alors est de l'ordre de 0,1 μm^{-2} pour une différence de température de l'ordre de 3°C. Cette valeur est en accord avec les données de la littérature où elle est comprise entre 10^{-4} et 1 μm^{-2} [30]. Enfin, la densité de nucléation est une fonction croissante de la température, en accord avec l'augmentation de l'adhésion observée lorsque l'on dépose une goutte plus chaude. Cependant, si l'on continue d'augmenter la température, on observe que les courbes tracées sur la Figure 6.9b, qui se regroupaient pour des faibles ΔT, se séparent en différents plateaux pour les surfaces B1-3 (les plus grosses structures). C'est cette observation que nous allons maintenant décrire.

6.4.3 Saturation de la force : $rp^2n > 1$

Précédemment, il y avait en moyenne moins d'un noyau de nucléation par cellule $rp^2n < 1$. Avec l'augmentation de température n augmente, donc ce nombre augmente, quand il dépasse l'unité, nous sommes dans la situation schématisée Figure 6.6a : chaque cellule contient en moyenne un noyau. Après croissance de la buée, l'état final est une texture totalement remplie d'eau. Alors, bien qu'un accroissement de la température augmente le nombre initial de noyaux par cellule, il n'augmente pas le contact solide-liquide final, donc l'adhésion sature à une valeur ΔF_{max}. En prenant la condition de saturation $rp^2n = 1$ dans l'équation (6.6), nous obtenons :

$$\Delta F_{max} = 2\pi R_c\gamma \tag{6.7}$$

En normalisant ce maximum comme précédemment, on obtient :

$$\frac{\Delta F_{max}}{2\pi R_c\gamma rp^2} = \frac{1}{rp^2} \tag{6.8}$$

Nous traçons en pointillés sur la Figure 6.9b cette valeur pour chaque surface de la famille B. L'accord avec les mesures est très bon sans paramètre ajustable. Nous constatons aussi que la surface A ne présente pas de saturation. Ceci est en fait prévu par le modèle : pour cette surface, $1/rp^2$ vaut 82 μm^{-2}, qui est 20 fois plus grand que la valeur atteinte par n pour la plus grande différence de température testée : $\Delta T = 50$°C.

L'adhésion lors de la saturation est donc très bien décrite par notre modèle, nous pouvons d'ailleurs remarquer que l'adhésion due à l'hystéresis $\pi R_c \gamma \Delta \cos\theta$ sur une surface d'angle d'avancée de 180° et d'angle de reculée de 0° vaut $\Delta F_{max} = 2\pi R_c \gamma$. Ceci est en accord avec notre situation puisque dans le cas où les textures sont remplies d'eau la goutte mouille parfaitement la surface, donc $\theta_r = 0$. Et dans le même temps, la goutte avance sur un substrat superhydrophobe sec donc θ_a est proche de 180°. Ces observations sont visibles sur les angles de contact des profils des gouttes sur la Figure 6.4. Nous allons maintenant discuter les limites de validité de l'expérience et du modèle.

6.5 Limites du modèle

6.5.1 Confinement de la buée

Dans notre modèle, le nombre de défauts de mouillage et leur taille conditionne totalement la force observée. Une hypothèse que nous avons effectuée implicitement est qu'une goutte de buée reste confinée dans sa cellule de nucléation et ne déborde pas dans les cellules voisines. Elle augmente ainsi l'adhésion d'une seule unité de force élémentaire f. Nous proposons deux arguments pour estimer la validité de cette hypothèse, l'un géométrique, l'autre énergétique.

Faibles hauteurs

Lorsqu'une gouttelette de buée de rayon R, non soumise à la gravité, croît sur une surface avec un angle de contact θ_0, sa hauteur est $R(1-\cos\theta_0)$ et sa largeur $2R$. Un argument purement géométrique qui néglige l'influence du contact avec les piliers est de dire que la gouttelette doit atteindre le sommet des piliers avant les piliers extérieurs des cellules voisines. Dans ce cas un noyau ne va remplir qu'une cellule comme supposé dans le modèle. Cela sera le cas si son rapport d'aspect $(1-\cos\theta_0/2)$ est plus grand que $h/2p$, d'où la condition :

$$\zeta = \frac{p(1-\cos\theta_0)}{h} > 1 \tag{6.9}$$

Ce critère suffisant mais pas nécessaire est vérifié pour toutes les surfaces de la famille B ($\zeta = 1{,}4$), mais pas pour la surface A puisque ζ vaut alors 0,88.

Argument énergétique

Une condition plus rigoureuse consiste à évaluer s'il est plus favorable énergétiquement pour l'eau d'envahir la cellule voisine. Nous considérons pour simplifier le problème que l'accrochage de la goutte sur les piliers crée des interfaces planes comme schématisées Figure 6.10ab. Nous évaluons la différence d'énergie de mouillage entre les situations (a) et (b) de la Figure 6.10 pour un même volume d'eau ($h_2 = h_1/2$). Pour que (a) soit favorable,

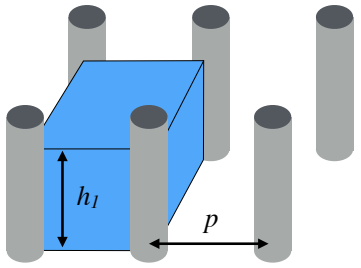
il faut que $\Delta E = \gamma p^2(1-\cos\theta_0) - \gamma p h_1 < 0$. Pour un réseau de piliers carré, on obtient le même critère qu'avec l'argument géométrique précédent :

$$\varepsilon_B = \frac{p(1-\cos\theta_0)}{h} > 1 \tag{6.10}$$

Cependant ce critère diffère pour la surface A quand l'on tient compte du caractère hexagonal du réseau. On obtient la condition suivante :

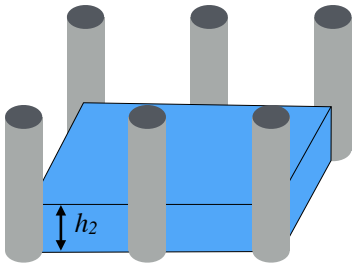
$$\varepsilon_A = \frac{2\sqrt{3}p(1-\cos\theta_0)}{h} > 1 \tag{6.11}$$

La Figure 6.10c montre les valeurs de ε obtenues avec les équations (6.10) et (6.11). Dans ce cas, le confinement des gouttes est énergétiquement très favorisé par les structures denses de la surface A.



état 1

(a)



état 2

(b)

	ε
A	3.1
B1	1.4
B2	1.4
B3	1.4

(c)

FIGURE 6.10 – (a) Remplissage d'une cellule unique. (b) Remplissage de deux cellules voisines. (c) Tableau donnant ε pour les surfaces A et B1-3 utilisées dans cette étude.

6.5.2 Temps de remplissage τ d'une cellule

Nous avons considéré dans nos expériences que le remplissage des cellules se faisait de manière stationnaire et instantané. Nous allons maintenant évaluer le temps τ du régime transitoire, c'est le temps qu'il faut pour que le diamètre d'une gouttelette de buée augmente jusqu'à atteindre la hauteur des piliers h (et donc toucher la goutte qui repose dessus).

Estimation théorique

Sous la goutte chaude de température T_d, le liquide en équilibre avec sa vapeur impose que la pression partielle en eau de la vapeur soit égale à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T_d)$. La même condition avec une température T_0 est vérifiée au voisinage du noyau de nucléation de rayon r_n. (Nous faisons l'hypothèse que ce noyau est à la même température que la surface). La loi de Dalton (voir chapitre 2) nous donne la masse volumique d'eau dans l'air : $w_{sat}(T) = \rho_{air}(M_{H_2O}/M_{air})P_{sat}(T)/P_0$ avec P_0 la pression atmosphérique prise égale à 10^5 Pa et M_{air} et M_{H_2O} les masses molaires de l'air et de l'eau. Un gradient de masse volumique s'établit entre le bord du noyau de condensation et le bord de la goutte. Il crée un flux par diffusion que l'on décrit avec la loi de Fick (en notant $D = 2{,}42.10^{-5}$

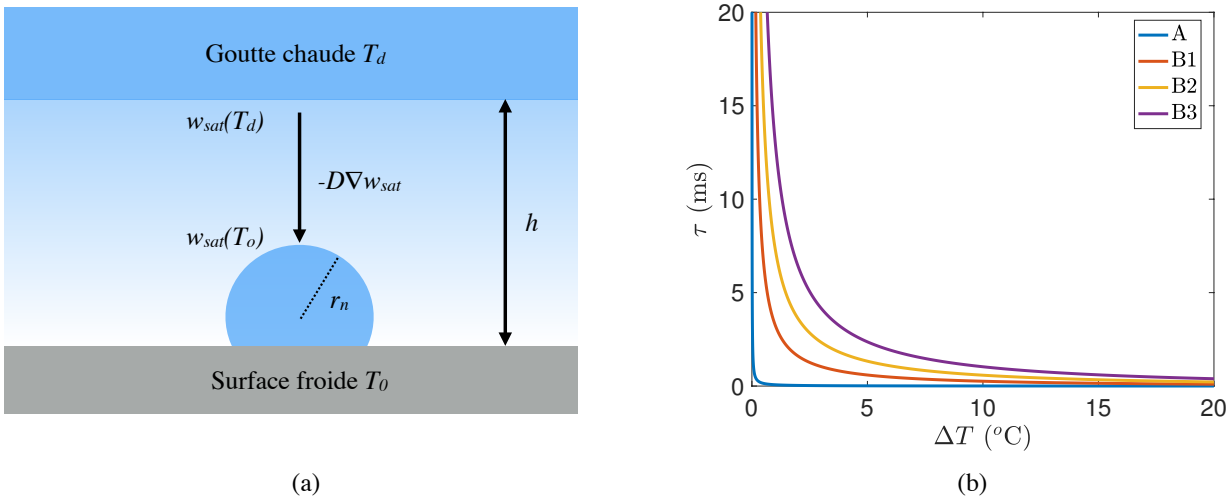
m^2/s le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air). Cet apport d'eau permet à la gouttelette de buée de croître, et la conservation de la masse et la loi de Fick donnent :

$$\frac{dr_n}{dt} = -\frac{D}{\rho}\frac{(w_{sat}(T_0) - w_{sat}(T_d))}{(h - r_n)} \tag{6.12}$$

Dans cette équation, ρ est la masse volumique de l'eau. Si l'on intègre cette équation, on peut obtenir le temps caractéristique τ défini par $r_n(\tau) = h$:

$$\tau \approx \frac{\rho h^2}{2D\Delta w_{sat}} \tag{6.13}$$

Cette expression dépend de l'inverse de Δw_{sat}. C'est la principale source de variation de τ puisque Δw_{sat} peut être arbitrairement petit, et donc τ arbitrairement grand. Les variations en température liées à $\Delta w_{sat}(\Delta T)$ sont proportionnelles aux variations de pression de vapeur saturante que nous approximons par la formule de Rankine (présentée au chapitre 2) : $P_{sat}(T) = P_0 \exp(13{,}7 - 5120/T)$, avec $P_0 = 1$ bar pour la surface à $T_0 = 20°C$. Nous traçons sur la Figure 6.11b les variations de τ avec ΔT pour les hauteurs de piliers h des différentes surfaces. Pour des faibles différences de température, τ diverge, cependant pour des ΔT de seulement 1°C, le remplissage devient de l'ordre de la dizaine de millisecondes, très faible devant le temps de l'expérience, qui est de l'ordre de la dizaine de secondes.



(a) (b)

FIGURE 6.11 – (a) Schéma décrivant la condensation d'un noyau de nucléation de rayon r_n et de température T_0 au voisinage d'une goutte chaude de température T_d. La vapeur d'eau se condense sur le noyau de nucléation, sa cinétique de croissance est fixée par le temps nécessaire pour que l'eau diffuse de la goutte chaude à la surface de la gouttelette. (b) Temps τ déterminé par l'équation (6.13) et tracé pour les différentes hauteurs h des surfaces de notre étude. Les variations de Δw_{sat} avec ΔT sont estimées grâce aux variations de la pression de vapeur saturante données par la formule de Rankine : $P_{sat}(T) = P_0 \exp(13{,}7 - 5120/T)$, en prenant une température de la surface froide égale à 20°C.

Mesure indirecte

L'ordre de grandeur prévu pour τ étant très faible, il faut pour le tester pouvoir déposer un liquide sur la surface et l'enlever en un temps inférieur au remplissage. Un moyen de faire

cela est d'utiliser les propriétés de rebond des gouttes sur les surfaces superhydrophobes. Lorsqu'une goutte millimétrique de rayon R impacte un tel substrat, elle rebondit avec un temps de contact sur la surface de $\tau_c \sim \sqrt{\rho R^3/\gamma}$ qui est de l'ordre de 10 ms [46]. Pour évaluer le temps de remplissage, nous faisons impacter une goutte de rayon $R = 1{,}1$ mm sur les surfaces A ($p = 52$ nm) et B2 ($p = 840$ nm) avec une vitesse $U = 0{,}37$ m/s. Dans un cas, les gouttes sont à température ambiante ($\Delta T = 0$), dans l'autre plus chaudes que le substrat ($\Delta T = 15$°C). Nous filmons ces impacts avec une caméra rapide et nous les montrons sur la Figure 6.12 en quatre chronophotographies colorées pour mieux discerner ce qui se passe lorsque les images de la goutte se chevauchent.

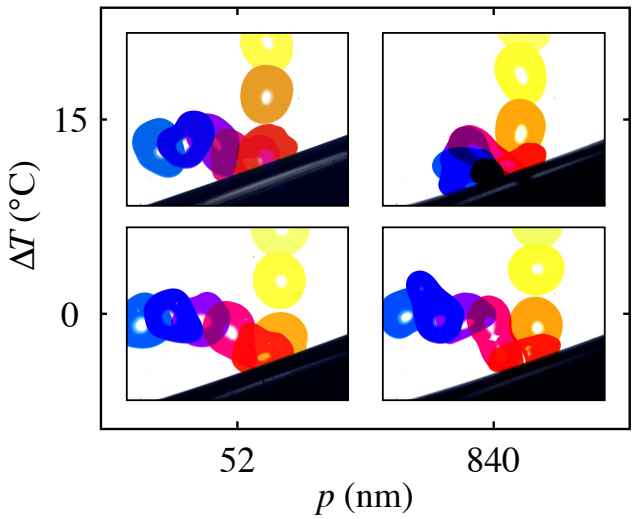


FIGURE 6.12 – Chronophotographies colorées de gouttes d'eau de rayon $R = 1{,}1$ mm qui impactent les surfaces A ($p = 52$ nm) et B2 ($p = 840$ nm), le temps augmente du jaune vers le bleu. La vitesse de l'impact est constante et vaut $U = 0{,}37$ m/s. En changeant la température entre la goutte et la surface, nous observons une différence d'adhésion (ΔT varie de 0 à 15 °C). Le temps de contact vaut $\tau_c = 12$ ms $\pm$ 1 ms, l'adhésion se fait donc en un temps τ plus faible.

Le temps de contact que l'on mesure est d'environ $\tau_c = 12$ ms $\pm$ 1 ms, et on constate que les rebonds sont différents suivant la température de la goutte. Pour la surface A, on observe que la trajectoire de la goutte chaude est moins tendue que celle de la goutte froide, ce qui traduit une vitesse de rebond plus faible. Pour la surface B2, la goutte chaude ne rebondit pas, ce qui confirme nos observations en statique, d'une adhésion plus grande. Ainsi, dans les deux cas, on observe une modification de la forme du rebond qui s'explique par la condensation dans les textures sous la goutte. Même en un temps de seulement 12 ms, les points de nucléation ont pu se former. Cela confirme que l'ordre de grandeur de τ passe rapidement sous la dizaine de millisecondes, comme prévu par l'équation (6.13) et la Figure 6.12b. Nous reviendrons sur ce type d'expériences plus en détail dans le prochain chapitre.

6.5.3 Influence du débit d'injection

Les expériences ont été réalisées avec un débit d'injection $Q = 0{,}25$ mL/min. Le temps passé par la goutte sur la surface est très grand devant τ, le processus de nucléation est

donc en régime stationnaire, par conséquent, nous n'attendons pas de variation d'adhésion avec le temps de l'expérience qui est contrôlé par le débit. Afin de tester cela, nous avons mesuré la masse des gouttes au détachement comme précédemment, mais pour différents débits et pour deux différences de température, $\Delta T = 0°\text{C}$ et $\Delta T = 15°\text{C}$.

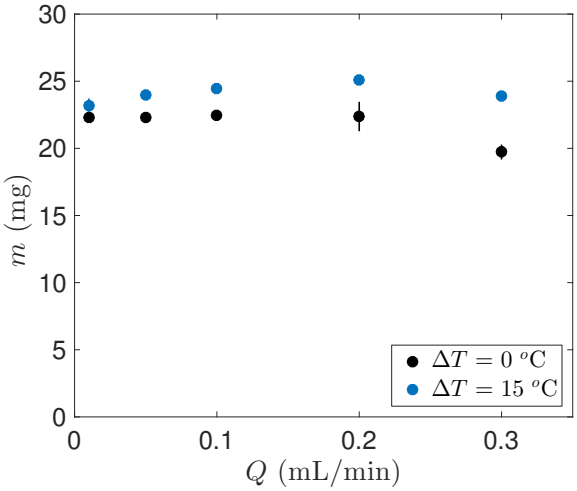


FIGURE 6.13 – Évolution de la masse critique m des gouttes qui se détachent de la surface A en fonction du débit Q. En noir, nous traçons les résultats pour une différence de température de $\Delta T = 0°\text{C}$, et en bleu pour $\Delta T = 15°\text{C}$.

Nous traçons les résultats de ces mesures de m en fonction du débit sur la Figure 6.13. L'écart entre ces deux courbes est proportionnel à l'adhésion de la surface, il est quasiment constant sauf dans deux limites que nous allons traiter.

Limite des faibles débits

Pour les points à faible débit, $Q = 0.01$ mL/min, la masse de la goutte plus chaude diminue par rapport à nos mesures. À ce débit, il faut environ 120 secondes pour remplir la goutte jusqu'à sa masse critique. Durant ce temps, la goutte se refroidit et l'adhésion que l'on mesure est une adhésion pour une température effective plus basse, d'où une masse au détachement moins élevée. Nous pouvons estimer le temps τ_0 qu'il faut pour que la goutte se refroidisse par conduction thermique dans l'air qui l'entoure. Si l'on considère que le gradient de température se forme sur une distance de l'ordre du rayon R de la goutte, alors on obtient un temps caractéristique de thermalisation :

$$\tau_0 \sim \frac{\rho C_p R^2}{\lambda} \tag{6.14}$$

Dans cette équation, $\rho = 1000\ \text{kg/m}^3$ est la masse volumique de l'eau, $C_p = 4100\ \text{J/kg/K}$ est la capacité calorifique de l'eau et $\lambda = 0{,}025\ \text{W/m/K}$ est le coefficient de conductivité thermique de l'air à 25°C. Pour une goutte de rayon $R = 1$ mm, nous obtenons un τ_0 de l'ordre de 150 secondes, qui est en effet plus grand que le temps nécessaire pour former la goutte à ce débit. Il faut donc pour éviter cet écueil que le temps de remplissage m/Q soit grand devant τ_0. Nous allons maintenant traiter la seconde limite, celle des forts débits.

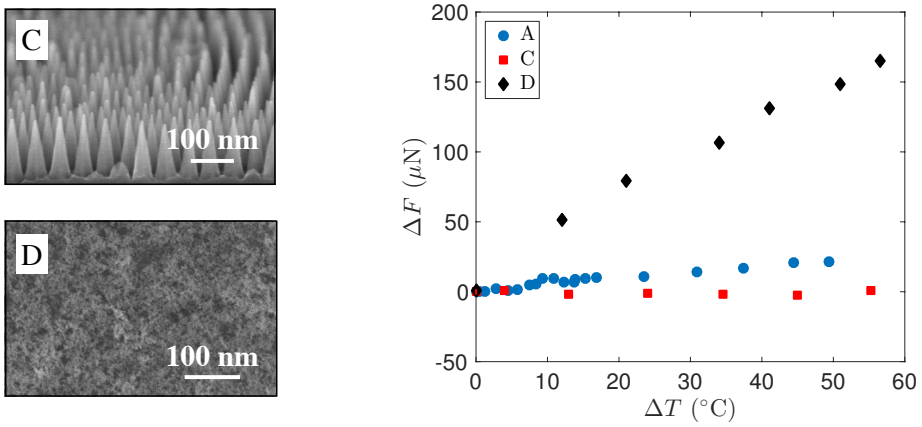
Limite des forts débits

Si l'on observe la courbe de la Figure 6.13, nous constatons que pour un débit de 0,3 mL/min les masses des gouttes chaudes et froides commencent à diminuer. Le diamètre de l'aiguille que nous avons utilisée est de 210 μm, cela signifie que la vitesse d'injection v est d'environ 0,14 m/s. La pression $\rho v^2/2$ créée par cet écoulement devient non négligeable devant la pression hydrostatique dans la goutte $2R\rho g \sin\alpha$. Ces deux grandeurs valent 10 Pa dans ces conditions.

Ainsi, il convient, pour éviter ce phénomène, de se placer à des régimes où la pression hydrodynamique du jet est faible devant les forces d'adhésion. On pourrait objecter à cela que l'on mesure une différence de force dans notre expérience, et donc qu'une force constante en plus ne va pas modifier notre résultat. Cependant, la Figure 6.13 montre que l'écart entre les deux points grandit aux forts débits. L'origine de cette augmentation est que la masse de la goutte froide (le point noir) diminue plus rapidement que la masse de la goutte chaude (le point bleu). Pour comprendre cette observation, on peut noter que la goutte chaude au moment du détachement est plus grande que la goutte froide. Qualitativement on peut imaginer que la section du jet dans la goutte augmente par entrainement visqueux et provoque une diminution de sa vitesse maximale et donc de la pression associée, et ceci d'autant plus que la goutte est grande.

6.6 Autres géométries : nanocônes, glaco

Maintenant que nous avons modélisé le comportement d'une goutte chaude sur des surfaces modèles, nous pouvons l'appliquer à d'autres substrats afin de déterminer leur résistance à la condensation. Nous présentons sur la Figure 6.14b les mesures de ΔF pour les surfaces C et D.



(a) (b)

FIGURE 6.14 – (a) Images de microscope électronique à balayage des surfaces C faites de cônes de même dimension que les piliers de la surface A, et du substrat D composé de nanobilles de silice hydrophobes. (b) Mesure de la force d'adhésion ΔF en fonction de la différence de température ΔT pour les surfaces A, C et D. Les données pour la surface A sont les mêmes que pour la Figure 6.5.

Nanocônes

L'adhésion sur les nanopiliers de la surface A est très faible par rapport aux autres structures submicroniques, cependant, nous constatons sur la Figure 6.14b que ces textures sont surpassées du point de vue de l'adhésion par d'autres de même taille (réseau hexagonal de pas $p = 52$ nm, hauteur $h = 110$ nm), mais en forme de cônes jointifs à la base. Sur cette surface, notre système ne permet pas de quantifier une adhésion. Pour les mêmes raisons déjà évoquées au chapitre 3, la barrière d'énergie pour dépiéger une goutte au fond des textures est de l'ordre de kT, ce qui permet de n'avoir aucun point de mouillage qui augmente la force.

Colloïdes hydrophobes

La surface D faites de nanobilles de silice hydrophobes possède elle aussi des textures nanométriques. Cependant, l'adhésion est bien plus grande que sur les cônes et piliers de même échelle. Contrairement aux piliers, et encore plus aux cônes, aucune direction n'est privilégiée lors de la croissance de la buée dans ces textures poreuses. En effet, dans les piliers et les cônes, il est plus simple pour le liquide de croître verticalement qu'à l'horizontal. Dans les deux structures, l'asymétrie est dirigée suivant un axe orthogonal à la surface, mais pour les cônes l'asymétrie a en plus un sens : elle dirige le liquide vers le haut. À l'inverse, pour la structure faite de colloïdes, son caractère poreux et aléatoire la rend isotrope, ainsi, rien n'empêche les gouttelettes de buées de croître horizontalement dans la texture. Puisque le liquide croît de manière isotrope dans ces textures, on peut estimer que celle-ci aura une largeur de l'ordre de la hauteur de la couche de colloïdes.

6.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un test simple qui permet de caractériser en statique la résistance à la buée d'une surface. Nous avons compris dans le cas de surfaces modèles le mécanisme par lequel la buée augmente l'adhésion des gouttes d'eau chaude. Ce modèle permet de guider la conception de surfaces qui possèdent des propriétés antibuées : un pas de réseau suffisamment petit permet de conserver une grande mobilité des gouttes chaudes. De plus, nous avons vu que plus l'asymétrie des textures est orientée vers l'extérieur de la surface, plus le caractère antibuée statique est prononcé. Il est intéressant de noter qu'ici la surface A est bien supérieure à la surface D, ceci n'était pas le cas dans le chapitre précédent avec une condensation de l'air ambiant.

Chapitre 7

Antibuée dynamique : impacts de gouttes chaudes.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Pierre Lecointre.

Sommaire

6.1 Introduction 105
6.2 Principe de l'expérience 106
6.2.1 Surfaces utilisées 106
6.2.2 Dispositif expérimental 107
6.3 Résultats 108
6.3.1 Résultats qualitatifs 108
6.3.2 Résultats quantitatifs 108
6.4 Modèle d'adhésion 110
6.4.1 Nucléation dans une texturation 110
6.4.2 Divison de la buée : $rp^2n < 1$ 111
6.4.3 Saturation de la force : $rp^2n > 1$ 113
6.5 Limites du modèle 114
6.5.1 Confinement de la buée 114
6.5.2 Temps de remplissage τ d'une cellule 115
6.5.3 Influence du débit d'injection 117
6.6 Autres géométries : nanocônes, glaco 119
6.7 Conclusion 120

7.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons observé et quantifié l'adhésion d'une goutte chaude déposée sur une surface superhydrophobe. Cette expérience permet de mesurer l'adhésion de manière quasi-statique. Une analyse de la croissance de la condensation dans les textures nous a permis de définir le temps caractéristique τ au-delà duquel la buée piège la goutte sur le substrat. Il est fonction de la différence de température entre le liquide et la surface et est de l'ordre de quelques millisecondes pour un écart de quelques degrés. Lorsqu'une goutte impacte une surface non-mouillante, celle-ci peut rebondir. Son temps de contact τ_r avec la surface résulte d'un équilibre entre inertie du globule d'eau

de rayon R, et force capillaire. Il vaut donc $\tau_r \sim \sqrt{\rho R^3/\gamma}$, soit environ 10 ms pour une goutte millimétrique [46]. Cette valeur est proche du temps de remplissage τ des textures micrométriques, si bien que l'effet de la buée peut être visible dans l'analyse du rebond de gouttes chaudes. Dans ce chapitre, nous allons voir comment la condensation modifie cette propriété dynamique des surfaces.

7.2 Expériences

Pour tester l'adhésion induite par la buée lors d'un impact, nous étudions le rebond de gouttes de température $T_0 + \Delta T$ sur des substrats superhydrophobes modèles faits de piliers dont la taille varie de 100 nm à 10 μm. La température de ces surfaces est maintenue à celle du laboratoire T_0. On schématise le rebond de la goutte sur la Figure 7.1. Dans cette expérience, la goutte de rayon R heurte la surface avec une vitesse V. Elle rebondit, et son centre de masse s'élève jusqu'à une hauteur maximale H visible sur le schéma de la Figure 7.1c. Si il y a conservation de l'énergie cinétique initiale totale, la hauteur maximale atteignable est $V^2/2g$. La hauteur qu'atteint la goutte peut néanmoins être diminuée par la dissipation visqueuse et les mouvements internes dans le liquide (qui emmagasinent une partie de l'énergie initiale), ainsi que par le travail des forces d'adhésion sur la surface. Les deux premières sources possibles de dissipation changent peu avec la température, ainsi les variations de H avec ΔT peuvent quantifier la dynamique de l'adhésion induite par la buée.

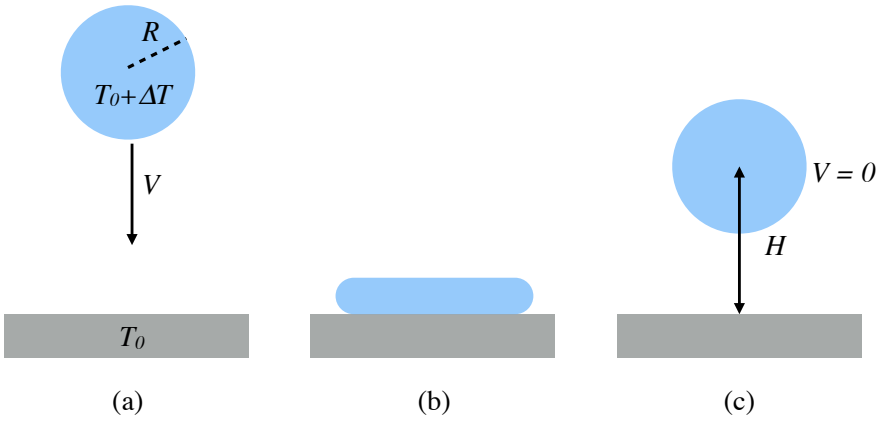


FIGURE 7.1 – Schéma de l'expérience. (a) Une goutte de rayon R à la température $T_0 + \Delta T$ impacte une surface de température T_0 avec une vitesse V. (b) Quand la goutte s'étale, la condensation peut augmenter son adhésion. (c) Si l'adhésion reste modeste, la goutte rebondit et atteint une altitude maximale H.

7.2.1 Dispositif expérimental

Substrats utilisés

Nous utilisons ici les surfaces modèles à piliers A et B2 ainsi qu'un substrat E constitué de piliers droits de rayon 1,25 microns, de hauteur 10 microns et répartis sur un réseau carré de pas égal à 10 microns. Ces surfaces nous permettent d'étudier une gamme de hauteur allant de 100 nm à 10 μm. Les caractéristiques des surfaces A et B2 sont décrites

dans le chapitre 1. On conserve ainsi les notations suivantes : p est le pas du réseau sur lequel les piliers sont disposés, a est leur rayon et h leur hauteur. Pour le confort du lecteur, on rappelle la géométrie des surfaces considérées sur la Figure 7.2.

	***p* (nm)**	***a (nm)***	***h (nm)***	***r***
A	52	15	88	4.0
B2	840	150	900	2.2
E	10.10^3	$1{,}25.10^3$	10.10^3	1.8

FIGURE 7.2 – Dimensions caractéristiques des substrats A, B2 et E. Le substrat A est gravé dans du silicium, le substrat B dans une couche mince de silice déposée sur du silicium et le substrat E est réalisé en NOA sur du verre.

Contrôle de la température

Afin de produire des gouttes de température contrôlée, nous utilisons le même système que celui détaillé dans le chapitre 6. Un tube qui achemine l'eau de la seringue vers l'aiguille est immergé dans un bain thermostaté dont on contrôle la température à l'aide d'un tapis chauffant. On produit de cette manière des gouttes de rayon $R = 1{,}08$ mm $\pm$ 0,02 mm, qui sont lâchées d'une hauteur initiale de 1,05 cm par rapport à la surface. La distance entre la goutte et le substrat est telle que le temps de chute (entre le détachement de l'aiguille et l'impact sur le substrat) est de l'ordre de 0,4 seconde. Il est très court devant le temps caractéristique de changement de température de la goutte qui lui est de l'ordre de la minute (chapitre 6). Cela signifie que la température de la goutte ne change pas dans cette phase. Le substrat est maintenu à température ambiante T_0 en restant au contact d'un support métallique. Notre système nous permet donc de contrôler précisément la différence de température ΔT entre le liquide et le solide.

Mesure de la hauteur de saut

À l'aide d'une caméra rapide (Photron Fastcam Mini UX100), nous filmons de côté le phénomène à une cadence de 8000 images par seconde. Les images obtenues permettent de mesurer l'élévation maximale H du centre de masse après le rebond en fonction de ΔT. La Figure 7.3 montre deux séries d'images caractéristiques sur le substrat B ($h = 900$ nm). Chacune d'elles correspond à une différence de température ΔT : la séquence (a) montre la situation d'une goutte à la même température que le substrat ($\Delta T = 0$). Dans ces conditions, la goutte rebondit et laisse la surface sèche. La séquence (b) correspond cette fois à une différence de température de 15°C entre solide et liquide. Malgré la différence de température, on remarque que la goutte s'étale de manière identique à la séquence (a), mais ne rebondit plus. H diminue car la condensation colle la goutte.

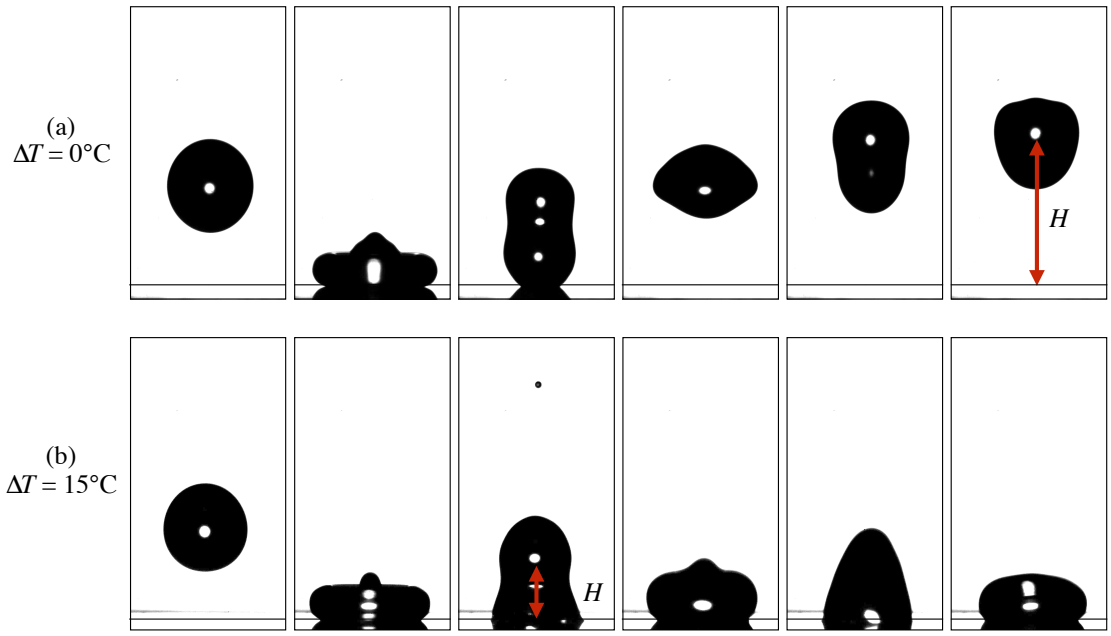


FIGURE 7.3 – Séquence d'images du rebond d'une goutte de rayon $R = 1{,}08$ mm $\pm$ 0,02 mm arrivant à $V = 0{,}4$ m/s et rebondissant sur la surface B2 ($h = 900$ nm) jusqu'à une hauteur maximale $H > R$. Le substrat est à température T_0 et la goutte est plus chaude d'une quantité ΔT. On marque en noir la position du substrat à l'horizontal pour mieux repérer sa distance à la goutte. Deux images successives sont espacées de 6,3 ms. (a) La goutte et le substrat sont à la même température : $\Delta T = 0$°C . (b) La goutte est plus chaude que le substrat de $\Delta T = 15$°C. La goutte ne rebondit plus, et son centre de masse s'élève de $H \gtrsim R$.

7.2.2 Résultats

À partir des images de caméra rapide (dont un exemple est montré sur la Figure 7.3), nous extrayons la position du centre de masse de la goutte au cours du temps. Cela permet d'obtenir l'altitude maximale H après le rebond et nous reportons sur la Figure 7.4 ces mesures en fonction de la différence de température ΔT.

La Figure 7.3 montre que les gouttes rebondissent sur la surface B, à $\Delta T = 0$°C. C'est aussi le cas pour les autres surfaces, ce qui se traduit sur la Figure 7.4 par une valeur de H de l'ordre de 3 à 4 mm. Sur les surfaces A et B, H diminue à mesure que la différence de température croît. Cette observation est cohérente avec les conclusions établies dans le chapitre précédent. L'adhésion augmente avec la température dans le cas statique ; si elle perdure dans le cas dynamique, elle va limiter la hauteur de saut. La différence de taille des structures A et B modifie la façon dont H diminue, elle est lente sur A et très soudaine sur B. La taille des piliers semble jouer un rôle essentiel dans cette expérience puisque sur la surface E, dont les piliers sont 100 fois plus grands que sur A, aucune diminution de la hauteur de saut n'est visible.

Décrivons d'abord les variations de hauteur observées sur la surface A. Sur ces nanopiliers, H diminue de manière assez lente et affine, avec une pente de l'ordre de -15 μm/K. En contraste, les impacts sur la surface B2 sont différents puisque la hauteur de saut est

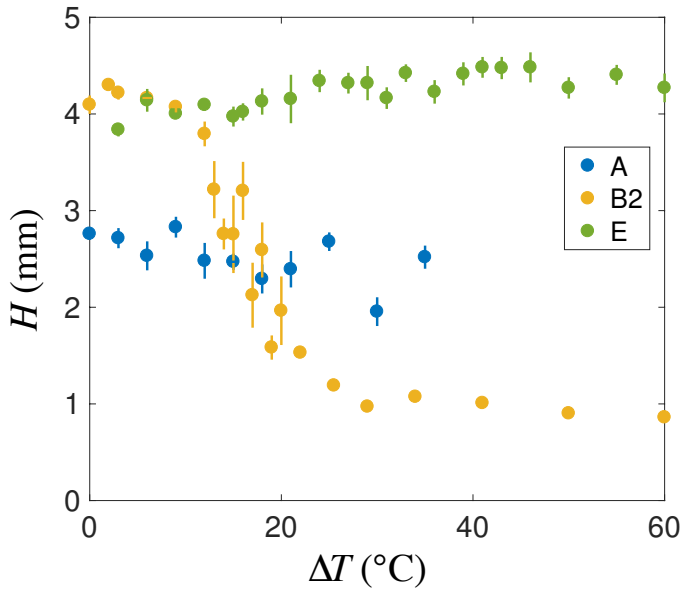


FIGURE 7.4 – Hauteur maximale de rebond H du centre de masse de la goutte en fonction de la différence de température ΔT entre le liquide et le substrat. Les expériences sont effectuées sur les substrats A, B2 et E.

discontinue. Lorsque $\Delta T \lesssim 15$°C, les gouttes rebondissent mieux que sur le substrat A et la hauteur qu'elles atteignent diminue peu. Puis, quand la différence de température atteint environ 15°C, la hauteur de saut diminue très rapidement (pente de l'ordre de $-0{,}2$ mm/K), jusqu'à atteindre un plateau vers 1 mm. La valeur de ce plateau correspond au non rebond, c'est la hauteur du barycentre de la goutte posée sur le substrat.

Dans les précédentes expériences d'exposition à la buée, la surface A surpassait toujours les surfaces de rugosités micrométriques comme B et E. Dans cette situation dynamique, la surface E se trouve être la meilleure puisqu'elle résiste à toutes les températures testées. Concernant les surfaces A et B, pour des différences de températures inférieures à 15°C, la performance des surfaces observée en statique est de nouveau inversée, A est étonnamment moins efficace. Par contre, au delà de 15°C, le comportement de la surface B se dégrade très rapidement et A retrouve sa supériorité. Nous allons maintenant proposer un modèle qui permette de comprendre ces observations.

7.3 Modèle

Nous avons pu estimer dans le chapitre 6 le temps τ nécessaire pour qu'un noyau de nucléation grossisse jusqu'à remplir la cellule et toucher la goutte au sommet des textures. On conserve les notations des chapitres précédents : ρ est la masse volumique de l'eau, D le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air, et w_{sat} la masse volumique partielle d'eau à saturation dans l'air à différentes températures. Le temps τ s'exprime alors comme :

$$\tau \simeq \frac{\rho h^2}{2D\Delta w_{sat}} \tag{7.1}$$

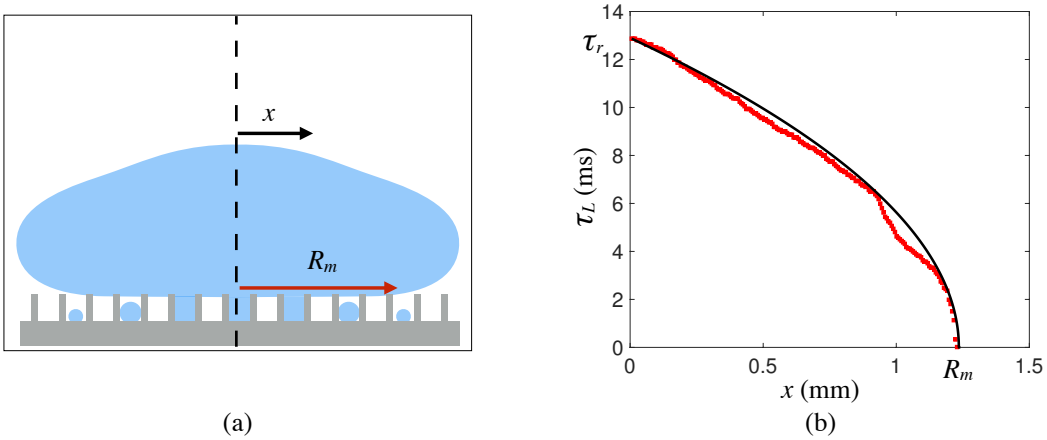
avec $\Delta w_{sat} = w_{sat}(T_0 + \Delta T) - w_{sat}(T_0)$.

Lorsque le contact entre la goutte et la surface est plus court que cette valeur, alors la buée ne modifie pas l'adhésion de la surface. Si au contraire le liquide reste un temps plus grand que τ, alors nous sommes dans les conditions quasi-statiques pour lesquelles l'adhésion est décrite dans le chapitre 6.

Nous allons alors supposer que l'adhésion caractérisée en statique s'applique et diminue la hauteur de saut.

7.3.1 Temps de contact local

Lorsqu'une goutte impacte la surface, elle s'étale jusqu'à atteindre un rayon de contact maximal R_m, schématisé sur la Figure 7.5a, puis se rétracte et quitte la surface après un temps $\tau_r \simeq 2{,}4\sqrt{\rho R^3/\gamma}$ [46]. Lors de ce phénomène, les points du substrat ne sont pas tous couverts par le liquide pendant la même durée. Le centre d'impact (intersection de la verticale du centre de la goutte et de la surface) est le premier et le dernier point au contact du liquide. Il est mouillé un temps maximal τ_r. À l'inverse, un point distant de x du centre sera recouvert plus tard par le liquide qui s'en retirera plus tôt. Pour rendre compte de ce phénomène, on définit le temps de contact local τ_L, comme le temps que passe le liquide en un point de la surface. Il décroît avec la distance au centre d'impact x comme schématisé sur la Figure 7.5a. Afin de déterminer quelle fraction de la surface de contact πR_m^2 adhère à cause de la buée, il faut mesurer le temps de contact τ_L en fonction de la distance au centre x. On le fait en analysant les films d'impact sur A avec $\Delta T = 0°\text{C}$ et on trace en rouge les valeurs obtenues sur la Figure 7.5b. Comme prévu par la chronologie de l'impact, il diminue avec la distance au centre. Lorsque $x = 0$, on mesure le temps de contact global de la goutte avec le substrat τ_r. Il vaut environ 13 ms, en bon accord avec son expression dans la littérature. Par définition, τ_L s'annule au-delà du rayon de contact maximal, c'est-à-dire lorsque $x \geq R_m$.



(a) (b)

FIGURE 7.5 – (a) Schéma de la goutte à son rayon de contact maximal R_m, tandis que la buée se condense dans les textures. (b) On trace en rouge le temps de contact local τ_L en fonction de la distance au centre de la goutte x. Il vaut τ_r au centre, et il est par définition nul quand x est supérieur au rayon de contact R_m. En noir, on trace une approximation phénoménologique : $\tau_L = \tau_r(1 - x/R_m)^{1/2}$.

Afin de décrire analytiquement notre problème, nous modélisons de manière phénoménologique ce temps de contact local en fonction de x. On trace en noir la courbe :

$$\tau_L \simeq \tau_r \sqrt{1 - \frac{x}{R_m}} \tag{7.2}$$

On observe que cette loi décrit de manière très satisfaisante le comportement du temps de contact local. On l'utilisera par la suite bien que nous n'ayons pas d'explication à proposer pour cette expression. Nous nous intéressons maintenant à la force engendrée par la buée en fonction de ces considérations dynamiques.

7.3.2 Adhésion effective

Aire d'adhésion

Les points sous la goutte qui engendrent une adhésion par la buée sont ceux pour lesquels $\tau_L > \tau$, en notant τ le temps caractéristique de remplissage défini par l'équation (7.1). Le temps de contact local est une fonction décroissante de x. En utilisant notre hypothèse sur son expression, nous pouvons définir un disque de rayon critique R_c tel que tous les points qu'il contient vérifient la condition de remplissage $\tau_L > \tau$. L'expression que l'on obtient pour R_c est :

$$R_c = \begin{cases} 0 & \text{si } \tau > \tau_r \\ R_m \left(1 - \left(\dfrac{\tau}{\tau_r}\right)^2\right) & \text{si } \tau \leq \tau_r \end{cases} \tag{7.3}$$

où l'on rappelle que R_m est le rayon de contact maximal à l'impact et qu'on considère constant et égal à 1,2 mm, τ est le temps de remplissage lié à la condensation décrit par l'équation (7.1) et τ_r est le temps de contact sans condensation, de l'ordre de 13 ms dans cette expérience. Ainsi la zone d'adhésion de la goutte est le disque d'aire πR_c^2. Nous nous intéressons désormais à la diminution de hauteur de saut qu'il engendre.

Dissipation liée à la condensation

Les résultats du chapitre 6 nous permettent d'exprimer la force F nécessaire pour détacher les points de mouillage sur le pourtour de la goutte de rayon de contact r_c. Dans ce cas, la ligne triple est de longueur $2\pi r_c$, d'où l'expression de la force :

$$F = \begin{cases} 4\pi r_c \gamma nrp^2 & \text{si } nrp^2 < 1 \\ 4\pi r_c \gamma & \text{si } nrp^2 \geq 1 \end{cases} \tag{7.4}$$

Cette force n'existe que lorsque la buée relie la goutte au substrat, donc pour $r_c < R_c$. L'énergie dissipée E_{adh} par ces points de mouillage sous la goutte est le travail de cette force pour un rayon r_c variant de R_c à zéro :

$$E_{adh} = \int_{r_c=0}^{R_c} F \mathrm{d}r_c \tag{7.5}$$

On peut l'exprimer de manière explicite et compacte à l'aide de l'équation (7.4) :

$$E_{adh} = 2\pi R_c^2 \gamma \min(1, nrp^2) \tag{7.6}$$

Nous obtenons donc une expression de l'énergie dissipée à cause de la condensation lors du rebond de la goutte.

7.3.3 Hauteur de rebond

Modèle explicite

Lors d'un rebond sans condensation ($\Delta T = 0°\text{C}$), la goutte monte à une hauteur H_0, l'énergie initiale est partiellement convertie en énergie potentielle mgH_0. Celle restante est stockée en oscillations ou dissipée par viscosité. Pour nous affranchir de ces variations, on considère la diminution de mgH avec la différence de température entre la goutte et le substrat. La conservation de l'énergie donne pour H, grâce à la définition de E_{adh} :

$$H = H_0 - \frac{E_{adh}}{mg} \tag{7.7}$$

avec $m = 4\pi\rho R^3/3$ la masse de la goutte. En remarquant que R_c s'écrit : $\max(0,R_m(1 - (\tau/\tau_r)^2))$, l'expression de H devient plus explicite et compacte :

$$H = H_0 - \frac{2\pi R_m^2 \gamma \max(0,[1-(\tau/\tau_r)^2]^2)\min(1,nrp^2)}{mg} \tag{7.8}$$

Il faut noter que cette équation n'est valide que tant que $H \gtrsim R$, c'est à dire tant que H est supérieur à la hauteur du barycentre de la goutte posée sur le substrat. Quand H sera plus petit qu'une valeur de l'ordre de R, il sera choisi constant et égal à cette valeur.

Confrontation aux résultats expérimentaux

Dans l'équation (7.8), le seul élément que nous ne connaissons pas de manière explicite est la densité de nucléation n. Les résultats du chapitre précédent nous permettent de l'estimer, et l'on choisit une approximation linéaire : $n \simeq 5{,}8.10^{-2}\Delta T\ \mu\text{m}^{-2}.K^{-1}$. Nous utilisons pour décrire Δw_{sat} (qui apparaît dans τ), l'expression détaillée dans le chapitre 2. Elle permet de relier Δw_{sat} à la pression de vapeur saturante, elle même approximée par la formule de Rankine (voir aussi chapitre 2). R_m et τ_r sont pris constants, égaux respectivement à 1,2 mm et 13 ms.

Dans ce problème, il n'y a donc plus de paramètre ajustable. Nous traçons notre prédiction sur la Figure 7.6a. Le comportement de la surface A est en parfait accord avec notre modèle. Les piliers de cette surface ont une hauteur très faible, si bien que le temps de remplissage τ est presque toujours petit devant le temps de contact local. L'adhésion F travaille donc sur tout le rayon de contact R_m. Le pas des piliers étant lui aussi très petit ($p = 52$ nm), la force est faible (cf. chapitre 6), d'où une diminution lente mais continue de H avec ΔT.

Temps de remplissage

Pour la surface B, la prédiction semble correcte du point de vue de la diminution soudaine de la hauteur, mais pas pour la position de cette diminution. La température à laquelle l'adhésion apparaît est directement liée au temps de remplissage d'une cellule. Il est possible que le coefficient numérique devant l'expression de τ soit approximé de manière trop grossière par notre calcul du chapitre 6. On fait donc un fit sur le préfacteur

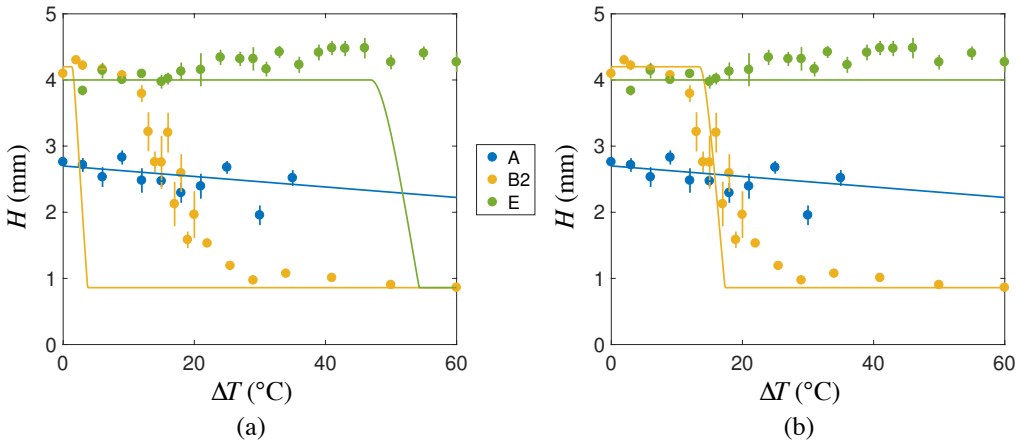


FIGURE 7.6 – Données expérimentales de la hauteur de rebond H en fonction de la différence de température ΔT. Nous traçons les deux modèles d'adhésion. (a) Premier modèle, avec un temps de remplissage $\tau = \rho h^2/2D\Delta w_{sat}$, (b) Modèle modifié du temps de remplissage avec $\tau_{fit} = \alpha\tau$, avec $\alpha = 14$.

de τ : $\tau_{fit} = \alpha\tau$. Cette approximation trop grossière apparaît aussi dans la description du comportement de la surface E, on observe que le modèle prédit un accrochage vers 50°C qui n'a pas lieu en réalité.

Avec un facteur $\alpha = 14$, nous obtenons les prédictions tracées en traits pleins sur la Figure 7.6b. Ce modèle présente un meilleur accord sur la valeur à laquelle la hauteur diminue brutalement ainsi que pour la description de la surface E qui reste efficace sur toute la gamme de température testée.

De manière générale, la théorie que l'on vient d'exposer capture bien les comportements observés lorsque la taille des piliers varie. Sur la surface A, ils sont très petits donc se remplissent très vite, de telle sorte que l'adhésion par la buée a toujours lieu. Mais elle reste faible grâce au pas p qui est lui aussi petit et dont la force dépend. Inversement, les piliers plus hauts et plus espacés vont avoir une adhésion beaucoup plus grande, mais celle-ci est retardée par le temps nécessaire pour que la buée envahisse les structures. Si l'on fait des piliers suffisamment hauts comme sur la surface E, alors la buée ne parvient jamais à envahir les structures ce qui permet une résistance dynamique à la condensation.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré l'adhésion dynamique liée à la buée à l'aide d'impacts de gouttes chaudes. Nous avons pu caractériser et modéliser de manière explicite l'adhésion qui en résulte. Elle dépend grandement du temps de croissance de la buée τ. Nous avons pu obtenir une prédiction correcte des variations de hauteurs de rebond. Les résultats de ce chapitre montre l'existence de différents types d'antibuée, contrairement au cas statique où les nanostructures l'emportent, en dynamique anti-pluie, les surfaces avec des textures micrométriques peuvent être plus performantes. Cela s'explique par le délai nécessaire pour que la buée à l'origine de l'adhésion remplisse ces textures.

Conclusion et perspectives

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse aux propriétés antibuée des surfaces superhydrophobes, et en particulier à l'influence d'une réduction de la taille des rugosités vers les échelles submicrométriques. Nous pouvons dégager de ce travail quelques résultats principaux ainsi que les questions et les perspectives qu'ils amènent.

Auto-éjection de la buée

La première partie de cette thèse discute la résistance des surfaces superhydrophobes aux figures de souffle, et en particulier aux conditions dans lesquelles des gouttes de buée s'éjectent de la surface.

Effet de la forme des nanostructures sur l'auto-éjection

Dans le chapitre 3, nous avons réalisé des expériences de condensation sur des surfaces modèles couvertes de nanotextures dont seule la forme change. L'analyse statistique de ces expériences a mis en évidence l'efficacité antibuée de la forme conique par rapport aux cylindres. Afin de caractériser cette propriété, nous proposons deux nouvelles métriques. La première est le taux de saut N (rapport entre le nombre de sauts et le nombre de coalescences) : plus N approche de 100%, mieux la surface éjecte les gouttelettes de buée. Lorsque deux surfaces possèdent un très bon taux de saut N, une seconde métrique permet de les distinguer, à savoir le rayon critique R_c en-dessous duquel $N(R)$ tombe à zéro. Ainsi, la surface antibuée idéale est celle pour laquelle N vaut 100 %, et R_c tend vers zéro (la borne inférieure prédite par les simulations est de l'ordre de 300 nm [33]). Nous avons montré que les nanocônes sont proches de cette surface idéale avec $N = 95\%$, et $R_c = 1{,}5\ \mu\text{m} \pm 0{,}2\ \mu\text{m}$. Ces résultats sont à mettre en perspective avec ceux présents dans la littérature : la valeur la plus élevée pour N est de 30 % [48] et la plus petite pour R_c de 10 μm [7].

Une suite de ce travail pourrait permettre d'obtenir des surfaces encore plus performantes : en modifiant localement les propriétés de mouillage de la surface, il est possible de contrôler la position des points de nucléation de la buée [53, 8]. En créant ainsi des paires de points de nucléation très proches tout en conservant une efficacité de saut proche de l'unité, alors on pourrait réduire la surface libre de buée ce qui améliorerait encore les propriétés optiques de ces textures.

Une autre piste est d'étudier les formes intermédiaires entre cône et pilier. En particulier, il serait intéressant de réaliser des expériences avec des cônes aux sommets tronqués. Cela permettrait de comprendre l'importance de l'hystérésis d'angle de contact sur le taux de saut. L'autre paramètre qu'il conviendrait de varier est l'écart entre les cônes à la base. De nombreux éléments permettent de penser que le fait que les cônes soient jointifs est crucial

dans l'obtention de ces propriétés antibuée : diluer les cônes permettrait de tester cette hypothèse.

Mécanisme d'éjection des gouttes

Dans le chapitre 4, nous mesurons les vitesses de saut lors de la coalescence de paires de gouttes symétriques ou asymétriques. Dans le cas symétrique, le modèle en énergie utilisé dans la littérature permet d'obtenir une loi d'échelle qui décrit correctement la variation de vitesse de saut en fonction de la taille des gouttes. Cependant, ce modèle surestime la vitesse de saut d'un facteur 5, à cause des oscillations de la goutte éjectée qui ne sont pas prises en compte. En outre, il ne prédit pas correctement la variation de vitesse de décollage lorsque l'asymétrie entre les gouttes change. Afin de mieux comprendre la physique du saut, nous avons réalisé des mesures de forces sur des gouttes en train de fusionner. Nous avons montré que la vitesse de saut est fixée par un transfert de quantité de mouvement de la verticale à l'horizontale. Le modèle qui en résulte décrit sans paramètre ajustable la vitesse de saut des gouttes dans toutes les situations d'asymétrie.

Cette étude est complétée par celle du chapitre 5, où nous avons pu mesurer la vitesse de saut des gouttes allant jusqu'à 1,5 μm. Nous avons mis en évidence que pour des gouttes de rayon inférieur à 5 μm, la dissipation visqueuse interne diminue la vitesse de décollage qui cesse alors de suivre la loi établie chapitre 4. Dans ce chapitre, nous avons proposé une correction à la loi précédente qui permet de rendre compte de ces observations.

L'approche en force du chapitre 4, ainsi que le modèle de dissipation visqueuse du chapitre 5, peuvent être utiles afin de mieux comprendre les phénomènes où la coalescence entre en jeu et pour lesquels un modèle en énergie ne permet pas de prédire quantitativement les comportements observés. On peut citer par exemple le mécanisme de sporulation des champignons ballistospores, qui implique un transfert de quantité de mouvement avec la coalescence d'une goutte avec une spore [10, 52, 44, 39] et qui pourrait être étudié par les techniques que nous avons développées.

Résistance aux liquides chauds

Dans la seconde partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés à un autre aspect de l'antibuée qui est le comportement des surfaces superhydrophobes exposées à de l'eau chaude.

Antibuée statique

Dans le chapitre 6, nous étudions la résistance des surfaces superhydrophobes aux liquides chauds. Celle-ci est limitée par la condensation dans les texturations qui maintiennent, en condition sèche, une couche d'air entre la surface et la goutte. Nous avons montré que la force d'adhésion engendrée par la buée dépend très fortement du pas des textures : plus les structures sont petites, plus la résistance à la buée est grande. Le modèle proposé dans cette étude décrit quantitativement les expériences et permet de prédire la taille des rugosités nécessaires pour obtenir une résistance donnée à la buée. Cette étude constitue aussi un test simple pour évaluer la qualité antibuée d'une surface : en déposant une goutte d'eau chaude sur le matériau incliné, on obtient immédiatement une idée de sa résistance à la condensation.

Une des questions levée par cette étude est de savoir comment croît une goutte d'eau entre quatre piliers. Lorsqu'ils sont hydrophobes, au moins deux scénarii sont possibles : le premier est une croissance latérale de la goutte qui ignore les piliers, le second est la croissance verticale d'une goutte bloquée par le contact avec des textures hydrophobes qu'il est défavorable de mouiller. Il serait utile de développer expérimentalement cette étude en observant le comportement de gouttes nourries entre quatre piliers.

Antibuée dynamique

L'étude du chapitre 6 réalisée en statique ne prend pas en compte la dynamique propre de formation de la buée sous la goutte. Dans le chapitre 7, nous avons considéré un cas pratique important, celui des impacts de gouttes d'eau chaude. Contrairement aux propriétés antibuée précédentes, des piliers micrométriques peuvent alors être plus performants que des piliers nanométriques. Ce résultat, qui peut paraître surprenant, tire son origine dans le temps nécessaire à la buée pour se former : plus les piliers sont hauts, plus le temps de croissance requis pour remplir les textures est grand. Nous avons développé un modèle qui permet de prédire l'adhésion lors d'impacts de gouttes d'eau chaude.

L'adhésion de ces gouttes vient d'un phénomène de changement d'état rapide lors de l'impact. Une extension naturelle de ce travail serait de s'intéresser à une autre situation de changement d'état à l'impact : le givrage des ailes d'avions. Lorsque des gouttes d'eau surfondue impactent les avions, elles peuvent geler au contact et créer des accumulations de glace. Ce givrage peut avoir des conséquences catastrophiques, et notre approche de l'antibuée peut permettre d'améliorer ces propriétés cruciales en aéronautique.

Réduction d'échelle

De manière plus générale, nous avons dans cette thèse traité de la réduction d'échelle des rugosités des surfaces superhydrophobes. Nous avons vu les propriétés antibuée qui apparaissent alors, ainsi que l'avantage optique que cela constitue. Cependant, l'usage de ces technologies est conditionnée à une question essentielle : celle de leur résistance mécanique. Une première réponse à cette question existe en utilisant des traitements renouvelables comme le Glaco, que nous avons largement décrit dans cette thèse. Son application étant facile et rapide, il est possible de régénérer les propriétés superhydrophobes à moindre coût. L'autre solution est de graver des structures dans le matériau. Leur résistance mécanique est alors cruciale puisqu'il est difficile de les recréer. Nous n'avons pas pu lors de cette thèse discuter ce sujet. Cependant, la réduction d'échelle vers la centaine de nanomètre est prometteuse d'un point de vue mécanique : des études montrent une augmentation de la résistance mécanique en compression lorsque la taille des piliers diminue [25, 27]. Là encore, des tests quantitatifs seraient précieux dans un avenir proche.

Troisième partie

Annexes

Chapitre 8

Modélisation optique du Glaco

Sommaire

7.1 Introduction 121
7.2 Expériences 122
7.2.1 Dispositif expérimental 122
7.2.2 Résultats 124
7.3 Modèle 125
7.3.1 Temps de contact local 126
7.3.2 Adhésion effective 127
7.3.3 Hauteur de rebond 128
7.4 Conclusion 129

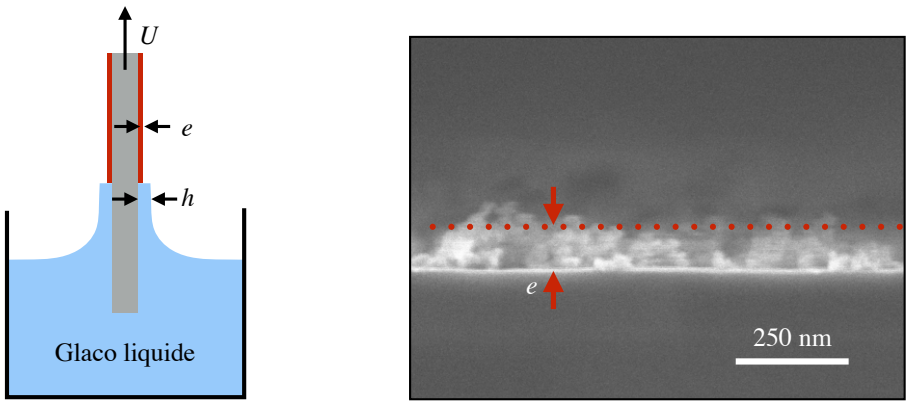
8.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'objet est de modéliser les propriétés optiques du Glaco, pour cela nous allons étudier l'épaisseur de la couche poreuse de silice déposée lors d'un traitement au Glaco par dip-coating. Puis, nous étudierons les propriétés antireflets de ces traitements de surface et nous proposerons une modélisation de leurs comportements optiques.

8.2 Épaisseur d'un traitement au Glaco par dip-coating

8.2.1 Principe de l'expérience

Afin de connaître les propriétés optiques du Glaco, il nous faut déterminer l'épaisseur de la couche de nanobilles de silice que l'on dépose. Pour obtenir un dépôt contrôlé et reproductible, on réalise un traitement par dip-coating d'un wafer de silicium. Le substrat est immergé dans une solution de Glaco, puis on l'extrait verticalement à vitesse U constante, on schématise cette expérience sur la Figure 8.1a.



(a) (b)

FIGURE 8.1 – (a) Schéma de principe du traitement par dip-coating. Le substrat (ici en gris) est extrait d'un bain de Glaco liquide à vitesse contrôlée U. La viscosité entraine un film liquide d'épaisseur h, fixée par la loi de Landau-Levich-Derjaguin pour un substrat lisse. Ce film s'évapore pour laisser une fine couche solide d'épaisseur e. (b) Image MEB d'une section d'un wafer de silicium traité au Glaco. L'épaisseur e de la couche solide est marquée en rouge.

Par entrainement visqueux, une couche de liquide d'épaisseur h est laissée sur la surface, le solvant de celle-ci s'évapore pour laisser place à une couche de Glaco solide d'épaisseur moyenne e. La Figure 8.1b montre une image MEB d'une coupe d'un wafer de silicium couvert d'un tel dépôt. Pour mesurer l'épaisseur, on clive le substrat et on effectue une métallisation avec de l'or pour obtenir une meilleure image lors de l'observation de la tranche au MEB.

8.2.2 Mesure d'épaisseur

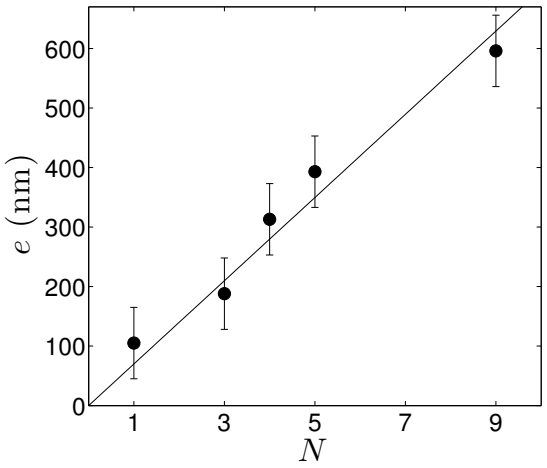


FIGURE 8.2 – Épaisseur de Glaco solide déposée sur le substrat de silicium en fonction du nombre de traitement N (ronds noirs). Chaque traitement est réalisé à vitesse $U = 500$ μm/s, un délai de 30 minutes est laissé entre chaque traitement jusqu'à évaporation complète du solvant. En trait plein, on trace le meilleur ajustement linéaire $e = 70N$ nm.

On trace sur la Figure 8.2 l'épaisseur de Glaco en fonction du nombre de traitements. Tout les traitements sont réalisés dans les mêmes conditions et à la même vitesse $U = 500$ μm/s. Dans ce problème, c'est le nombre capillaire qui intervient, il compare les effets visqueux aux effets de tension de surface. Il s'écrit $Ca = \eta U/\gamma$, avec η la viscosité du liquide, et γ, sa tension de surface. Cette vitesse U correspond à un nombre capillaire d'environ 6.10^{-5}. Aux incertitudes près (liées à la difficulté de la mesure sur la vue en tranche au MEB, ainsi qu'aux inhomogénéités d'épaisseur), l'épaisseur semble varier linéairement avec le nombre de traitements.

8.2.3 Modélisation

On fait comme hypothèse que la couche solide formée, d'épaisseur e, est de densité constante et qu'elle est le résidu à sec de la couche d'épaisseur h de liquide déposée. Nous avons mesuré la fraction massique w en Glaco solide contenue dans du Glaco liquide à l'aide d'une balance. Nous avons mesuré $w = 0{,}4$ %.

Évaluons l'épaisseur de la couche compacte solide formée de Glaco par évaporation du liquide. La silice a une densité par rapport à l'eau d de 2,2. Le Glaco liquide étant majoritairement de l'isopropanol, sa densité d_{Gl} à 20°C est d'environ 0,79. Ainsi si la couche est une couche de silice dense, alors son épaisseur sera donnée par la relation suivante :

$$e = wh\frac{d_{Gl}}{d} \tag{8.1}$$

Nous allons maintenant déterminer l'épaisseur h déposée. Lorsque le solide est lisse, l'épaisseur de la couche de liquide est donnée par la loi de Landau-Levich-Derjaguin :

$$h = 0{,}94\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}Ca^{2/3} \tag{8.2}$$

avec γ la tension de surface de l'isopropanol, ρ sa densité, g l'accélération de pesanteur et $Ca = \eta U/\gamma$ le nombre capillaire.

Comme le montre Seiwert *et al.* [49], un solide texturé peut apporter une modification à cette loi. Dans les conditions de notre expérience, le nombre capillaire est de 6.10^{-5}, cela correspond pour le Glaco à une épaisseur liquide prévue par l'équation (8.2) de 2,4 μm. Elle est très grande devant la profondeur des textures formées par les précédents traitements, d'après Seiwert, dans ce cas tout se passe comme si on avait un substrat lisse. h est donc donné simplement par l'équation (8.2).

On peut alors estimer e, pour une structure uniforme avec w = 0,4%. On obtient e = 3,6 nm, or on mesure une épaisseur réelle de l'ordre de 60 nm par couche. Cela signifie que la couche de Glaco est poreuse à 94%. Cette porosité est en effet observée qualitativement sur les images MEB, elles montrent une structure peu remplie. De plus, l'angle de contact d'une goutte sur un tel traitement est élevé, de l'ordre de 165°, si l'on considère que l'hydrophobie intrinsèque des billes de silice est caractérisée par un angle de contact θ_0 de 120°, on obtient via la relation de Cassie-Baxter que la fraction surfacique solide est de l'ordre de 6 %. C'est la valeur à laquelle on s'attend avec une telle porosité et si l'on fait une coupe horizontale.

L'expression de l'épaisseur de Glaco déposée est donc :

$$h = 0{,}94 \frac{w}{1-P} \frac{d_{Gl}}{d} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} Ca^{2/3} \tag{8.3}$$

avec P la porosité.

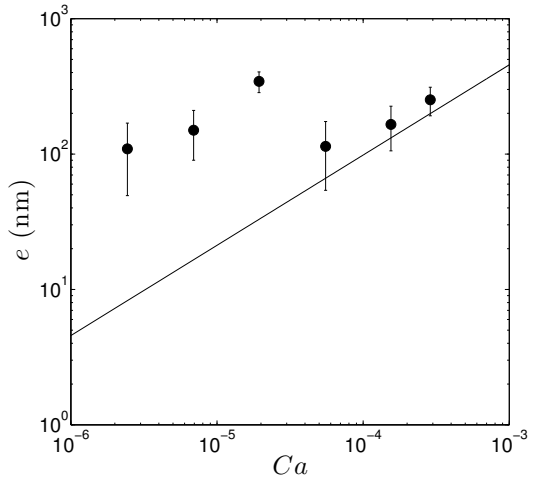


FIGURE 8.3 – Épaisseur de couche e de Glaco en fonction du nombre capillaire Ca (ronds noirs). En trait plein, loi de Landau-Levich-Derjaguin avec le meilleur ajustement obtenu sur la Figure 8.2.

Pour vérifier la validité de ce raisonnement, on peut faire varier la vitesse de déposition et mesurer l'épaisseur de la couche e. Nous avons donc réalisé une autre série d'expérience où nous avons changé la vitesse de déposition, on obtient ainsi une variation du nombre capillaire sur une gamme assez grande. Nous voulons pour tester ce modèle vérifier que l'épaisseur suit bien une loi de Landau-Levich-Dejarguin. On trace sur la Figure 8.3, l'épaisseur e en fonction du nombre capillaire Ca en échelle log/log. On observe sur cette figure qu'à des nombres capillaires supérieurs à 2.10^{-5}, l'épaisseur déposée varie avec $Ca^{2/3}$ comme prédit par notre modèle.

Cependant pour des nombres capillaires plus faibles, on dévie de cette loi, l'épaisseur déposée est beaucoup plus grande que la prédiction. Dans ces régimes, la plaque sort très lentement du bain, l'évaporation du film se fait quasiment à la même vitesse que l'extraction. On peut imaginer que l'on ait un effet tâche de café avec une accumulation de particules par évaporation dans ce coin. Pour éviter cela, on se placera dans un régime ou le nombre capillaire est grand devant sa valeur critique $Ca_c = 2.10^{-5}$, cela correspond pour le Glaco à une vitesse supérieure à 200 μm/s.

8.3 Modélisation optique d'une couche de Glaco

8.3.1 Mesure de transmissivité sur Glaco

Nous avons effectué des mesures de transmission pour différentes couches de Glaco (différentes épaisseurs). On détermine l'épaisseur de ces couches avec la partie précédente.

On montre sur la Figure 8.4, l'évolution de la transmissivité par rapport à la référence (lame de verre nu).

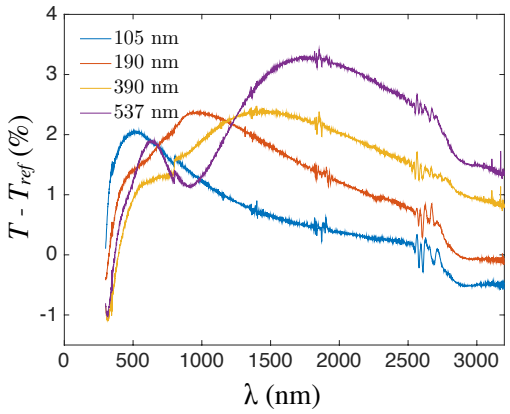


FIGURE 8.4 – Variation de transmissivité par rapport à la référence (verre nu) en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes épaisseurs de traitement Glaco.

On observe sur la Figure 8.4, que la transmission est améliorée pour des longueurs d'onde supérieures à environ 400 nm. En dessous on peut penser que des effets de diffusion apparaissent à cause de la taille des billes de Glaco. La transmission est donc améliorée, elle présente un maximum qui semble varier avec la longueur d'onde. On reporte sur la Figure 8.5 cette longueur d'onde λ_0 pour laquelle la transmission est maximum en fonction de l'épaisseur de la couche.

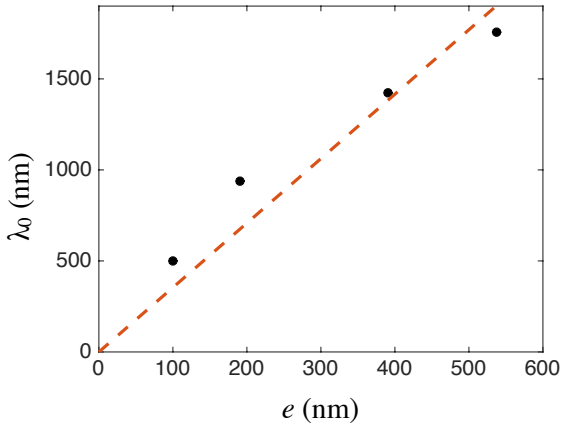


FIGURE 8.5 – Longueur d'onde de transmission maximale en fonction de l'épaisseur de la couche de Glaco. En pointillés, meilleur ajustement d'une loi linéaire : $\lambda = 3{,}3\ e$.

Afin d'obtenir une réflexion minimale, entre deux milieux d'indices n_0 et n_s, il est optimal d'avoir une couche d'épaisseur $\lambda/4$, et d'indice égal à la moyenne géométrique des deux couches : $n_c = (n_0 n_s)^{1/2}$. Pour minimiser par exemple les reflets entre du verre BK7 et l'air, comme $n_{BK7} = 1{,}51$ l'indice qu'il faut atteindre est de $n_c = 1{,}23$. L'épaisseur de la couche optimale est pour une longueur d'onde de 500 nm de 125 nm. Un moyen d'obtenir de tels indices effectifs est d'utiliser des couches poreuses.

Le Glaco étant une couche poreuse de nanobilles de silice, on peut essayer de le modéliser par un indice effectif dépendant de la porosité. Le matériau dont sont constituées les billes est selon nos informations (FDDS) de la silice d'indice $n_B \approx 1{,}5$. L'indice effectif d'une telle couche est donné par la formule suivante (d'après Yoldas *et al.* [63]) :

$$n_C = \sqrt{(1-P)(n_B^2 - 1) + 1} \tag{8.4}$$

avec P la porosité du matériau que l'on prend ici égale à 0,94. On obtient ainsi un indice effectif n_C de 1,04. Si l'on modélise le traitement par un couche mince d'épaisseur e et d'indice n_C, la longueur d'onde ayant la meilleure transmissivité est :

$$\lambda_0 = 4 n_C e \tag{8.5}$$

Si l'on considère les deux premiers points de la courbe, l'épaisseur que l'on a est de 105 puis 190 nm, ceci donne un lambda optimal de respectivement 490 et 890 nm en très bon accord avec les mesures. L'accord est cependant moins bon sur les points suivants.

On peut essayer d'affiner ce résultat en prenant en compte les variations de transmissivité en fonction de la longueur d'onde.

8.3.2 Modélisation par indice effectif

On effectue un calcul de couche mince en modélisant une couche de Glaco d'épaisseur e par une couche équivalente de même épaisseur et d'indice n_{eff} comme présenté sur la Figure 8.6.

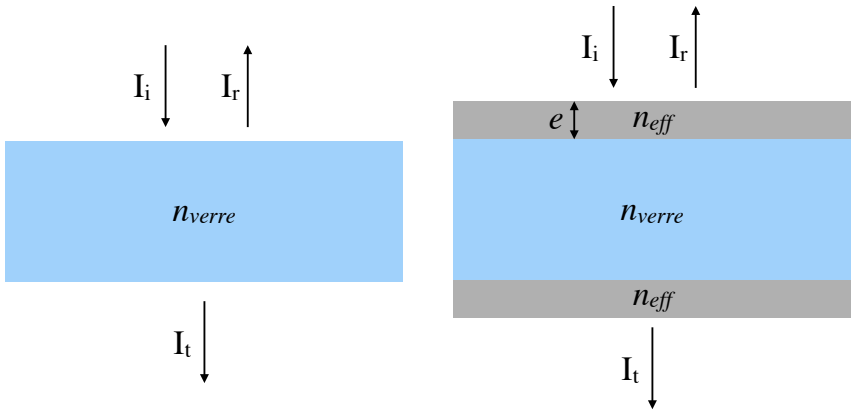


FIGURE 8.6 – Schéma de la modélisation par indice effectif. À gauche calcul de référence sur lame de verre simple, à droite modélisation de la lame traitée double couche au Glaco.

Dans nos mesures l'incertitude vient de deux facteurs, d'une part l'épaisseur réelle déposée, d'autre part la porosité de la couche qui peut varier en fonction du nombre de dépôts. On montre sur la Figure 8.7 les meilleurs ajustements du modèle de Glaco en couche mince utilisant l'équation (8.4) et en variant la porosité de la couche et sa hauteur. L'accord avec les valeurs expérimentales pour des longueurs d'onde supérieurs à 1 μm est très bon. En dessous, les maximas et minimas sont dans l'ensemble bien prédits, cependant leur amplitude n'est pas correcte. Une explication à ces phénomènes pour ces faibles longueurs d'onde vient de la diffusion par les nanoparticules de silice. On peut estimer son influence par un modèle simple, l'intensité transmise et non diffusée s'écrit :

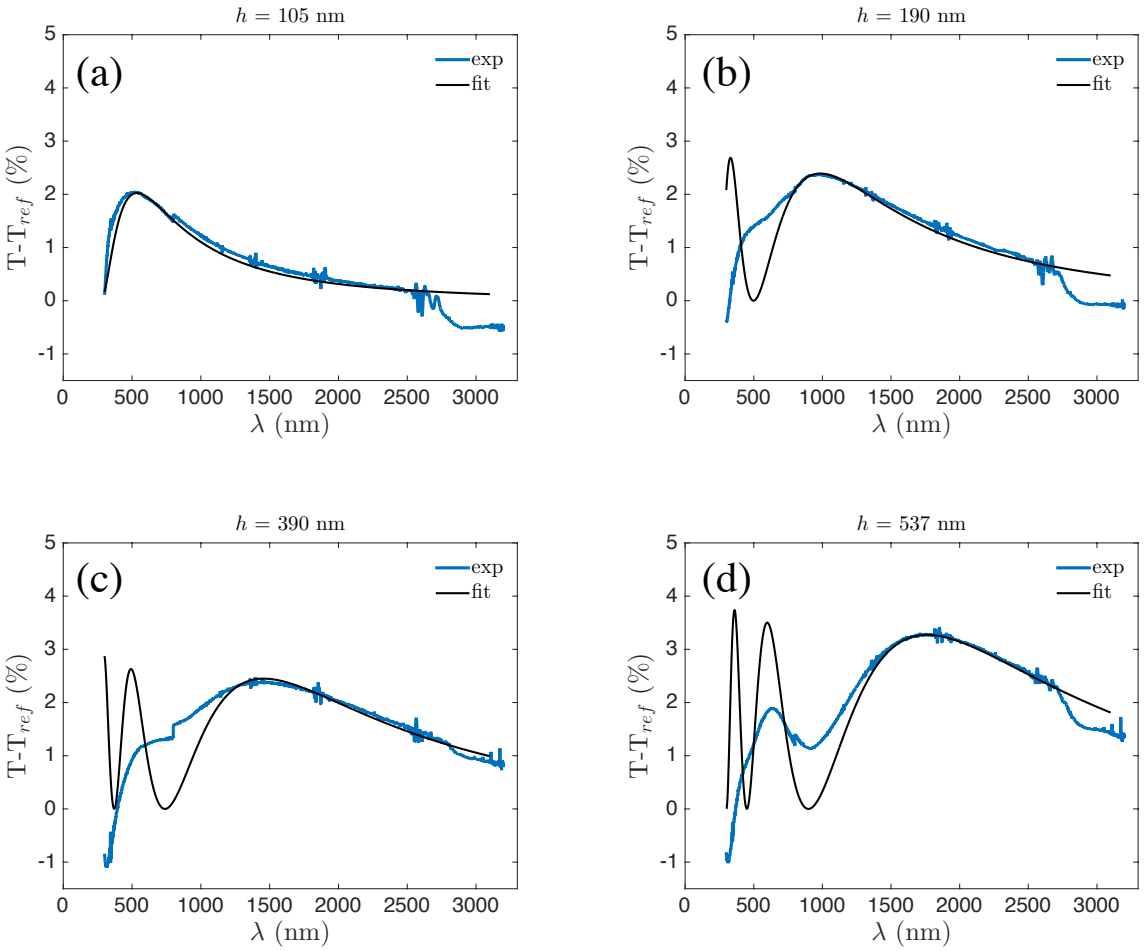


FIGURE 8.7 – Écart de transmission entre la lame traitée et la lame nue mesuré expérimentalement en bleu, et meilleur ajustement en noir. Les paramètres de porosité et d'épaisseur de couche des différents ajustements sont les suivants de (a) à (d) : [0,943 132 nm], [0,928 239 nm], [0,924 355 nm], [0,89 424 nm]

$$I_t = I_0 \exp(-Ne\sigma) \tag{8.6}$$

avec, N la densité de particules qui diffusent, σ la section efficace de diffusion, et e l'épaisseur de la couche mince.

On peut estimer la section efficace de diffusion à celui d'une sphère de rayon a :

$$\sigma = \frac{160\pi^5 a^6}{3\lambda^4} \tag{8.7}$$

La densité de particules diffusantes peut-être estimée grâce à la porosité et la taille typique des particules. Les images MEB nous montrent une taille de l'ordre de 7 nm pour le rayon des particules de silice. La densité de particule s'exprime :

$$N = \frac{12(1-P)}{\pi a^3} \tag{8.8}$$

Comme la lumière traverse deux fois une interface diffusante, on aura donc par rapport au modèle précédent (T_{cm}), une transmissivité $T_{diff} = T_{cm} e^{-2Ne\sigma}$.

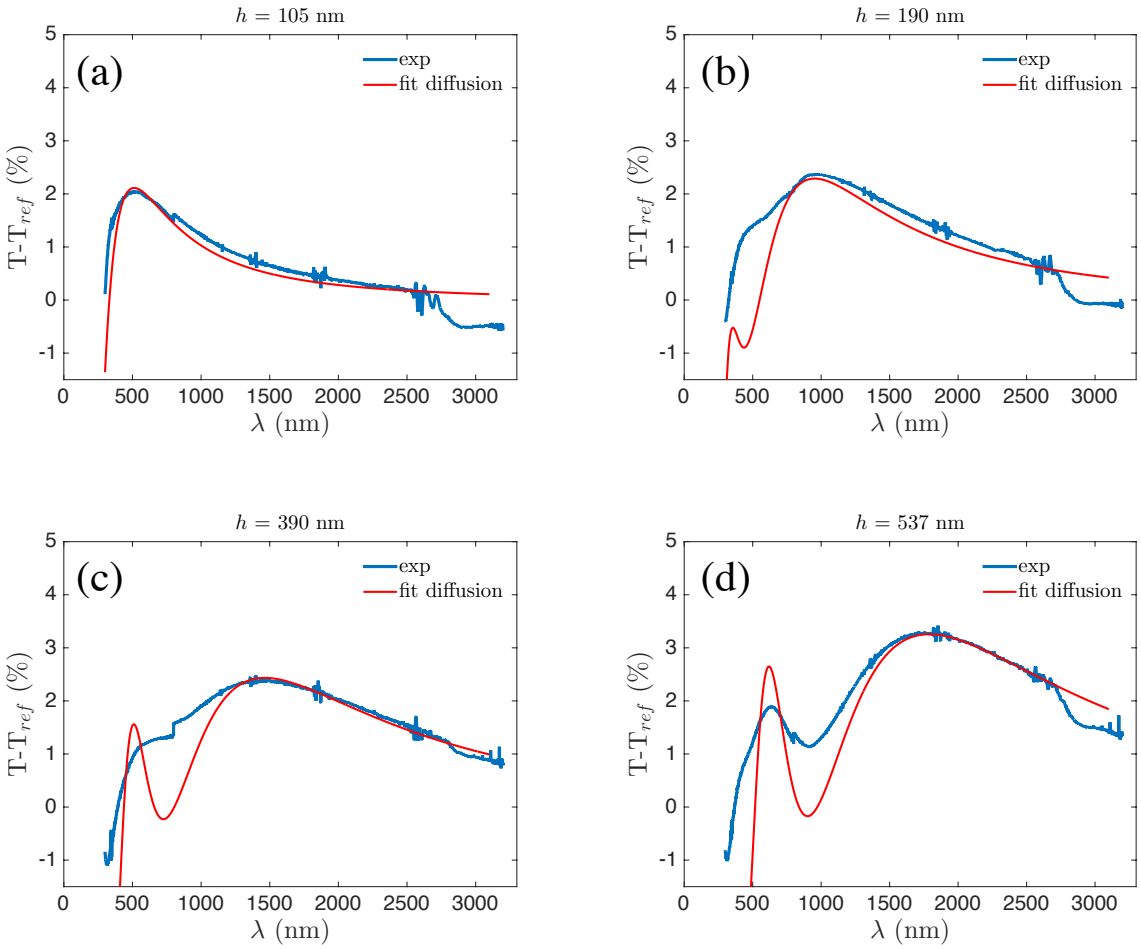


FIGURE 8.8 – Écart de transmission entre la lame traitée et la lame nue mesuré expérimentalement en bleu et meilleur ajustement avec diffusion en rouge. Les paramètres de porosité et d ?épaisseur de couche des différents ajustements sont les suivants de (a) à (d) : [0,93 113 nm], [0,93 228 nm], [0,924 355 nm], [0,89 430 nm].

On trace en rouge, sur la Figure 8.8, les meilleurs ajustements pour une taille de particule fixée à un diamètre de 15 nm mesuré au MEB et pour des épaisseurs et porosités variables.

Il est très intéressant de noter que indépendamment de la méthode utilisée, (étude de l'épaisseur ou optique), la porosité que l'on obtient est dans les deux cas de 0,94 %. Les deux méthodes sont donc très cohérentes. Il reste cependant un écart entre notre modélisation et les mesures effectuées pour les longueurs d'onde diffusantes. Il vient probablement du fait que notre modèle ne tient pas compte de la polydispersité des tailles des particules de silice. Pour une meilleure modélisation, une telle modification pour être utile. Cependant ce modèle permet déjà de prédire correctement le comportement optique optimal du Glaco.

8.3.3 Comportement infrarouge

On montre sur la Figure 8.9, les mesures effectuées du Glaco déposé sur un substrat transparent dans l'infrarouge : l'arséniure de Gallium ($AsGa$).

On observe sur cette courbe que le Glaco permet la transmission dans presque tout le domaine infrarouge, il a cependant une forte absorption vers $\lambda = 9$ μm, cela est dû aux vibrations de la liaison Si-O-Si qui absorbe dans cette bande. Il pourrait être intéressant de créer un traitement utilisant des nanoparticules transparentes dans l'infrarouge pour obtenir la même propriété de superhydrophobie dans cette gamme de longueur d'onde.

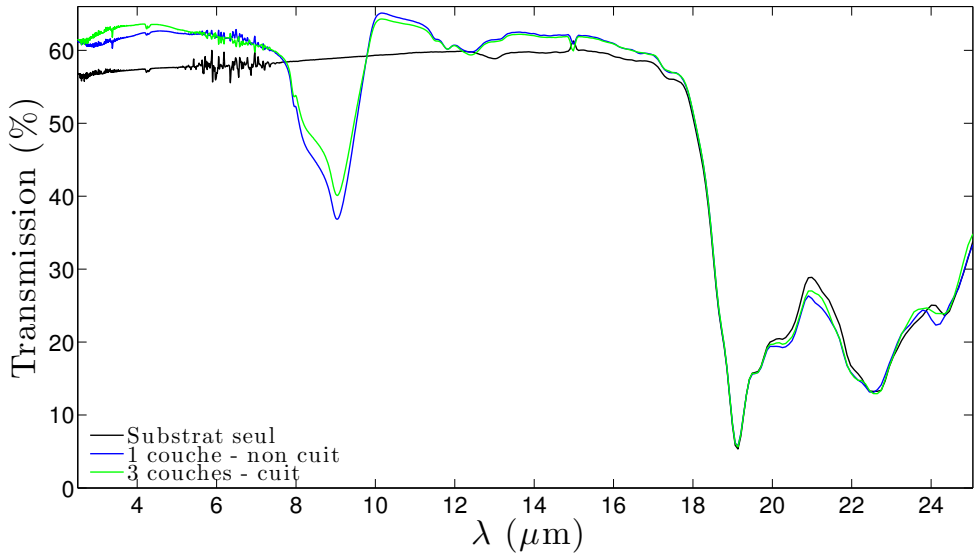


FIGURE 8.9 – Mesure de transmissivité sur $AsGa$ couvert d'un traitement Glaco en fonction de la longueur d'onde.

8.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit comment contrôler l'épaisseur de la couche de Glaco déposée en fonction de la vitesse de dip-coating.

Nous avons ensuite mesuré les propriétés optiques en transmission du Glaco, celui-ci s'avère être un antireflet dans le domaine visible et proche infrarouge. Nous avons ensuite proposé un modèle de couche mince, d'indice effectif et de diffusion qui permet de rendre compte précisément du comportement du Glaco en fonction de la longueur d'onde utilisée.

Enfin, nous présentons des mesures de transmission du Glaco dans l'infrarouge proche et lointain, on remarque que celui-ci absorbe vers 9 μm à cause de la silice. Pour éviter cela, on pourrait modifier le type de particule et les remplacer par d'autres transparentes à ces longueurs d'ondes. On obtiendrait alors un traitement superhydrophobe simple à utiliser et à renouveler qui aurait des bonnes propriétés optiques sur une large bande de longueur d'onde.

Type : Technique de micro-fabrication - Auteur : Mouterde - Version : 1.1 - Date : Août 2015.

Réalisation d'un moule en PDMS d'une surface texturée et de répliques en NOA

Le préalable à cette technique est d'avoir une surface texturée solide (SU8 avec hard bake par exemple). Lorsque les textures sont très compactes il y a risque que cela ne fonctionne pas de même quand le rapport d'aspect est très grand. Le matériel que l'on utilise est de la NOA61 que l'on peut se procurer sur Thorlabs par exemple :
http://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=NOA61

Réalisation du moule en PDMS :

- **Mélanger** le PDMS avec le réticulant en proportion 10:1 en masse. Bien mélanger les deux ensembles avec une touillette.
- Mettre le PDMS à **dégazer** dans une cloche à vide (1h par exemple). Cela permet d'enlever les bulles que l'on a incorporées lors du mélange.
- Dans une boite de Pétri en plastique déposer la surface à mouler (propre) au fond face vers le haut, puis **recouvrir du PDMS**. L'épaisseur de PDMS doit être d'environ 6 mm au dessus de la surface.
- Mettre la boite dans la cloche à vide pour **enlever les bulles restantes** au maximum. Une astuce pour enlever les grosses bulles plus rapidement peut-être de casser le vide brutalement et de le reformer plusieurs fois.
- Une fois les dernières bulles disparues (30 min après par exemple), sortir la boite et la mettre à **l'étuve à environ 70°C pendant 2 heures**.
- Une fois le PDMS réticulé, le sortir de l'étuve. A l'aide d'éthanol et d'une lame, décoller les bords du PDMS de la boite. Essayer de soulever le tout doucement pour ne pas casser la surface. **Décoller doucement la surface** du PDMS en faisant infiltrer de l'**éthanol** entre les deux. Ne surtout pas forcer si vous utilisez un substrat en silicium… Si tout va bien vous avez un moule en PDMS, il est plus simple de couper le bord du PDMS pour avoir une surface du moule la plus plate possible.

Réalisation d'un moulage en NOA :

- Commencer par **allumer la lampe UV** qui doit prendre le temps de chauffer.
- Mettre le **moule en PDMS sous un vide puissant** (cloche à vide, ou vide d'un plasma cleaner par exemple) pendant au moins 5 minutes. Cela permet de diminuer la quantité de gaz dissoute que le PDMS contient et d'ainsi mieux faire rentrer la NOA.
- Disposer une **noix de NOA sur une plaque de verre** (en tout cas suffisamment pour que la NOA s'étale bien sous au moins tout le moule). Vous pouvez pour des raisons pratiques poser par exemple la NOA sur une lame de microscope, vous verrez à l'usage qu'il est aussi très pratiquer d'encadrer cette lame de deux autres lames de part et d'autre. Cela permet à l'excès de NOA d'aller sur un substrat que l'on pourra facilement enlever, cela évite ainsi de coller la lame de verre à la table ou au substrat en dessous…
- **Appliquer le moule** en PDMS sur la NOA et appuyer légèrement jusqu'à ce qu'elle soit étalée sous tout le motif.
- Passer la NOA à la **lampe UV** à pleine puissance durant 30 secondes.
- **Décoller** doucement le moule de la NOA en essayant de plier le moins possible le moule.
- Une fois le moule décollé vous pouvez supprimer les lames en verre des bords puis repasser la surface en NOA sous la **lampe UV durant 1min30** environ. Cela permet de réticuler la couche de la NOA qui était en contact avec le PDMS. (La NOA peut-être utilisée pour faire des canaux car la couche en contact avec le PDMS ne réticule pas à cause de l'oxygène présent dans le PDMS. Certains font des canaux avec en faisant des murs en NOA puis en collant une autre plaque de verre sur le dessus lors de la réticulation de la couche extérieur).
- Fini ! Plus qu'à recommencer et tout ranger.

Bibliographie

[1] W Bai and CA Ross. Functional nanostructured materials based on self-assembly of block copolymers. *MRS Bulletin*, 41(02) :100–107, 2016.

[2] Wilhelm Barthlott and Christoph Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1) :1–8, 1997.

[3] Denis Bartolo, Farid Bouamrirene, Émilie Verneuil, Axel Buguin, Pascal Silberzan, and Sébastien Moulinet. Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 74(2) :299, 2006.

[4] R Becker and W Döring. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der Physik*, 416(8) :719–752, 1935.

[5] D Beysens. The formation of dew. *Atmospheric research*, 39(1) :215–237, 1995.

[6] D Beysens, A Steyer, P Guenoun, D Fritter, and CM Knobler. How does dew form ? *Phase Transitions : A Multinational Journal*, 31(1-4) :219–246, 1991.

[7] Jonathan B Boreyko and Chuan-Hua Chen. Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces. *Physical Review Letters*, 103 :184501, 2009.

[8] Jonathan B Boreyko, Ryan R Hansen, Kevin R Murphy, Saurabh Nath, Scott T Retterer, and C Patrick Collier. Controlling condensation and frost growth with chemical micropatterns. *Scientific reports*, 6, 2016.

[9] Philippe Bourrianne. *Non-mouillant et température.* PhD thesis, Université Paris Science Lettre, 2016.

[10] A. H. Reginald Buller. *Researches on Fungi*, volume 1. Longmans, Green, and Co., London, 1909.

[11] ABD Cassie and S Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40 :546–551, 1944.

[12] Antonio Checco, Benjamin M Ocko, Atikur Rahman, Charles T Black, Mykola Tasinkevych, Alberto Giacomello, and Siegfried Dietrich. Collapse and reversibility of the superhydrophobic state on nanotextured surfaces. *Physical Review Letters*, 112(21) :216101, 2014.

[13] Antonio Checco, Atikur Rahman, and Charles T Black. Robust superhydrophobicity in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly. *Advanced Materials*, 26(6) :886–891, 2014.

[14] Yang-Tse Cheng and Daniel E Rodak. Is the lotus leaf superhydrophobic ? *Applied Physics Letters*, 86 :144101, 2005.

[15] Yang-Tse Cheng, Daniel E Rodak, Anastasios Angelopoulos, and Ted Gacek. Microscopic observations of condensation of water on lotus leaves. *Applied Physics Letters*, 87 :194112, 2005.

[16] Stephen Y Chou, Peter R Krauss, and Preston J Renstrom. Imprint lithography with 25-nanometer resolution. *Science*, 272(5258) :85, 1996.

[17] Pierre Simon de Laplace. $\frac{1}{4}$uvres complètes de laplace, t. iv, supplément au livre x du traité de la mécanique céleste. 1805.

[18] Aránzazu del Campo and Eduard Arzt. Fabrication approaches for generating complex micro-and nanopatterns on polymeric surfaces. *Chemical reviews*, 108(3) :911–945, 2008.

[19] Louis Dellieu, Michaël Sarrazin, Priscilla Simonis, Olivier Deparis, and Jean Pol Vigneron. A two-in-one superhydrophobic and anti-reflective nanodevice in the grey cicada cicada orni (hemiptera). *Journal of Applied Physics*, 116(2) :024701, 2014.

[20] Xu Deng, Lena Mammen, Hans-Jürgen Butt, and Doris Vollmer. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating. *Science*, 335(6064) :67–70, 2012.

[21] Christian Dorrer and Jürgen Rühe. Wetting of silicon nanograss : from superhydrophilic to superhydrophobic surfaces. *Advanced Materials*, 20(1) :159–163, 2008.

[22] Renaud Dufour, Guillaume Perry, Maxime Harnois, Yannick Coffinier, Vincent Thomy, Vincent Senez, and Rabah Boukherroub. From micro to nano reentrant structures : hysteresis on superomniphobic surfaces. *Colloid and Polymer Science*, 291(2) :409–415, 2013.

[23] Ryan Enright, Nenad Miljkovic, Ahmed Al-Obeidi, Carl V Thompson, and Evelyn N Wang. Condensation on superhydrophobic surfaces : The role of local energy barriers and structure length scale. *Langmuir*, 28(40) :14424–14432, 2012.

[24] J Frenkel. A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena. *The Journal of Chemical Physics*, 7(7) :538–547, 1939.

[25] CP Frick, BG Clark, S Orso, AS Schneider, and E Arzt. Size effect on strength and strain hardening of small-scale [111] nickel compression pillars. *Materials Science and Engineering : A*, 489(1) :319–329, 2008.

[26] Xuefeng Gao, Xin Yan, Xi Yao, Liang Xu, Kai Zhang, Junhu Zhang, Bai Yang, and Lei Jiang. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Advanced Materials*, 19(17) :2213–2217, 2007.

[27] Julia R Greer and Jeff Th M De Hosson. Plasticity in small-sized metallic systems : Intrinsic versus extrinsic size effect. *Progress in Materials Science*, 56(6) :654–724, 2011.

[28] Yi-Fan Huang, Surojit Chattopadhyay, Yi-Jun Jen, Cheng-Yu Peng, Tze-An Liu, Yu-Kuei Hsu, Ci-Ling Pan, Hung-Chun Lo, Chih-Hsun Hsu, Yuan-Huei Chang, et al. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures. *Nature nanotechnology*, 2(12) :770–774, 2007.

[29] Dimo Kashchiev. *Nucleation*. Butterworth-Heinemann, 2000.

[30] S. Khandekar and K. Muralidhar. *Dropwise condensation on inclined textured surfaces*. Springer, 2014.

[31] Moon-Kyung Kim, Hyeongyun Cha, Patrick Birbarah, Shreyas Chavan, Chen Zhong, Yuehan Xu, and Nenad Miljkovic. Enhanced jumping-droplet departure. *Langmuir*, 31(49) :13452–13466, 2015.

[32] Xue-Mei Li, David Reinhoudt, and Mercedes Crego-Calama. What do we need for a superhydrophobic surface ? a review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 36(8) :1350–1368, 2007.

[33] Fangjie Liu, Giovanni Ghigliotti, James J Feng, and Chuan-Hua Chen. Numerical simulations of self-propelled jumping upon drop coalescence on non-wetting surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 752 :39–65, 2014.

[34] Fangjie Liu, Giovanni Ghigliotti, James J Feng, and Chuan-Hua Chen. Self-propelled jumping upon drop coalescence on leidenfrost surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 752 :22–38, 2014.

[35] H Lorenz, M Despont, N Fahrni, N LaBianca, P Renaud, and P Vettiger. Su-8 : a low-cost negative resist for mems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7(3) :121, 1997.

[36] L Mahadevan and Yves Pomeau. Rolling droplets. *Physics of fluids*, 11(9) :2449–2453, 1999.

[37] Nenad Miljkovic, Daniel J Preston, Ryan Enright, and Evelyn N Wang. Electrostatic charging of jumping droplets. *Nature communications*, 4, 2013.

[38] Ma Rosario Rodríguez Niño and JM Rodríguez Patino. Surface tension of bovine serum albumin and tween 20 at the air-aqueous interface. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(10) :1241–1248, 1998.

[39] Xavier Noblin, Sylvia Yang, and Jacques Dumais. Surface tension propulsion of fungal spores. *Journal of Experimental Biology*, 212(17) :2835–2843, 2009.

[40] C.W. Oatley, W.C. Nixon, and R.F.W. Pease. Scanning electron microscopy. In L. Marton, editor, *Scanning Electron Microscopy*, volume 21 of *Advances in Electronics and Electron Physics*, pages 181 – 247. Academic Press, 1966.

[41] Periklis Papadopoulos, Lena Mammen, Xu Deng, Doris Vollmer, and Hans-Jürgen Butt. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(9) :3254–3258, 2013.

[42] Kyoo-Chul Park, Hyungryul J Choi, Chih-Hao Chang, Robert E Cohen, Gareth H McKinley, and George Barbastathis. Nanotextured silica surfaces with robust superhydrophobicity and omnidirectional broadband supertransmissivity. *ACS nano*, 6(5) :3789–3799, 2012.

[43] Adam T Paxson and Kripa K Varanasi. Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces. *Nature communications*, 4 :1492, 2013.

[44] Anne Pringle, Sheila N Patek, Mark Fischer, Jessica Stolze, and Nicholas P Money. The captured launch of a ballistospore. *Mycologia*, 97(4) :866–871, 2005.

[45] D Richard and D Quéré. Bouncing water drops. *EPL (Europhysics Letters)*, 50(6) :769, 2000.

[46] Denis Richard, Christophe Clanet, and David Quéré. Surface phenomena : Contact time of a bouncing drop. *Nature*, 417(6891) :811–811, 2002.

[47] Konrad Rykaczewski, William A Osborn, Jeff Chinn, Marlon L Walker, John Henry J Scott, Wanda Jones, Chonglei Hao, Shuhuai Yao, and Zuankai Wang. How nanorough is rough enough to make a surface superhydrophobic during water condensation ? *Soft Matter*, 8(33) :8786–8794, 2012.

[48] Konrad Rykaczewski, Adam T Paxson, Sushant Anand, Xuemei Chen, Zuankai Wang, and Kripa K Varanasi. Multimode multidrop serial coalescence effects during condensation on hierarchical superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 29(3) :881–891, 2013.

[49] Jacopo Seiwert, Christophe Clanet, and David Quéré. Coating of a textured solid. *Journal of Fluid Mechanics*, 669 :55–63, 2011.

[50] DG Stavenga, S Foletti, G Palasantzas, and K Arikawa. Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies. *Proceedings of the Royal Society of London B : Biological Sciences*, 273(1587) :661–667, 2006.

[51] Cher Ming Tan, Weibo Yu, and Jun Wei. Comparison of medium-vacuum and plasma-activated low-temperature wafer bonding. *Applied physics letters*, 88(11) :4102, 2006.

[52] JCR Turner and J Webster. Mass and momentum transfer on the small scale : how do mushrooms shed their spores ? *Chemical Engineering Science*, 46(4) :1145–1149, 1991.

[53] Kripa K Varanasi, Ming Hsu, Nitin Bhate, Wensha Yang, and Tao Deng. Spatial control in the heterogeneous nucleation of water. *Applied Physics Letters*, 95(9) :094101, 2009.

[54] M Fátima Vaz and MA Fortes. Grain size distribution : The lognormal and the gamma distribution functions. *Scripta metallurgica*, 22(1) :35–40, 1988.

[55] Jean Louis Viovy, Daniel Beysens, and Charles M Knobler. Scaling description for the growth of condensation patterns on surfaces. *Physical Review A*, 37(12) :4965, 1988.

[56] M Volmer and A Weber. Keimbildung in übersättigten gebilden (nucleation of supersaturated structures). *Z. Physikal. Chemie*, 119 :277–301, 1926.

[57] Robert N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994, 1936.

[58] Robert N Wenzel. Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical Chemistry*, 53(9) :1466–1467, 1949.

[59] Kevin A Wier and Thomas J McCarthy. Condensation on ultrahydrophobic surfaces and its effect on droplet mobility : ultrahydrophobic surfaces are not always water repellant. *Langmuir*, 22 :2433–2436, 2006.

[60] SJ Wilson and MC Hutley. The optical properties of'moth eye'antireflection surfaces. *Journal of Modern Optics*, 29(7) :993–1009, 1982.

[61] W Xu, Z Lan, BL Peng, RF Wen, and XH Ma. Effect of nano structures on the nucleus wetting modes during water vapour condensation : from individual groove to nano-array surface. *RSC Advances*, 6(10) :7923–7932, 2016.

[62] Wei Xu, Zhong Lan, Benli Peng, Rongfu Wen, and Xuehu Ma. Heterogeneous nucleation capability of conical microstructures for water droplets. *RSC Advances*, 5(2) :812–818, 2015.

[63] Bulent E Yoldas and Deborah P Partlow. Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications. *Thin Solid Films*, 129(1-2) :1–14, 1985.

[64] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 :65–87, 1805.

[65] Ja B Zeldovich. On the theory of new phase formation : cavitation. *Acta physicochim. URSS*, 18(1) :1–22, 1943.

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : ***Matériaux multifonctions : antipluie, antibuée, antireflets***

Mots clés : antibuée, anti buée, superhydrophe, matière molle, nanotextures, capillarité.

Résumé : Sur une surface couverte de microrugosités hydrophobes, l'eau est ultra-mobile. Ces surfaces sont appelées superhydrophobes : les rugosités retiennent une couche d'air sous la goutte qui est donc sur coussin d'air. En situations humides, la buée dans les textures altère ces propriétés. Il a été observé que les ailes des cigales, pourvues de nanocones, semblent être antibuée : des gouttes qui coalescent sur cette surface sautent.

Dans cette thèse, nous avons d'abord étudié la résistance des surfaces nanostructurées à la condensation de l'eau contenue dans l'air. Nous avons mis en évidence que les nanocones jointifs permettent d'éjecter la totalité des gouttes de buée qui fusionnent avec leurs voisines.

Nous avons ensuite testé la résistance des surfaces à l'eau chaude. En statique, plus une structure est compacte, plus elle résiste aux liquides chauds. À l'inverse, en dynamique, les surfaces de rugosité les plus grandes sont meilleures car la buée n'a pas le temps d'accrocher la goutte chaude en mouvement.

La réduction d'échelle qui permet l'apparition de ces propriétés anti-eau s'accompagne, pour certaines géométries de structure, de propriétés optiques antireflets exceptionnelles, ce qui montre finalement la possibilité d'engendrer, avec des textures contrôlées, des surfaces multifonctionnelles.

Title : ***Multifunctional materials: anti-rain, anti-fog, anti-reflection***

Keywords : anti-fog, anti fogging, superhydrphobic, soft matter, nanotextures, capillarity.

Abstract : A water drop deposited on a hydrophobic micrometric roughness is highly mobile. This property known as superhydrophobicity arises from the air trapped under the drop. However, when condensation forms within the textures, repellency is most often destroyed.

In this work, we explore the possibility to induce antifogging abilities using nanotextured materials, following the example of cicada's wings, shown to expel micrometric drops as they merge. Using model surfaces, we discuss the resistance of nanostructured materials to breath figures and show the full efficiency of nanocones: almost all the merging drops jump off the surface.

We also describe the adhesion of hot water drops on model nanotextures with various sizes. Our study shows that the denser the textures are, the more resistant the surface is to temperature effects. Surprisingly, we observe the opposite in dynamic conditions: higher structures let more to hot drops bounce. The time needed for condensation to fill the air gap under the drop can be greater than the bouncing time: condensation has no effect on adhesion.

Scale reduction of the structures generates those anti-rain and antifogging properties, but as first seen on moth's eyes, it can also lead to highly transparent materials, which we also discuss – coming to the conclusion that it is possible to create multifunctional materials using special, highly-defined textures.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France