



HAL
open science

Splendeur et misère de l'effet lotus

Mathilde Callies Reyssat

► **To cite this version:**

Mathilde Callies Reyssat. Splendeur et misère de l'effet lotus. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00154505

HAL Id: tel-00154505

<https://pastel.hal.science/tel-00154505>

Submitted on 13 Jun 2007

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité :
Physique des liquides

Présentée par

Mathilde CALLIES REYSSAT

pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse :

Splendeur et misère de l'effet lotus

Soutenue le 6 Mars 2007

devant le jury composé de :

Mme Claudine Biver	Examineur
M. Lydéric Bocquet	Rapporteur
Mme Anne-Marie Cazabat	Examineur
M. Frieder Mugele	Rapporteur
M. Christoph Neinhuis	Examineur
M. David Quéré	Directeur de thèse

La soutenance passée, une page se tourne... je voudrais en profiter pour remercier les différentes personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler et qui m'ont aidée de près ou de loin à réaliser ce travail.

Je voudrais tout d'abord remercier les membres de mon jury. Lydéric Bocquet et Frieder Mugele ont accepté de rapporter ce travail malgré le court délai que je leur ai laissé entre l'envoi du manuscrit et la date butoir de la fac... Qu'ils en soient chaleureusement remerciés. Merci également à Claudine Biver, Anne-Marie Cazabat et Christoph Neinhuis d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci Claudine d'avoir accepté de venir malgré ton récent changement de poste chez Essilor, Anne-Marie d'avoir présidé ce jury et Christoph d'avoir fait ce long chemin depuis Dresde pour assister à une soutenance en français ! La diversité de vos origines fut pour moi très enrichissante.

Ma profonde reconnaissance revient ensuite tout naturellement à David Quéré qui m'a encadré pendant ce travail. Merci David de m'avoir accueillie dans ton équipe lorsque j'étais en DEA et de m'avoir proposé ce sujet de thèse, riche en enjeux et en concurrences. Merci pour les nombreuses collaborations que tu m'as permis de réaliser et les incitations à présenter mon travail en France et à l'étranger. J'ai beaucoup appris au cours de ma thèse, tant du point de vue des expériences simples, des raisonnements en lois d'échelle que de la manière de présenter de manière attractive mes résultats. Je suis sûre que tout cela me servira plus tard, merci !

Merci enfin pour les discussions variées que nous avons eues, tant sociologiques, littéraires que gastronomiques. Ces trois années de thèse resteront pour moi inoubliables tant d'un point de vue scientifique que personnel.

J'ai eu la chance d'être liée au cours de ce travail à différents laboratoires. Ma thèse a d'abord débuté au laboratoire de Physique de la Matière Condensée au Collège de France sous la chaire de Pierre-Gilles de Gennes. Ces deux premières années de thèse m'ont permis de découvrir la recherche dans un petit monde presque familial. Merci à tous ceux qui ont contribué à cette bonne entente. Merci à Élie Raphaël (qui a accepté de reprendre la direction du laboratoire après Claudine Williams), Marie-Alice Guedeau-Boudeville (toujours prête à nous dépanner de matériel qui migrait inévitablement de sa salle de manip à la nôtre), Raymond Ober (pour ses programmes magiques et sa lunette monoculaire qu'il m'a gentiment cédée), Anne-Marie Cazabat (qui a tout d'abord réussi à me débloquer une bourse de thèse puis m'a gentiment permis d'utiliser un de ses microscopes chaque fois que j'en avais besoin), Marie-France Jestin (pour sa gentillesse et son efficacité hors-pair), Christophe Poulard (pour sa maîtrise des dépannages informatiques en tous genres), et tous les autres membres du labo qui ont participé à cette entente : Ashod Aradian, Damien Baigl, Sébastien Besson, Florence Bonamy, Hélène Bondil, Lahcène Cherfa, Josette Come-Gary, Françoise David,

Georges Debregeas, Geoffroy Guéna, Ahmed Hamraoui, Hubert Hervert, Gilles Jandeau, Alexandre Kabla, Josérita Labirin, Marie Lamblet, Liliane Léger, Maniya Maleki, Alexis Prévost, Sébastien Saint-Jean, Florent Saulnier, Takahiro Sakae, Tatania Schmatko, Julien Scheibert, Ludovic Tortech, Yoav Tsori, Laurianne Vagharchakian, Josselin Vasquez, Thomas Vilmin.

Une mention toute particulière revient à la grande famille des Quérettes qui m'a gentiment adoptée et faite reine lorsque le moment fut venu. Pascale Aussillous, la première reine, soutenait quasiment à mon arrivée au labo. Merci Pascale pour tes programmes sous Excel et ton accueil dans ton nouveau chez toi à Marseille. Élise Lorenceau, l'autoproclamée et Anne-Laure Biance à laquelle j'ai succédé, merci pour votre gentillesse et tout ce que vous m'avez transmis.

N'oublions pas la gent masculine : Frédéric Restagno qui m'a gentiment suivie pendant mon stage de DEA, Frédéric Chevy pour sa légendaire modestie, et Étienne Reyssat qui a tout essayé pour devenir Roi des Quérettes...

Je salue également José Bico, Denis Richard et Aurélie Lafuma, mes grands frères et soeur en superhydrophobie. J'espère avoir été une petite sœur à la hauteur !

Enfin, je souhaite beaucoup de bonheur aux jeunes qui nous succèdent : Guillaume Lagubeau, Anne Le Goff, Marie Le Merrer, Vincent Lambert et Jacopo Seiwert. Anne, je te confie la lourde charge de reine !

Le laboratoire du Collège fermant, notre équipe a ensuite été accueillie au laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes à l'ESPCI pour ma dernière année de thèse. Nous avons bénéficié d'une belle salle de manip voûtée dont la fraîcheur estivale fût bien appréciable. La découverte de ce nouvel environnement, si différent du laboratoire précédent de par sa taille, du nombre de ses chercheurs, de ses thématiques de recherche, fût une expérience vraiment intéressante. Merci à José-Édouardo Weisfreid, directeur du laboratoire et à tous ceux (trop nombreux pour être cités ici) qui nous ont permis de nous intégrer sans difficulté. Un remerciement tout particulier revient à l'équipe granulaire pour nous avoir permis d'utiliser quotidiennement leur "coin café" et à Laurent Quartier qui a cohabité avec nous dans notre "Loxam". Merci Laurent pour ta bonne humeur, tes dépannages en tous genres et le prêt de tes Miyazaki !

Ma thèse a bénéficié d'un financement de Bourse de Docteur Ingénieur cofinancé par Essilor et le CNRS. Cette interaction avec l'industrie fût très intéressante et enrichissante. Je tiens à remercier tout spécialement Claudine Biver, Mamonji Cadet, Christelle de Franco, Dominique Jeannin, Pascale Lacan et Laurianne Vagharchakian du centre de recherche Essilor International de Saint-Maur-des-Fossés pour le temps qu'ils m'ont consacré et les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Ma thèse a été rendue possible grâce à deux collaborations qui m'ont permis de fabriquer concrètement mes surfaces microtexturées : il s'agit de l'équipe microfluidique du Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN) situé à Marcoussis et du Service des Moyens en Microélectronique de l'ESIEE, situé à Noisy-le-Grand. Merci à Yong Chen et Anne Pépin de m'avoir accueillie dans leur équipe et de m'avoir ouvert la porte de la salle blanche du LPN ! Un grand merci à Anne Pépin qui a passé beaucoup de temps à me confectionner des masques optiques au masqueur électronique, Dominique Décanini qui m'a appris à découvrir le monde fabuleux des images MEB, Nathalie Bontoux pour les discussions que nous avons eues lors de nombreux covoiturage entre Paris et Marcoussis, Jean-Christophe Galas pour m'avoir si souvent prêté son ordinateur, Nathalie Bardoux et Christophe Dupuis pour leurs conseils en photolithographie sans oublier Fabrice Pardo qui m'a aidé à programmer des arrangements particuliers de plots, dont les surfaces à gradients de densité et les arrangements aléatoires.

Côté ESIEE, je voudrais remercier tout spécialement Tarik Bouriouna et Frédéric Marty pour leur accueil et la disponibilité qu'ils m'ont accordée.

Sans ces deux collaborations, je n'aurais pu réaliser de telles surfaces et mon travail de thèse aurait été tout différent. Merci !

Enfin, j'ai eu l'occasion de travailler avec d'autres chercheurs. Merci à : Ko Okumura, Chieko Ishino, Matthieu Léocmach (et Hidenori Hasimoto) qui m'ont accueillie au Japon et avec lesquels nous avons élucidé quelques mystères de l'imprégnation à deux dimensions, Jean-François Joanny pour l'échange que nous avons eu sur l'hystérésis de l'angle de contact, Xavier Noblin, alors post-doc à Harvard, avec lequel j'ai essayé (en vain !) d'étudier la condensation de vapeur d'eau sur les surfaces grâce à un MEB environmental, Lei Xu pour les échanges de mails sur les impacts anisotropes, Isabelle Génois qui m'a gentiment dépannée au MEB à l'ESPCI, Denis Bartolo et Sébastien Moulinet pour l'interaction que nous avons eue et qui a mené à deux publications conjointes, Élise Bourdin pour la patience et l'habileté avec lesquels elle a su maîtriser les impacts cristallographiques.

Il me reste à remercier ma famille qui a su m'encourager et me suivre dans cette aventure de la thèse. Merci Étienne pour tout ce que nous partageons ensemble et Jeanne pour avoir attendu patiemment que ma thèse soit finie pour pointer le bout de ton nez !

Table des matières

Introduction	11
1 Superhydrophobie	15
1.1 Quelques rappels sur les phénomènes capillaires	15
1.1.1 Young et Laplace : 1805	16
1.1.2 Un saut de pression	16
1.1.3 Substrats mouillés	17
1.1.4 Un angle pas si bien défini	18
1.1.5 Des gouttes qui collent	19
1.2 Mouillage des surfaces texturées	21
1.2.1 Du lotus au gerris	21
1.2.2 Deux états possibles	22
1.2.3 Le modèle de Wenzel	23
1.2.4 Le modèle de Cassie-Baxter	24
1.2.5 D'un état à l'autre	26
1.3 Des substrats synthétiques	27
1.3.1 Imiter la nature	27
1.3.2 Des surfaces modèles	29
2 Microfabrication	33
2.1 Introduction	33
2.2 Photolithographie	34
2.2.1 Masque	34
2.2.2 Réplication	34
2.3 Dépôt métallique et élimination de la résine	35
2.4 Gravure	37
2.4.1 Différents types de gravure	37
2.4.2 Gravure profonde DRIE	38

2.5	Des plots parfaitement bien alignés	39
2.6	Autres types de plots	43
2.6.1	Plots à base pyramidale	43
2.6.2	Obtention de répliques polymères	45
2.7	Conclusion	46
3	Caractérisation des surfaces	47
3.1	Introduction	47
3.2	Angles de contact	48
3.2.1	Premières mesures	48
3.2.2	Caractérisation de l'hystérésis	49
3.2.3	Coexistence des deux états superhydrophobes	49
3.2.4	Résultats	51
3.3	Autres mesures : du contact à l'angle de contact	53
3.3.1	Angle de reculée	53
3.3.2	Angle d'avancée	54
3.4	Sous presse	56
3.4.1	Principes	57
3.4.2	Empalement dans des forêts de micropiliers	58
3.4.3	Fakir robuste	61
3.5	Conclusion	64
4	Évaporation de gouttelettes	67
4.1	Introduction	67
4.2	Observations expérimentales	68
4.2.1	Empalement des petites gouttes	68
4.2.2	Une transition très brusque	69
4.2.3	Une trace, témoin de la transition	71
4.2.4	Discontinuité des aires	72
4.3	Mécanismes possibles	73
4.3.1	Gravité	73
4.3.2	Condensation	73
4.3.3	Surpression	73
4.3.4	Nucléation par la courbure	75
4.4	Conséquences	77
4.4.1	Éviter l'empalement	77
4.4.2	Provoquer l'empalement	79

4.5	Conclusion	81
5	Impacts de gouttelettes	83
5.1	Introduction	83
5.2	Empalement dynamique	84
5.2.1	Montage expérimental	85
5.2.2	Vue de profil	86
5.2.3	Vue aérienne	88
5.2.4	Vitesse seuil d'empalement	90
5.2.5	Taille de la zone imprégnée	95
5.3	Impacts violents	100
5.3.1	Fragmentation périphérique	100
5.3.2	Rôle de la microtexture	103
5.4	Impacts "cristallographiques"	104
5.4.1	Premières observations	104
5.4.2	Variation de la morphologie avec la vitesse d'impact	106
5.4.3	Influence de la taille de la goutte sur le niveau des seuils	109
5.4.4	Influence de la microtexture	109
5.4.5	Influence de la mouillabilité	114
5.4.6	Un début d'explication	114
5.4.7	Autres expériences	117
5.5	Conclusion	119
6	Surfaces à gradient de plots	121
6.1	Introduction	121
6.2	Réalisation des surfaces	122
6.2.1	Programmation d'un gradient d'intensité α	122
6.2.2	Réalisation des gradients	122
6.2.3	Évaluation du gradient nécessaire à un mouvement spontané	124
6.3	Mouvements assistés	126
6.3.1	Montage expérimental	126
6.3.2	Mouvement des gouttes	126
6.3.3	Influence de la fréquence d'oscillation du substrat	128
6.3.4	Influence de l'intensité du gradient	132
6.3.5	Gouttes oscillées horizontalement	132
6.3.6	Conclusion	133
6.4	Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact	134

6.4.1	Introduction	134
6.4.2	Angle de décrochement	134
6.4.3	Mesure de l'hystérésis	135
6.4.4	Modèle	136
6.4.5	Conclusion	138
6.5	Impacts de gouttes	139
6.6	Conclusion	143
7	Phénomènes d'imprégnation	145
7.1	Introduction	145
7.2	Les deux états superhydrophiles	146
7.2.1	Le modèle de Wenzel	146
7.2.2	Le modèle de Cassie-Baxter	146
7.3	Imprégnation verticale	148
7.3.1	Premières observations	148
7.3.2	Lois de Jurin et de Washburn	149
7.3.3	Résultats expérimentaux	151
7.4	Modèle	154
7.4.1	Force motrice	154
7.4.2	Forces visqueuses	156
7.4.3	Dynamiques d'avancée	157
7.4.4	Discussion	158
7.4.5	Remarque sur les rayons de courbure équivalents	160
7.5	Conclusion	161
	Conclusion générale	163
	Bibliographie	165

Introduction

L'eau et le lotus

Au contact d'une surface plane, une goutte d'eau prend le plus souvent la forme d'une calotte sphérique. Ce globule n'est pas seulement posé sur la surface, il s'y accroche : un exemple bien connu est celui des gouttes de pluie qui se collent sur les vitres et les pare-brise de voiture et prennent l'allure de larmes, qui restent d'autant mieux collées que leur taille est petite. Or il existe des surfaces naturelles qui sont connues pour laisser glisser très facilement l'eau de pluie. La feuille de lotus en constitue l'exemple le plus populaire, mais des comportements similaires sont observés sur plus de 200 plantes, comme chez nous certaines feuilles de nénuphar, de capucine ou de ginkgo biloba. Une goutte d'eau posée sur une telle surface, si sa taille est assez petite, ressemble alors à une bille qui glisse immédiatement dès qu'on incline la feuille. L'observation au microscope électronique de ces plantes révèle une structure rugueuse à l'échelle du micron ou de la dizaine de microns. Constituées de micro-bosses et recouvertes d'une cire, ces surfaces allient texture physique et chimie hydrophobe pour procurer des propriétés de non-mouillage assez extraordinaires, un comportement que l'on nomme superhydrophobie ou encore effet lotus [3, 57, 30].

Splendeur de l'effet lotus

On sait aussi réaliser artificiellement des surfaces ayant des propriétés superhydrophobes, et la figure ci-dessous montre une goutte d'eau sur une telle surface. On y voit à la fois de belles irisations, qui



trahissent l'existence d'un réseau régulier de piliers micrométriques sur le solide, et une perle d'eau, qui témoigne du caractère non-mouillant de ce matériau. Mais s'il y a splendeur de l'effet lotus,

c'est autant pour cette surface chatoyante que pour les coups de projecteurs dont ont bénéficié ces matériaux depuis 5 ans, dans la plupart des revues spécialisées et de vulgarisation, publicité certainement exagérée, liée aux spectaculaires propriétés dynamiques de l'eau sur ces surfaces : l'eau y est évacuée presque sans frottement, elle y rebondit [73] et il semble même qu'on observe sur les matériaux superhydrophobes des glissements macroscopiques qui les rendent très prometteuses pour engendrer des surfaces à friction réduite [61] [16] [41].

Misère(s) de l'effet lotus

Car il y a aussi misère de l'effet lotus, et même misères. (i) Fragilité intrinsèque de cet effet, d'abord : moins les plots décorant la surface sont denses, plus on attend un effet spectaculaire, les gouttes ne reposant que sur le sommet de cette texture. Mais alors, plus fragile est cet état, dont nous verrons qu'il peut se voir préférer l'état "planté" où le liquide s'enfonce dans la texture, s'y accrochant comme sur le plus hydrophile des cotons. (ii) Caractère excessif des promesses de débouchés pratiques pour de telles surfaces ensuite : ces surfaces, dont on imagine le potentiel en termes d'applications (pare-brise, vitres d'immeubles, bétons, peintures, revêtement anti-givre, textiles, etc.), sont loin d'être commercialisables aujourd'hui. Les microtextures qui les couvrent sont fragiles (mécaniquement), et surtout susceptibles d'encrassement (par des huiles portées par l'atmosphère, par exemple) : la question de leur vieillissement est donc essentiellement non-résolue. Il existe cependant des possibilités plus "high-tech" (ce qui illustre bien cette incertitude entre splendeur et misère de notre sujet), qui, comme on l'a dit plus haut, pourraient faire de ces surfaces super-glissantes des matériaux de choix, éventuellement jetables, pour la microfluidique.

Alors que faire ?

Nous avons donc cherché à étudier quantitativement certaines propriétés de l'effet lotus, pour en caractériser en particulier la robustesse. Le point de départ a été la fabrication (de manière contrôlée) de surfaces superhydrophobes que nous avons réalisées en silicium, en utilisant les techniques de microfabrication. Ces surfaces sont constituées de plots cylindriques micrométriques, régulièrement espacés sur un réseau carré. Leur hauteur ainsi que la distance qui les sépare peuvent être choisies indépendamment. Cette étape de fabrication, qui nous a permis de constituer toute une famille de surfaces modèles très bien définies, a été fondamentale pour la suite de notre étude.

Nous avons alors étudié les propriétés de mouillage de ces substrats. Comme on l'a dit plus haut, les surfaces étant rugueuses et hydrophobes, les gouttes peuvent préférer rester suspendues au-dessus de la rugosité, comme un fakir sur son tapis de clous. De manière imagée, nous appelons ces gouttes, des "gouttes fakir". Ces perles liquides interagissent très peu avec le solide, ce qui leur confère leur aspect de billes et leurs propriétés de glissement. Si les plots deviennent trop distants

ou si leur hauteur est trop petite, on devine que l'état fakir devient instable, et que les gouttes vont plutôt se piéger dans la rugosité. Nous avons cherché à caractériser le passage de l'état fakir à l'état planté de différentes manières.

La première consiste à appuyer sur une goutte en état fakir pour la faire tomber en état planté. C'est ce que nous détaillons au chapitre 3. Au chapitre 4, nous regardons comment la transition peut être pilotée par un changement de taille de goutte, qui s'obtient simplement en laissant s'évaporer la perle d'eau. Au chapitre 5, nous étudions l'impact de gouttes sur des surfaces microtexturées et montrons sous quels critères on peut ainsi induire la transition de l'état fakir à l'état planté. En marge de cette étude, nous montrons qu'à très forte vitesse d'impact, de nouvelles figures d'éclaboussure (dites cristallographiques) apparaissent.

Les deux derniers chapitres explorent des domaines connexes, mais un peu différents : le chapitre 6 est consacré à la réalisation de surfaces à gradient de densité de plots. Nous verrons quelles propriétés de mouillage caractérisent ces matériaux. Et le chapitre 7, enfin, concerne la situation inverse de superhydrophilie, c'est-à-dire l'imprégnation de surfaces microtexturées par des liquides mouillants. Nous y montrons en particulier comment la géométrie des surfaces permet de piloter la dynamique d'envahissement de la texture.

Chapitre 1

Superhydrophobie

Sommaire

1.1	Quelques rappels sur les phénomènes capillaires	15
1.1.1	Young et Laplace : 1805	16
1.1.2	Un saut de pression	16
1.1.3	Substrats mouillés	17
1.1.4	Un angle pas si bien défini	18
1.1.5	Des gouttes qui collent	19
1.2	Mouillage des surfaces texturées	21
1.2.1	Du lotus au gerris	21
1.2.2	Deux états possibles	22
1.2.3	Le modèle de Wenzel	23
1.2.4	Le modèle de Cassie-Baxter	24
1.2.5	D'un état à l'autre	26
1.3	Des substrats synthétiques	27
1.3.1	Imiter la nature	27
1.3.2	Des surfaces modèles	29

1.1 Quelques rappels sur les phénomènes capillaires

Nous commençons ce chapitre par rappeler quelques éléments de base de capillarité dont nous aurons besoin au cours du manuscrit. Pour une approche plus détaillée et plus complète, on se reportera par exemple à l'ouvrage de de Gennes, Brochard-Wyart et Quéré [33].

1.1.1 Young et Laplace : 1805

La capillarité est une science née il y a deux cents ans avec Pierre Simon de Laplace (1749-1827) et Thomas Young (1773-1829). Elle nous explique la forme des interfaces liquides. L'origine de ces phénomènes se trouve au cœur de la matière. Dans une phase condensée, les molécules sont soumises à des interactions attractives avec leurs voisines et "gagnent" de l'énergie à être bien entourées par leurs semblables [75]. Les molécules qui se trouvent à une interface liquide/gaz ou liquide/liquide sont dans une situation défavorable par rapport aux molécules au sein de la matière et "font perdre" de l'énergie au système. Une interface a donc un coût énergétique appelé "énergie de surface" et proportionnel au nombre de molécules à l'interface, donc à l'aire de cette surface. La forme des interfaces liquides résulte d'une minimisation de cette énergie de surface compte tenu des contraintes extérieures (comme la pesanteur). Lorsque les phénomènes capillaires sont les seuls en jeu (ou qu'ils ont un rôle prépondérant), la forme issue de cette minimisation de surface est en général la sphère. Ainsi une petite goutte en chute libre dans l'air est sphérique et une autre posée sur un solide a la forme d'une calotte sphérique. Ces objets sont petits devant une longueur, appelée longueur capillaire, pour laquelle les forces capillaires dominent la gravité. Cette longueur capillaire, souvent notée κ^{-1} , est définie par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.1)$$

et vaut 2.7 mm pour l'eau (de masse volumique $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$). On appelle γ l'énergie par unité de surface ou tension superficielle. C'est l'énergie à apporter pour augmenter la surface d'une unité. γ , qui peut aussi être considérée comme une force par unité de longueur, s'exprime en N/m. La tension de surface de l'eau pure vaut 72 mN/m et, d'une manière générale, les tensions interfaciales de liquides ou de solides purs ont des valeurs comprises entre 20 et 500 mN/m.

1.1.2 Un saut de pression

Une des conséquences de l'énergie de surface est le saut de pression à la traversée d'une interface. Montrons-le dans le cas particulier d'une sphère de rayon R et considérons un accroissement de ce rayon d'une quantité dR (figure 1.1).

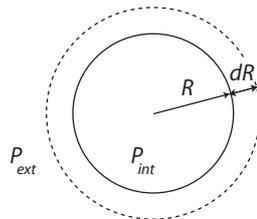


FIG. 1.1: Goutte de rayon R et de pression interne P_{int} , placée dans une atmosphère de pression P_{ext} .



Le travail des forces de pression associé à cette transformation vaut :

$$\delta W = (P_{ext} - P_{int})dV \quad (1.2)$$

où $dV = 4\pi R^2 dR$. Ce travail est équilibré par une augmentation de l'énergie de surface de cette sphère "agrandie" qui vaut :

$$dE = \gamma dA = \gamma 8\pi R dR \quad (1.3)$$

L'équilibre mécanique du système conduit à la relation :

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.4)$$

Exprimée par Laplace en 1805 [18], et connue sous le nom d'équation de Laplace, cette équation se généralise à toute interface de courbure \mathcal{C} :

$$\Delta P = \gamma \mathcal{C} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.5)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point de l'interface considéré. Ainsi, dans tous les cas, il y a une augmentation de pression du côté concave de l'interface.

1.1.3 Substrats mouillés

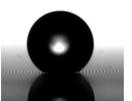
La capillarité explique aussi les phénomènes d'étalement de liquides posés sur des substrats solides ou liquides. Selon leur affinité pour le substrat sur lequel ils s'étalent, certains liquides s'étalent totalement (comme l'huile sur la plupart des solides) alors que d'autres restent sous forme de petites calottes sphériques ou de flaques (comme le fait l'eau quand on la pose sur une feuille de plastique). Pour décrire quantitativement le mouillage, il faut considérer les énergies de surface γ_{SL} , γ_{SV} et γ_{LV} (souvent noté γ), liées aux interfaces solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur, puis comparer l'énergie du système "mouillé" à l'énergie du système "sec". Si le paramètre d'étalement S défini par :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (1.6)$$

est positif, la goutte s'étale complètement : on est dans le cas de mouillage total. S'il est négatif, le mouillage est partiel et la goutte rejoint le solide avec un angle de contact θ_e .

L'angle de contact θ_e peut être obtenu en équilibrant les forces de tensions interfaciales s'appliquant au niveau de la ligne de contact (figure 1.2 a) [93]. La projection de ces forces sur le plan du substrat donne la relation de Young :

$$\gamma \cos \theta_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{soit} \quad \cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.7)$$



Cette relation peut aussi être retrouvée en considérant le travail effectué lors d'un petit déplacement dx de la ligne de contact (figure 1.2 b) :

$$\delta W = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})dx - \gamma dx \cos \theta_e \quad (1.8)$$

À l'équilibre, ce travail est nul, ce qui nous redonne l'équation de Young.

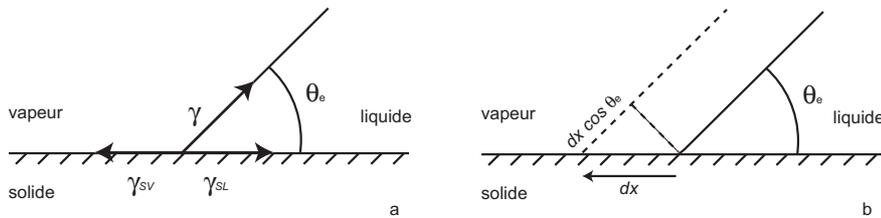


FIG. 1.2: L'angle de contact θ_e peut être déterminé soit en équilibrant les forces capillaires (a), soit en minimisant le travail de ces forces dû à un petit déplacement dx de la ligne de contact (b).

On parle de mouillage total si $\theta_e = 0^\circ$, de mouillage partiel si θ_e a une valeur finie non nulle et de mouillage quasi-nul si θ_e tend vers 180° . Si l'on considère le cas de l'eau, on parle de substrats hydrophiles si $\theta_e \leq 90^\circ$ et de substrats hydrophobes si $\theta_e \geq 90^\circ$. Lorsque $\theta_e \geq 120-130^\circ$, on parle de substrats superhydrophobes.

1.1.4 Un angle pas si bien défini

En théorie, l'angle de contact défini par Young pour un liquide donné posé sur un solide donné est parfaitement défini (équation 1.7). Mais ceci n'est pas vrai expérimentalement. L'angle observé n'est pas unique mais compris entre deux valeurs limites. En effet si l'on gonfle une goutte (figure 1.3 a), l'angle de contact commence par augmenter sans que la ligne de contact de la goutte apparemment ne bouge. Il le fait jusqu'à atteindre une valeur maximum θ_a où la ligne de contact commence à avancer. Cet angle est appelé "angle d'avancée". Au contraire, si l'on pompe du liquide dans une goutte, on observe une diminution de l'angle de contact jusqu'à la valeur minimale θ_r (figure 1.3 b). Lorsque l'angle de contact atteint θ_r , la ligne de contact se met à reculer. On appelle cet angle "l'angle de reculée". L'hystérésis de l'angle de contact est définie comme la différence entre ces deux angles limites :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (1.9)$$

Ainsi l'angle de contact d'un liquide sur un substrat dépend fortement de la manière dont on dépose la goutte et n'a pas une valeur unique. Il est donc important de mentionner la valeur de l'hystérésis pour caractériser correctement un substrat.



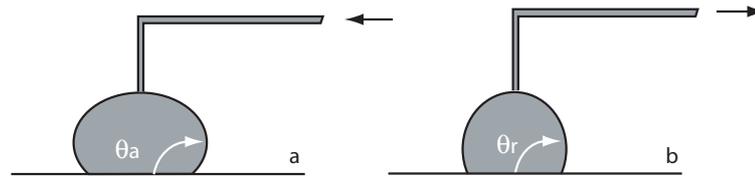


FIG. 1.3: Détermination pratique de l'angle d'avancée (a) et de l'angle de reculée (b).

On peut s'interroger sur l'origine de ce phénomène, et la présence de défauts physiques et chimiques semble en être la cause [21] [40] [32]. En effet, les surfaces que l'on croit lisses et pures à notre échelle sont en réalité rugueuses à l'échelle microscopique et bien souvent contaminées par des polluants atmosphériques. La rugosité physique et cette hétérogénéité chimique sont responsables de l'accrochage de la ligne de contact et des différentes valeurs qu'elle peut prendre [58].

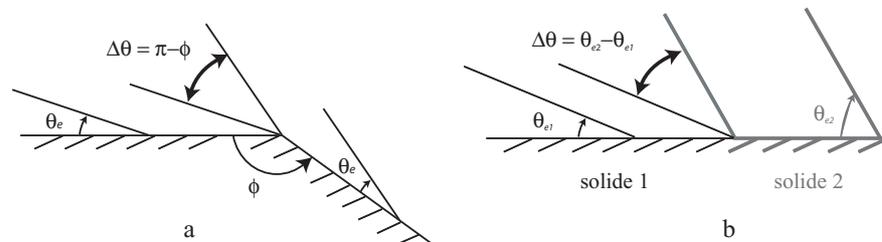


FIG. 1.4: Accrochage de la ligne de contact sur un défaut physique (a) ou chimique (b). La ligne de contact au niveau de l'angle peut basculer et l'angle de contact au niveau de ce défaut peut prendre plusieurs valeurs dans l'intervalle schématisé par la double flèche.

Sur la figure 1.4 a, nous représentons ce qui se passe localement lorsqu'une ligne de contact avance sur un défaut physique. L'angle de contact par rapport à une surface donnée reste constant et vaut θ_e (équation 1.7). Cependant, l'angle de contact que l'on mesure au point de vue macroscopique est l'angle de la goutte par rapport à l'horizontale. Lorsque la ligne de contact avance au niveau du défaut, l'angle de contact par rapport à l'horizontale bascule dans l'intervalle $[\theta_e ; \theta_e + \pi - \phi]$, ce qui définit une hystérésis égale à $\pi - \phi$. On peut faire le même genre de raisonnement avec une hétérogénéité chimique (figure 1.4 b). Dans ce cas-là, l'angle de contact peut basculer de la valeur θ_{e1} à la valeur θ_{e2} , ce qui définit une hystérésis égale à $\theta_{e2} - \theta_{e1}$.

1.1.5 Des gouttes qui collent

L'hystérésis de l'angle de contact est responsable de l'accrochage des gouttes sur des plans inclinés comme par exemple des gouttes de pluie sur une vitre après une averse. Plus les gouttes sont petites et plus elles ont tendance à coller, au contraire des grosses gouttes qui sont aidées par



la gravité. On peut quantifier ce phénomène en écrivant que les gouttes sont collées tant que la force capillaire est plus importante que la force de gravité [43] [23] :

$$\pi r \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \geq \rho \Omega g \sin \alpha \quad (1.10)$$

où r est le rayon du contact de la goutte sur le substrat (quasi-circulaire si l'hystérésis est faible), Ω le volume de la goutte, γ et ρ la tension de surface et la masse volumique du liquide et α l'inclinaison du substrat. On suppose ici pour simplifier que la moitié de la périphérie du contact rejoint le substrat avec l'angle θ_r et l'autre moitié avec l'angle θ_a . On surestime ainsi un peu la force d'adhésion.

On peut simplifier cette relation pour le cas de gouttelettes non-mouillantes (angle de contact grand et hystérésis faible) qui nous intéressera particulièrement. On appelle θ la valeur moyenne entre θ_a et θ_r , $\epsilon = \pi - \theta$ et R le rayon de la goutte initiale. La relation 1.10 devient alors [66] :

$$\pi r \gamma \epsilon \Delta \theta \geq \rho \Omega g \sin \alpha \quad (1.11)$$

Reste le rayon de contact r . Mahadevan et Pomeau [51] ont montré que le rayon du contact d'une gouttelette en situation de mouillage quasi-nul provenait essentiellement du poids de la goutte. Ils supposent que le centre de gravité de la goutte est décalé par la gravité d'une grandeur δ par rapport au centre. La force de rappel s'écrit dimensionnellement $\gamma \delta$ alors que le poids s'écrit $\rho g R^3$. En équilibrant ces deux forces et en remarquant que géométriquement : $r^2 \sim \delta R$, ils obtiennent la relation :

$$r \sim R^2 \kappa \quad (1.12)$$

où κ^{-1} est la longueur capillaire. Ce raisonnement est vérifié tant que le contact géométrique $r' = R \sin \theta$ est plus petit que ce contact gravitaire. Ceci est vrai pour les gouttes de rayon $R > \kappa^{-1} \sin \theta$ car les grosses gouttes sont sensibles à la gravité au contraire des petites. On remarque que dans ce cas-là, le rayon du contact r n'est pas proportionnel à R mais à R^2 . On peut alors réécrire l'équation 1.10 qui nous donne le rayon critique R_c des gouttes qui restent accrochées à leur substrat :

$$R_c \sim \kappa^{-1} \frac{\epsilon \Delta \theta}{\sin \alpha} \quad (1.13)$$

Dans le cas où le contact géométrique ($R \sin \theta \sim R \epsilon$) est plus grand que le contact gravitaire, le rayon des gouttes qui s'accrochent devient :

$$R'_c \sim \kappa^{-1} \epsilon \sqrt{\frac{\Delta \theta}{\sin \alpha}} \quad (1.14)$$

Dans les deux cas, on voit que ce rayon est d'autant plus petit que $\Delta \theta$ est faible et que θ est proche de 180° ($\epsilon \rightarrow 0$). Ces deux conditions constitueront le leitmotiv pour obtenir une surface superhydrophobe modèle.



1.2 Mouillage des surfaces texturées

1.2.1 Du lotus au gerris

De nombreuses plantes sont superhydrophobes, c'est-à-dire caractérisées par un très grand angle de contact vis-à-vis de l'eau. L'exemple le plus connu est probablement la feuille de lotus, réputée en Inde comme un symbole de pureté. Ceci provient du fait que les gouttes d'eau glissent sur ses feuilles en emportant les poussières qui s'y sont déposées [3]. Les gouttes d'eau sont alors quasiment sphériques comme on peut le voir sur la figure 1.5 et ressemblent à de petites billes. Christoph Neinhuis et Wilhelm Barthlott ont catalogué environ 200 feuilles superhydrophobes dont, entre autres, le gingko biloba, la feuille de tulipe ou de magnolia [57].

Toutes ces plantes sont caractérisées par de très grands angles de contact (150 à 165°) et une faible hystérésis : des gouttes millimétriques glissent sur des feuilles inclinées de seulement quelques degrés. A l'échelle micronique, leurs surfaces présentent une forte rugosité dont l'échelle caractéristique est la dizaine de microns. Ces surfaces rugueuses sont recouvertes de cire, lisse ou en cristaux, qui est hydrophobe. Enfin, une deuxième rugosité sub-micronique est souvent présente comme on peut le voir sur les feuilles de lotus et de *Colocasia Esculenta* (figure 1.6). Cette deuxième rugosité est probablement responsable en partie de l'extraordinaire superhydrophobie de ces feuilles.



FIG. 1.5: Photo d'une goutte d'eau millimétrique posée sur une feuille de Lotus. Photo de Sébastien Saint-Jean.

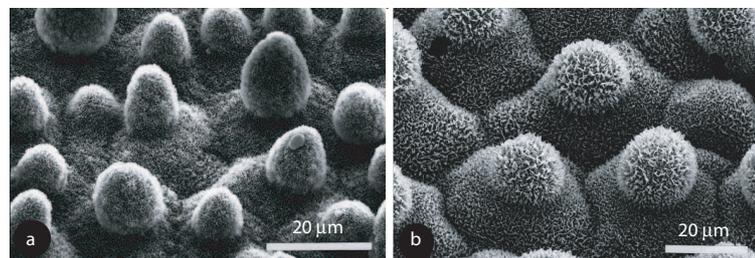
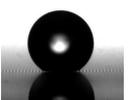


FIG. 1.6: Images par microscopie électronique à balayage (MEB) de feuilles de *Nelumbo nucifera* (lotus) (a) et de *Colocasia esculenta*(b) (Oreilles d'éléphant). Photos de W. Barthlott et de C. Neinhuis [3].

Certains animaux présentent eux aussi des surfaces texturées hydrophobes. On peut citer comme



exemple les plumes de canard qui permettent à l'animal de sortir sec de l'eau, les ailes des insectes qui leurs permettent de ne pas être collées par la rosée et de rester propres [83] ou les pattes du gerris qui permettent à cet insecte de courir à la surface de l'eau sans se mouiller (figure 1.7). Les pattes du gerris semblent réaliser le plus grand angle de contact avec de l'eau connu pour les systèmes naturels : $167.6 \pm 4.4^\circ$ [31].



FIG. 1.7: a : Gerris (improprement appelé araignée d'eau) à la surface de l'eau. Photo : Victor Bos (www.victorbos.nl). b : Images MEB d'une patte de gerris. Photo de X. Gao et L. Jiang [31].

Dans tous les cas cités, la rugosité s'associe à l'hydrophobie naturelle du matériau (le plus souvent une cire) pour lui conférer ses propriétés de superhydrophobie.

1.2.2 Deux états possibles

En 1964, Johnson et Dettre [21] observe que des gouttes d'eau posées sur un substrat hydrophobe rugueux (de la cire en l'occurrence) peuvent avoir des comportements très différents suivant la rugosité du substrat. Ils mesurent pour cela l'angle d'avancée et l'angle de reculée des gouttes d'eau en fonction de la rugosité de la cire (figure 1.8). Lorsque la cire est lisse, l'angle de contact des gouttes d'eau vaut 105° et l'hystérésis environ 15° . Puis, lorsqu'ils augmentent la rugosité de la cire, ils s'aperçoivent tout d'abord que l'angle d'avancée augmente tandis que l'angle de reculée diminue. L'hystérésis augmente alors de façon dramatique avec la rugosité jusqu'à atteindre une centaine de degrés. Au-delà d'une certaine rugosité, les angles d'avancée et de reculée se stabilisent à 160° et 150° et ne semblent plus dépendre de la rugosité.

Cette expérience montre qu'il existe deux états possibles de superhydrophobie :

- un état caractérisé par une forte dépendance des angles de contact d'avancée et de reculée avec la rugosité et une grande hystérésis.
- un état de faible hystérésis, avec des angles de contact d'avancée et de reculée proches de 160° .

Des expériences plus modernes utilisant des observations de la rugosité de la surface au MEB [54] ont confirmé l'observation de Johnson et Dettre.



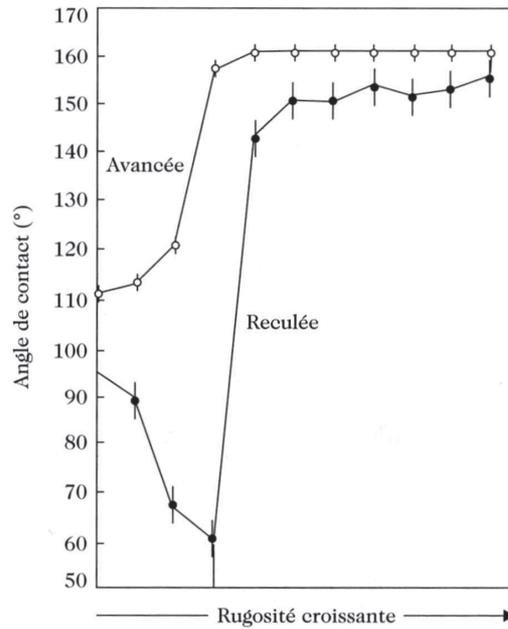


FIG. 1.8: Expérience de Johnson et Dettre. Influence de la rugosité de la cire sur les valeurs des angles de contact et sur l'hystérésis.

1.2.3 Le modèle de Wenzel

Le premier à réfléchir à la dépendance de l'angle de contact avec la rugosité est R.N. Wenzel en 1936. Son modèle suppose que localement l'angle de contact est donné par la loi de Young (équation 1.7) et que la surface, chimiquement homogène, est rugueuse avec une échelle de rugosité petite devant la taille de la goutte. Wenzel cherche à définir l'angle de contact apparent θ^* sur la surface rugueuse en fonction de θ_e et de la rugosité r de la surface. r est un nombre sans dimension défini par la relation :

$$r = \frac{\text{surface réelle}}{\text{surface apparente}} \quad (1.15)$$

La surface réelle prend en compte les aspérités de la surface alors que la surface apparente est la surface géométrique plane correspondante. r est donc un nombre supérieur ou égal à 1.

L'angle θ^* est défini en calculant le travail associé au déplacement de la ligne de contact sur la surface rugueuse (figure 1.9). On raisonne comme pour l'équation 1.8 :

$$\delta W = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})rdx - \gamma dx \cos \theta^* \quad (1.16)$$

À l'équilibre, ce travail est nul. En utilisant l'équation de Young (équation 1.7), on obtient la relation dite de Wenzel [86] [87] :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_e \quad (1.17)$$



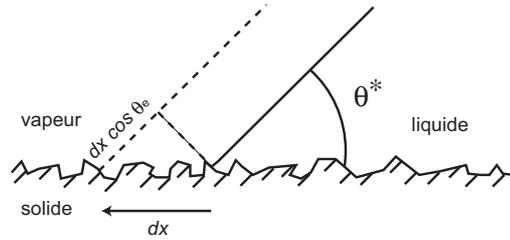


FIG. 1.9: Bord d'une goutte sur une surface rugueuse. L'angle apparent θ^* est obtenu en calculant le travail des forces fourni par un petit déplacement horizontal dx de la ligne de contact.

On peut faire les remarques suivantes :

- La rugosité amplifie le type de mouillage : une surface hydrophobe rendue rugueuse devient plus hydrophobe ($r \cos \theta_e \leq \cos \theta_e \leq 0$), de la même manière, une surface hydrophile est plus hydrophile si elle est plus rugueuse ($r \cos \theta_e \geq \cos \theta_e \geq 0$). L'hydrophobie naturelle est donc amplifiée par la rugosité. Ceci permet de dépasser les limites de la chimie qui font plafonner les angles de contact de l'eau sur des surfaces lisses hydrophobes autour de 120° . Grâce à la rugosité, une surface hydrophobe rugueuse aura facilement un angle de contact plus grand. On qualifiera ce type de surface de superhydrophobes.
- Une limite naturelle apparaît dans la relation de Wenzel : on doit avoir $|\cos \theta^*| \leq 1$. Ainsi lorsque $r \geq |1/\cos \theta_e|$, l'état de Wenzel ne peut plus être vérifié : on devrait obtenir $\theta^* = 180^\circ$ dans le cas hydrophobe (et respectivement 0° dans le cas hydrophile). Ceci n'est pas vrai expérimentalement et l'on verra dans le paragraphe suivant qu'un autre état peut alors survenir.
- L'hystérésis de gouttes en état Wenzel est grand. En effet, la surface étant rugueuse, l'angle de contact apparent peut prendre de nombreuses valeurs, ce qui conduit à une forte hystérésis de l'angle de contact. Si l'on revient à l'expérience de Johnson et Dettre (figure 1.8), on s'aperçoit que le premier régime, caractérisé par une grande dépendance des valeurs de θ_a et θ_r avec la rugosité et une très forte hystérésis, est justement ce régime de Wenzel.

1.2.4 Le modèle de Cassie-Baxter

Si la rugosité du substrat hydrophobe est grande, on comprend intuitivement qu'il est défavorable pour le liquide de suivre les anfractuosités du substrat et que des petites poches d'air peuvent facilement y être piégées. Cet état dit de "poches d'air" a été décrit par A. B. D. Cassie et S. Baxter en 1944 [11] pour décrire la mouillabilité de surfaces poreuses. En 1948, Cassie étend son analyse aux surfaces chimiquement hétérogènes [10], ce qui généralise la description, les surfaces poreuses étant faite de solide et d'air. Son raisonnement repose sur une description énergétique semblable à celle faite par Wenzel (équation 1.17). On considère donc une surface hétérogène faite de deux solides S_1 et S_2 avec les fractions surfaciques respectives f_1 et f_2 schématisées par les tranches noires



et grisées de la figure 1.10.

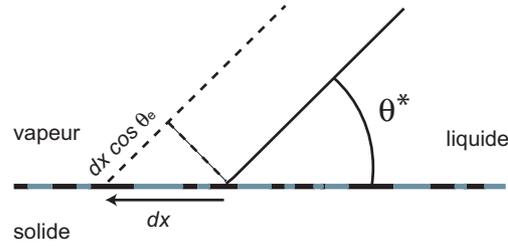


FIG. 1.10: Bord d'une goutte sur une surface chimiquement hétérogène. L'angle apparent θ^* est obtenu en calculant le travail des forces fourni par un petit déplacement horizontal dx de la ligne de contact.

La variation d'énergie associée à un petit déplacement dx de la ligne de contact s'écrit :

$$\delta W = f_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L})dx + f_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})dx - \gamma dx \cos \theta^* \quad (1.18)$$

À l'équilibre, ce travail est nul, ce qui donne :

$$\cos \theta^* = f_1 \frac{(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L})}{\gamma} + f_2 \frac{(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})}{\gamma} \quad (1.19)$$

ou encore en introduisant les angles de contact θ_1 et θ_2 sur les parties 1 et 2 :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.20)$$

Cette formule revient à faire la moyenne des cosinus des angles sur chacune des surfaces en pondérant chaque terme par les fractions surfaciques correspondantes. Dans le cas où le milieu 2 est de l'air (on est bien dans le cas hydrophobe), $\gamma_{S_2V} = 0$ et $\gamma_{S_2L} = \gamma$, ce qui donne :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (1.21)$$

On aurait retrouvé le même résultat en notant que pour de l'air, l'angle de contact θ_2 vaut 180° . Enfin, en remarquant que $f_2 = 1 - f_1$, $\theta_1 = \theta_e$ l'angle de contact de Young sur la surface lisse et en appelant $f_1 = \phi_S$ la fraction surfacique de solide, on obtient la relation dite de "Cassie-Baxter" pour le cas hydrophobe :

$$\cos \theta^* = -1 + \phi_S(1 + \cos \theta_e) \quad (1.22)$$

On remarque sur cette équation que si la fraction surfacique du solide est faible (quelques %), le cosinus de l'angle apparent est proche de -1 et donc l'angle θ^* est très grand et proche de 180° . Ainsi, quelque soit la valeur de θ_e tant que $\theta_e > 90^\circ$, on a un état que l'on qualifie de superhydrophobe ($\theta^* \gg \theta_e$). Comme on l'a vu, dans cette configuration, les gouttes reposent sur le sommet de la rugosité. On devine que dans cet état l'hystérésis sera faible, et peu dépendante de la rugosité. Ces points sont illustrés par le deuxième régime de la courbe de Johnson et Dettre (figure 1.8) correspondant au régime fortement rugueux. Ce régime est caractérisé par des angles de 150 - 160° et une hystérésis de 10° , indépendante de la rugosité.



1.2.5 D'un état à l'autre

Comme on l'a vu, les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter décrivent deux états superhydrophobes très différents. Les gouttes de l'état Wenzel sont "incrustées" dans la texture et auront du mal à s'en échapper : les angles de contact ne sont en général pas très grands (typiquement de 120 - 140°) et l'hystérésis est très élevée (environ 50 - 100°). Cet état sera qualifié de "collant" car les gouttes d'eau dans cet état adhéreront à leur substrat. Au contraire, dans l'état Cassie-Baxter, les gouttes sont caractérisées par des angles de contact très grands (typiquement 150-160°) et une hystérésis faible (environ 5 à 20°). En effet, dans cet état, les gouttes reposent sur le sommet de la rugosité et ne touchent que très peu le solide. Cet état sera qualifié de "glissant" par opposition avec l'état de Wenzel.

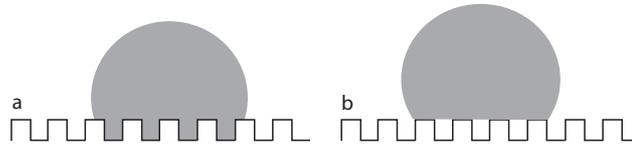


FIG. 1.11: Schémas de gouttes sur surfaces hydrophobes rugueuses en état Wenzel (a) et en état Cassie-Baxter (b).

Lorsqu'on pose une goutte d'eau sur une surface rugueuse, dans quel état la trouve-t-on ? Tout dépend de la géométrie de la surface. Si la surface est très rugueuse (r grand), la goutte sera probablement dans l'état Cassie-Baxter. Au contraire, si la surface est presque lisse avec une densité de défaut très faible (ϕ_s petit), il sera favorable pour la goutte d'être dans l'état Wenzel, l'état Cassie-Baxter étant alors plus coûteux en énergie. Il est parlant de raisonner sur la surface de rugosité modèle (en plots ou en cannelures) schématisée sur la figure 1.11. Considérons la différence d'énergie ΔE , par unité de surface, entre l'état Cassie-Baxter et l'état Wenzel :

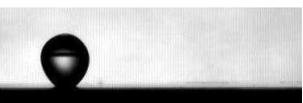
$$\Delta E = E_{CB} - E_W \quad (1.23)$$

$$\Delta E = \{\phi_s \gamma_{SL} + (1 - \phi_s) \gamma + (r - \phi_s) \gamma_{SV}\} - \{r \gamma_{SL}\} \quad (1.24)$$

Après calculs, on obtient :

$$\Delta E = \gamma(\cos \theta_W - \cos \theta_{CB}) \quad (1.25)$$

avec θ_W et θ_{CB} respectivement les angles en état Wenzel et Cassie-Baxter, donnés par les équations 1.17 et 1.22. Ainsi, si $\cos \theta_W > \cos \theta_{CB}$, l'état énergétiquement favorable est l'état Wenzel et inversement [7] [62]. Les parties stables de chacune des courbes sont représentées en traits pleins sur la courbe de la figure 1.12 [44] [68]. Les deux courbes se coupent pour $\cos \theta = (-1 + \phi_s)/(r - \phi_s)$, ce qui vaut environ $-1/r$ pour ϕ_s petit.



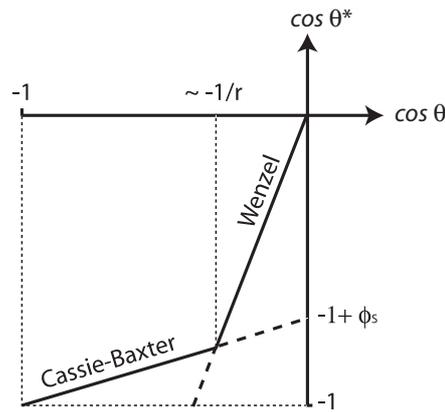


FIG. 1.12: Angle de contact apparent θ^* en fonction de θ et les équations de Wenzel et de Cassie Baxter.

L'état d'une goutte ne dépend pas seulement de la géométrie de la surface mais aussi de la manière dont on la pose. En effet, il est possible d'observer une goutte en état Cassie-Baxter sur une surface dont l'état théoriquement le plus stable est l'état Wenzel. La goutte est alors dans un état métastable [7]. Une énergie d'activation est alors nécessaire pour la faire transiter de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel [38, 63]. Un des objets de ce manuscrit est d'explicitier les moyens de passer d'un état à l'autre et de caractériser la robustesse d'un état de Cassie métastable.

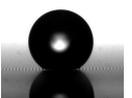
1.3 Des substrats synthétiques

1.3.1 Imiter la nature

On a cherché à imiter la nature pour fabriquer des surfaces superhydrophobes. Les toutes premières recherches datent du début des années 1950 [2] mais restent modestes. Un extraordinaire développement, concernant la synthèse de telles surfaces, a eu lieu ces dix dernières années. Nous ne chercherons pas à dresser un état de l'art complet sur toutes les techniques mises au point (pour cela, se référer aux articles de revue [67], [56]) mais nous essayerons de dégager les points qui nous semblent importants.

En 1996, les chercheurs du groupe japonais Kao Corporation synthétisent des surfaces en feuillets [59] [76] et relèvent des angles de contact de 174° pour de l'eau. Ils attribuent cette extraordinaire hydrophobie au caractère fractal de leurs surfaces. En 1998, ils synthétisent d'autres surfaces fractales qui ont la propriété d'être en outre oléophobes [77].

Depuis, de nombreuses autres méthodes ont été proposées pour synthétiser différents types de substrats. On peut citer quelques types de matériaux et les méthodes associées pour les obtenir :



- Une simple évaporation de solvant peut donner un revêtement poreux plastique à base de polypropylène (un polymère simple hydrophobe) dont les angles de contact pour l'eau sont de l'ordre de 160° [24] (figure 1.13 a).
- Des nanofibres de polymères peuvent être obtenues par extrusion à travers un substrat d'alumine poreuse ayant une structure en nid d'abeille [26] [27] (figure 1.13 b). Ces nanofibres donnent des angles de contact supérieurs à 170° . Cette structure naturelle de l'alumine peut être aussi répliquée dans d'autres matériaux comme des métaux [52].
- Les nanofibres de polymères peuvent aussi être obtenues par "electrospinning" : du polymère est éjecté par une seringue sous champ électrique et prend la forme de nano-fibrilles [79] (figure 1.13 c).
- Des nanotubes de carbone disposés en tapis dense [48] [28] [47] (figure 1.13 d) ou en nid d'abeille [49] peuvent être réalisés par CVD (Chemical Vapor Deposition).
- Des couches métalliques poreuses peuvent être obtenues par déposition électrochimique [84].
- Différents matériaux peuvent être modifiés grâce à des plasmas. Le téflon ou Poly(tétrafluoroéthylène), par exemple, peut être structuré par plasma oxygène [54] (figure 1.13 e).
- Des revêtements superhydrophobes peuvent être fabriqués grâce à des procédés sol-gel et ressembler à des mousses [82] [78].
- Une galette de silicium peut être microstructurée par action d'un laser femtoseconde grâce à sa très grande puissance instantanée [1].

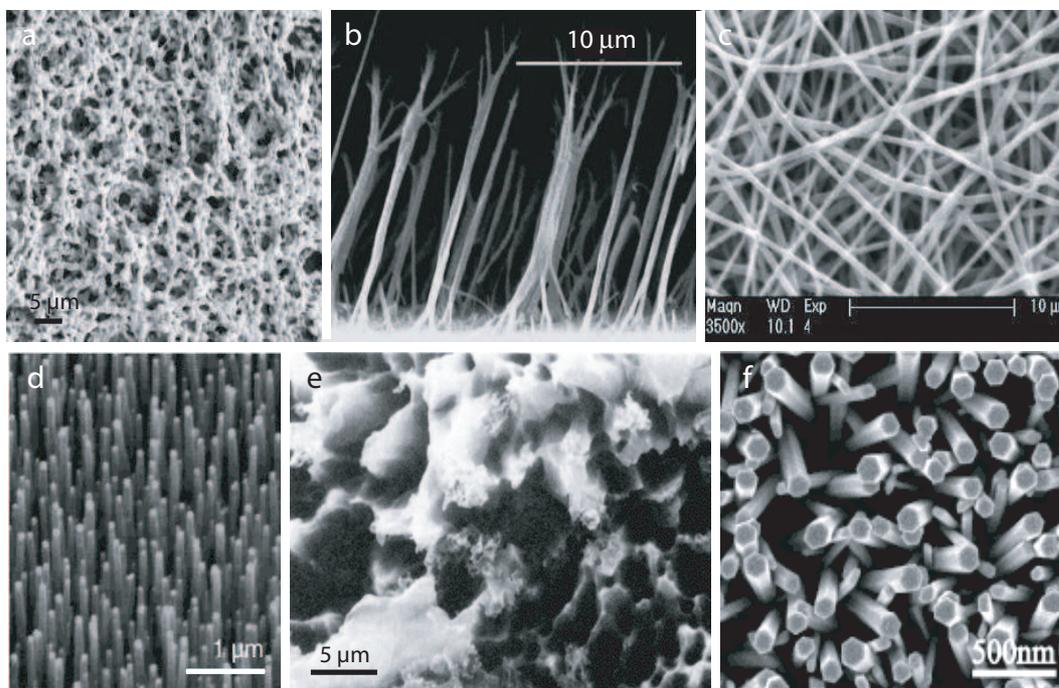


FIG. 1.13: Exemples de surfaces de synthèse superhydrophobes. a : Polypropylène poreux [24]. b : Nanofibre de poly(vinyl alcohol) [27]. c : Nanofibres de polymères issues d'électrospinning [79]. d : Nanotube de carbone [47]. e : Téflon texturé par plasma oxygène [54]. f : Bâtonnets de ZnO dont l'éclaircissement contrôle la mouillabilité [29].



Certaines de ces surfaces ont de surcroît des propriétés supplémentaires :

- Les surfaces photocatalytiques en TiO_2 du groupe de T. Watanabe sont auto-nettoyantes [55];
- Le groupe de D. Zhu a synthétisé des surfaces dont la mouillabilité change avec un paramètre comme l'éclairement ou la température :
- Sous UV, les surfaces faites de films ou de bâtonnets nanométriques de ZnO (figure 1.13 f), initialement superhydrophobes, deviennent totalement mouillantes puis redeviennent superhydrophobes après un séjour dans l'obscurité ou après avoir été chauffées [29] [50].
- Un substrat polymère (poly(N-isopropylacrylamide)) est superhydrophobe lorsque sa température est supérieure à 40°C et complètement mouillant lorsque sa température devient inférieure à 25°C [81].
- On peut encore citer les surfaces du groupe de X. Zhang dont la mouillabilité change avec le pH du substrat [94] passant ainsi d'un angle de contact de 160° en milieu acide à 0° en milieu basique.

Tous ces exemples sont des surfaces rugueuses naturellement hydrophobes ou rendues telles par un traitement chimique souvent à base de molécules fluorées, et dont la rugosité n'est pas parfaitement contrôlée et difficilement mesurable. Chacun de ces articles décrit une méthode de synthèse et caractérise la surface obtenue par la seule donnée d'un angle de contact, le plus souvent sans mentionner la valeur de son hystérésis dont nous avons vu qu'elle détermine la nature collante ou glissante du contact. Plus généralement, ces articles s'en tiennent à une caractérisation très sommaire des propriétés de mouillage. Un des objets de ce travail a été de proposer des tests permettant de classer différentes surfaces superhydrophobes.

1.3.2 Des surfaces modèles

Des surfaces plus régulières ont aussi été réalisées grâce aux techniques de microfabrication. Quelques-unes des premières surfaces de ce type, fabriquées par C. Marzolin en 1999 [6], consistaient en des alignements de petits plots ou de cannelures rendus chimiquement hydrophobes (figure 1.14 a) et conduisaient bien à un état super-hydrophobe. D. Öner et T. J. McCarthy [60] ont produit en 2000 des surfaces également constituées de forêts de microplots et ils ont regardé l'influence de l'espacement entre plots, de leur hauteur et de leur forme sur la valeur des angles de contact d'avancée et de reculée. Ils ont montré que des plots ayant une forme en étoile ou en losange (figure 1.14 b et c) diminuaient la valeur de l'hystérésis, en empêchant la ligne de contact de se bloquer sur les contours de ces plots. D'autre part, leurs résultats montrent que la hauteur des plots n'influence pas la valeur des angles de contact lorsque les gouttes sont en état Cassie-Baxter. En revanche, si la distance entre plots augmente fortement, les gouttes sont en état Wenzel et la valeur des angles de contact associés est alors beaucoup plus faible.



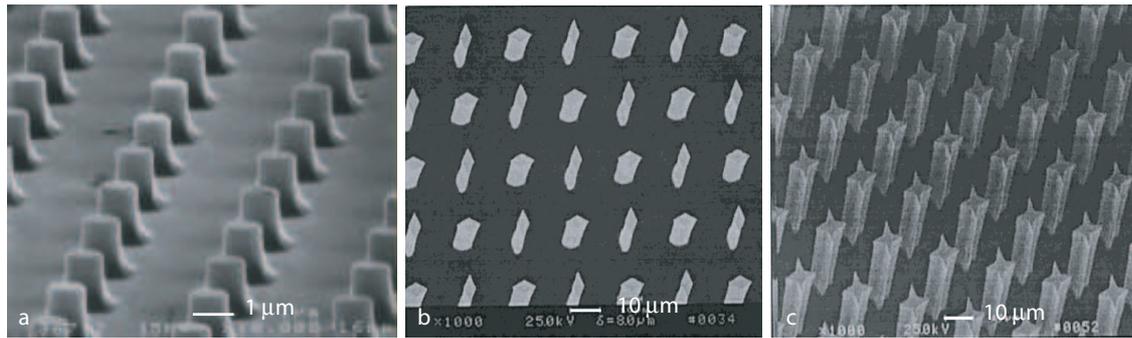


FIG. 1.14: Images de microscopie électronique à balayage de surfaces texturées régulières issues de [6] (a) et [60] (b et c).

Enfin, la taille des plots elle-même ne semble pas modifier la superhydrophobie pourvu que cette taille et l'espacement entre les plots restent petits devant la taille de la goutte. Des surfaces texturées avec des plots de $100\ \mu\text{m}$ de côté sont toujours hydrophobes [55].

Ainsi, une goutte posée sur un tapis dense de microplots hauts sera dans l'état Cassie-Baxter. Ceci avait été pressenti dès 1953 par F. E. Bartell et J. W. Shepard (figure 1.15). Dans cet état, la goutte repose sur une surface composite faite de solide et d'air, sur le sommet des microplots comme un "fakir" sur son tapis de clous. Pour cette raison, nous appellerons souvent de manière imagée ces

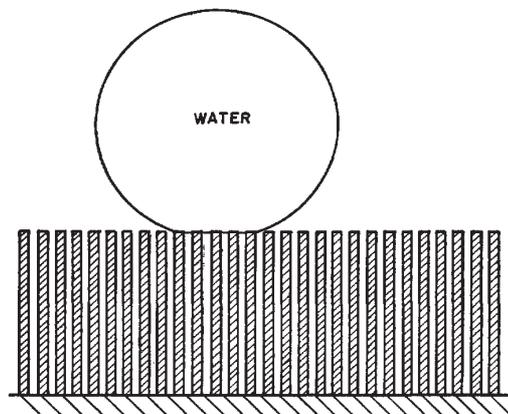


Fig. 4.—On a fibrillar surface ϕ would have a value of 90° and if the stable contact angle were 90° or greater one would observe an apparent contact angle of approximately 180° . As a result, the water would not penetrate beneath the exterior surface and air would be entrapped beneath the drop.

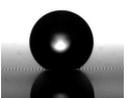
FIG. 1.15: Schéma de F.E. Bartell et J. W. Shepard issu de [2].

gouttes "des gouttes en état fakir" ou tout simplement des "gouttes fakir". Si la hauteur des plots devient petite devant la distance inter-plots, l'état "fakir" sera instable : à la moindre perturbation, la goutte s'empalera facilement sur les clous. On assiste alors à une transition de l'état Cassie-Baxter



à l'état Wenzel, dont nous chercherons à décrire la nature dans ce manuscrit.

Malgré les nombreux travaux récents ayant trait à la superhydrophobie, la question de l'optimisation de ces surfaces reste entière. Par exemple, on peut chercher à faire tendre ϕ_s vers 0, dans le but d'augmenter la proportion d'air sous la goutte et donc l'angle de contact apparent θ^* . Mais comme on l'a vu, ces surfaces risquent d'être moins "robustes" et de favoriser l'empalement des gouttes "fakir" sur leurs tapis de clous. On peut aussi se demander comment de telles surfaces se comportent lors d'un impact d'une goutte d'eau, et ce que qu'il en est des substrats désordonnés ou à densité de plots inhomogène. C'est à toutes ces questions que nous avons cherché à répondre, et on comprendra aisément que la première étape, décrite dans le chapitre qui suit, ait consisté à fabriquer des forêts de plots micrométriques dont on puisse facilement faire varier les caractéristiques géométriques (pas du réseau, hauteur des plots, diamètre des plots...)



Chapitre 2

Microfabrication

Sommaire

2.1	Introduction	33
2.2	Photolithographie	34
2.2.1	Masque	34
2.2.2	Réplication	34
2.3	Dépôt métallique et élimination de la résine	35
2.4	Gravure	37
2.4.1	Différents types de gravure	37
2.4.2	Gravure profonde DRIE	38
2.5	Des plots parfaitement bien alignés	39
2.6	Autres types de plots	43
2.6.1	Plots à base pyramidale	43
2.6.2	Obtention de répliques polymères	45
2.7	Conclusion	46

2.1 Introduction

Notre but est de fabriquer des surfaces constituées de micro-piliers de densité et de hauteur variables de manière à maîtriser les deux paramètres de la surface définis au chapitre précédent : la rugosité r et la fraction solide ϕ_s . Nous avons collaboré avec le Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN, CNRS-UPR 20, Marcoussis (91)) pour structurer des surfaces de silicium et construire des "forêts" de micro-piliers. La fabrication est constituée d'une succession d'étapes que nous allons détailler. Pour une revue des diverses techniques existantes pour la micro et nano-fabrication, on se référera à l'article de Yong Chen et Anne Pépin [14].

2.2 Photolithographie

La photolithographie est la première étape. Elle consiste à reproduire un motif donné sur une couche de polymère placée sur une galette ou "wafer" de silicium. Cette réplique se réalise par l'intermédiaire d'un masque et de lumière UV. Sans mention contraire, on utilise des galettes de silicium standard d'orientation [100] non dopées.

2.2.1 Masque

Toute photolithographie nécessite un masque comportant le motif à reproduire. Lorsque les dimensions du motif sont de l'ordre du micron, le masque doit être réalisé par écriture directe d'un faisceau d'électrons. Une plaque de quartz couverte d'une couche de 80 nm de chrome est revêtue d'une couche de résine sensible aux électrons. Le faisceau électronique détruit cette résine là où il l'éclaire. On développe ensuite la résine puis on attaque le chrome sous-jacent, le reste étant protégé par la résine intacte, ce qui fait apparaître le motif désiré dans la couche de chrome. Une fois le chrome attaqué, on élimine la résine restante. On obtient alors une plaque de quartz chromée et décorée (dans notre cas) de réseaux de trous carrés de 2 μm de côté et de pas p . Notre masque comporte neuf réseaux réguliers carrés de deux centimètres de côté. Les pas p ont pour valeurs : 4, 5, 6, 7, 8, 10, 14, 20 et 28 μm .

2.2.2 Réplication

La réplique consiste à reproduire grâce aux UV le motif du masque, le quartz et le chrome étant respectivement transparent et opaque aux UV. On met donc le masque en contact avec une galette de silicium recouverte d'une couche de polymère sensible aux UV. Dans notre cas, nous utilisons une double couche de résine pour faciliter l'étape de décollement du métal qui suivra l'étape de photolithographie. On étale donc à la tournette (spin-coating) sur une galette de silicium vierge, une couche de résine LOR3A (MicroChem) à 3000 tours/min sous une accélération de 2000 tours/min² pendant 45 secondes. Pour s'assurer que le wafer ne comporte pas de trace d'eau et pour optimiser l'adhésion, il est prudent de le placer 5 minutes à l'étuve puis de le laisser refroidir avant de commencer. Cette galette, couverte d'une première couche de résine d'environ 330 nanomètres d'épaisseur, est recuite à 190°C pendant 10 minutes. Cette étape de recuit sera commentée dans le paragraphe 2.3. Après refroidissement, on étale une nouvelle couche de résine AZ5214 à 4000 tours/min sous une accélération de 2000 tours/min² pendant 30 secondes. Le tout est recuit à nouveau pendant une minute à 125°C. La galette de silicium est alors coupée en morceaux de 3 centimètres de côté, en veillant à éliminer les morceaux présentant des défauts (dus à la présence de poussières) dans les couches de résine, ainsi que les morceaux issus du bord de plaque ayant des défauts de planéité. Chaque morceau est alors mis en contact avec le masque en quartz et insolé



15 secondes aux UV (figure 2.1). Dans le cas de ces résines dites positives, les UV détruisent les polymères là où il y a eu insolation. Le développement, qui se fait dans une solution basique appelée LDD26W pendant 90 secondes, fait donc apparaître des trous là où il y a eu insolation.

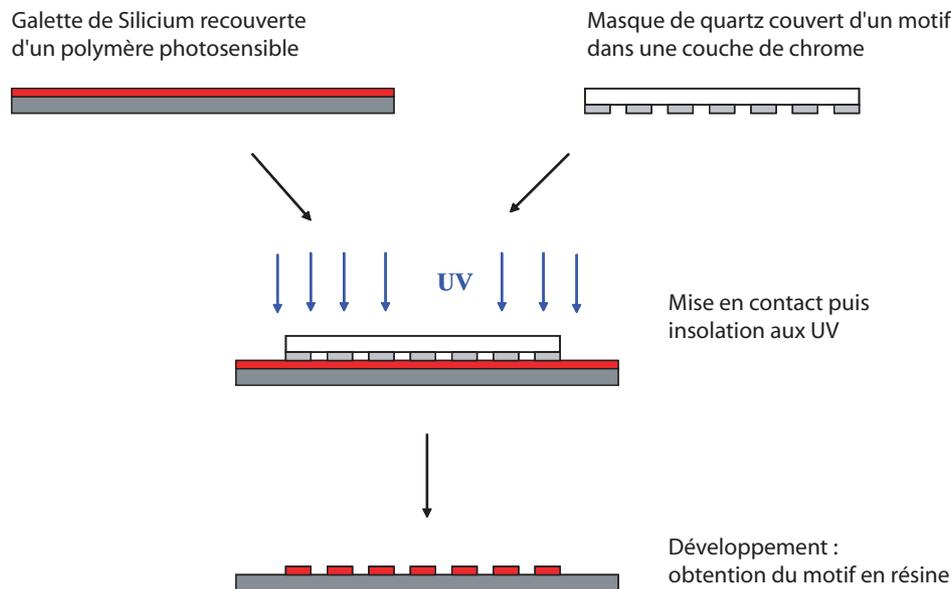


FIG. 2.1: Schéma de principe de la photolithographie : le motif initial est répliqué dans une couche de polymère.

2.3 Dépôt métallique et élimination de la résine

Les échantillons sont alors placés dans un bâti de dépôt sous vide. Des creusets remplis de pastilles d'aluminium sont chauffés de telle sorte que l'aluminium s'évapore par effet Joule. Les échantillons placés tête en bas au-dessus des creusets se couvrent d'une couche homogène d'aluminium. On choisit de déposer 200 nm d'aluminium, qui se placent (entre autre) dans les trous formés dans la résine lors de l'étape de photolithographie. Il suffit alors théoriquement de plonger les échantillons dans un solvant des résines (dans notre cas de l'acétone) pour éliminer la couche de résine, qui a servi de couche protectrice entre le silicium et le métal. Cette étape d'élimination de la résine s'appelle le "lift-off", dans le jargon de la photolithographie.

Éliminer la résine peut être difficile, voire impossible, si le métal forme une couche continue du haut de la résine au silicium. Les profils de résines adaptés à un bon décollement sont schématisés sur les figures 2.2 a et b. Malheureusement, sur une résine positive (c'est-à-dire quand la résine reproduit le motif du masque et non son négatif), on obtient souvent le profil schématisé sur la figure 2.2 c, à cause du phénomène de diffraction des UV, et l'élimination de la résine devient alors



impossible (figure 2.3 a). Afin de faciliter cette étape, nous avons utilisé une double couche de résine LOR3A/AZ5214. La couche de LOR3A se développant plus rapidement que la couche d’AZ5214, on obtient un profil en surplomb (figures 2.2 d et 2.3 b). La vitesse de sous-gravure est déterminée directement par la température du recuit ainsi que par sa durée pendant l’étape de fabrication de cette couche. Dans notre cas, nous avons choisi un recuit de 10 minutes à 190°C (paragraphe 2.2.2), ce qui nous donne une vitesse de sous-gravure de 1 nm/s. Ainsi, après 90 secondes de développement, on attend un retrait de 200 nm sur le pourtour des trous. Lors de la métallisation, le métal tombe ainsi au fond des trous sans être lié à la couche du haut, ce qui facilite l’étape de décollement. Celle-ci s’effectue en plongeant nos échantillons dans un solvant des résines.

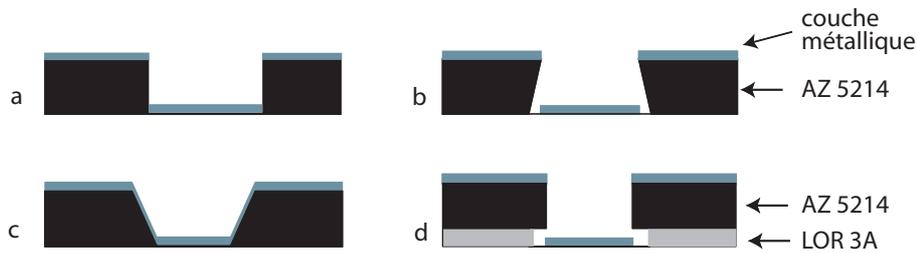


FIG. 2.2: Schémas des profils de résine que l’on peut obtenir en photolithographie . a : profil droit. b : profil sous gravé. c : profil en pente. d : double couche de résine avec formation d’un surplomb artificiel. Suivant la géométrie du profil, la couche d’aluminium (couche supérieure) est ou non discontinue du haut de la résine au silicium.

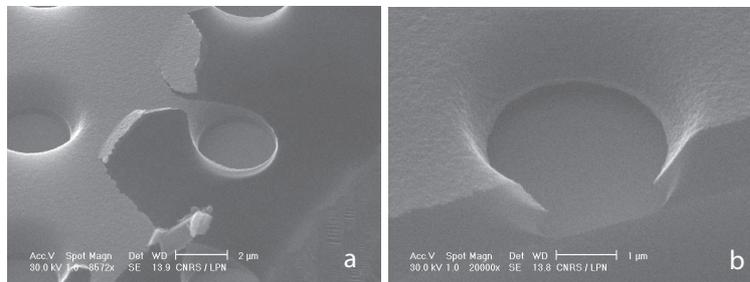
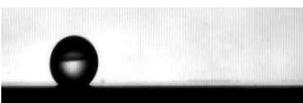


FIG. 2.3: Image MEB de coupes de résine. a : Coupe de résine en pente après métallisation. La couche de métal est continue des trous jusqu’en haut de la résine, ce qui rend l’élimination de la résine impossible. b : Coupe de résine avec double couche LOR3A/AZ5214 permettant la création artificielle d’un surplomb et un dépôt correct de métal.

On obtient alors des galettes rondes d’aluminium, de 200 nm d’épaisseur et d’environ 2 µm de diamètre, posées sur le silicium (figure 2.4 b). On peut à ce propos faire une remarque sur la forme et la taille des motifs obtenus. Notre masque comporte initialement des trous de forme carrée de 2 µm de côté. Or les motifs obtenus après l’étape de photolithographie sont la plupart du temps des ronds de 2.5 ± 0.5 µm de diamètre. Ceci est dû à des problèmes de diffraction des UV, à cause d’imperfections de planéité et de contact lors de la réplique : les tailles de nos motifs sont assez petites si bien que la diffraction rentre en jeu. Ainsi, tous nos piliers auront une section



circulaire d'environ $2.5 \mu\text{m}$ de diamètre. Une fois la résine AZ5214 dissoute dans l'acétone, il convient d'éliminer la sous-couche de LOR3A avec un solvant nommé EPR-PG remover (MicroChem). Cette sous-couche de LOR3A est par exemple encore visible sur la figure 2.4 a entre les galettes, où elle est révélée par la différence de niveaux de gris sur la photo. Elle a disparue sur la figure 2.4 b.

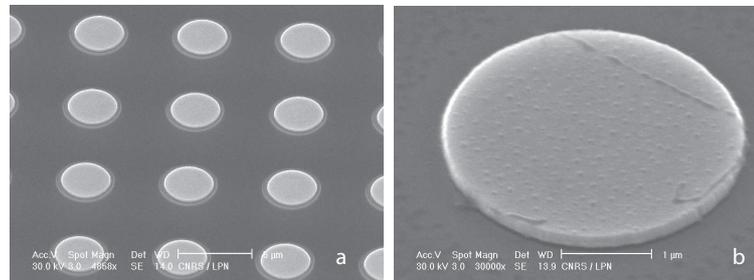


FIG. 2.4: Image MEB du dépôt métallique après dissolution de la résine protectrice supérieure. a : On peut voir la couche de LOR3A encore présente entre les galettes, la périphérie des galettes étant du silicium brut. b : Zoom sur une galette d'aluminium après dissolution de la résine LOR3A.

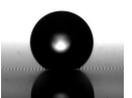
2.4 Gravure

2.4.1 Différents types de gravure

Les galettes de métal jouent le rôle de masque pour la gravure. En effet, les piliers sont formés en creusant le silicium là où ces masques ne sont pas présents. Plusieurs types de gravure peuvent être envisagés, par des procédés soit chimiques soit physiques.

Les gravures chimiques sont des attaques basiques en solution qui révèlent les plans atomiques du silicium. Avec de telles gravures, on obtient des formes plutôt pyramidales (figure 2.5 a) suivant l'orientation de la galette de silicium. Il n'est pas possible, par exemple, d'obtenir des piliers à flancs verticaux. Nous reparlerons de cette gravure et des plots réalisables par cette technique au paragraphe 2.6.1.

Les gravures physiques sont des attaques plasma. Des ions réactifs sont accélérés et bombardent la surface de silicium, arrachant les atomes un à un. Le procédé de base pour ce genre de gravure s'appelle la RIE (Reactive Ions Etching). Les gaz utilisés pour le plasma sont souvent des gaz fluorés. Les attaques de ce type peuvent être plus ou moins anisotropes suivant la pression mise en jeu et le type de gaz, comme on le voit sur les figures 2.5 b et 2.5 c. Néanmoins, il est impossible de réaliser des piliers de très fort rapport d'aspect (de l'ordre de 10) par cette technique car les attaques ne sont pas bien dirigées et sont en outre très lentes (environ $3 \mu\text{m}/\text{heure}$!).



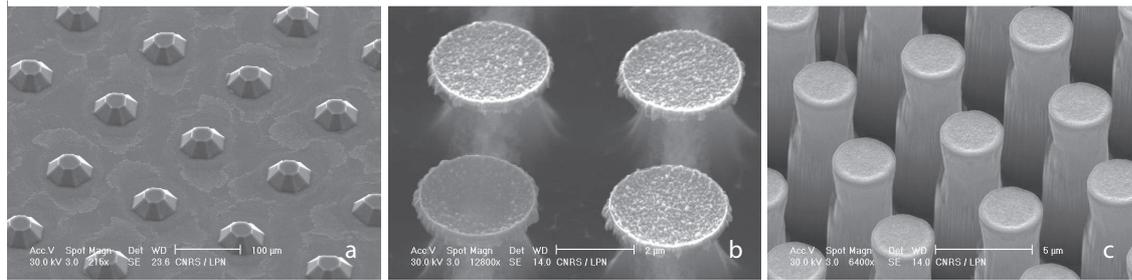


FIG. 2.5: Images MEB d'essais de gravures. a : gravure chimique au TMAH (paragraphe (2.6.1), la gravure révèle les plans atomiques du silicium et les plots obtenus ont une forme pyramidale. b : gravure RIE isotrope : le silicium est attaqué sous le masque de gravure. c : gravure RIE anisotrope : les flancs des piliers ne sont pas bien définis et on observe la présence de pics secondaires dus à l'attaque du masque par le plasma.

2.4.2 Gravure profonde DRIE

Afin d'obtenir des échantillons aux piliers bien définis, droits et sans petits pics secondaires, nous avons gravé nos échantillons par DRIE (Deep Reactive Ions Etching) en utilisant un bâti de gravure profonde à l'ESIEE (Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Electronique et Electrotechnique). Cette gravure profonde utilise le procédé Bosch, procédé breveté qui consiste à utiliser une alternance de deux plasmas fluorés qui successivement gravent rapidement la surface ($1 \mu\text{m}$ par minute) et la protègent au fur et à mesure de la gravure pour éviter une sous-gravure sous le masque. Le principe est schématisé sur la figure 2.6.

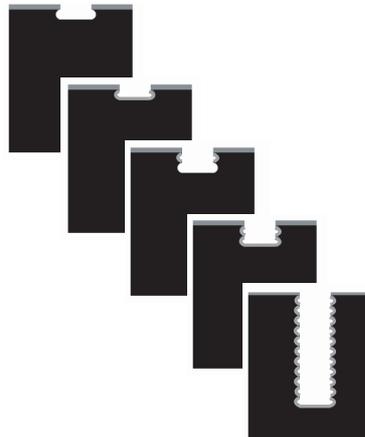


FIG. 2.6: Schéma de principe de la gravure profonde par procédé Bosch. La gâchette de silicium est schématisée en noir, la couche fluorée protectrice en gris. Cette couche protège les flancs gravés au fur et à mesure que la gravure progresse.

Au cours de l'étape de passivation de la surface, un dépôt fluoré est créé sur la surface. L'état de surface est dépendant de nombreux paramètres comme le temps d'alternance entre les deux gaz (SF_6 et C_4F_8), la valeur des flux de gaz, la pression dans le réacteur, les puissances radio-fréquence



qui créent les plasmas. Nous avons pour cela profité du savoir-faire en ce domaine de l'ESIEE [25]. L'état de surface des piliers, par exemple, peut-être rugueux, avec présence d'une sous-gravure sous le masque d'aluminium comme on peut le voir sur les premiers échantillons que l'on a obtenus (figures 2.7 a et b) ou beaucoup plus lisse et sans sous-gravure si l'on privilégie l'étape de passivation par rapport à l'étape de gravure (figures 2.7 c et d). Après optimisation de la gravure par l'ESIEE, nos échantillons ont été gravés suivant ce second protocole de gravure.

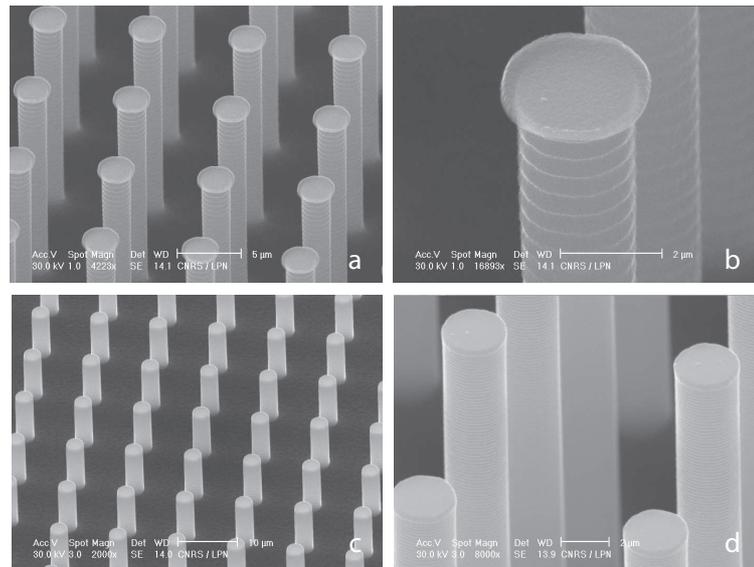


FIG. 2.7: Images MEB d'échantillons texturés. a et b : Premiers échantillons obtenus par DRIE. On observe une sous-gravure sous le masque d'aluminium ainsi qu'une forte rugosité de surface le long des piliers. c et d : Amélioration du procédé de gravure. La sous-gravure a disparu et les flancs sont beaucoup plus lisses.

Même si, dans la plupart des cas, la gravure donne de bons résultats, on enregistre parfois des échecs, notamment si le contact thermique n'est pas parfait, ou si l'échantillon n'est pas placé bien horizontalement dans le bâti. Les résultats de telles expériences font l'objet de la figure 2.8.

2.5 Des plots parfaitement bien alignés

Grâce au procédé de gravure profonde, nous avons obtenu des surfaces couvertes de piliers de grand rapport d'aspect (jusqu'à un facteur 20) et très reproductibles. Le dépôt fluoré qui sert à la passivation recouvre toute la surface en fin de gravure, formant une sorte de couche téflonée hydrophobe. Nous avons mesuré l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface lisse couverte de ce dépôt, et avons trouvé un angle de $105 \pm 5^\circ$. Après plusieurs tentatives infructueuses d'élimination de cette couche, nous avons choisi de la conserver et d'étudier les propriétés de mouillage de ces surfaces telles quelles, c'est-à-dire hydrophobes et texturées, donc d'emblée super-hydrophobes. Les



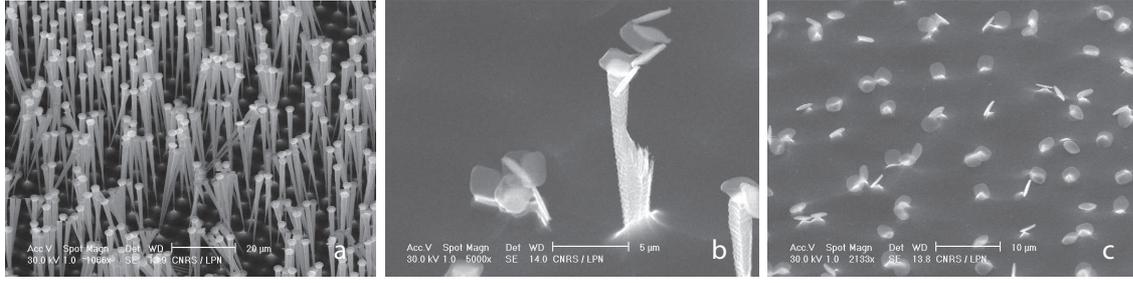


FIG. 2.8: Images MEB d'échantillons issues de gravures ratées. a : Lorsque la passivation n'est pas assez importante par rapport à la gravure, les plots prennent une forme conique et peuvent casser. b : Les plots peuvent acquérir des formes étranges et être cassés. On observe ici deux plots ainsi que des petits masques d'aluminium provenant de plots arrachés. c : Il ne reste que les petits masques d'aluminium, tout le reste a été arraché.

masques d'aluminium sont encore présents en haut des plots, mais ils sont eux aussi recouverts de téflon. Nos échantillons ressemblent donc à des forêts de micro-piliers parfaitement alignés sur un réseau carré dont on peut faire varier le pas. Les plots ont une section circulaire de $2.5 \mu\text{m}$ de diamètre et une hauteur que l'on choisit en jouant sur le temps de gravure (figures 2.9 a et b). Ainsi, en modifiant hauteur et pas, on peut faire varier indépendamment les deux paramètres de la surface texturée que sont la rugosité r et la fraction surfacique ϕ_s . En gardant, par exemple, le même pas mais en gravant plus ou moins longtemps, on fait varier r en gardant ϕ_s constant. Inversement, on peut obtenir des échantillons de même rugosité mais ayant une fraction surfacique ϕ_s différente. Si on note b le rayon des plots, h leur hauteur et p le pas du réseau, les relations suivantes définissent la rugosité r :

$$r = 1 + \frac{2\pi bh}{p^2} \quad (2.1)$$

et la fraction surfacique ϕ_s :

$$\phi_s = \frac{\pi b^2}{p^2} \quad (2.2)$$

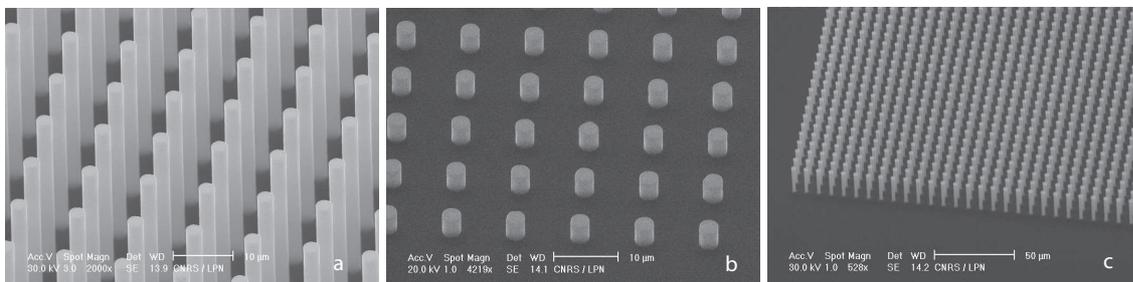
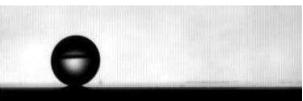


FIG. 2.9: Images MEB d'échantillons texturés. a et b : Exemple de deux surfaces de même densité surfacique de plots (plots de même diamètre et réseau de même pas) mais ayant des rugosités différentes (plots de hauteurs différentes). c : Les échantillons ressemblent à des forêts de micropiliers alignés sur des réseaux carrés et bordés d'une surface lisse.



Les échantillons obtenus ont une hauteur h qui varie entre 1 et 35 μm pour des pas p compris entre 4 et 28 μm . Les piliers ont donc une rugosité r qui varie de 1.1 à 12 et une densité surfacique ϕ_s allant de 0.8% à 33%. Tous nos échantillons ont été vérifiés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de connaître le plus précisément possible les dimensions des plots. Notons enfin que les parties texturées sont bordées d'une zone de surface lisse et hydrophobe comme on le voit sur la figure 2.9 c, ainsi que sur la photographie de la figure 2.10.

D'un point de vue macroscopique, ces surfaces ont d'intéressantes propriétés optiques dues à leur organisation à l'échelle microscopique. Étant constituées de rangées bien régulières, espacées de quelques microns, ces surfaces sont des sortes de réseaux, ce qui engendre des irisations comme on le voit sur la figure 2.10. La deuxième image de cette figure correspond à une surface texturée ayant exactement la même densité surfacique que sa voisine ($\phi_s = 8\%$) mais ayant des plots disposés aléatoirement. On constate alors la quasi-disparition de ces "couleurs structurales". Les images MEB correspondant à ces deux surfaces font l'objet de la figure 2.11. Cette surface à répartition aléatoire a été fabriquée de manière à ce que la densité moyenne soit donnée mais en disposant les plots aléatoirement. Concrètement, il s'agit de positionner 4 millions de plots dans un carré de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$, les plots étant caractérisés un diamètre de 2 μm et une distance centre à centre que l'on impose supérieure à 4 μm pour éviter tout recouvrement. Le pas moyen d'une telle surface est de 7 μm .



FIG. 2.10: Photographies des surfaces texturées. La surface irisée est composée de plots régulièrement espacés sur un réseau carré de 10 μm de pas (figure 2.11a) alors que la surface diffuse est constituée d'un arrangement aléatoire de plots (figure 2.11b). Les deux surfaces ont exactement la même densité surfacique moyenne et la même rugosité. Chaque surface est un carré de 1.5 centimètres de côté.

La coloration des surfaces est due à l'échelle caractéristique de la texture, qui est typiquement de quelques microns. On attend que ces couleurs perdent de l'intensité lorsque le pas du réseau augmente. C'est bien ce que l'on voit sur la figure 2.12 : les images de gauche et de droite correspondent à des réseaux réguliers de pas p qui valent respectivement 5 et 8 μm . Les surfaces les plus diluées ($p = 20 \text{ }\mu\text{m}$ ou 28 μm) perdent, quant à elles, toute coloration.



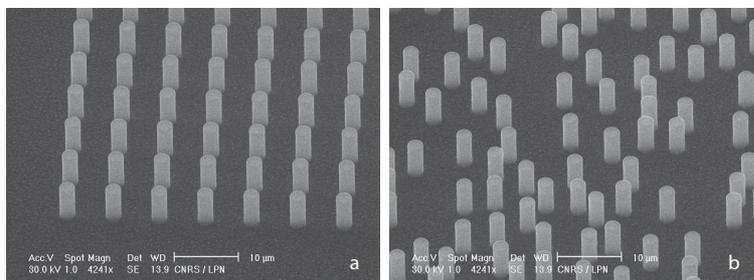


FIG. 2.11: Images MEB des échantillons texturés avec répartition régulière (a) ou aléatoire (b) des plots. La densité surfacique moyenne ainsi que la rugosité des surfaces sont identiques dans les deux cas. Ces images correspondent aux surfaces montrées sur la figure 2.10.

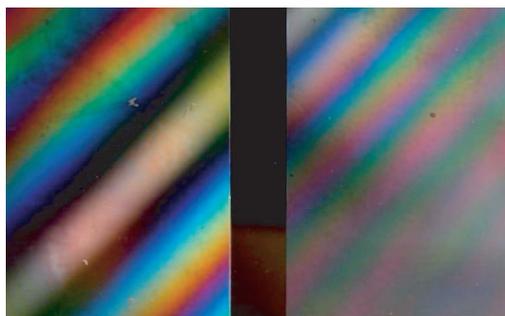


FIG. 2.12: Photographies de surfaces texturées ayant des pas différents : la surface de gauche correspond à un pas de $5\ \mu\text{m}$ alors que celle de droite correspond à un pas de $8\ \mu\text{m}$. On observe que plus le pas du réseau est grand, plus la coloration structurelle est faible.



Il peut enfin être utile de préciser que ces plots en silicium sont très fragiles et qu'ils se cassent si on les touche avec le doigt ou avec une pince. Une observation au MEB d'un tel dommage est montrée sur la figure 2.13. Ainsi, il convient de manipuler ces échantillons avec précaution, en les saisissant par la zone lisse bordant les zones structurées.

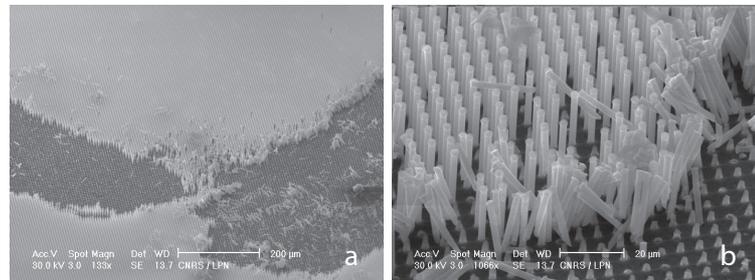


FIG. 2.13: Images MEB des dégâts provoqués en saisissant à la pince un échantillon texturé. a : vue générale, b : zoom sur le bord de la zone endommagée.

2.6 Autres types de plots

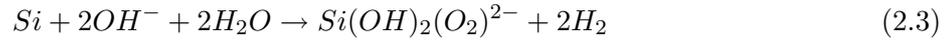
D'autres essais ont été effectués pendant ma thèse et nous les citerons brièvement ici. Il s'agit d'une tentative de fabrication de plots à base pyramidale et de répliques d'échantillons dans un matériau polymère.

2.6.1 Plots à base pyramidale

Nous avons cherché à utiliser les techniques connues de gravure chimique pour obtenir des plots de forme différente et en particulier des plots à base pyramidale. De telles pyramides peuvent être obtenues à partir de plaquettes de silicium d'orientation [100] que l'on oxyde de manière forcée sur une épaisseur de 200 nm. Le silicium oxydé est en fait ce qu'on appelle de la silice, de formule chimique SiO_2 et cette silice sert de masque pour la gravure chimique. Il convient donc de former des petites galettes de SiO_2 en dénudant le silicium de sa silice tout autour. Pour réaliser un tel substrat, le plus simple est de partir du négatif du masque précédemment utilisé (paragraphe 2.2.2), c'est-à-dire de prendre un masque comportant le motif en chrome (et non en trous dans une couche de chrome) et de suivre le même protocole que précédemment, sans mettre de sous-couche de résine. On obtient donc des galettes de résine sur une couche homogène de SiO_2 . On peut alors attaquer le SiO_2 non protégé par gravure sèche fluorée RIE puis éliminer la couche de résine par immersion de l'échantillon dans l'acétone. On obtient alors des galettes de SiO_2 de 200 nm d'épaisseur posées sur du silicium. Intervient alors la gravure humide au TMAH (TetraMethylAmmoniumHydroxide).



Cette solution très basique réagit avec les atomes de Si suivant la réaction :



Cette solution est réalisée en mélangeant 800 mL d'eau distillée, 200 mL de solution de TMAH à 25 % et 4 grammes de peroxydisulfate qui a pour rôle d'évacuer les bulles d'hydrogène le plus rapidement possible et d'aider à l'uniformisation de la gravure. Le bain de gravure est placé dans un bain-marie à 80°C. A cette température, la vitesse de gravure est d'environ 10 nm/s. Les plans atomiques ne sont pas gravés à la même vitesse, les moins denses étant gravés plus rapidement. Ceci rend la gravure anisotrope et fait apparaître les plans atomiques qui sont inclinés de 54.7° par rapport à la surface supérieure du silicium. Des exemples de plots issus de cette gravure sont montrés sur la figure 2.14. Sur les deux premières images, on peut voir le masque de silice encore présent. Il a disparu sur la dernière image car les plans atomiques se sont rejoints. Dans les premiers cas où le masque de silice est encore présent en fin de gravure, il peut être facilement éliminé par attaque plasma RIE. Il est intéressant de noter que contrairement à la gravure DRIE que l'on a utilisée, il y a une forte attaque du silicium sous le masque en gravure humide. Il est donc indispensable de partir de gros motifs si l'on veut des plots de quelques microns de haut et de diamètre et il n'est donc pas possible d'obtenir des forêts denses de plots par cette technique. Si l'on veut des pyramides régulières, il faut partir de masques bien circulaires. Notons enfin que la vitesse de gravure n'est pas parfaitement constante au cours du temps et dépend fortement des fluctuations de température du bain et qu'il n'est donc pas facile de graver des plots d'une hauteur fixée *a priori*.

Ainsi même si l'on a montré qu'il est possible de réaliser des plots ayant une géométrie pyramidale, nous n'avons pas continué dans cette voie mais avons préféré étudier les plots à géométrie cylindrique, mieux contrôlables.

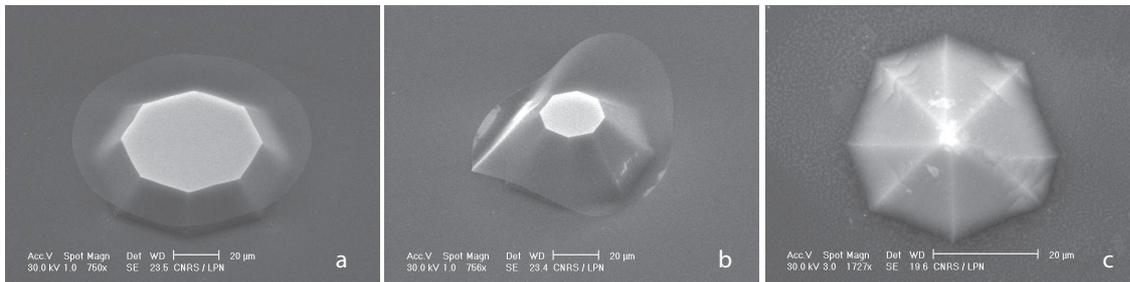


FIG. 2.14: Images MEB de plots issus de la gravure chimique au TMAH. a : pyramide de 15 µm de haut, 55 µm de diamètre supérieur. Le masque initial de silice faisait 100 µm de diamètre et la gravure a duré 20 minutes. b : Même échantillon gravé plus longtemps (30 minutes). La hauteur du plot fait 22 µm, le diamètre supérieur 30 µm. On voit que la couche de silice d'épaisseur 200 nm s'est effondrée. c : Échantillon issu d'un masque de 70 µm de diamètre, gravé 30 minutes. Les plans atomiques se sont rejoints et le masque est tombé!



2.6.2 Obtention de répliques polymères

Nous avons réalisé au centre de recherche Essilor de Saint-Maur des répliques de nos échantillons en silicium texturé. Ces répliques ont été faites dans un matériau polymère. Les étapes de fabrication pour la réplification sont représentées sur la figure 2.15. La première concerne la préparation du PDMS (polydiméthylsiloxane), noté base lorsqu'il est pur, que l'on mélange avec un réticulant dans les proportions 10 pour 1. Ce mélange, que l'on appelle aussi incorrectement PDMS, est liquide pendant quelques heures. Il est coulé sur l'échantillon que l'on souhaite dupliquer, soit à la main, soit en utilisant une tournette (ou spin-coater), ce qui permet d'avoir une couche mince. Le PDMS finit par durcir pour former une sorte de tampon caoutchouteux au bout de plusieurs heures dans une étuve, ou de plusieurs jours à température ambiante. Il peut alors être détaché de l'échantillon en silicium. Ce tampon est le négatif du motif initial et devient le nouveau moule pour la suite. L'étape suivante consiste à déposer délicatement ce nouveau tampon sur un substrat plan (en l'occurrence un verre biplan fourni par Essilor) recouvert préalablement d'une résine UV déposée par tournette. L'ensemble verre biplan, résine et tampon PDMS est alors soumis à un rayonnement UV qui durcit la résine et la fige avec le motif voulu.

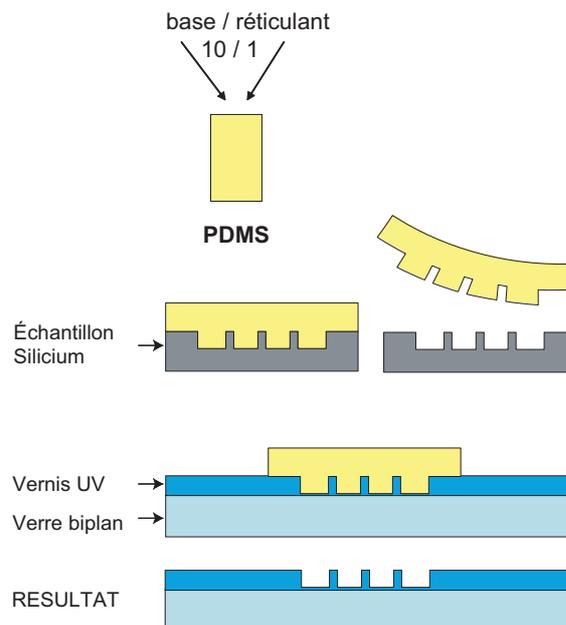


FIG. 2.15: Schémas montrant les différentes étapes de fabrication des répliques polymères.

Les échantillons, vérifiés au MEB, révèlent la très bonne qualité de ces répliques. La figure 2.16 compare un plot en silicium et sa réplique en polymère. On constate une légère diminution du diamètre des plots (10 à 20% suivant les échantillons) mais globalement il y a un très bon respect des tailles : même certains détails, comme les stries sur les flancs des plots, sont parfaitement reproduits.



On peut se demander si la réplique reste bonne pour les grands rapports d'aspect. En effet, la résine UV utilisée est peu visqueuse et il est impossible d'étaler une couche épaisse par tournette. La couche étalée à 2000 tours/minute a une épaisseur de $4\ \mu\text{m}$. Il semble *a priori* difficile de répliquer des plots faisant 6 à $25\ \mu\text{m}$ de haut. Or l'expérience nous prouve le contraire, comme on le voit sur la figure 2.17, qui peut s'expliquer par la faible proportion de plots sur la surface ($\sim 10\%$). Ainsi, le tampon de PDMS est constitué de 10% de trous et 90% de plein et la mince couche liquide de résine UV ($4\ \mu\text{m}$) suffit à remplir les trous.

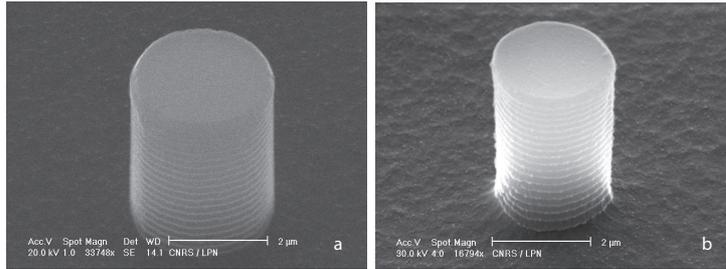


FIG. 2.16: Comparaison d'un plot en silicium de $3\ \mu\text{m}$ de diamètre et de $4\ \mu\text{m}$ de haut (a) avec sa réplique polymère (b).

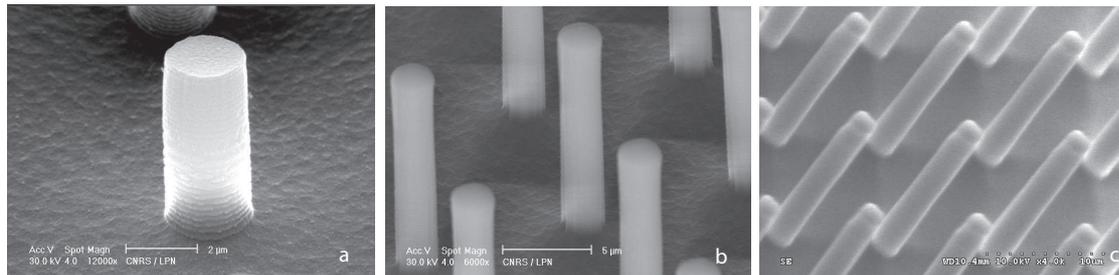
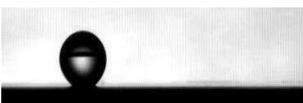


FIG. 2.17: Répliques de plots de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre et de $6\ \mu\text{m}$ (a), $14\ \mu\text{m}$ (b) et $25\ \mu\text{m}$ (c) de hauteur.

2.7 Conclusion

Lors de ce travail de microfabrication, nous nous sommes familiarisés avec les techniques de "salle blanche", ce qui nous a permis de produire de nombreux échantillons. Cette étape a été fondamentale pour la suite de la thèse car elle nous a fourni la matière première de nos recherches. Nous avons fabriqué essentiellement des échantillons en silicium, constitués de forêts de micropiliers alignés sur des réseaux carrés et couverts d'un film mince de polymère fluoré. Nos piliers ont un diamètre d'environ $2.5\ \mu\text{m}$, une hauteur et un pas variables. Nous avons ensuite cherché à dupliquer certains de ces échantillons, pour faire en parallèle des expériences d'imprégnation avec des huiles. Nous détaillerons les résultats obtenus sur ce thème dans le dernier chapitre de ce manuscrit.



Chapitre 3

Caractérisation des surfaces

Sommaire

3.1	Introduction	47
3.2	Angles de contact	48
3.2.1	Premières mesures	48
3.2.2	Caractérisation de l'hystérésis	49
3.2.3	Coexistence des deux états superhydrophobes	49
3.2.4	Résultats	51
3.3	Autres mesures : du contact à l'angle de contact	53
3.3.1	Angle de reculée	53
3.3.2	Angle d'avancée	54
3.4	Sous presse	56
3.4.1	Principes	57
3.4.2	Empalement dans des forêts de micropiliers	58
3.4.3	Fakir robuste	61
3.5	Conclusion	64

3.1 Introduction

Une fois nos surfaces fabriquées, nous avons d'abord voulu caractériser leurs propriétés de mouillage, c'est-à-dire mesurer les angles de contact de gouttes d'eau posées sur ces surfaces ainsi que l'hystérésis de l'angle de contact associée à ces gouttes. Nous avons ensuite cherché à passer d'un état super-hydrophobe à l'autre par des expériences de compression de gouttes d'eau en nous appuyant sur des expériences antérieures réalisées par Aurélie Lafuma [44]. Nos surfaces ayant montré des caractéristiques assez différentes des siennes, nous avons été amenés à trouver d'autres expériences nous permettant de quantifier cette transition. Nous les développerons dans ce chapitre et les deux suivants.

3.2 Angles de contact

3.2.1 Premières mesures

La première caractérisation que l'on peut faire d'une surface hydrophobe est la donnée d'un angle de contact. C'est ce que l'on observe sur la figure 3.1 où l'on a posé trois gouttes d'eau millimétriques sur des surfaces ayant des densités surfaciques de piliers différentes. La goutte de gauche est posée sur la surface lisse recouverte du polymère hydrophobe qui borde nos échantillons texturés (cette surface peut être considérée comme ayant une densité surfacique ϕ_S de 100% et une rugosité r de 1). Cette image nous indique que la surface lisse associée aux surfaces texturées est bien hydrophobe. On mesure un angle moyen $\theta_{e_a} = 100 \pm 2^\circ$ (toutes nos mesures sont faites avec une précision de $\pm 2^\circ$). La goutte du milieu est une goutte posée sur une surface faite de piliers hauts et serrés, caractérisée par une fraction surfacique de 26% et une rugosité très élevée, de l'ordre de 6. On mesure $\theta_{e_b} = 130 \pm 2^\circ$: l'angle de contact a augmenté par rapport à la surface lisse. Texturer une surface augmente bien l'hydrophobie. La rugosité étant très grande, une goutte posée sur une telle surface devrait être naturellement en état "fakir". Nous verrons plus loin comment prouver ce fait. Mais la photo de droite, où la goutte est posée sur une surface de densité 1% et de rugosité 1.1 conforte cette interprétation. On a alors $\theta_{e_c} = 160 \pm 2^\circ$, valeur bien supérieure à la précédente alors que la rugosité est plus faible. La photo de la figure 3.2 correspond à une petite goutte d'eau posée sur la même surface de densité 1%. On peut voir sur cette image la goutte et son reflet ainsi que le film de lumière qui passe entre eux. On peut même distinguer les plots individuellement qui sont distants de $28 \mu\text{m}$. Le film d'air est visible car la densité surfacique des piliers est extrêmement faible, les piliers assez hauts ($12 \mu\text{m}$) pour laisser passer la lumière et la goutte suffisamment petite. La distance entre la goutte et son reflet correspond bien à deux fois la hauteur des plots.

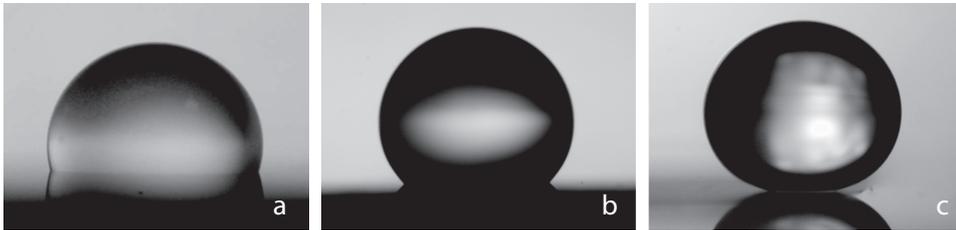


FIG. 3.1: Gouttes d'eau millimétriques posées sur : (a) une surface lisse hydrophobe ($\theta_{e_a} = 100 \pm 2^\circ$), (b) sur une surface texturée d'une densité surfacique de plots de 26% ($\theta_{e_b} = 129 \pm 2^\circ$) et (c) sur une surface texturée d'une densité surfacique de plots de 1% ($\theta_{e_c} = 160 \pm 2^\circ$). On observe que l'angle de contact augmente lorsque la densité surfacique de plots diminue, ce que l'on interprète comme résulter d'un état "fakir".



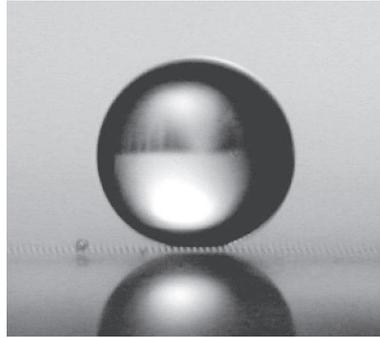


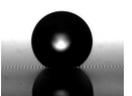
FIG. 3.2: Goutte d'eau d'environ $400\ \mu\text{m}$ de rayon posée sur une surface texturée d'une densité surfacique en plots de 1% ($\theta_e = 160 \pm 2^\circ$). On observe le rai de lumière qui passe entre la goutte et son reflet ainsi que les plots que l'on peut distinguer individuellement. La distance entre la goutte et son reflet correspond bien à deux fois la hauteur des plots, qui vaut $12\ \mu\text{m}$ ici.

3.2.2 Caractérisation de l'hystérésis

Afin de mieux caractériser la superhydrophobie, nous avons mesuré l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la densité surfacique sur des surfaces faites de piliers de $15\text{-}20\ \mu\text{m}$ de haut. Une des méthodes consiste à réaliser ce que nous avons décrit dans le chapitre introductif au sujet de l'hystérésis, c'est-à-dire à gonfler une goutte pour mesurer θ_a puis à la dégonfler pour mesurer θ_r . Mais cette méthode s'avère peu précise expérimentalement, notamment lorsque la goutte se bloque sur une poussière et refuse d'avancer ou de reculer symétriquement par rapport à la seringue. Nous avons réalisé une autre expérience qui permet d'obtenir les mêmes valeurs de manière plus reproductible. On gonfle une goutte grâce à la seringue, puis on bouge le substrat sur lequel est placé notre échantillon, de manière extrêmement lente grâce à une vis micrométrique. La seringue reste donc fixe pendant la mesure et c'est l'échantillon qui défile sous la goutte. La goutte acquiert une forme asymétrique qu'elle conserve lorsque l'on arrête le mouvement. Il est alors possible de la photographier. À l'avant, la goutte semble avancer par rapport au substrat avec un angle θ_a alors qu'à l'arrière, la goutte rejoint le substrat avec l'angle θ_r . Nous avons systématiquement comparé ce que donnaient les deux méthodes. Les deux concordent, compte-tenu de la précision de nos mesures ($\pm 2^\circ$), comme le montre la figure 3.3. Un avantage de cette méthode est l'obtention simultanée des angles d'avancée et de reculée, et donc de l'hystérésis par différence entre ces deux valeurs. Trois mesures font l'objet de la figure 3.4 et permettent de se rendre compte que la valeur des angles, ainsi que l'hystérésis, dépendent fortement de la texture sous-jacente.

3.2.3 Coexistence des deux états superhydrophobes

Pour les surfaces dont la densité surfacique est la plus faible, il est possible d'observer deux états bien distincts. Un exemple est montré sur la figure 3.5. La première image correspond à deux gouttes



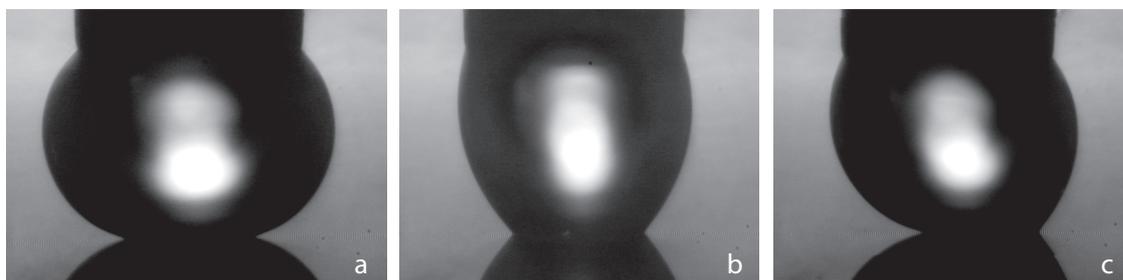


FIG. 3.3: Mesure de l'hystérésis sur une surface de densité surfacique en plots de 10%. Comparaison de la méthode classique de mesure (a et b) et de la méthode du substrat mobile (c) : gonflement de la goutte pour mesurer θ_a (a), dégonflement de la goutte pour mesurer θ_r (b) et mouvement quasi-statique du substrat qui permet de mesurer à la fois θ_a à l'avant et θ_r à l'arrière de la goutte. On obtient par les deux méthodes : $\theta_a = 159 \pm 2^\circ$ et $\theta_r = 126 \pm 2^\circ$. On peut deviner la texture de la surface par la ligne pointillée entre la goutte et son reflet. Le pas du réseau vaut dans cet exemple $7 \mu\text{m}$. La seringue que l'on observe en haut des gouttes mesure environ 1 mm de diamètre.



FIG. 3.4: Comparaison de la déformation de la goutte par défilement du substrat sur différentes surfaces. a : surface lisse hydrophobe ($\theta_a = 100 \pm 2^\circ$, $\theta_r = 75 \pm 2^\circ$, $\Delta\theta = 25 \pm 4^\circ$). b : Surface texturée avec $\phi_s = 10\%$ ($\theta_a = 159 \pm 2^\circ$, $\theta_r = 126 \pm 2^\circ$, $\Delta\theta = 33 \pm 4^\circ$). c : Surface texturée avec $\phi_s = 1\%$ ($\theta_a = 165 \pm 2^\circ$, $\theta_r = 157 \pm 2^\circ$, $\Delta\theta = 8 \pm 4^\circ$). La seringue que l'on observe en haut des gouttes mesure environ 1 mm de diamètre.



posées différemment sur une même surface ayant une densité surfacique en plots de 1%. La goutte de gauche a été posée très délicatement sur la surface texturée et elle est caractérisée par un angle de contact élevé. La lumière passe sous elle, elle est en état "fakir". Celle de droite a été posée un peu moins délicatement et se trouve en état "Wenzel". Elle est caractérisée par un angle de contact très proche de celui que l'on mesure sur surface lisse hydrophobe (ce qui est normal, vu la faible densité en plots). Lorsque les gouttes s'évaporent (figure 3.5 b), leur différence s'accroît. La ligne de contact de la goutte "fakir" recule en gardant un angle de contact très grand. Au contraire, la ligne de contact de la goutte "Wenzel" reste piégée et l'angle de contact diminue fortement jusqu'à prendre des valeurs inférieures à 90° .

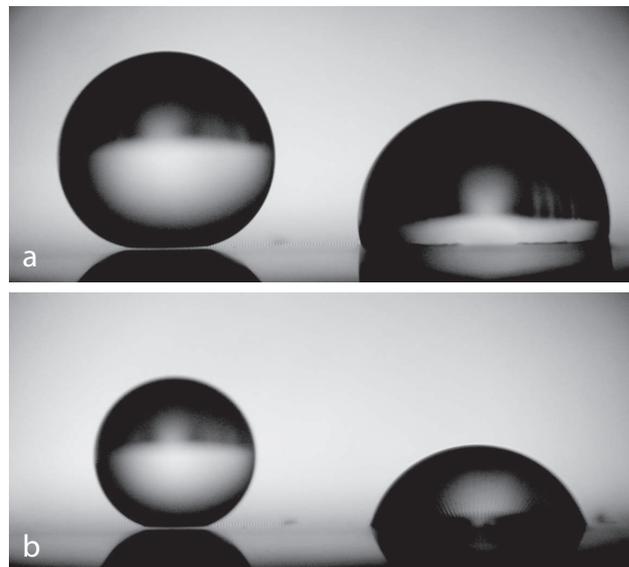


FIG. 3.5: Image de gouttes posées sur une surface à $\phi_s = 1\%$ juste après leur dépôt (a) et après quelques minutes d'évaporation (b). Les gouttes de gauche sont en état "fakir" alors que celles de droite sont plantées en état Wenzel.

D'une façon plus générale, on observe sur les substrats à faible densité de plots les deux états superhydrophobes possibles. Pour caractériser les deux états, nous avons soit posé délicatement les gouttes (état fakir), soit favorisé l'empalement en faisant glisser la goutte latéralement d'une surface lisse vers les textures - la forçant ainsi à pénétrer dans les microstructures. Au delà d'une certaine densité, la goutte refuse de se conformer à la surface texturée et résiste au forçage imposé en adoptant le seul état fakir.

3.2.4 Résultats

Nous avons mesuré les angles d'avancée et de reculée sur nos différentes surfaces et avons reporté leurs valeurs en fonction de la densité surfacique ϕ_s des plots (le rayon des plots b , leur hauteur h et l'angle de contact θ_e étant constants). La courbe 3.6 montre les valeurs des angles d'avancée et de



reculée en fonction de ϕ_s . Si l'on s'intéresse tout d'abord aux symboles pleins, on remarque que la valeur des angles augmente lorsque ϕ_s diminue. On a reporté en outre sur ce graphe, en trait plein, la valeur de l'angle d'équilibre prédite par la loi de Cassie-Baxter (équation 1.22). On remarque que nos valeurs de θ_a et θ_r sont situées respectivement au-dessus et en-dessous de cette valeur théorique d'équilibre, ce qui est satisfaisant, sauf à petit ϕ_s où nos mesures s'éloignent un peu des valeurs attendues. Les mesures de θ_a s'approchent de 170° alors que la loi de Cassie-Baxter prévoit des angles qui tendent vers 180° . Remarquons que pour cette très forte hydrophobie, il devient assez délicat de définir une tangente au niveau du contact et donc de mesurer un angle, ce qui explique peut-être l'écart observé.

Lorsque la densité surfacique devient extrêmement faible, une goutte ne repose plus que sur quelques piliers seulement et se trouve être dans un état très instable. Comme nous l'avons mentionné, elle peut s'enfoncer dans les piliers, et se retrouver en état "Wenzel". C'est ce que l'on voit sur le graphe 3.6 où l'on a mesuré pour les plus petites densités surfaciques d'autres couples d'angles (θ_a , θ_r) qui ont des valeurs beaucoup plus faibles. On les a représentés sur la courbe avec des symboles creux. On peut remarquer que les angles de reculée sont alors inférieurs à 90° : on pourrait presque qualifier cet état d'hydrophile!

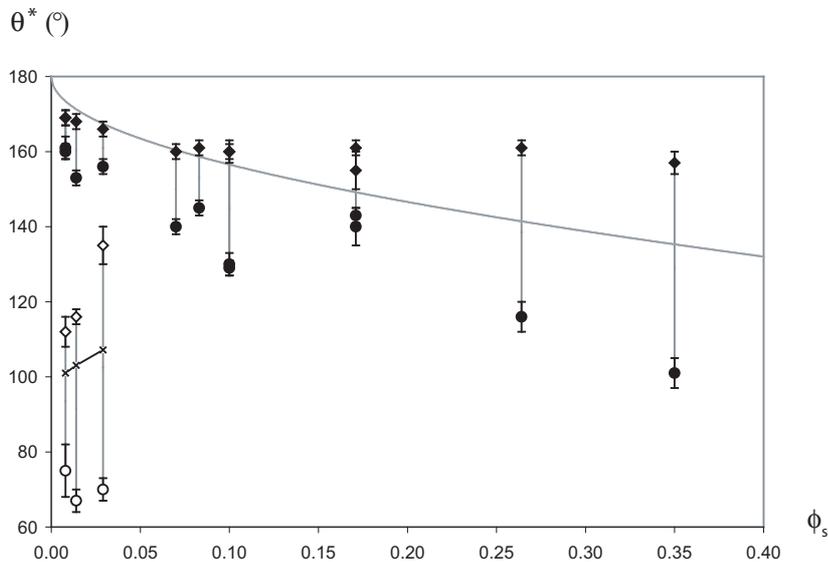


FIG. 3.6: Angles d'avancée (losanges) et angles de reculée (ronds) en fonction de la densité surfacique ϕ_s des plots. Les symboles pleins correspondent aux gouttes en état "fakir", les symboles vides aux gouttes en état "Wenzel". La courbe du haut en trait plein indique la loi de Cassie-Baxter (état "fakir", équation 1.22) alors que celle du bas correspond à la loi de Wenzel (état planté, équation 1.17).

Une dernière remarque concerne l'hystérésis de l'angle de contact en état "fakir". On peut remarquer sur les points en symboles pleins que l'hystérésis diminue avec ϕ_s , ce que l'on peut comprendre



en disant qu'avec la densité surfacique, le nombre de plots diminue, et donc également le nombre de bords de plots sur lesquels une ligne de contact peut s'accrocher. On attend donc une réduction de l'hystérésis. Ceci est en accord avec les travaux de Didem Öner et Thomas J. McCarthy [60] qui ont montré qu'à taille de plots fixée, l'angle de reculée augmente avec la distance entre plots, alors que l'angle d'avancée reste constant et proche de 170° . En travaillant sur des plots ayant des contours plus ou moins acérés, ils ont montré en outre que l'hystérésis était d'autant plus faible que les plots ne permettaient pas à la ligne de contact de s'accrocher. On peut enfin citer l'article récent de Christian Dorrer et Jürgen Rühle [22] qui confirme que θ_r dépend fortement de la taille des plots et de leur espacement, alors que θ_a n'en dépend pas. À espacement donné, θ_r diminue lorsque la taille des plots augmente alors qu'à taille de plots donnée, θ_r augmente avec l'espacement entre plots. Ceci est tout-à-fait concordant avec les résultats précédents d'Öner et McCarthy ainsi qu'avec nos observations. Ils expliquent la non dépendance de θ_a avec les paramètres de la surface en disant que lorsque la goutte avance, la ligne de contact reste bloquée sur un bord de plot, puis bascule jusqu'à toucher le plot suivant. Ceci justifierait, selon eux, le fait que les angles d'avancée sont proches de 180° et ont une valeur qui ne dépend pas de la géométrie de la surface texturée. Nous reviendrons au paragraphe 6.4 sur la valeur de l'hystérésis sur ces surfaces, sur un système mieux contrôlé.

3.3 Autres mesures : du contact à l'angle de contact

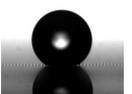
On peut se demander si les techniques de mesure précédemment citées permettent d'accéder aux véritables valeurs des angles de contact. La seringue perturbe-t-elle la valeur de l'angle de contact ? Mesure-t-on bien les angles d'avancée et de reculée ? Nous avons essayé de mesurer ces grandeurs en évitant le contact goutte/seringue :

- en laissant évaporer des gouttes,
- puis en les alimentant au goutte-à-goutte.

Dans ces deux cas, une mesure du rayon de contact nous permet de remonter aux valeurs de θ_a et θ_r et de les comparer aux valeurs précédemment trouvées.

3.3.1 Angle de reculée

Si l'on revient aux deux images de la figure 3.5, on s'aperçoit que la forme de la goutte en état "fakir" ne semble pas avoir changée au cours de l'évaporation. Seule la taille de la goutte a diminué. C'est ce que l'on voit également sur la séquence de la figure 3.7. La grosse goutte de rayon 0.8 mm s'évapore et recule à angle de contact θ_r constant. On peut mesurer au cours du temps la taille du contact en fonction du rayon de la goutte. Pour de petites gouttes ou pour des gouttes dont l'angle de contact n'est pas proche de 180° , le rayon de contact r est relié au rayon de la goutte R par la



relation géométrique : $r = R \sin \theta$. En effet, si l'on est en mouillage quasi-nul, la relation $r = R \sin \theta$ n'est vérifiée que si le contact géométrique est plus grand que le contact gravitaire ($R \sin \theta > R^2 \kappa$ (paragraphe 1.1.5)), ce qui est vrai pour des gouttes de rayon $R < \sin \theta \kappa^{-1}$. Dans le cas d'un substrat caractérisé par $\theta_r = 140^\circ$, il convient de prendre des gouttes de rayon $R < 1.8$ mm, ce qui a été satisfait ici.

Sur la figure 3.8, on a suivi l'évaporation de trois gouttes de tailles différentes posées sur la même surface, caractérisée par une densité surfacique de 8% et une rugosité de 3. On observe que pour chacune des gouttes, le rayon de la goutte commence par diminuer en gardant une taille de contact constante. La ligne de contact reste donc fixe et c'est l'angle de contact qui diminue. Lorsque cet angle atteint la valeur limite θ_r , la taille du contact décroît linéairement avec le rayon de la goutte, ce qui définit un angle donné. Pour l'exemple choisi, on obtient un angle de reculée de $139^\circ \pm 2^\circ$, en très bon accord avec les mesures précédentes.

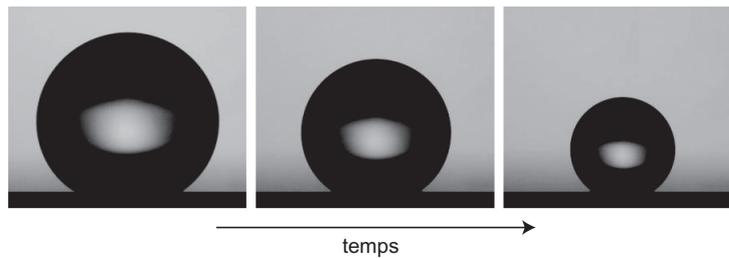


FIG. 3.7: Évaporation d'une goutte en état "fakir" sur une surface dont la densité surfacique vaut 8%. La forme de la goutte et l'angle de contact restent inchangés au cours de l'évaporation. La goutte de gauche a un rayon de 0.8 mm.

Pour chacune des expériences réalisées, on observe bien une décroissance linéaire du rayon de contact r avec le rayon des gouttes R . Cette méthode permet donc de mesurer simplement et de manière fiable des angles de reculée.

3.3.2 Angle d'avancée

Nous avons essayé d'obtenir de manière similaire une mesure de l'angle d'avancée d'une goutte sur une surface donnée sans qu'il y ait de contact goutte/seringue. Nous avons pour cela approché une seringue d'une goutte initialement posée sur la surface et avons actionné la seringue par un pousse-seringue. Lorsque qu'une petite goutte est formée en bout de seringue et qu'elle touche la goutte posée, elle se vide instantanément dans cette dernière. L'angle de contact commence donc par croître alors que la ligne de contact reste immobile. Lorsque l'angle atteint une valeur maximale, la ligne de contact commence à avancer et l'angle garde une valeur constante. On peut donc gonfler



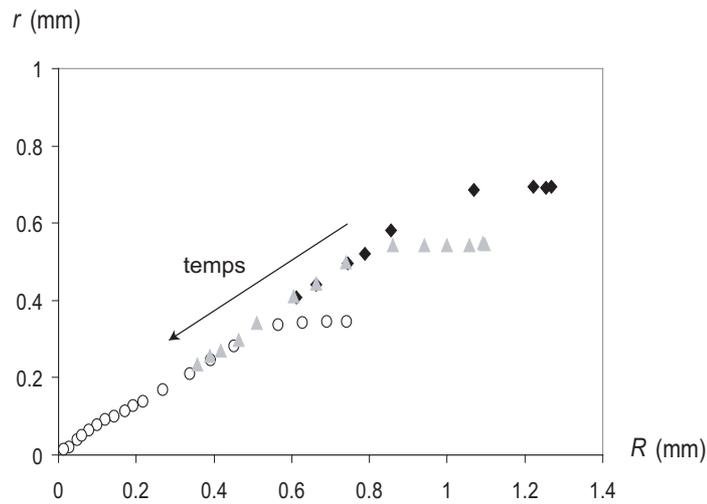


FIG. 3.8: Évolution du rayon de contact r de trois gouttes de volume initial différent en fonction de leur rayon R au cours de leur évaporation. Ces gouttes sont posées sur une surface à $\phi_s = 8\%$. On observe qu'après un régime transitoire où la ligne est piégée, on atteint un régime où r décroît linéairement avec R . Cette évolution obéit à la relation géométrique $r = R \sin \theta$ où $\sin \theta \sim 0.66$, ce qui définit un angle de reculée pour cette surface de $139 \pm 2^\circ$.

une goutte comme celle de la séquence 3.9 et on observe que l'angle de contact est grand et assez bien défini.

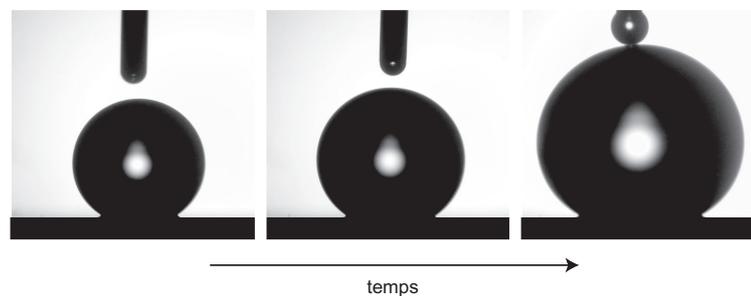
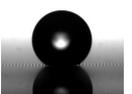


FIG. 3.9: Alimentation d'une goutte en état "fakir" sur une surface à $\phi_s = 26\%$. La forme de la goutte reste inchangée au cours de l'alimentation.

On peut relever pour chaque instant la taille du contact r en fonction du rayon de la goutte R . C'est ce qui a été réalisé avec des symboles pleins sur la figure 3.10 où une goutte a été alimentée après une phase d'évaporation. On voit qu'au début de cette phase, le rayon de contact chute brusquement à rayon de goutte quasi-constant, ce qui se traduit par une augmentation de l'angle de contact, puis r croît linéairement avec R . On peut utiliser la relation géométrique : $r = R \sin \theta$ pour définir un nouvel angle de contact lié à cette phase d'alimentation. Rappelons que l'on est bien en condition de petites gouttes et que cette relation géométrique s'applique. L'angle correspondant à cette phase d'alimentation vaut dans notre exemple 143° . Cette valeur est plus faible que celle obtenue par les



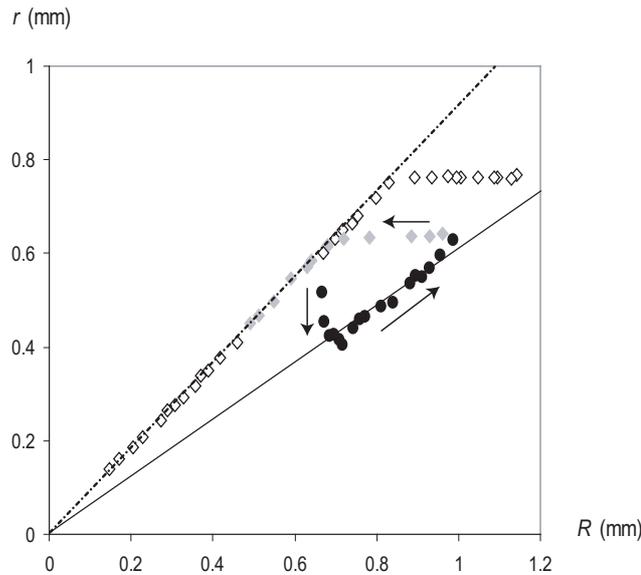


FIG. 3.10: Évolution du rayon de contact r d'une goutte en fonction de son rayon R sur une surface avec $\phi_s = 26\%$. Les losanges correspondent à des phases d'évaporation alors que les ronds correspondent à une phase d'alimentation. On observe que l'alimentation commence par une étape transitoire au cours de laquelle r diminue à rayon de goutte constant. Puis r croît linéairement avec R , en accord avec la relation géométrique $r = R \sin \theta$ (pour θ constant). Les flèches indiquent l'évolution subie par la goutte.

méthodes classiques, alors de l'ordre de 160° . Cette différence notable provient probablement du fait que cette méthode d'alimentation de la goutte, par ajouts successifs de petites gouttes d'eau, ne nous assure pas d'être dans des conditions correctes pour l'obtention de θ_a . L'ajout de petites gouttes fait vibrer la surface de la grosse goutte, ce qui peut entraîner une vibration de l'angle de contact et le faire retourner à une valeur inférieure à θ_a . Cette méthode a donc été abandonnée car les valeurs obtenues étaient systématiquement trop faibles par rapport à celles mesurées par des méthodes plus classiques et plus directes.

3.4 Sous presse

On a vu qu'il existe deux états superhydrophobes, l'état Wenzel et l'état "fakir" et que des gouttes peuvent se trouver dans l'un ou l'autre de ces états. Cependant, dans de nombreux cas, des gouttes se trouvent dans un état "fakir" alors qu'elles sont posées sur des substrats de faible rugosité et que l'état thermodynamiquement stable est l'état Wenzel. Ces gouttes sont alors dans un état métastable et une faible perturbation, comme une pression appliquée sur elles, suffit à les faire tomber en état Wenzel [6]. C'est ce qu'on a vu sur les deux images de la figure 3.5 où une goutte posée moins délicatement se retrouve en état Wenzel alors que la première a bien la forme d'une perle. Un moyen de passer d'un état à l'autre consiste donc à appuyer sur la goutte pour qu'elle s'empale comme un fakir sur ses clous!



3.4.1 Principes

Petites pyramides

Les premières expériences de compression de gouttes ont été réalisées par Aurélie Lafuma sur des surfaces composées de petits pics de forme triangulaire disposés sur un réseau carré [44]. Le pas du réseau ainsi que la hauteur des plots font $2\ \mu\text{m}$ dans ces expériences. Sur de telles surfaces, des gouttes peuvent être posées en état fakir et elles sont caractérisées par des angles de contact très grands ($\theta^* = 164 \pm 3^\circ$) et une très faible hystérésis ($\Delta\theta^* = 5^\circ$). L'expérience de presse consiste à poser une goutte sur une surface superhydrophobe, à disposer une même surface en regard de la première et à diminuer, grâce à une vis micrométrique, l'espacement entre les deux surfaces de manière à ce que la surface du haut appuie sur la goutte. Le montage expérimental est schématisé sur la figure 3.11.

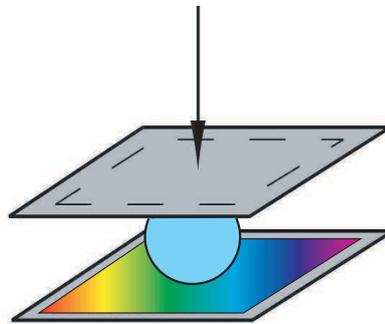


FIG. 3.11: Schéma de l'expérience de presse. Une goutte d'eau est comprimée entre deux surfaces texturées, qui sont symbolisées ici par les irisations de la surface du bas. Une vis micrométrique permet de descendre délicatement la surface du haut pour écraser la goutte.

De fait, la pression à l'intérieur de la goutte augmente et au-delà d'une certaine pression, on observe l'empalement de la goutte à l'intérieur de la texture. Celui-ci est surtout visible lorsque l'on éloigne les deux surfaces. Si la pression n'est pas suffisante, la goutte retrouve sa forme initiale (une quasi-sphère) et les angles de reculés alors mesurés sont de l'ordre de 160° . Au contraire, si la pression exercée est supérieure à un certain seuil, la goutte reste piégée dans les surfaces et elle se scinde en deux petites gouttes de taille comparable. Les angles de reculés alors mesurés sont extrêmement faibles (de l'ordre de 40°) et manifestent l'état Wenzel alors atteint. La pression à l'intérieur de la goutte juste avant l'empalement est calculable d'après la forme de la goutte à ce moment ($\Delta P = 2\gamma|\cos\theta^*|/x$ si $x \ll R$, où x est l'espacement entre les deux surfaces et R le rayon équatorial de la goutte). Cette pression critique est de l'ordre de 200 Pa pour les surfaces couvertes de micro-pyramides. Remarquons que la pression de Laplace d'une goutte d'eau de 1 mm de rayon est de l'ordre de 150 Pa. Bien que très fragiles, ces surfaces peuvent donc soutenir de petites gouttes et donc par extension de grosses flaques d'eau, dont la pression hydrostatique ρgh est de l'ordre de



30 Pa (h étant de l'ordre de la longueur capillaire).

Une dernière remarque concerne la valeur de l'angle d'avancée de la goutte lors de sa compression. On observe que θ_a , initialement égal à 163° , diminue progressivement lorsque ΔP augmente jusqu'à atteindre la valeur de 145° pour une pression de 250 Pa. Cette diminution progressive de la valeur de l'angle prouve que la densité surfacique de plots mouillés par la goutte augmente lors de la compression, ce qui prouve que la goutte s'enfonce progressivement dans la texture. Arrivé à un certain stade, la goutte touche le fond et ne peut plus en ressortir. On mesure alors bien la valeur de l'angle de Wenzel, obtenu indépendamment en condensant une goutte dans la texture.

Nanotubes de carbone

Une expérience similaire de presse a été réalisée récemment par l'équipe de Lydéric Bocquet sur un tapis de nanotubes de carbone [42]. Caractérisés par un diamètre compris entre 50 et 100 nm, une distance entre nanotubes de 100 à 250 nm et une longueur de quelques microns, ces nanotubes sont des objets beaucoup plus petits que ceux précédemment cités. Ils sont de ce fait beaucoup plus résistants vis-à-vis de la pénétration d'eau. Dans ces expériences, une goutte est comprimée entre une surface faite de nanotubes et une surface de verre rendue hydrophobe par silanisation. Afin d'obtenir des surpressions très importantes à l'intérieur de la goutte, on observe l'évaporation de petites gouttes d'eau coincées entre les deux surfaces séparées par des cales d'épaisseurs calibrées. Les angles mesurés sont donc des angles de reculée. Les gouttes restent en état "fakir" ($\theta_r \sim 165^\circ$) quelle que soit leur pression interne, qui est augmentée de 1 à 11 kPa. Ces tapis de nanotubes sont donc extrêmement résistants à l'empalement. Pour ces surfaces, on attend (au vu de la rugosité très élevée, voir paragraphe 1.2.5) un état fakir stable. Par ailleurs, "toucher le fond" implique l'avancée d'un ménisque de taille caractéristique d (la distance entre nanotubes), donc des pressions de l'ordre de γ/d (qui vaut pour ce système 10^6 Pa), supérieur en effet au ΔP imposé.

3.4.2 Empalement dans des forêts de micropiliers

Nous avons également cherché à réaliser des expériences de presse sur nos surfaces constituées de forêts de micropiliers. Un des intérêts de ces surfaces est de pouvoir faire varier les différents paramètres comme la distance entre piliers p et leur hauteur h . p peut varier de 2 à 26 μm sur nos surfaces, ce qui donne des distances plus grandes que les petites pyramides précédemment citées. Nous allons tout d'abord détailler ce qu'on observe lorsqu'on comprime une goutte entre des surfaces de faible rugosité. Ces surfaces peuvent être constituées de piliers courts et rapprochés (figure 3.12 a) ou au contraire de piliers assez longs mais très dilués (figure 3.12 b). Dans le premier cas de la figure 3.12, la densité surfacique ϕ_s vaut 25% alors qu'elle vaut 2% dans le second. Par contre, la rugosité



est la même pour les deux surfaces et vaut 1.3 (les plots ont un diamètre d'environ $2.5 \mu\text{m}$).

Sur la séquence de la figure 3.13 qui a été réalisée sur des surfaces de la figure 3.12a, on observe un empalement de la goutte au niveau de la figure *d*. Si l'on observe attentivement, on peut noter un net changement de la valeur de l'angle de contact au niveau de la surface du haut entre les images *c* et *d* (l'angle passe de 160° à 140°), ce qui implique une sensible augmentation du contact entre la goutte et la surface du haut. Suite à cet empalement, la goutte adhère fortement aux deux surfaces, jusqu'à casser en deux gouttelettes quand on les sépare.

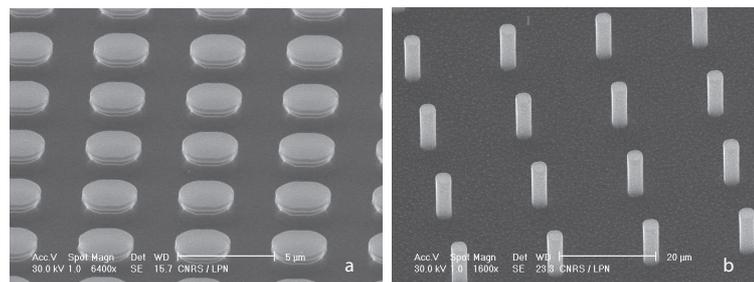


FIG. 3.12: Images prises par microscopie électronique à balayage de surfaces de faible rugosité ($r = 1.3$). La surface (a) est constituée de plots de $1 \mu\text{m}$ de haut (réseau de pas $5 \mu\text{m}$) alors que la surface (b) est constituée de plots de $11 \mu\text{m}$ de haut (réseau de pas $20 \mu\text{m}$). La densité surfacique ϕ_s vaut 25% dans le premier cas et 2% dans le second.

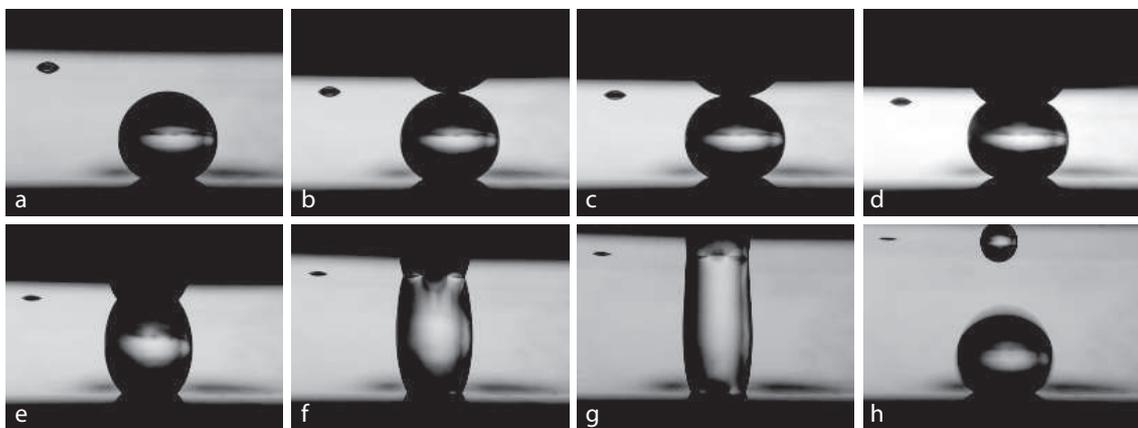


FIG. 3.13: Expérience de compression d'une goutte d'eau millimétrique entre deux surfaces identiques constituées de piliers de $1 \mu\text{m}$ de haut comme sur la figure 3.12a. La goutte s'enfonce (figure *d*, où on observe un changement d'angle) pour une pression interne de 300 Pa .

Dans ce premier exemple, la goutte est comprimée entre deux surfaces identiques. On peut aussi réaliser une compression entre une surface "fragile" telle que celle de la figure 3.12b et une surface fortement rugueuse sur laquelle l'état "fakir" est l'état stable. Une telle compression est illustrée sur la séquence de la figure 3.14. Une goutte d'eau millimétrique est posée sur la surface rugueuse et la



surface "fragile", disposée en vis-à-vis, est amenée par dessus. Cette surface étant très peu dense en plots, on peut voir une ligne de lumière qui passe entre la goutte et la surface. Lorsque la goutte s'empale, on observe un net changement de la valeur de l'angle de contact qui passe d'environ 155° à 125° . Dans ce cas-là, lorsqu'on écarte les deux surfaces, on observe que la goutte reste uniquement fixée à la surface du haut dans laquelle elle s'est plantée.



FIG. 3.14: Expérience de compression d'une goutte d'eau millimétrique entre une surface "fragile" illustrée sur la figure 3.12b et une surface très rugueuse sur laquelle l'état "fakir" est l'état stable. La goutte, initialement posée sur la surface rugueuse, s'enfonce dans la surface "fragile" lorsque sa pression interne vaut 215 Pa.

On peut remonter à la valeur de la pression à l'intérieur de la goutte juste avant l'empalement en la calculant par la formule de Laplace $\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2)$ où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure indiqués sur la figure 3.15.

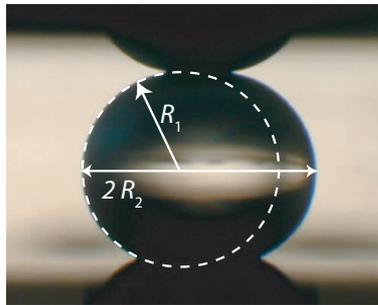
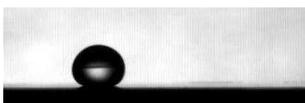


FIG. 3.15: Définition des deux rayons de courbure R_1 et R_2 nécessaires pour calculer la pression de Laplace dans la goutte écrasée.

Nous avons mesuré cette pression à l'empalement ΔP sur une série de surfaces ayant la même densité surfacique de plots mais une rugosité variable. Ces surfaces sont constituées de micropiliers très dilués comme ceux de la figure 3.12b ($\phi_s = 2\%$) et leur hauteur varie de $1.3 \mu\text{m}$ à $36.5 \mu\text{m}$ (ce qui correspond à une rugosité r variant de 1.03 à 1.75). La figure 3.16 nous donne l'évolution de cette surpression ΔP en fonction de la hauteur h des plots. On observe que ΔP augmente avec h , ce qui signifie qu'il est plus difficile d'empaler une goutte posée sur des piliers hauts que sur des piliers courts. Nous discuterons de manière quantitative de ce résultat assez intuitif au chapitre suivant. Remarquons juste que les surpressions mises en jeu sont relativement faibles (de l'ordre de 200 Pa), et du même ordre de grandeur que celles des expériences des petites pyramides (paragraphe



3.4.1) [44] et que celles obtenues par Sébastien Moulinet et Denis Bartolo sur des surfaces texturées en PDMS (Polydiméthylsiloxane) [4].

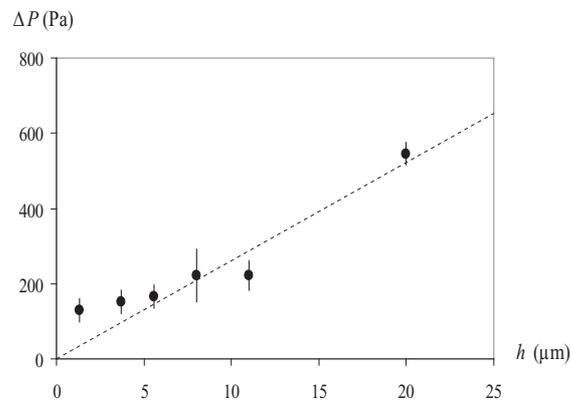


FIG. 3.16: Expérience de compression sur des surfaces ayant une densité surfacique de 2%. On observe que ΔP croît avec h , la hauteur des piliers.

3.4.3 Fakir robuste

Si l'on considère maintenant des surfaces assez rugueuses, par exemple constituées de piliers hauts et de densité élevée (comme la surface illustrée sur la figure 3.17) et que l'on réalise la même expérience, on s'aperçoit qu'il devient impossible d'observer un empalement. La remontée de la surface permet de vérifier que la goutte ne s'est pas empalée et qu'elle retrouve la même forme qu'au début de l'expérience. On peut s'en persuader sur la séquence 3.18. Dans cet exemple, la pression à l'intérieur de la goutte devient supérieure à 800 Pa sans qu'il y ait empalement. Il devient alors extrêmement difficile de rapprocher plus encore les deux surfaces. On peut donc s'attendre à ce que les pressions mises en jeu soient très grandes et nous avons choisi d'utiliser d'autres méthodes pour augmenter la pression.

Un moyen d'augmenter de manière statique la pression de l'eau au-dessus de nos forêts de micropiliers consiste immerger un échantillon dans un récipient plein d'eau et à augmenter la hauteur de la colonne d'eau. Nous avons réalisé cette expérience sur un échantillon de forte rugosité ($r \sim 5$) caractérisé par les paramètres suivants : $p = 6 \mu\text{m}$, $h = 20 \mu\text{m}$. Nous avons augmenté la colonne d'eau centimètre par centimètre jusqu'à 30 cm sans observer aucun changement. Notons qu'une colonne d'eau de 30 cm de haut induit une surpression de 3 000 Pa! Afin d'augmenter encore la pression à l'intérieur de l'éprouvette au fond de laquelle nous avons posé notre échantillon, nous avons appuyé sur la surface de l'eau avec un piston et avons observé des zones s'imprégner peu à



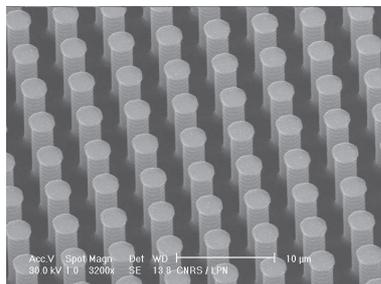


FIG. 3.17: Image prise par microscopie électronique à balayage d'une surface de rugosité $r = 3$. Cette surface est constituée de plots de $7.5 \mu\text{m}$ de haut, disposés sur un réseau de $5 \mu\text{m}$ de pas.

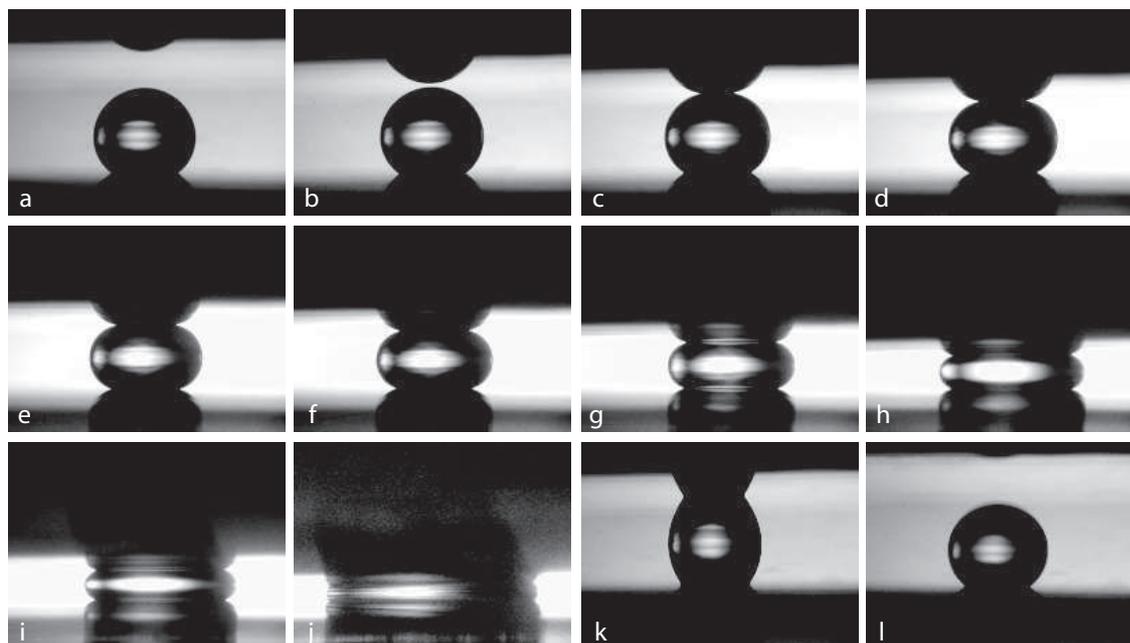


FIG. 3.18: Expérience de compression d'une goutte d'eau millimétrique entre deux surfaces constituées de piliers de $7.5 \mu\text{m}$ de haut (figure 3.17). La goutte ne s'enfonce pas, même pour une pression de 800 Pa . Après séparation, elle retrouve son état initial.



peu comme on peut le voir sur la figure 3.19. On peut remarquer que ces zones mouillées sont de forme carrée, comme l'est la structure du réseau sous-jacent. La taille de ces zones augmente avec la pression appliquée. On peut supposer que l'imprégnation débute sur des zones fragilisées par une absence locale de plots ou une poussière. Une fois l'imprégnation amorcée localement, elle croît à partir de ces zones qui fusionnent lorsque la pression augmente.

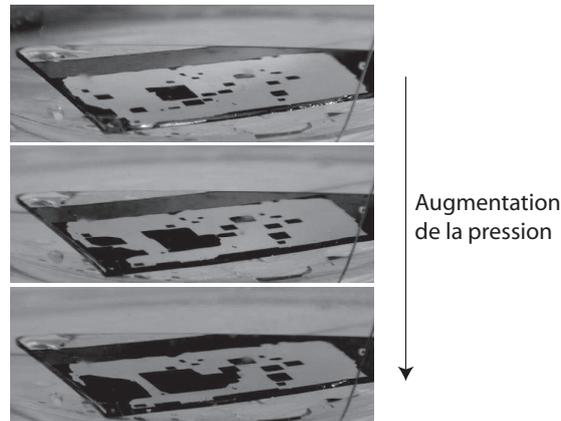
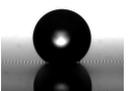


FIG. 3.19: Expérience d'immersion d'un échantillon texturé ($p = 6 \mu\text{m}$, $h = 20 \mu\text{m}$). Des zones mouillées apparaissent par endroits et croissent au fur et à mesure que la pression exercée sur la colonne d'eau augmente. Ces zones mouillées apparaissent en noir sur l'échantillon texturé sec qui piège de l'air et qui apparaît ainsi gris clair. La taille de l'échantillon texturé est environ 1cm sur 2cm.

Afin de connaître précisément la pression au niveau de la surface de l'échantillon, nous avons relié le récipient sous pression à un petit tube ouvert disposé verticalement comme schématisé sur la figure 3.20. La pression est donnée par la relation : $\Delta P = \rho gh$, où h est la hauteur de la colonne d'eau dans le tube ouvert et ρ la masse volumique de l'eau. La pression est ajustée en jouant sur la masse posée sur le piston de la seringue. Nous avons refait l'expérience précédente et avons observé que l'imprégnation débutait pour une hauteur d'eau d'environ 3 m, ce qui implique une pression de l'ordre de 0.3 bar, soit 30 000 Pa! Remarquons que la pression de Laplace associée à une distance entre piliers de $3.5 \mu\text{m}$ est de l'ordre de 40 000 Pa, en bon accord avec nos mesures de pression rudimentaires!

La pénétration de l'eau dans les zones texturées a lieu pour des hautes pressions et on peut se demander si la structure n'est pas endommagée par le processus d'imprégnation. L'observation au microscope électronique à balayage des échantillons utilisés n'a montré aucune détérioration physique au niveau des plots. En revanche, des contrastes bien marqués révèlent les zones envahies par l'eau, comme on le voit sur les images de la figure 3.21. On note que les frontières des zones noircies sont relativement bien alignées avec les rangées de plots, ce qui tend à montrer que la zone mouillée progresse dans la texture "avec ordre". L'origine de ce contraste demeure inexplicée. On



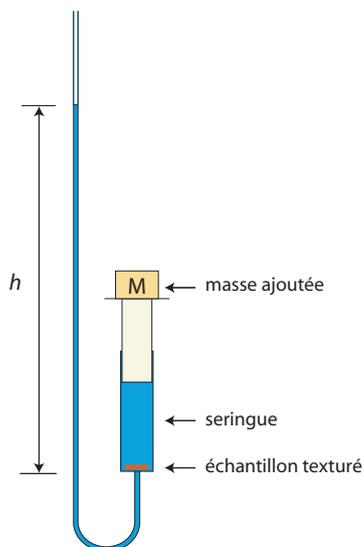


FIG. 3.20: Schéma du dispositif utilisé pour mesurer la surpression mise en jeu lors de l'imprégnation de la texture par l'eau. L'échantillon est préalablement déposé au fond de la seringue, et la pression imposée en plaçant une masse M sur le piston. La pression est déduite de la hauteur d'eau dans la colonne.

peut penser à une modification du polymère aux endroits mouillés par l'eau, à une orientation ou à un décollement des chaînes... Cette expérience d'intrusion forcée est donc légèrement destructive, l'échantillon semblant garder la trace de l'intrusion de l'eau, même une fois sec.

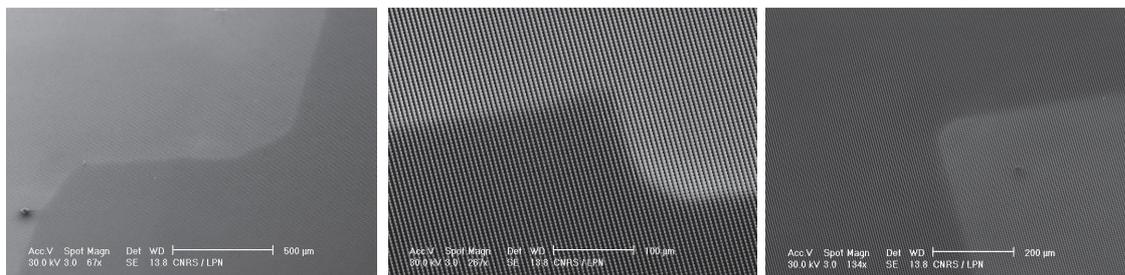


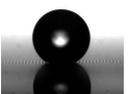
FIG. 3.21: Images de microscopie électronique à balayage qui met en évidence les zones ayant subi une intrusion d'eau sous pression.

3.5 Conclusion

Nous avons caractérisé le mouillage de nos échantillons en fonction de leur densité surfacique. Nous avons montré notamment que les angles de contact des gouttes en état "fakir" sont d'autant plus grands, et l'hystérésis d'autant plus faible, que la densité surfacique en plots est faible. Des expériences de presse nous ont montré que l'état fakir stable est très résistant vis-à-vis de l'imprégnation. Nous avons vu que les pressions mises en jeu dans ce type de textures fortement rugueuses



sont très élevées et de l'ordre des pressions de Laplace associées à des interfaces fortement courbées sur des distances de quelques μm . Nous avons ensuite cherché d'autres moyens d'observer cette transition entre les deux états superhydrophobes, ce qui va faire l'objet des deux chapitres suivants.



Chapitre 4

Évaporation de gouttelettes

Sommaire

4.1	Introduction	67
4.2	Observations expérimentales	68
4.2.1	Empalement des petites gouttes	68
4.2.2	Une transition très brusque	69
4.2.3	Une trace, témoin de la transition	71
4.2.4	Discontinuité des aires	72
4.3	Mécanismes possibles	73
4.3.1	Gravité	73
4.3.2	Condensation	73
4.3.3	Surpression	73
4.3.4	Nucléation par la courbure	75
4.4	Conséquences	77
4.4.1	Éviter l'empalement	77
4.4.2	Provoquer l'empalement	79
4.5	Conclusion	81

4.1 Introduction

Une goutte d'eau posée sur une surface superhydrophobe peut reposer sur le sommet de la rugosité et acquérir la forme d'une perle. Cette goutte est dite en état "fakir". Si la densité de micropiliers sous la goutte est faible, cet état est métastable et une faible perturbation peut suffire à la faire tomber en état Wenzel. Au chapitre précédent, nous avons vu qu'on peut observer cette transition en appuyant sur la goutte. Nous allons discuter ici d'un autre moyen, qui consiste à laisser la goutte s'évaporer. Plus généralement, nous nous intéressons ici à l'état (superhydrophobe) d'une

goutte en fonction de sa taille. En effet, il a été montré que, sur une même surface, une goutte formée à partir d'un aérosol se trouve plantée dans la texture alors qu'une goutte millimétrique est déposée en état fakir [44]. De manière plus contrôlée, des travaux récents de Glen McHale *et al.* d'une part [53] et de Denis Bartolo *et al.* d'autre part [4] ont montré qu'on pouvait modifier l'état superhydrophobe d'une goutte en la laissant s'évaporer : posée sur une faible densité de micropiliers, une goutte peut changer d'état superhydrophobe en changeant de taille et transiter ainsi de l'état "fakir" à l'état Wenzel. Nous allons discuter cette transition et proposer un mécanisme pour la comprendre.

4.2 Observations expérimentales

4.2.1 Empalement des petites gouttes

Si l'on pose des gouttes d'eau en état "fakir" sur une surface très diluée en microplots (typiquement $\phi_s = 1$ ou 2%), ces gouttes sont quasi-sphériques et caractérisées par un angle de contact de l'ordre de 150-160°. Si l'on attend quelques minutes, voire dizaines de minutes, ces gouttes s'évaporent et leur taille décroît. Lors de cette évaporation, ces gouttes peuvent subitement changer de forme. C'est ce qu'on voit sur la figure 4.1. Sur la première image, on observe deux perles de taille très différente en train de s'évaporer. Ces globules sont bien sphériques, et leurs rayons valent 800 μm pour le plus gros et 200 μm pour le petit. La deuxième image a été prise quelques secondes après la première : la petite goutte a perdu sa forme sphérique et elle est caractérisée par un angle de contact beaucoup plus faible, de l'ordre de 75°. Cette goutte est passée d'un état glissant à un état collant : de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel. Posées sur des surfaces diluées en plots, les gouttes initialement en état "fakir" subissent donc un brusque changement d'état superhydrophobe en-deçà d'une certaine taille critique que nous proposons de caractériser.

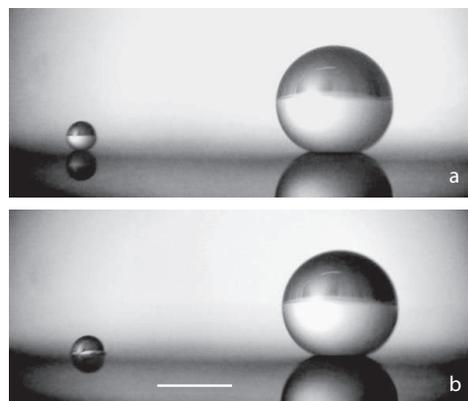


FIG. 4.1: Au cours de l'évaporation, une goutte posée en état "fakir" sur une surface diluée tombe dans la texture lorsqu'elle devient plus petite qu'une certaine taille critique (ici de l'ordre de 200 μm). La barre représente 1 mm.



4.2.2 Une transition très brusque

Nous avons suivi cette transition à la caméra rapide. Nous avons disposé le capteur de la caméra derrière un microscope afin d'obtenir une résolution spatiale suffisante. La figure 4.2 est une séquence d'images d'une goutte posée sur une surface ayant une densité surfacique de 2% (les piliers ont une hauteur h de $4.8 \mu\text{m}$, un rayon b de $1.5 \mu\text{m}$ et sont disposés sur un réseau de pas $p = 20 \mu\text{m}$). Les images sont prises toutes les cinq secondes et la goutte a un rayon initial de $120 \mu\text{m}$. On observe que sa taille commence par décroître régulièrement au cours du temps tout en gardant un angle de contact constant et égal à $138 \pm 3^\circ$. Cette valeur élevée de l'angle de recul nous indique que la perle est bien en état "fakir" (l'angle d'avancée sur la même surface vaut $165 \pm 2^\circ$). Lorsque son rayon devient plus petit qu'une valeur critique R^* qui vaut dans cette expérience $75 \mu\text{m}$, la goutte change brusquement d'aspect et tombe en état Wenzel. L'angle de contact vaut alors 60° et décroît rapidement jusqu'à s'annuler en laissant la ligne de contact fixe.

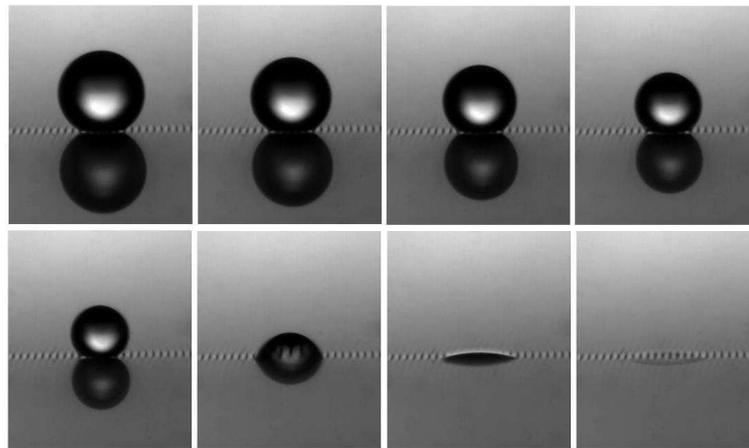


FIG. 4.2: Séquence d'images montrant l'évaporation d'une gouttelette d'eau posée sur une surface texturée de densité surfacique de 2%. Les piliers (de $4.8 \mu\text{m}$ de haut, $1.5 \mu\text{m}$ de rayon et disposés sur un réseau de $20 \mu\text{m}$ de pas) sont visibles par la ligne pointillée entre la goutte et son reflet. La goutte initiale a un rayon de $120 \mu\text{m}$ et les images sont prises toutes les 5 s. Lorsque le rayon de la goutte atteint $75 \mu\text{m}$, la goutte change brutalement de forme et transite d'un état "fakir" à un état planté.

Si l'on image ce phénomène à très haute fréquence, on s'aperçoit que la transition est extrêmement rapide : la séquence de la figure 4.3, réalisée à 8 000 images par seconde, permet d'établir que la transition s'effectue en moins d'une milliseconde. Si l'on regarde attentivement cette séquence, on s'aperçoit que la goutte commence par se déformer par le bas (là où s'effectue le contact) et que le sommet de la goutte ne subit la perturbation qu'au bout de 0.25 milliseconde. La surface de la goutte se met alors à osciller avant de se stabiliser en état Wenzel.

L'état "fakir" initial étant métastable, la goutte gagne de l'énergie lorsqu'elle tombe en état



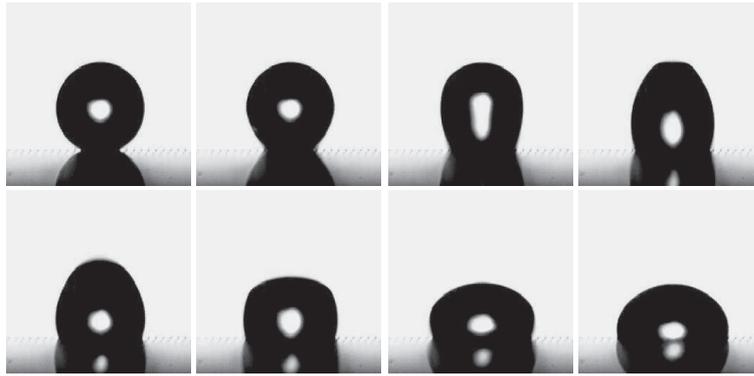


FIG. 4.3: Images de la transition fakir/planté, pour une gouttelette de $180\ \mu\text{m}$ de rayon posée sur une surface constituée de plots de $4.5\ \mu\text{m}$ de haut, $1.5\ \mu\text{m}$ de rayon et distants de $28\ \mu\text{m}$. Les images étant espacées de $0.125\ \text{ms}$, la totalité de la séquence dure moins d'une milliseconde.

planté. On peut donc supposer que, lorsqu'un contact ponctuel se réalise, la propagation du contact se fait de manière quasi-instantanée. Nous avons tenté de filmer cette propagation à l'aide d'une caméra rapide. Pour obtenir une propagation qui se réalise sur une distance assez grande, nous avons choisi de regarder la transition pour l'expérience de presse décrite au paragraphe 3.4. Nous avons comprimé une goutte sur une surface ayant des piliers très dilués ($\phi_s = 1\%$) et assez hauts ($h = 12\ \mu\text{m}$), afin de pouvoir voir le rai de lumière sous la goutte lorsque celle-ci est en état "fakir". La figure 4.4 est une séquence d'images prises toutes les 0.36 milliseconde. Le contact est créé au centre de la goutte (sur un défaut de pilier dans cet exemple), puis se propage vers les bords. On peut déduire de cette séquence que l'avancée du front s'effectue à une vitesse de l'ordre de 0.75 mètre par seconde.

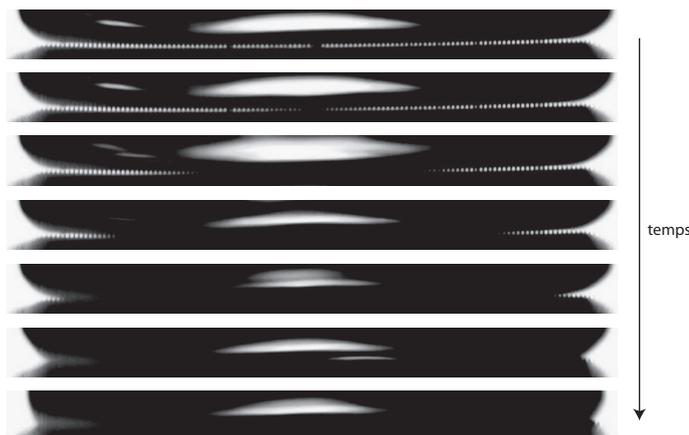
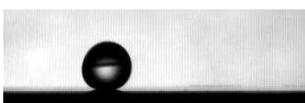


FIG. 4.4: Visualisation directe d'une transition induite par compression, sur une surface constituée de piliers de $12\ \mu\text{m}$ de haut et distants de $28\ \mu\text{m}$. La ligne pointillée correspond à la ligne de piliers située entre la goutte et son reflet. Lorsqu'un contact est amorcé, la transition s'effectue en moins de $2\ \text{ms}$ sur un rayon de $1.5\ \text{mm}$, ce qui correspond à une vitesse moyenne d'avancée du front de l'ordre de $75\ \text{cm/s}$. La goutte et son reflet sont séparés d'une distance de $25\ \mu\text{m}$ environ, ce qui correspond à deux fois la hauteur des piliers. Les images sont prises toutes les $0.36\ \text{ms}$.



4.2.3 Une trace, témoin de la transition

Si l'on revient à la dernière image de la séquence de la figure 4.2, on a l'impression de voir une trace là où la goutte s'est évaporée. Observée au microscope électronique à balayage, cette trace est un anneau circulaire ancré à la base des micropiliers (figure 4.5), et qui suit ces derniers de proche en proche. Cette trace à la base des piliers permet d'affirmer que la goutte est effectivement tombée jusqu'au fond de la texture au moment de la transition. La ligne de contact a alors été piégée sur les "défauts de la surface" que constituent les micropiliers.

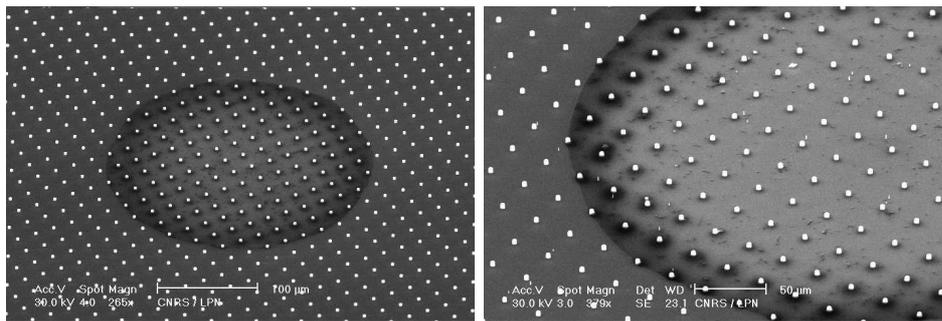


FIG. 4.5: Trace laissée par l'évaporation des gouttelettes d'eau sur une surface superhydrophobe de faible densité surfacique (expérience de la figure 4.2). La trace, qui évoque celle qui reste après l'évaporation d'une goutte de café, s'inscrit dans le fond de la texture et suit les piliers.

Ces traces ressemblent à celles laissées par l'évaporation d'une solution colloïdale dont un exemple connu est le café. La figure 4.6 est une photographie de l'anneau laissé après l'évaporation d'une goutte de café, qui montre que les particules se concentrent en bord de goutte. L'explication de ce phénomène repose sur le fait que la ligne de contact reste piégée lors de l'évaporation, si bien qu'un flux de liquide venant de l'intérieur de la goutte est nécessaire pour compenser le liquide qui s'évapore par les bords (figure 4.7) [19] [20].

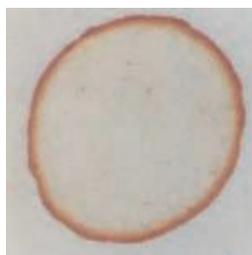


FIG. 4.6: Photographie d'un anneau de café laissé après évaporation d'une gouttelette. Le rayon de l'anneau est environ 5 cm (photo de Robert D. Deegan, James Franck Institute, Chicago).



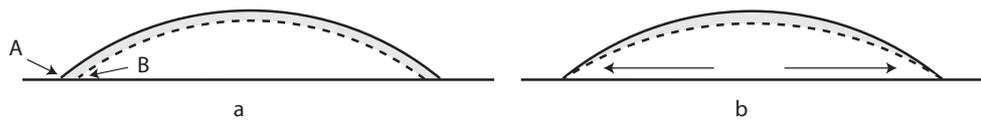


FIG. 4.7: Illustration schématique de l'origine d'un courant dans une goutte lors de son évaporation. Lorsque la ligne de contact n'est pas piégée (a), l'évaporation uniforme élimine la couche grisée, l'interface passe de la ligne en trait plein à la ligne pointillée et la ligne de contact du point A au point B. Si, au contraire, la ligne de contact est piégée (b), le mouvement de la ligne de A à B doit être contré par un apport de liquide du centre vers les bords. Ceci explique l'accumulation de particules sur le bord et création d'un anneau [19] [20].

4.2.4 Discontinuité des aires

On peut aussi mettre en évidence la transition d'enfoncement en regardant l'évolution au cours du temps des aires liquide/vapeur et solide/liquide de la goutte au fur et à mesure de l'évaporation. La séquence de la figure 4.2 a été analysée de la sorte et le résultat est porté sur la figure 4.8, en indiquant les surfaces liquide/vapeur et solide/liquide avec des symboles ronds et carrés. On observe que les deux surfaces commencent par décroître linéairement avec le temps avant de subir une discontinuité à la transition. À ce moment-là, l'aire de la surface solide/liquide croît brusquement : l'angle de Wenzel étant inférieur à l'angle "fakir", il y a étalement au moment de la transition. Dès lors, cette aire reste constante, à cause du piégeage de la ligne de contact. De manière simultanée, l'aire de la surface liquide/vapeur décroît brutalement à la transition puis plus modérément jusqu'à rejoindre exactement l'aire de la surface solide/liquide. On atteint alors l'état final de l'évaporation au cours duquel la goutte devient plate. De manière assez remarquable et très reproductible, l'angle de reculée est alors nul. Ceci s'explique par l'ancrage fort de la ligne de contact sur les piliers, qui est renforcé par l'accumulation de dépôt laissé par l'évaporation en bord de goutte (qu'on voit sur la figure 4.5).

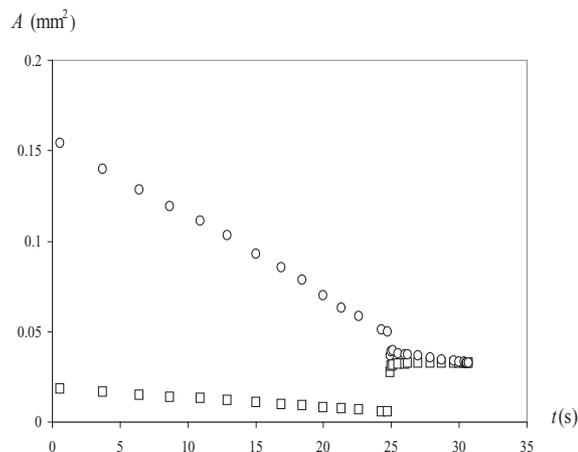


FIG. 4.8: Aires des surfaces liquide/vapeur (o) et solide/liquide (□) en fonction du temps. À la transition ($t \sim 25$ s), les deux aires varient de manière discontinue. Les données sont obtenues en traitant les images de la figure 4.2.



4.3 Mécanismes possibles

4.3.1 Gravité

Certains auteurs ont invoqué la gravité pour comprendre l'empalement de gouttes "fakir" : on peut penser que les grosses gouttes, plus lourdes, s'empalent plus facilement sur un tapis de clous que les petites. Ce n'est pas ce qu'on observe expérimentalement. Ce sont bien les petites gouttes, et non les grosses, qui tombent en état Wenzel. Notons en outre qu'aux échelles considérées les effets de tension de surface sont bien plus importants que les effets de la gravité, qui devraient être négligeables. Nous avons prouvé que la gravité ne joue aucun rôle dans cette transition en réitérant l'expérience d'évaporation, et en renversant la surface. Le basculement est effectué à un moment tel que la goutte soit plus grosse qu'à la transition, mais suffisamment petite pour tenir suspendue par hystérésis. La goutte, qui ne s'est pas détachée quand on retourne la surface, continue de s'évaporer. La transition d'empalement a finalement lieu pour le même rayon de goutte (et elle implique une remontée de la goutte dans la texture), ce qui prouve que la gravité ne joue aucun rôle dans cette transition.

4.3.2 Condensation

Glen McHale *et al.* sont les premiers à avoir observé cette transition et l'attribuent (qualitativement) à la condensation de vapeur d'eau sous la goutte, au milieu de la microtexture [53]. En s'évaporant, l'air autour de la goutte se charge en vapeur d'eau qui peut se condenser dans la microtexture et la remplir. Si un contact s'établit entre la goutte "fakir" et l'eau dans la microtexture, la transition vers l'état Wenzel a alors lieu immédiatement. Nous allons montrer que le scénario d'empalement pourrait être différent.

4.3.3 Surpression

L'empalement pourrait se produire lorsque la force avec laquelle la gouttelette appuie sur l'interface liquide/vapeur devient supérieure à la force capillaire avec laquelle la ligne de contact s'accroche au pilier. On définit ℓ comme étant la distance entre deux piliers (on a $\ell = p - 2b$, où p est le pas du réseau et b le rayon des piliers). Cette grandeur prend en compte les variations de diamètre des piliers que l'on observe entre les différentes surfaces. Si l'on se base sur le schéma de la figure 4.9 et que l'on considère que l'interface liquide/vapeur est plane entre deux piliers (ce qui est justifié si le rayon de courbure de la goutte est très grand devant la distance ℓ entre piliers), la goutte tient en état "fakir" tant que la force de pression qui s'exerce sur une maille élémentaire d'aire ℓ^2 est inférieure à la force capillaire sur un pilier (qui s'écrit en ordre de grandeur : $2\pi b\gamma$), ce qui conduit



à l'équation :

$$\frac{2\gamma}{R}\ell^2 < 2\pi b\gamma \quad (4.1)$$

La goutte tient donc en état "fakir" tant que son rayon R est plus grand que R^* défini par :

$$R^* \sim \ell^2 / \pi b \quad (4.2)$$

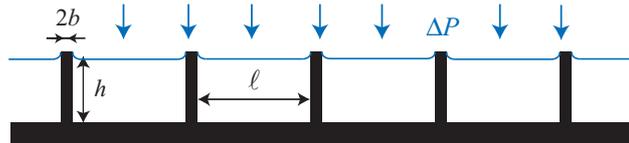


FIG. 4.9: Schéma de l'interface liquide/vapeur sous une goutte en état fakir. Les piliers ont un rayon b , une distance inter-piliers ℓ et une hauteur h .

On voit que le rayon critique théorique R^* déduit de ce raisonnement ne dépend pas de la hauteur des piliers h , contrairement à ce que montrent les expériences qui font l'objet de la figure 4.10. On observe au contraire que le rayon critique est d'autant plus petit que les plots sont hauts. Ceci nous a conduits à imaginer un autre mécanisme qui prenne en compte la hauteur des plots.

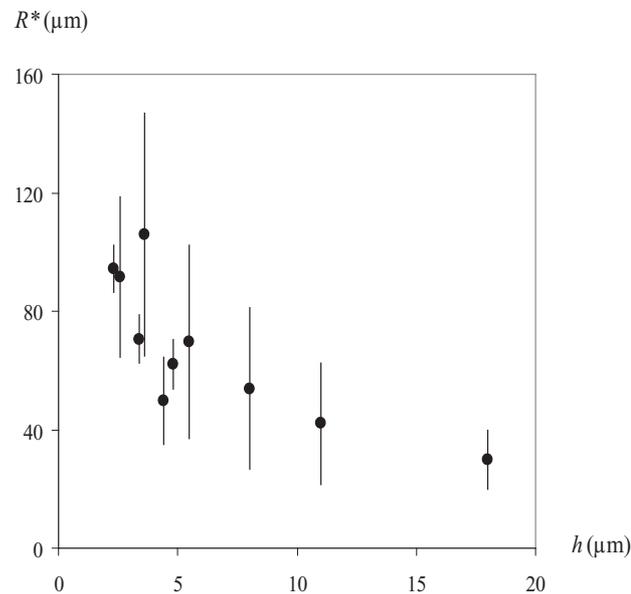
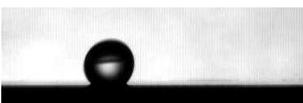


FIG. 4.10: Rayon critique d'empalement R^* sur des substrats caractérisés par une densité surfacique de 2 %. Les plots sont espacés de $17 \mu\text{m}$ et sont de hauteur h variable. La goutte s'empale d'autant plus facilement (R^* grand) que les plots sont courts.



4.3.4 Nucléation par la courbure

Quand les plots sont dilués, les gouttes en état "fakir" sont métastables, à cause de la présence d'interfaces (de grande énergie) liquide/vapeur sous la goutte (discussion du paragraphe 1.2.5). Si jamais on nucléé un contact solide/liquide sous la goutte, on s'attend à une propagation de ce contact de moindre énergie. La courbure de la goutte étant constante en tout point de celle-ci, l'interface liquide/vapeur sous-jacente est naturellement bombée, comme schématisé sur la figure 4.11 (et non plane comme on l'a représenté sur la figure 4.9), et ce d'autant plus que la goutte est petite.

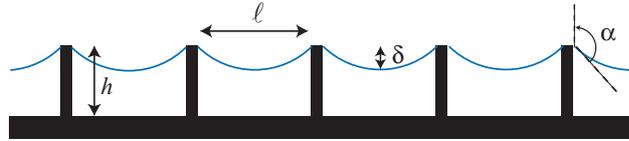


FIG. 4.11: Schéma de l'interface liquide/vapeur sous une goutte en état fakir. On note δ la distance entre le bas de l'interface et le sommet des micropiliers et α l'angle entre la verticale et la tangente à l'interface au niveau d'un angle de pilier.

Si l'on note δ la déformation maximale de l'interface sous la goutte, la courbure de cette interface entre deux piliers est de l'ordre de δ/ℓ^2 (on considère ici que $\delta \ll \ell$). En égalant cette expression avec la courbure globale de la goutte de rayon R , on obtient la relation suivante :

$$\delta \sim \ell^2/R \quad (4.3)$$

Ainsi, lors de l'évaporation d'une goutte, R diminue et δ augmente. Un contact solide/liquide sera nucléé lorsque δ sera égal à h , ce qui donne un rayon critique maximal R^* de goutte "fakir" égal à :

$$R^* \sim \ell^2/h \quad (4.4)$$

Ce rayon critique peut être assez grand pour une surface constituée de petits piliers, comme dans l'exemple de la figure 4.2. Pour $\ell = 17 \mu\text{m}$ et $h = 4.8 \mu\text{m}$, l'équation 4.4 prévoit un rayon R^* de $60 \mu\text{m}$, en bon accord avec la valeur expérimentale trouvée ($R^* = 75 \mu\text{m}$).

Nous avons mesuré le rayon critique d'empalement de gouttelettes sur des substrats ayant des piliers de hauteur et de pas variables, dans le but de vérifier la pertinence de ce modèle. Les résultats sont représentés sur la figure 4.12. Les barres d'erreur correspondent aux fluctuations observées pour une même surface sur environ cinq mesures. On observe que le rayon critique expérimental R^* croît de manière linéaire avec le paramètre ℓ^2/h et qu'il est du même ordre de grandeur que cette quantité, en accord avec l'équation 4.4. On observe cependant quelques faibles déviations pour les petites valeurs de ℓ^2/h que nous allons maintenant commenter.



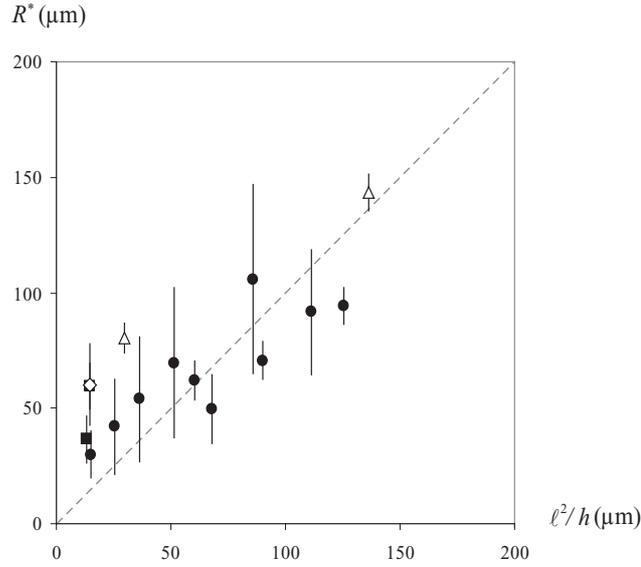


FIG. 4.12: Rayon critique d'empalement R^* sur des substrats caractérisés par des piliers de hauteur h , et distants de ℓ , en fonction du paramètre géométrique ℓ^2/h . \diamond : $\ell = 7 \mu\text{m}$, $h = 3.9 \mu\text{m}$; \blacksquare : $\ell = 11 \mu\text{m}$, $h = 9.2$ et $9.9 \mu\text{m}$; \bullet : $\ell = 17 \mu\text{m}$, $h = 2.3, 2.6, 3.4, 3.6, 4.4, 4.8, 5.5, 8,$ et $11 \mu\text{m}$; \triangle : $\ell = 25 \mu\text{m}$, $h = 4.4$ et $19.6 \mu\text{m}$. La ligne pointillée représente l'équation 4.4.

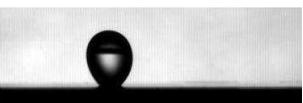
Nous avons supposé implicitement que la ligne de contact sous la goutte restait piégée sur le haut des piliers, jusqu'à ce que la goutte touche le fond de la microtexture. Or, on sait depuis Gibbs [58] qu'un angle peut piéger une ligne de contact tant que l'angle α , défini sur la figure 4.11, reste dans l'intervalle $[\theta - \pi/2; \theta]$, θ étant l'angle de contact sur la surface lisse hydrophobe. Au-delà de ces limites, la ligne de contact avance. Dans notre situation (que l'on considère à deux dimensions pour simplifier le raisonnement), on peut relier α au rayon de courbure R de la goutte par la relation géométrique :

$$\cos \alpha = -\ell/2R \quad (4.5)$$

La ligne de contact reste piégée tant que $\alpha < \theta$, c'est-à-dire tant que la goutte a un rayon R tel que :

$$R > \ell/2|\cos \theta| \quad (4.6)$$

Ainsi les petites gouttes s'empaleront à cause de leur incapacité à rester piégées sur le sommet des micropiliers. Notons que pour θ proche de 90° (mais supérieur à cette valeur), la quantité $\ell/2|\cos \theta|$ peut être significativement supérieure à ℓ . Elle a aussi la propriété (logique) de diverger quand on atteint la région hydrophile ($\theta \rightarrow 90^\circ$) : alors, aucune goutte ne peut, en principe, rester suspendue sur la texture.



Conclusion

Cette analyse conduit donc à la mise en évidence de deux rayons critiques d'empalement : ℓ^2/h et $\ell/|\cos\theta|$. Une gouttelette s'empalera donc dans une microtexture lorsque son rayon R sera égal à la plus grande de ces deux valeurs. Dans nos expériences, la condition $\ell > h/|\cos\theta|$ est généralement vérifiée donc l'empalement a lieu pour des rayons $R \sim \ell^2/h$. Cependant, lorsque h devient de l'ordre de $\ell|\cos\theta|$, les gouttes s'empalent pour des rayons plus grands que ce que prévoit l'équation 4.4. Ceci est le cas des différents points se situant sur la partie gauche de la courbe 4.12. Cette analyse permet donc d'expliquer les déviations observées par rapport à l'équation 4.4.

Remarques

- Lorsque $R > \ell/2|\cos\theta|$, les expériences semblent assez bien vérifier la loi : $R \sim \ell^2/h$ (équation 4.4). Si l'on cherche le coefficient numérique de cette égalité, on peut être tenté d'écrire : $\delta/2\ell^2 = 2/R$, ce qui donne au final : $R^* \approx 4\ell^2/h$. De manière surprenante, les expériences vérifient plutôt : $R^* \approx \ell^2/h$, avec un coefficient numérique de l'ordre de 1.

- L'équation 4.4 permet également de remonter à la pression critique à l'intérieur de la goutte au moment de la transition : $\Delta P_c \sim \gamma h/\ell^2$. ΔP_c est donc proportionnel à la hauteur des plots, ce qu'on avait vu de manière très qualitative dans les expériences de presse (figure 3.16). Cependant, les pressions obtenues en évaporation sont supérieures à ce qui avait été trouvé alors (10^3 Pa contre 200 Pa).

4.4 Conséquences

4.4.1 Éviter l'empalement

Un moyen d'éviter l'empalement consiste à fabriquer des surfaces couvertes de piliers toujours aussi dilués (pour garder une grande hydrophobie), mais plus hauts. Ainsi, le rapport ℓ^2/h peut devenir petit. La figure 4.13 illustre l'évaporation d'une goutte fakir posée sur une surface de même densité surfacique que celle des figures 4.2 et 4.5 mais pour laquelle la hauteur des piliers vaut $36.5 \mu\text{m}$ au lieu de $4.8 \mu\text{m}$ (le rapport ℓ^2/h vaut alors $8 \mu\text{m}$). On observe que la goutte s'évapore en gardant sa forme sphérique et en restant au-dessus des piliers même pour des tailles plus petites que le rayon critique de la figure 4.2. La fin de la séquence est difficile à interpréter car la goutte a alors une taille comparable à la distance entre piliers. Une information nous est néanmoins donnée par l'observation de la trace laissée après évaporation. La figure 4.14 montre que cette trace, qui est extrêmement différente de ce que l'on observe dans le cas d'un véritable empalement (figure 4.5) : la poussière est concentrée sur quelques piliers seulement, ce qui prouve que la goutte reste en état



fakir jusqu'à sa disparition (ou presque). De plus, la trace n'est pas localisée à la base des piliers comme sur la figure 4.5 mais à une distance proche de leur sommet, ce qui montre que la goutte ne s'est pas plantée dans la texture. Lorsque son rayon est devenu de taille comparable à la distance entre piliers, la goutte a dû commencer à sombrer dans la texture mais elle s'est évaporée avant d'atteindre le fond. Ce type de surface est intéressant car la trace laissée est minime par rapport aux "anneaux de café" (figure 4.5) observés sur les surfaces couvertes de petits piliers.

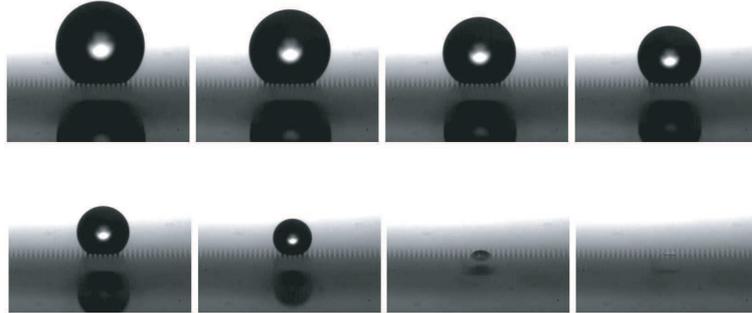


FIG. 4.13: Séquence d'images montrant l'évaporation d'une gouttelette d'eau posée sur une surface texturée de densité surfacique de 2%. Les piliers (de 35.6 μm de haut, 1.5 μm de rayon et distants de 20 μm) sont visibles par la ligne pointillée entre la goutte et son reflet. La goutte a un rayon initial de 90 μm et les images sont prises toutes les 9 s. La goutte atteint des rayons minuscules sans pour autant tomber dans la texture.

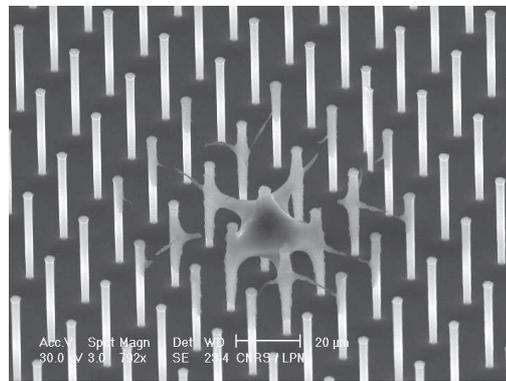
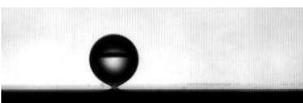


FIG. 4.14: Trace laissée par l'évaporation d'une gouttelette d'eau sur une surface superhydrophobe de faible densité surfacique mais de grande hauteur de piliers (exemple de la figure 4.13).

Le temps d'évaporation t_e d'une goutte de rayon R peut être évalué par l'expression suivante [65] : $t_e = R^2 \rho / 2D(c_0 - c_\infty)$ où D est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, ρ la masse volumique de l'eau liquide, c_0 et c_∞ la masse volumique de la vapeur à la surface de la goutte et loin de celle-ci. Pour une goutte de 10 μm de rayon, un coefficient de diffusion de l'eau dans l'air D de 2.10^{-5} m^2/s , une pression de vapeur saturante à 20°C de 2.10^3 Pa (ce qui conduit à



$c_0 \sim 10^{-2} \text{ kg/m}^3$) et en choisissant $c_\infty = 0 \text{ kg/m}^3$, on aboutit à un temps d'évaporation de l'ordre de 1/4 s. Remarquons que ce temps varie comme R^2 et peut devenir extrêmement bref pour les petites gouttes.

4.4.2 Provoquer l'empalement

Nous venons de voir qu'il est possible d'éviter (ou presque) l'empalement de gouttelettes dans une microstructure. Au contraire, il existe des conditions où l'empalement est provoquée de manière "prématurée" et c'est ce que nous allons détailler ici.

Contamination chimique

Dans le paragraphe 4.3.4, nous avons vu que l'empalement pouvait être dû à des effets de mouillage. Dans le but de vérifier ce résultat, nous avons rajouté une faible quantité de tensioactifs dans une goutte. L'ajout étant très faible, la goutte est déposée en état "fakir" et s'évapore doucement. Lors de l'évaporation, les surfactants se concentrent et font baisser la tension de surface. On observe alors un empalement de gouttes pour des rayons bien plus grands que ceux utilisés avec de l'eau pure (de l'ordre de 500 μm au lieu de 100 μm) et dépendant de la concentration initiale en tensioactifs. Ainsi, une faible contamination en tensioactifs dans une goutte d'eau peut induire une transition de l'état "fakir" à l'état Wenzel quand la limite du domaine hydrophobe est atteinte, suite à la concentration des tensioactifs liée à l'évaporation et/ou à leur adsorption sur le matériau hydrophobe.

Contamination physique

Une première campagne de mesure des rayons critiques d'empalement de gouttes a été réalisée à une période où le laboratoire était le siège de gros travaux de restauration. L'air était pollué par des particules minérales résultant de destructions de cloisons et nos résultats ont été fortement affectés par ces conditions spéciales. La courbe 4.15 est la courbe 4.12 à laquelle nous avons ajouté une série de points (en grisé) correspondant à ces mesures en condition poussiéreuse. On observe que l'empalement a alors lieu pour des rayons de gouttes bien plus grands (jusqu'à un facteur 2) que dans des conditions propres. La poussière de l'air est constituée de particules hydrophiles (principalement du carbonate de calcium) de taille comparable à nos structures. Une fois déposées sur nos surfaces, ces poussières sont donc susceptibles de jouer le rôle de nucléateurs de contact : des ménisques peuvent se former entre ces poussières et les gouttes "fakir", et favoriser ainsi l'empalement des gouttelettes.



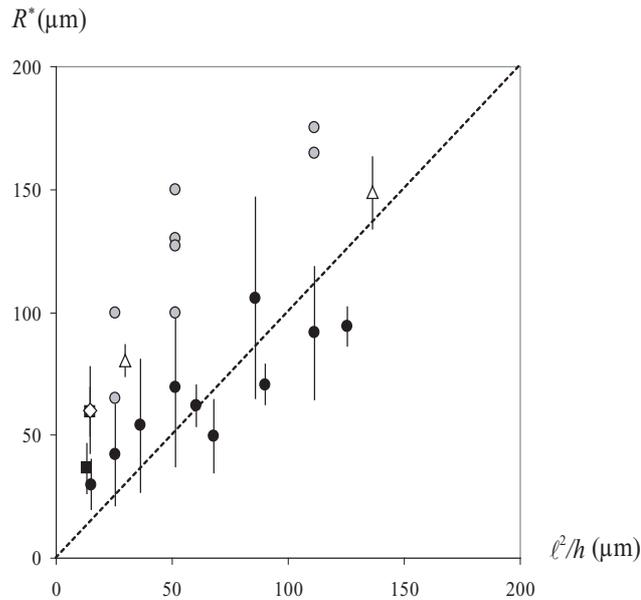
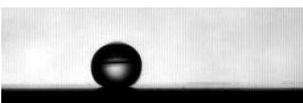


FIG. 4.15: Comparaison du rayon critique d'empalement sur diverses surfaces, mesuré en condition poussiéreuse (points grisés), ou propre (points noirs ou blancs). Le rayon critique est très nettement augmenté par la présence de poussières.

Nous avons essayé d'induire une contamination physique dans les gouttes, de manière contrôlée, en ajoutant des particules en faible concentration. Nous avons choisi d'ajouter des colloïdes d'or, qui nous ont été fournis par Valérie Marchi-Artzner de l'Université de Rennes. Ces colloïdes ont un diamètre d'environ 20 nm mais ils ont tendance à s'agréger. On observe que sur des surfaces de faible densité surfacique et de rugosité modeste, les gouttelettes tombent dans la surface pour des rayons comparables à ce que l'on avait noté avec de l'eau pure. Après évaporation des gouttelettes, on relève des traces qui ressemblent à ce qu'on avait observé sans particules (figure 4.16a) et que l'on avait alors comparé à des anneaux de café (figure 4.5). Sur des surfaces couvertes de grands plots, on observe que les colloïdes s'agrègent et se bloquent sur le sommet des micropiliers (figure 4.16b). Les colloïdes jouent le même rôle que les impuretés dans la goutte en ayant un rôle de témoin de l'empalement dans le cas des petits plots. Avec les grands plots, et pour pouvoir comparer nos résultats à la figure 4.14, il aurait toutefois fallu baisser la concentration en colloïdes pour éviter leur agrégation. Contrairement à des poussières qui se déposent sur la surface et qui peuvent induire la création de ponts capillaires entre la goutte et le substrat, ces marqueurs physiques situés à l'intérieur de la goutte ne semblent jouer aucun rôle direct sur l'empalement et ne peuvent servir que de témoin de cette transition.



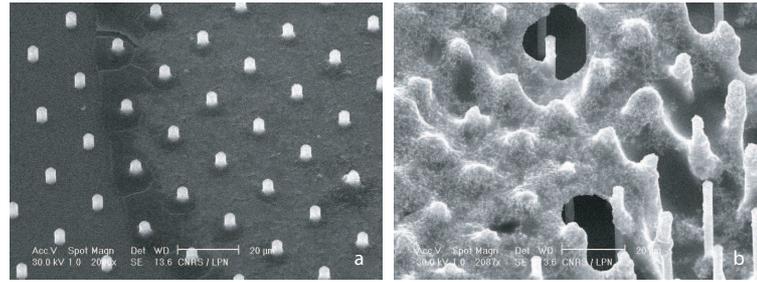


FIG. 4.16: Images prises par MEB de traces laissées par l'évaporation de gouttelettes d'eau contenant des colloïdes d'or, sur une surface constituée de petits plots (a) et de grands plots (b).

4.5 Conclusion

Les premières observations d'empalement de gouttes sous l'effet de l'évaporation sont très récentes et aucun mécanisme n'a jusqu'à présent permis de prédire de manière quantitative ce phénomène. Nous avons essayé de décrire de manière détaillée ce qu'il se passait lors de cette transition en l'imageant à la caméra rapide et en analysant les résidus laissés après l'évaporation. La transition s'effectue en une fraction de milliseconde pour un rayon typique de goutte d'une centaine de microns, qui correspond à une taille au moins dix fois plus grande que la distance entre piliers.

Nous avons ensuite proposé un mécanisme fondé sur la conservation de la courbure sur toute la surface d'une goutte et avons prédit un rayon critique d'empalement fonction des paramètres de la microtexture. Ce critère prévoit qu'une goutte posée sur une surface superhydrophobe tombe dans la texture lorsque son rayon devient plus petit que la grandeur ℓ^2/h (où ℓ est la distance entre plots et h la hauteur des plots). Ceci est vrai lorsque les plots sont petits devant leur distance mutuelle (plus précisément $h < \ell |\cos \theta|$). Dans le cas de plots très hauts, la goutte peut tomber par effet de mouillage lorsque son rayon vaut $\ell/|\cos \theta|$.

Nous avons ensuite décrit un procédé pour éviter l'empalement de gouttes, qui consiste à fabriquer des surfaces ayant de très hauts plots. Dans ce cas, les gouttes s'empalent à des tailles si petites que leur évaporation devient quasi-instantanée. Enfin, une pollution de type chimique dans la goutte (surfactants) ou physique sur la surface (poussière) peut avoir comme effet de provoquer la transition à un stade précoce dans l'évaporation des gouttes. Sur les surfaces texturées, il convient donc d'éviter toute pollution pour garder des petites gouttes en état "fakir".



Chapitre 5

Impacts de gouttelettes

Sommaire

5.1	Introduction	83
5.2	Empalement dynamique	84
5.2.1	Montage expérimental	85
5.2.2	Vue de profil	86
5.2.3	Vue aérienne	88
5.2.4	Vitesse seuil d'empalement	90
5.2.5	Taille de la zone imprégnée	95
5.3	Impacts violents	100
5.3.1	Fragmentation périphérique	100
5.3.2	Rôle de la microtexture	103
5.4	Impacts "cristallographiques"	104
5.4.1	Premières observations	104
5.4.2	Variation de la morphologie avec la vitesse d'impact	106
5.4.3	Influence de la taille de la goutte sur le niveau des seuils	109
5.4.4	Influence de la microtexture	109
5.4.5	Influence de la mouillabilité	114
5.4.6	Un début d'explication	114
5.4.7	Autres expériences	117
5.5	Conclusion	119

5.1 Introduction

Les premières observations d'impact de gouttes d'eau sur des surfaces solides ou liquides ont été faites par A. M. Worthington à la fin du XIX^{ème} siècle [88] [89]. Worthington s'est principalement

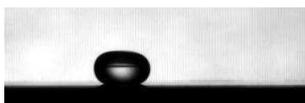
intéressé aux éclaboussures résultant d'impacts de gouttes d'eau. Certains de ses substrats solides étaient recouverts de noir de carbone (c'est-à-dire de "suie") et avaient la propriété de faire rebondir au moins partiellement les gouttes d'eau. En 1958, G. S. Hartlet et R. T. Brunskill observent le rebond de gouttes d'eau sur des feuilles d'arbre et notent que ce rebond est dû aux "micro-rugosités" et au caractère non-mouillant des feuilles. Ils remarquent que les toutes petites gouttes ne rebondissent pas et notent également la réflexion de gouttes d'eau sur des substrats recouverts de noir de carbone [35].

Les impacts de gouttes d'eau sur un substrat superhydrophobe ont été étudiés en détail par D. Richard [72] [73]. Sur de tels substrats, où l'angle de contact est grand et l'hystérésis faible, l'énergie cinétique incidente est transférée en énergie de surface sans perte visqueuse majeure, ce qui permet à la goutte de rebondir. Notons que le rebond n'a pas lieu à très basse vitesse d'impact ou pour de très petites gouttes [71]. En effet, l'hystérésis d'angle de contact, même petite, peut stocker de l'énergie et contrer l'élasticité du globule liquide. Considérons une goutte de rayon R , d'hystérésis $\Delta\theta$ tombant à vitesse V sur un substrat. Si l'on note γ l'énergie de surface, l'énergie piégée par hystérésis s'écrit $\gamma R^2 \Delta \cos \theta$, d'ordre γR^2 . Le rebond peut avoir lieu si cette énergie est plus faible que l'énergie cinétique incidente qui vaut $\rho R^3 V^2$. Ceci nous dit que les gouttes dont la vitesse est inférieure à $\sqrt{\gamma/\rho R}$ ne pourront pas rebondir. Pour des gouttes de 1 mm de rayon, cette vitesse vaut quelques dizaines de cm/s, ce qui correspond à des hauteurs de chute de quelques millimètres seulement. À vitesse d'impact fixée, notons également que seules les gouttes dont le rayon est plus grand que $\gamma/\rho V^2$ rebondiront. Ainsi, si un spray projette des gouttes de différentes tailles à 1m/s sur une surface superhydrophobe, seules les gouttes ayant un rayon supérieur à 100 μm rebondiront, comme l'avaient remarqué Hartlet et Brunskill.

Dans notre étude, nous considérons des lâchers de gouttes millimétriques de quelques centimètres à quelques décimètres de haut. Nous ne serons donc jamais dans le cas mentionné ci-dessus de piégeage hystérétique mais bien dans la situation où l'on attend un rebond.

5.2 Empalement dynamique

Nous décrivons ici ce qui se passe lorsqu'une goutte d'eau est projetée sur une surface micro-texturée. Comme nous venons de le voir, les gouttes peuvent rebondir, laissant le matériau sec derrière elles. Mais nous savons aussi (chapitre 3) que le liquide peut aussi être amené à un état de Wenzel si on le comprime assez fort. Nous nous sommes intéressés à une éventuelle transition de l'état "fakir" à l'état Wenzel pilotée par l'impact.



5.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est très simple, et schématisé sur la figure 5.1. Un pousse-seringue est placé au-dessus de la surface à étudier, ce qui permet de lâcher des gouttes de taille et de vitesse bien contrôlées. La taille de la goutte est fixée par le diamètre de l'aiguille. La hauteur de lâcher des gouttes permet de faire varier la vitesse d'impact. Pour des gouttes de taille millimétrique, la vitesse suit correctement la loi de chute libre :

$$V = \sqrt{2gH} \quad (5.1)$$

tant que la hauteur de chute H est inférieure à 50 cm environ, et elle s'en éloigne pour des hauteurs plus grandes. Par exemple, à 1 m de haut, on surestime de 10% la vitesse d'impact avec l'équation 5.1 (comme le montre la figure 5.2) et il devient nécessaire de mesurer la vitesse d'impact à la caméra rapide.

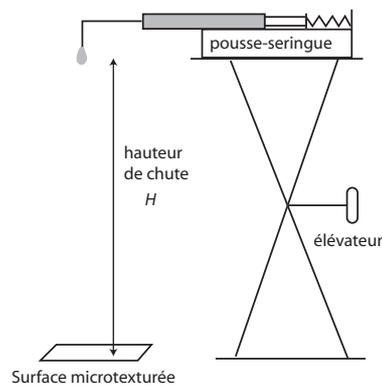


FIG. 5.1: Montage expérimental pour les impacts de gouttes sur surface texturée.

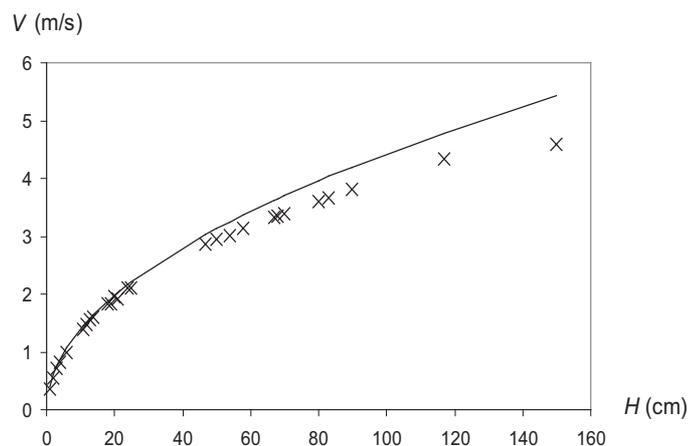


FIG. 5.2: Vitesse d'impact d'une goutte de 1.15 mm de rayon, mesurée à la caméra rapide, en fonction de sa hauteur de chute H . On a reporté en trait continu la loi de la chute libre (équation 5.1), qui est bien satisfaite jusqu'à $H \approx 50$ cm.



L'impact lui-même est suivi à la caméra rapide (typiquement à 1000 images par seconde), de profil ou de dessus. Lors d'une prise de profil, on utilise un éclairage par derrière à travers un diffuseur. De cette manière, le liquide apparaît foncé sur fond clair. En vue aérienne, l'éclairage se fait par dessus. On utilise de l'eau distillée millipore et une fois l'impact réalisé, on nettoie les éclaboussures en soufflant les gouttes résiduelles grâce à une pipette Pasteur munie d'une propipette.

5.2.2 Vue de profil

Nous avons étudié les caractéristiques du rebond des gouttes en fonction de leur vitesse d'impact. Les figures 5.3 à 5.6 montrent deux séries d'images réalisées sur deux surfaces qui diffèrent par la hauteur des plots : les deux premières séquences correspondent à des plots de 10 μm de haut, les deux dernières à des plots de 35 μm de haut. Les plots ont un diamètre de 2.5 μm et sont régulièrement espacés sur un réseau carré ayant un pas p de 10 μm .

Sur la figure 5.3, la goutte, qui arrive à 1 m/s, commence par s'étaler sur la surface avant de se rétracter. Son énergie cinétique étant plus grande que son énergie de surface (le nombre de Weber $We = \rho V^2 R / \gamma$ qui compare ces deux énergies vaut 15 dans cette première expérience), la goutte se déforme notablement à l'impact et au décollage : alors, la goutte prend la forme d'une quille (phénomène étudié par D. Richard [72]), ce qui la conduit à se pincer et à éjecter une goutte satellite qui part à 70 cm/s. En fin d'expérience, la surface est totalement sèche : on a un rebond complet de la goutte.

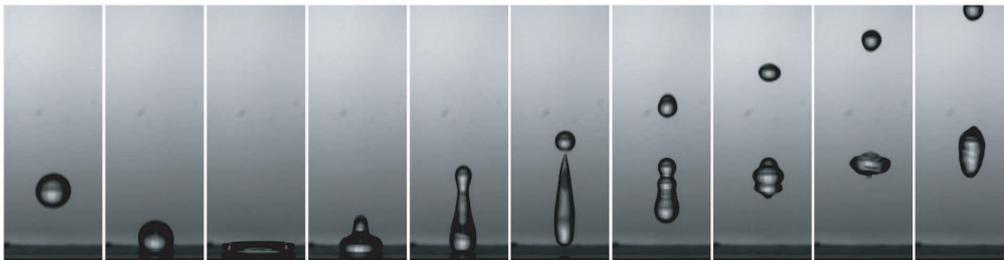
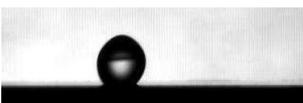


FIG. 5.3: Rebond complet d'une goutte d'eau tombant à 1 m/s sur une surface micro-texturée constituée de plots de 10 μm de haut sur un réseau de 10 μm de pas. Les images sont espacées de 3 ms et la goutte a un rayon de 1.15 mm.

Sur la figure 5.4, la goutte est lâchée d'une hauteur légèrement plus grande que celle de la séquence précédente. Les premières images ressemblent fort aux précédentes mais au moment de la phase de rétraction, une partie de la goutte reste plantée dans la surface. On qualifiera ce rebond de partiel [74]. Ceci modifie un peu la morphologie de l'éjection : une succession de petits satellites sont émis.



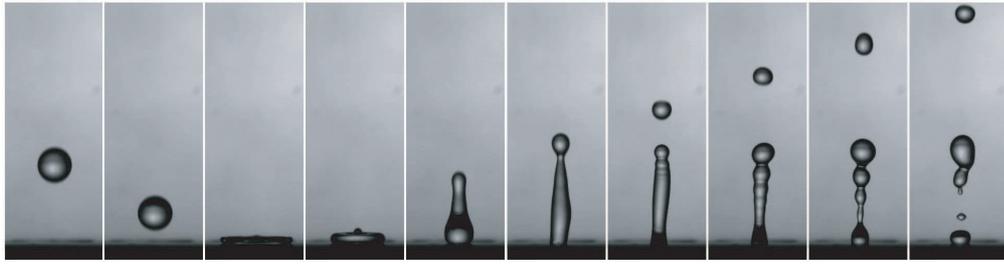


FIG. 5.4: Rebond partiel d'une goutte tombant sur la même surface que sur la figure 5.3 avec une vitesse de 1.1 m/s, juste supérieure à la vitesse critique V^* d'empalement. Les images sont prises toutes les 3 ms et la goutte a un rayon de 1.15 mm.

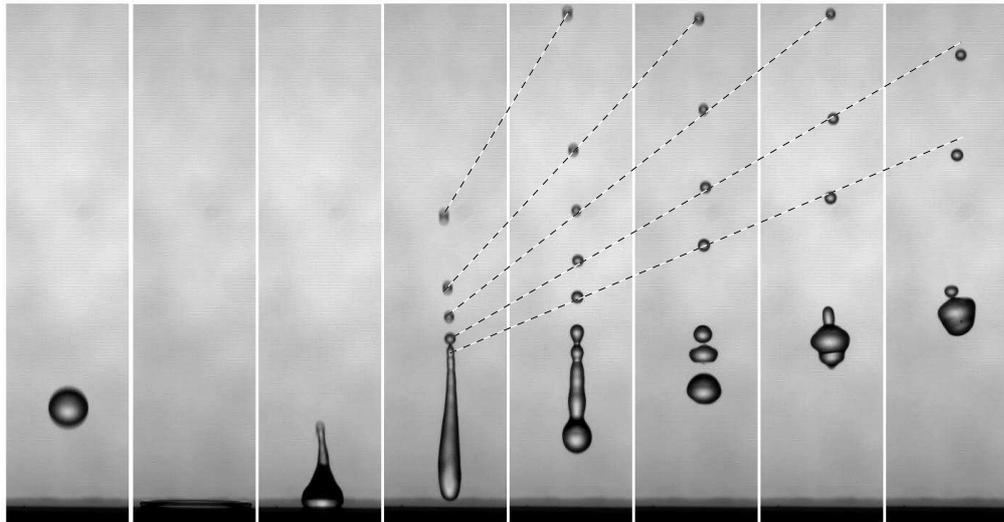


FIG. 5.5: Rebond complet d'une goutte d'eau tombant à 1.7 m/s sur une surface micro-texturée constituée de plots de 35 μm de haut et de 10 μm de pas. Les images sont espacées de 5 ms et la goutte a un rayon de 1.15 mm.

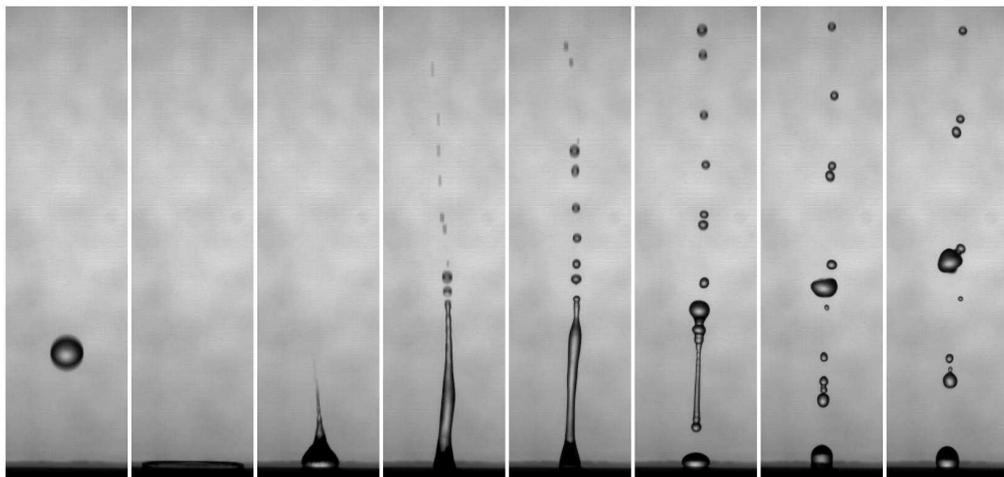
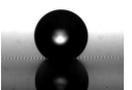


FIG. 5.6: Rebond partiel d'une goutte tombant sur la même surface que sur la figure 5.5 avec une vitesse de 2.2 m/s, supérieure à la vitesse critique V^* d'empalement. Les images sont prises toutes les 5 ms et la goutte a un rayon de 1.15 mm.



Les figures 5.5 et 5.6 montrent les mêmes phénomènes, mais sur une surface plus rugueuse et à des vitesses d'impact plus grandes. Dans ce deuxième exemple, la vitesse critique d'empalement est de l'ordre de 2 m/s, ce qui correspond à un nombre de Weber d'environ 50. Les effets inertiels sont encore plus grands et les déformations subies par la goutte plus importantes. Sur la figure 5.5, des gouttes satellites sont éjectées les unes après les autres avec des vitesses respectives de 2.3, 1.6, 1.2, 0.9 et 0.6 m/s alors que la goutte initiale tombe sur le substrat à 1.7 m/s.

Ainsi, il existe, pour une surface donnée, une vitesse critique d'impact V^* en dessous de laquelle une goutte rebondit et au-dessus de laquelle la même goutte se plante partiellement dans la surface. La vitesse V^* de transition entre rebond partiel et complet est d'autant plus grande que les plots sont hauts, comme on vient de le voir sur les exemples précédents.

5.2.3 Vue aérienne

On peut aussi regarder l'impact de dessus. Quand il y a piégeage ($V > V^*$), on s'aperçoit qu'une tache centrale foncée apparaît lorsque la goutte est étalée (figures 5.7 à 5.10). Juste à la transition, ceci n'est pas facile à voir car la surface de la goutte n'est pas lisse (figure 5.7). On devine toutefois que cette tache n'est pas strictement circulaire mais semble présenter des angles. Lorsqu'on augmente la vitesse d'impact ou la taille de la goutte (figure 5.8), le rayon maximal de la galette liquide croît et cette galette est de plus en plus mince et plate, ce qui permet de mieux voir la zone centrale. Celle-ci a bien une forme anguleuse, et sa taille augmente avec la vitesse d'impact. La figure 5.8 montre un exemple avec une forme presque carrée, sauf sur deux coins qui sont comme ébréchés. Cette zone sombre, vue à travers la mince feuille liquide transparente, met en évidence la pénétration du liquide dans la texture au moment de l'impact. Ceci a été vérifié en prenant simultanément une vue de profil et une vue aérienne en disposant un miroir à 45° le long de la surface (figure 5.10). On voit que la zone sombre correspond bien à la zone où la goutte est piégée.

La forme de cette empreinte est tout à fait étonnante car elle révèle la texture même de la surface, faite ici (à beaucoup plus petite échelle) d'un réseau carré. Le piégeage de l'eau s'effectue donc selon les rangées de piliers. La présence d'angles à 45° tend à diminuer le coût énergétique lié aux angles droits. On note enfin un point blanc au centre de la zone noircie, qui traduit la présence d'une petite bulle d'air piégée au moment de l'impact.

À très forte vitesse d'impact, la tache centrale devient circulaire et perd son caractère anguleux (figure 5.9). Nous discuterons des phénomènes qui interviennent alors dans la suite de ce chapitre.

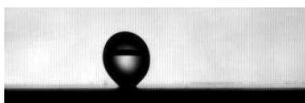




FIG. 5.7: Vue aérienne d'un impact de goutte (de rayon $R = 1.15$ mm) tombant sur une surface microtexturée constituée de plots de $10\ \mu\text{m}$ de haut, à la vitesse $V = 1.1$ m/s, juste au-dessus de la transition de piégeage partiel. Les images sont prises toutes les millisecondes. Le pas du réseau vaut $10\ \mu\text{m}$.

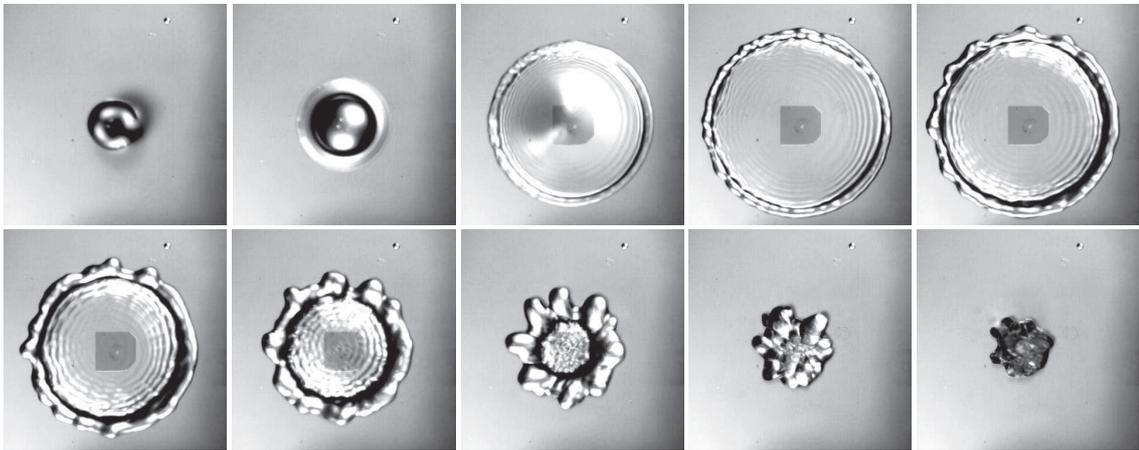


FIG. 5.8: Vue aérienne d'un impact de goutte de 2 mm de rayon tombant sur la même surface que sur la figure 5.7 mais à la vitesse $V=1.8$ m/s ($V > V^*$). Les images sont prises toutes les 2 ms.

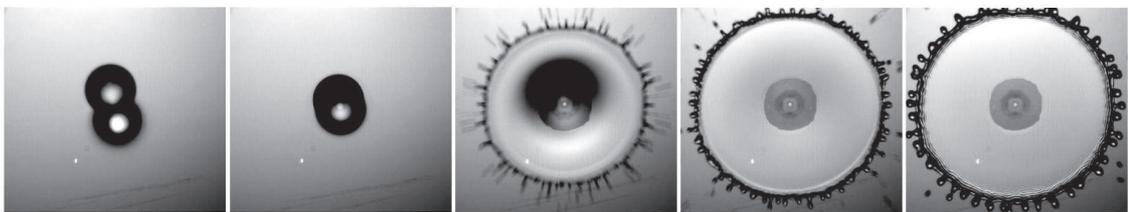
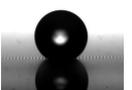


FIG. 5.9: Vue aérienne d'un impact de goutte de 1.9 mm de rayon tombant sur la même surface que sur la figure 5.7 mais à la vitesse $V=3$ m/s ($V \gg V^*$). Les images sont prises toutes les millisecondes.



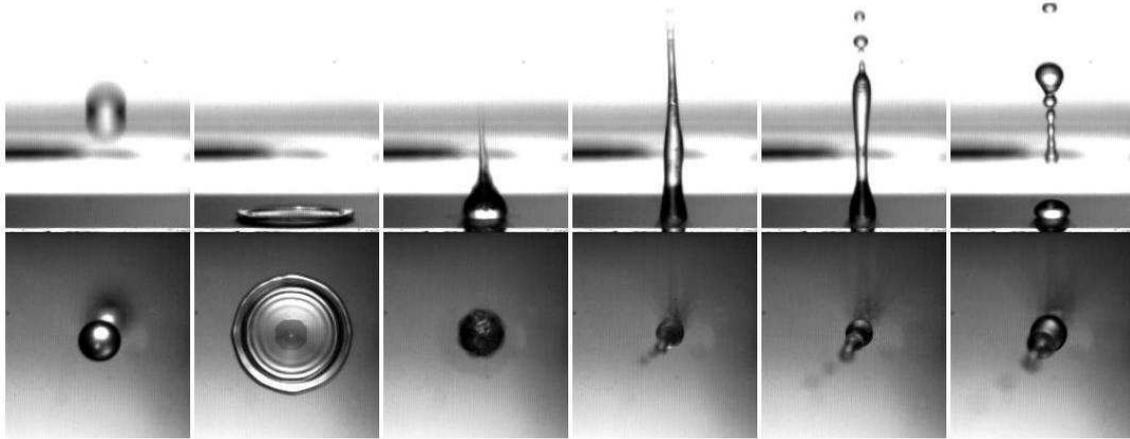


FIG. 5.10: Impact d'une goutte vue en même temps de profil et de dessus sur la surface des figures 5.7 et 5.8. Ces vues simultanées ont été réalisées à l'aide d'un miroir disposé à 45° le long de la surface texturée. La goutte est lâchée de 16 cm, ce qui correspond à une vitesse d'impact de 1.8 m/s (comme sur la figure 5.8). Les images sont séparées de 5 ms.

5.2.4 Vitesse seuil d'empalement

Nous avons vu qu'il existe une vitesse critique V^* de lâcher des gouttes au-dessous de laquelle il y a rebond complet, et au-dessus de laquelle il y a rebond partiel, avec piégeage et fragmentation. Nous nous demandons ici quels paramètres déterminent V^* . Nous avons travaillé avec des gouttes de 1.15 mm de rayon.

Comme dans le chapitre précédent, la grandeur qui va intervenir doit être la distance entre plots, que nous appelons ℓ . Le schéma de la figure 5.11 rappelle les notations utilisées.

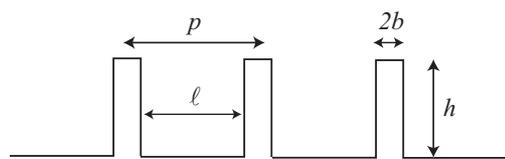
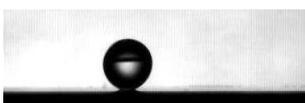


FIG. 5.11: Définition des différents paramètres qui caractérisent une surface couverte de plots de hauteur h , de rayon b , de pas p et de distance entre plots ℓ .

Données expérimentales

Nous avons mesuré la vitesse seuil d'empalement V^* sur une série de substrats ayant tous la même distance entre plots ($\ell = 7.5 \mu\text{m}$), mais des piliers de hauteur différente. La figure 5.12 montre que la transition apparaît d'autant plus tard que les plots sont hauts, la hauteur seuil de chute semble être proportionnelle à la hauteur des plots. La vitesse de chute vérifiant la relation



$V = \sqrt{2gH}$ pour ces hauteurs, on en déduit que V^* est proportionnel à \sqrt{h} , où h est la hauteur des plots. Ainsi, comme on peut s'y attendre, des piliers élevés résistent mieux à l'empalement que des piliers courts.

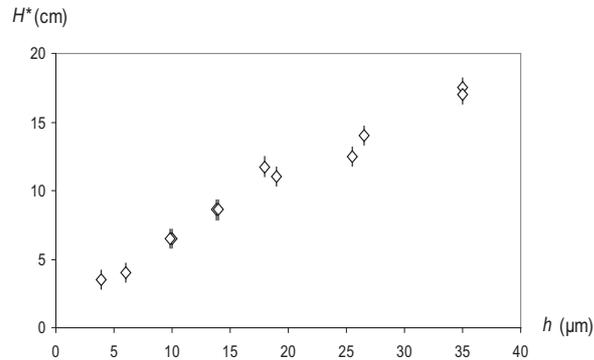


FIG. 5.12: Hauteur critique H^* du lâcher de goutte correspondant à la transition entre un rebond complet et un rebond partiel, en fonction de la hauteur des plots (exprimée en μm), pour des substrats microtexturés couverts de plots distants de $7.5 \mu\text{m}$.

Nous avons ensuite réalisé la même expérience sur des surfaces ayant des distances entre plots différentes. La figure 5.13 représente quatre séries de mesure de la hauteur critique de lâcher H^* en fonction de la distance mutuelle entre plots ℓ , pour des surfaces ayant des plots de 10 , 14 , 20 et $35 \mu\text{m}$ de haut. On remarque que H^* est une fonction fortement décroissante de la distance entre plots (proche de ℓ^{-2}), ce qui semble impliquer pour V^* une variation en $1/\ell$. Les surfaces deviennent donc d'autant plus résistantes à l'empalement que la distance entre plots est faible.

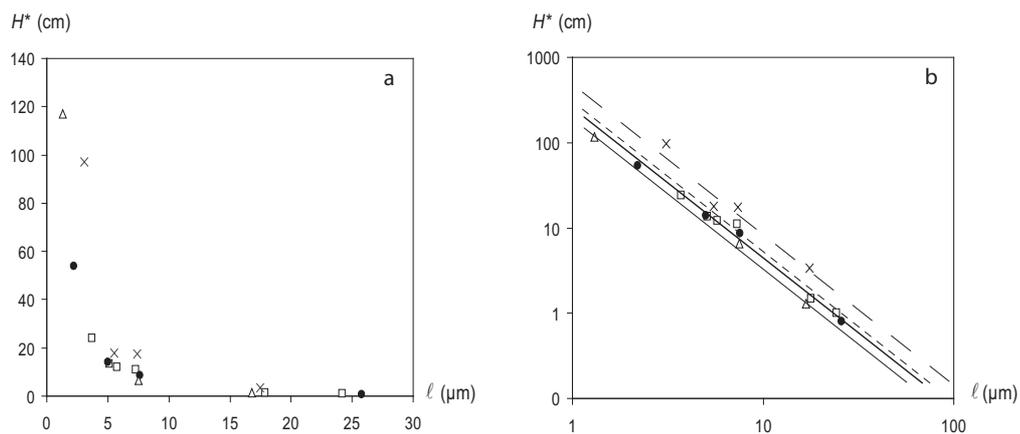
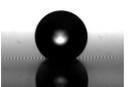


FIG. 5.13: Hauteur critique H^* de transition entre un rebond complet et un rebond partiel en fonction de la distance entre plots ℓ , pour des surfaces ayant des plots de $10 \mu\text{m}$ (Δ , —), $14 \mu\text{m}$ (\bullet , —), $20 \mu\text{m}$ (\square , - -) et $35 \mu\text{m}$ de haut (\times , — —) en coordonnées linéaires (a) et logarithmiques (b). La figure (b) semble indiquer un comportement en loi de puissance avec un exposant proche de -2 (les différentes droites ont des pentes de -1.8).



Loi d'échelle

Pour comprendre ce qui fixe la hauteur critique d'empalement, nous avons schématisé le comportement de l'eau comme sur la figure 5.14. Si l'interface sous la goutte se déforme suffisamment au moment de l'impact pour toucher le fond de l'échantillon, on nucléé l'état de Wenzel et l'eau reste alors piégée. Ceci peut se réaliser si la pression dynamique $\rho V^2/2$ au moment de l'impact est égale à la pression de Laplace $\gamma\mathcal{C}$, \mathcal{C} étant la courbure de l'interface permettant le contact (ρ et γ sont la masse volumique et la tension superficielle du liquide). Pour une distance entre piliers ℓ , une expression naturelle pour \mathcal{C} pourrait être $1/\ell$. Mais dans ces conditions, V^* ne devrait pas dépendre de la hauteur h des plots, contrairement à ce que montrent les données de la figure 5.12. En revanche, si l'on note δ la profondeur de pénétration de l'interface liquide sous le niveau des sommets des microplots, on peut écrire (pour $\delta \leq \ell$) que la courbure de l'interface vaut :

$$\mathcal{C} \sim \frac{\delta}{\ell^2} \quad (5.2)$$

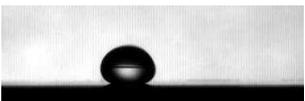


FIG. 5.14: Schéma de l'interface eau-air sous la goutte à faible vitesse d'impact ($H < H^*$) et à forte vitesse d'impact ($H \geq H^*$).

À la vitesse critique d'impact ($V = V^*$), l'interface touche le fond et on a donc $\delta = h$, h étant la hauteur des plots. Ainsi à la transition, on attend la relation suivante :

$$\rho V^{*2} \sim \gamma \frac{h}{\ell^2} \quad (5.3)$$

On a rassemblé sur le graphe 5.15 l'ensemble de nos mesures en portant la quantité ρV^{*2} en fonction de la pression de Laplace $\gamma h/\ell^2$. L'accord avec la loi théorique est assez bon : comme prévu, V^{*2} croît avec h et est inversement proportionnel à ℓ^2 . Les plus grandes valeurs correspondent à des lâchers de 50 cm de haut, c'est-à-dire à des vitesses d'impact de 3 m/s et donc des pressions dynamiques de l'ordre de 10^4 Pa. Notons que nous avons tracé chaque pression dynamique en fonction du paramètre $\gamma h/\ell^2$, ℓ étant mesuré sur chaque échantillon au microscope électronique à balayage. En effet, dans une série d'échantillons ayant tous le même pas, une différence de $0.5 \mu\text{m}$ sur le diamètre entre deux échantillons fait varier la distance inter-piliers d'une quantité non négligeable, surtout lorsqu'elle ne vaut elle-même que quelques microns. Ceci explique les barres d'erreur sur l'abscisse, l'erreur sur $\gamma h/\ell^2$ étant plus grande pour $\ell = 3 \mu\text{m}$ que pour $\ell = 26 \mu\text{m}$.



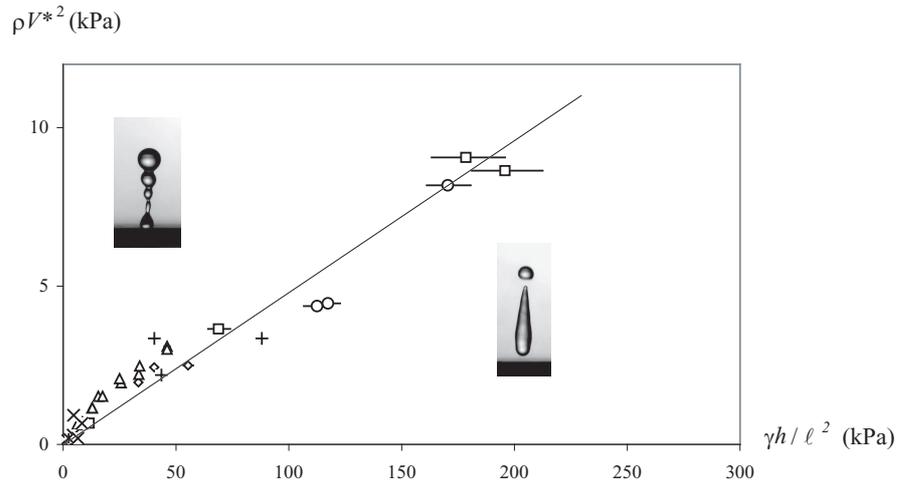


FIG. 5.15: Pression dynamique critique en fonction de la pression de Laplace typique de la géométrie, pour les différentes surfaces. Chaque symbole correspond à une distance entre plots donnée. \square : $\ell = 3 \mu\text{m}$, \circ : $\ell = 4 \mu\text{m}$, \diamond : $\ell = 5 \mu\text{m}$, $+$: $\ell = 6 \mu\text{m}$, \triangle : $\ell = 8 \mu\text{m}$, \times : $\ell = 18 \mu\text{m}$ et $*$: $\ell = 26 \mu\text{m}$. h varie pour sa part de 1 à 37 μm .

De manière assez surprenante, la loi d'échelle proposée par l'équation 5.3 semble bien décrire les données expérimentales, même lorsque $h > \ell$. Une explication pourrait être que, dans ce cas d'empalement très défavorable, l'interface eau/air reste bloquée sur les angles aux sommets des piliers comme schématisé sur la figure 5.16. Si l'on imagine que l'interface eau/air a par exemple une forme parabolique, la courbure au sommet est bien proportionnelle à h/ℓ^2 , ce qui permet de comprendre nos résultats expérimentaux. Ceci dit, il reste à comprendre ce qui fixe la pente sur la courbe de la figure 5.15, qui vaut environ 0.05, valeur assez éloignée de l'unité.

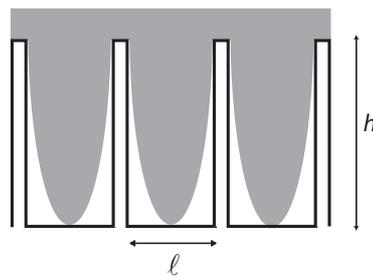
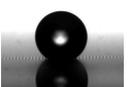


FIG. 5.16: Schéma hypothétique de l'interface eau-air sous la goutte entre des micropiliers de fort rapport d'aspect.

Remarque

Les valeurs des pressions dynamiques mises en jeu dans l'expérience d'impact sont de l'ordre de 5 kPa, et semblent très grandes devant celles déterminées dans les expériences de presse et d'évaporation. En fait, les surfaces utilisées pour ces dernières expériences sont caractérisées par des

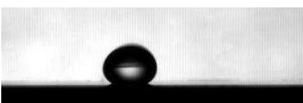


rappports ℓ^2/h compris entre 10 et 150 μm , ce qui correspond à des valeurs de pression $\gamma h/\ell^2$ entre 0.5 kPa et 7 kPa, c'est-à-dire aux tous premiers points de la courbe de la figure 5.15. Pour ces quelques points, les pressions dynamiques sont de l'ordre de quelques centaines de Pascals, valeur tout à fait comparable à ce qui a été obtenu en presse ou par évaporation. En revanche, les expériences d'impact permettent de sonder des surfaces beaucoup plus rugueuses, inaccessibles autrement.

Comparaison avec d'autres données

Une étude comparable à la notre a été menée de manière simultanée à la nôtre à l'École Normale Supérieure, par Denis Bartolo *et al.*, et ces expériences ont mené à deux publications conjointes [4] [71]. Dans le système Bartolo *et al.*, les surfaces texturées sont faites de plots en élastomère (PDMS) disposés sur un réseau triangulaire de pas p . Les plots ont un rayon r de l'ordre de 10 μm et une hauteur qui varie de 3 à 75 μm . Ils disposent de deux types de surfaces S_1 ($r = 11 \mu\text{m}$, $p = 50 \mu\text{m}$) et S_2 ($r = 9 \mu\text{m}$, $p = 42 \mu\text{m}$), ce qui donne des distances entre pilier ℓ de 28 et 24 μm . Comme nous, ils observent une transition entre rebond complet et un rebond partiel, illustré par les clichés de la figure 5.17a. Ils notent aussi la présence d'un collage à très faible vitesse d'impact (figure 5.17b) comme nous l'avons expliqué en 7.1. Sur d'autres points, leurs résultats ne concordent pas tout à fait avec les nôtres. Ainsi, lorsque la hauteur de leurs piliers augmente, ils observent tout d'abord un régime où V^{*2} varie linéairement avec la hauteur h des piliers comme dans notre cas ; mais lorsque h devient de l'ordre de la distance inter-piliers ou légèrement inférieur (20 au lieu de 28 μm), ils observent que la vitesse critique d'impact ne dépend plus de la hauteur des plots mais reste constante. Ils expliquent leurs résultats par deux scénarios distincts. Lorsque la hauteur des piliers est faible, il y a empalement lorsque le bas de l'interface eau/air entre les piliers touche la ligne de base des piliers, comme dans notre modèle. Mais lorsque les piliers sont hauts, c'est l'angle de contact de l'eau entre les piliers et l'interface liquide qui atteint sa valeur maximale θ_a et qui "force" l'ensemble à avancer et à glisser le long des piliers.

Nos résultats expérimentaux sont donc en accord partiel avec ceux-ci : nous observons bien aussi une transition d'empalement et qui correspond à une vitesse d'autant plus élevée que les plots sont hauts, mais nous n'observons pas de saturation. Ceci est peut-être simplement dû aux différences entre les systèmes expérimentaux : les piliers de Bartolo *et al.* sont en élastomère, alors que les nôtres sont en silicium. Leur méthode de fabrication consiste à couler du PDMS liquide sur un substrat négatif fabriqué en résine SU_8 (résine photosensible qui permet l'obtention de fort rapport d'aspect) puis de laisser le PDMS réticuler et adopter la forme voulue. Nos piliers ont été gravés directement dans une galette de silicium par gravure plasma. Les flancs et les bords d'arête des piliers sont sûrement différents, si bien que nos piliers accrochent peut-être davantage les lignes de contact.



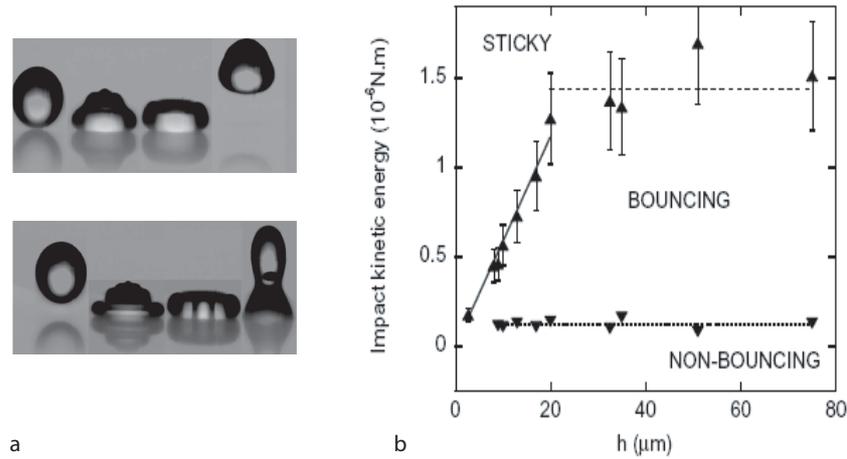


FIG. 5.17: Documents issus de [4]. a : Clichés de caméra rapide de gouttes de 1 mm de rayon tombant sur une surface texturée à 0.27 m/s (rebond complet) et à 0.6 m/s (rebond partiel). La surface est constituée de plots de 11 μm de rayon et de 8 μm de hauteur, disposés sur un réseau triangulaire de 50 μm de pas. b : Énergie cinétique au moment de la transition en fonction de la hauteur des plots. \blacktriangle : Transition rebond complet/rebond partiel. \blacktriangledown : Transition de collage à très basse vitesse d'impact.

On peut également remarquer que les tailles mises en jeu dans les deux expériences sont assez différentes. Nos plots ont un diamètre de 2.5 μm et des périodes qui varient entre 5 et 28 μm , pour des diamètres de 18 et 22 μm et des périodes de 42 et 50 μm chez Bartolo *et al.* Une des conséquences de cette différence de taille est l'ordre de grandeur des pressions critiques d'empalement obtenues dans l'une et l'autre expériences : ils obtiennent des pressions critiques maximales de l'ordre de 400 Pa, ce qui correspond à des hauteurs critiques de lâchers de 4 cm, alors que les plus résistantes de nos surfaces subissent un empalement pour des pressions ou des hauteurs de lâchers 10 à 15 fois plus grandes, à cause des dimensions bien moindres du réseau de plots. Une dernière différence entre les deux expériences concerne le rôle du pas du réseau, non considéré par Bartolo *et al.*, qui ne prennent en compte que la hauteur des plots.

5.2.5 Taille de la zone imprégnée

Dans le régime de piégeage ($V > V^*$), nous avons étudié l'influence de la vitesse d'impact sur la taille de la zone imprégnée. Nous avons mesuré le rayon moyen R de cette "tache" en fonction de la hauteur du lâcher. La figure 5.18 représente R (normé par le rayon R_0 de la goutte), en fonction de la hauteur de chute H sur une surface constituée de plots de 10 μm de haut et distants de 7.5 μm . On a utilisé des gouttes ayant un rayon R_0 compris entre 1.1 et 2 mm. Quelle que soit la taille de la goutte initiale, tous les points décrivent une même courbe qui est croissante pour $H > H^*$ (dans le cas de la figure 5.18, $H^* \simeq 6$ cm). Le rapport R/R_0 croît de plus en plus lentement et



devient supérieur à 1 pour les grandes vitesses d'impact : la zone imprégnée peut être légèrement plus étendue que la goutte impactante.

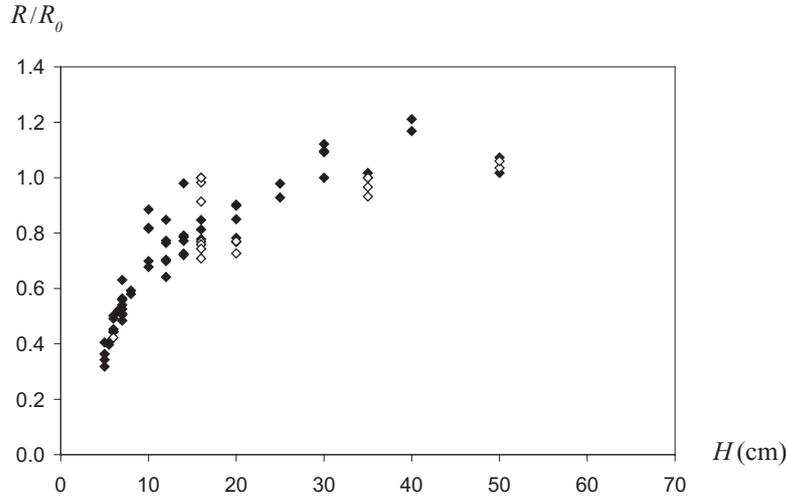


FIG. 5.18: Rayon de la zone imprégnée rapporté à celui de la goutte correspondante en fonction de la hauteur du lâcher. La hauteur critique d'empalement est d'environ 6 cm sur cette surface. \blacklozenge : Gouttes ayant un rayon compris entre 1.1 et 1.3 mm. \diamond : Gouttes ayant un rayon compris entre 1.4 et 2 mm.

Nous avons cherché à comprendre ce qui fixe la taille de cette zone imprégnée. Lorsque la goutte arrive sur la surface, sa vitesse chute de la vitesse d'impact V_0 à 0 sur une distance égale au diamètre D_0 de la goutte. La goutte subit donc une décélération de l'ordre de V_0^2/D_0 [15]. Au moment de l'impact, la vitesse de la goutte décroît donc linéairement au cours du temps (dont l'origine est prise au moment où la goutte commence à toucher la surface) et s'écrit :

$$V = V_0 \left(1 - \frac{V_0 t}{D_0}\right) \quad (5.4)$$

Or on a vu que la goutte s'enfonce dans la surface si sa vitesse est supérieure à la vitesse critique d'empalement V^* , c'est-à-dire tant que t vérifie l'inégalité suivante :

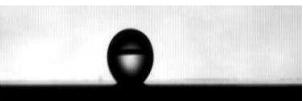
$$t < \frac{D_0}{V_0} \left(1 - \frac{V^*}{V_0}\right) \quad (5.5)$$

D'autre part, si l'on se reporte aux notations de la figure 5.19, on peut exprimer la taille du contact δ en fonction du temps. En effet, de manière géométrique, on a la relation :

$$\delta^2 \sim \epsilon R_0 \quad (5.6)$$

où l'enfoncement ϵ croît avec le temps d'impact :

$$\epsilon = V_0 t \quad (5.7)$$



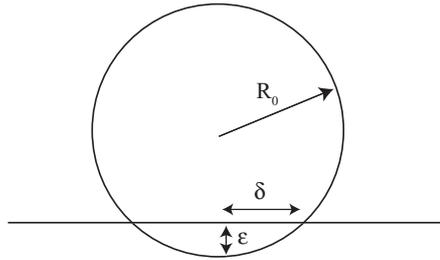


FIG. 5.19: Schéma de l'enfoncement d'une goutte de rayon R_0 lors d'un impact. Le rayon du contact est noté δ .

On en déduit que le rayon du contact croît comme la racine du temps :

$$\delta^2 \sim V_0 R_0 t \quad (5.8)$$

Si l'on revient à l'équation 5.5, le rayon maximal de la zone imprégnée R sera tel que :

$$\frac{R}{R_0} = \sqrt{2 \left(1 - \frac{V^*}{V} \right)} \quad (5.9)$$

Sachant qu'en première approximation : $V = \sqrt{2gH}$, cette équation se réécrit de la sorte :

$$\frac{R}{R_0} = \sqrt{2 \left(1 - \sqrt{\frac{H^*}{H}} \right)} \quad (5.10)$$

où H^* est la hauteur critique d'empalement et H la hauteur du lâcher. On a reporté sur la figure 5.20 l'équation 5.10 en prenant $H^* = 4.5$ cm. Cette valeur est légèrement inférieure à ce qu'on avait mesuré expérimentalement (environ 6 cm) mais notre critère d'empalement étant fondé uniquement sur une observation de ce qui reste piégé, il est possible qu'on surestime la valeur du seuil. Compte tenu de cette valeur choisie, la courbe en trait plein de la figure 5.20 ajuste assez correctement nos données. On a en outre représenté sur la figure 5.21 le rapport R/R_0 en fonction de $\sqrt{2(1 - \sqrt{H^*/H})}$ pour différentes surfaces, caractérisées chacune par une hauteur critique d'empalement. Les différents points se répartissent de part et d'autre d'une droite de pente proche de 1, représentée en pointillé sur la figure 5.21, ce qui permet d'affirmer la validité du modèle.

Cas d'une surface à répartition aléatoire de plots

Nous avons utilisé une surface dont la répartition des plots est aléatoire (paragraphe 2.5) et avons regardé la forme laissée par un impact de goutte lâchée au dessus du seuil d'empalement. Dans ce cas-là, nous avons toujours observé une forme quasiment ronde pour la zone imprégnée. La figure 5.22 compare deux impacts de gouttes en vue aérienne sur une surface désordonnée (5.22a) et sur une surface ordonnée (5.22b), ces deux surfaces ayant exactement la même densité surfacique



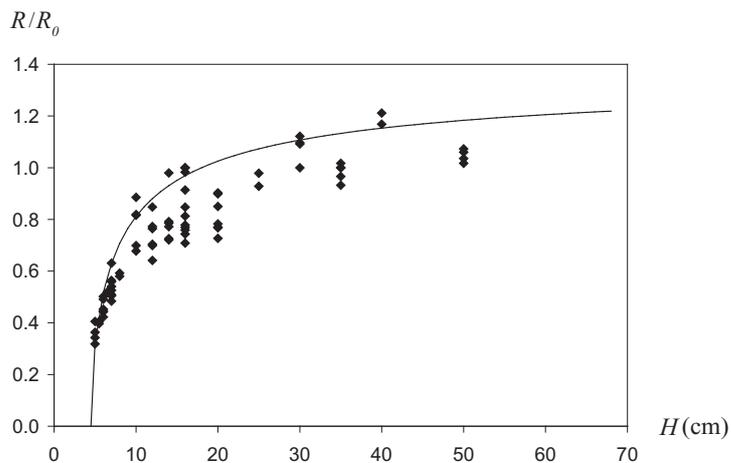


FIG. 5.20: Données expérimentales de la figure 5.18, que nous comparons à l'équation 5.10 (tracée en trait plein). La hauteur critique d'empalement est prise égale à 4.5 cm.

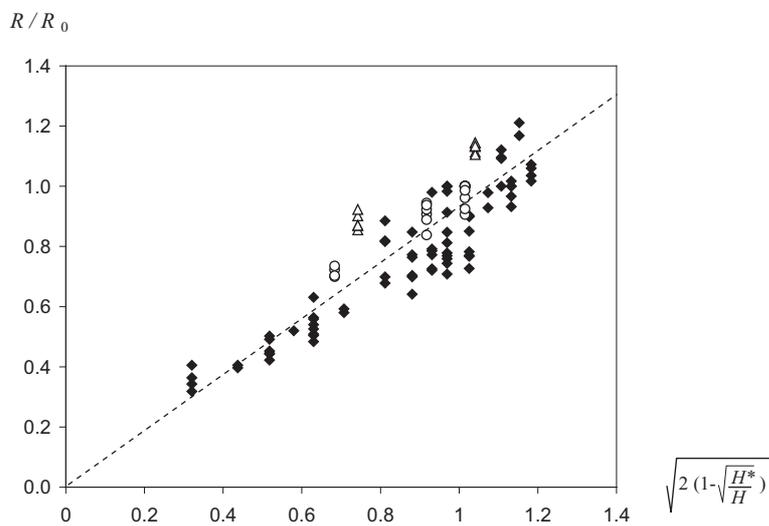
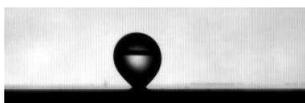


FIG. 5.21: Comparaison de R/R_0 avec $\sqrt{2(1 - \sqrt{H^*/H})}$ pour différentes surfaces ayant une distance entre piliers de 7.5 μm . \diamond : piliers de 10 μm de haut ($H^* = 6$ cm). \circ : piliers de 18 μm de haut ($H^* = 11.75$ cm). \triangle : piliers de 24 μm de haut ($H^* = 10.5$ cm). La droite pointillée est de pente proche de 1.



($\phi_s = 8\%$) et la même rugosité ($r = 1.8$). Seule l'organisation spatiale des plots les distinguent. On observe que dans le cas de la surface désordonnée, la zone centrale imprégnée est circulaire avec un contour "flou", alors que sur la surface ordonnée, la zone imprégnée présente quelques angles et a un contour bien défini. Ce contour est moins anguleux que sur les figures 5.7, 5.8 et 5.10 mais il reste net. Nous verrons au paragraphe suivant que dans ce cas-là, la morphologie de la zone imprégnée peut dépendre de la vitesse d'impact.

La comparaison des impacts sur surfaces ordonnée et désordonnée donne des zones imprégnées de taille tout à fait comparable, comme on le voit sur la figure 5.22. Seul le contour des zones diffère en mettant en évidence la structure fine de la texture : dans le cas ordonnée, le contour est bien défini comme le réseau sous-jacent (figure 5.22d), alors que dans le cas désordonné, le contour est déstructuré comme l'est la texture (figure 5.22c).

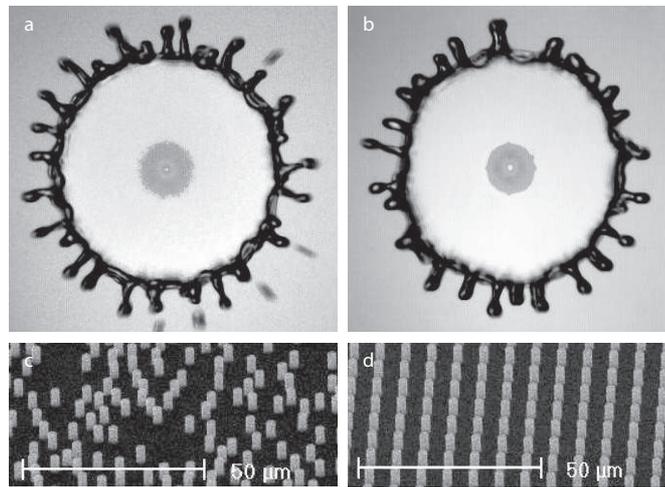
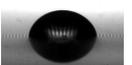


FIG. 5.22: a : Vue aérienne d'impacts de gouttes tombant à 3 m/s sur des surfaces désordonnée (a) et ordonnée (b). Les surfaces correspondantes sont imagées en c et d. Ces surfaces ont la même densité surfacique (8 %) et sont constituées de plots ayant la même hauteur (6 μm). L'extension maximale de chaque goutte est de 8 mm. Les zones imprégnées sont de taille comparable mais ont des allures différentes : sur la surface à répartition aléatoire, le contour est diffus alors qu'il est net dans le cas de la surface régulière.

Remarque sur l'extension maximale d'une goutte lors de l'impact

Le modèle présenté ci-dessus est fondé sur le fait que la goutte subit à l'impact une décélération g^* de l'ordre de V_0^2/D_0 où V_0 est sa vitesse d'impact et D_0 son diamètre initial [15]. La goutte ressemble alors à une "crêpe gravitaire" dont l'épaisseur est de l'ordre de $\sqrt{\gamma/\rho g^*}$. La conservation du volume permet de déduire l'extension maximale de la goutte aplatie qui vaut :

$$R_{max} \sim R_0 We^{1/4} \quad (5.11)$$



où We est le nombre de Weber défini par $We = \rho V_0^2 R_0 / \gamma$. Ce résultat, vérifié auparavant par Denis Richard [72], est également confirmé dans le cas de nos impacts (figure 5.23).

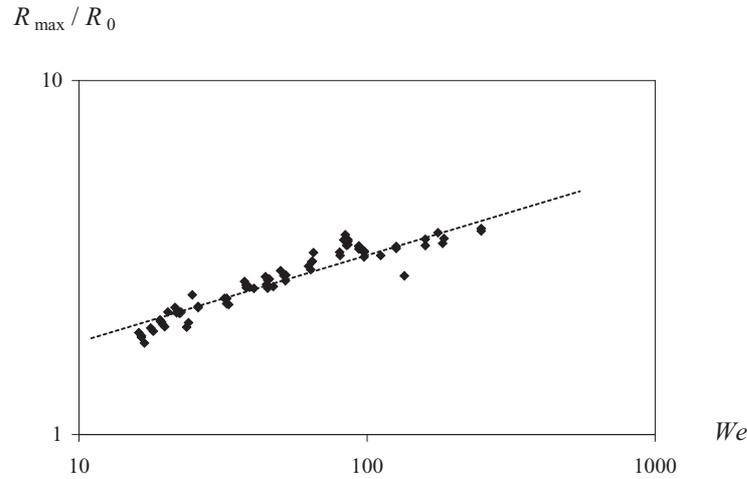


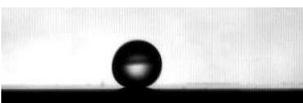
FIG. 5.23: Rayon maximal de la goutte étalée rapporté à son rayon initial R_0 en fonction du nombre de Weber au moment de l'impact, en représentation logarithmique. Ces données proviennent de la figure 5.18. La droite pointillée est de pente $1/4$.

5.3 Impacts violents

Nous nous plaçons ici dans le cas d'impacts à très forte vitesse et nous nous intéressons aux morphologies observées alors. Nous considérerons tout d'abord le cas de surfaces très rugueuses sur lesquelles le rebond partiel disparaît, puis discuterons les formes singulières observées dans certaines fenêtres de vitesse d'impact.

5.3.1 Fragmentation périphérique

Certains de nos échantillons sont constitués de micro-piliers très hauts et rapprochés. La hauteur des piliers vaut au moins dix fois leur distance mutuelle et le rapport $\gamma h / \ell^2$ est supérieur à 200 kPa. Ces surfaces sont très rugueuses et l'état fakir est de loin le plus stable. Sur ces échantillons, il n'est plus possible d'observer un piégeage de gouttes lors d'un impact : même à haute vitesse, on n'observe jamais de rebond partiel. En revanche, on remarque un autre phénomène : le choc produit de nombreux satellites, comme on le voit sur les figures 5.24 et 5.25. Lorsque la goutte est étalée sur la surface, une fragmentation se produit et fait apparaître des doigts, qui eux-même se déstabilisent en petites gouttes de $200 \mu\text{m}$ de rayon environ. Cette instabilité n'empêche pas la grande majorité de la goutte (environ 80 % du volume initial) de rebondir. Les petites gouttes éjectées sont bien sphériques et restent posées sur le sommet des piliers en état "fakir" (figure 5.24).



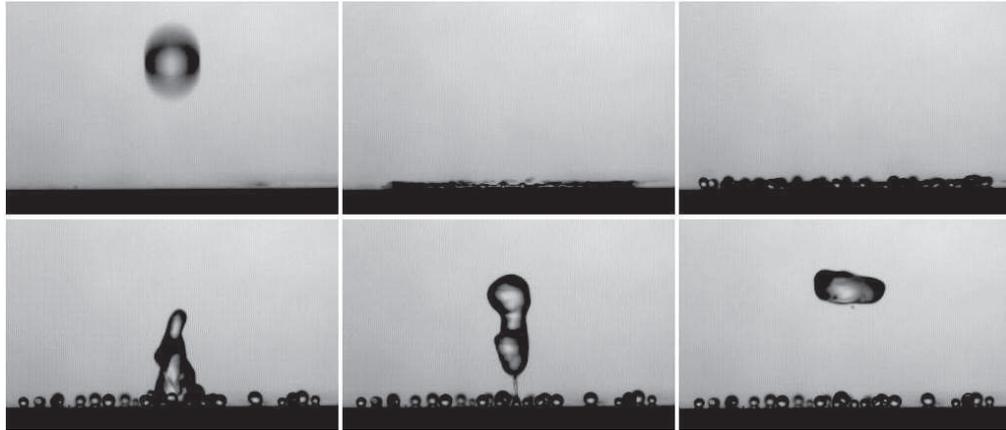


FIG. 5.24: Vues de côté d'un impact de goutte millimétrique tombant à haute vitesse ($V = 4$ m/s) sur une surface superhydrophobe ($\ell = 3 \mu\text{m}$ et $h = 37 \mu\text{m}$), juste au-dessus du seuil de fragmentation latérale. Les photos ont été prises aux temps $t = 0, 1, 3, 7, 15$ et 23 ms.

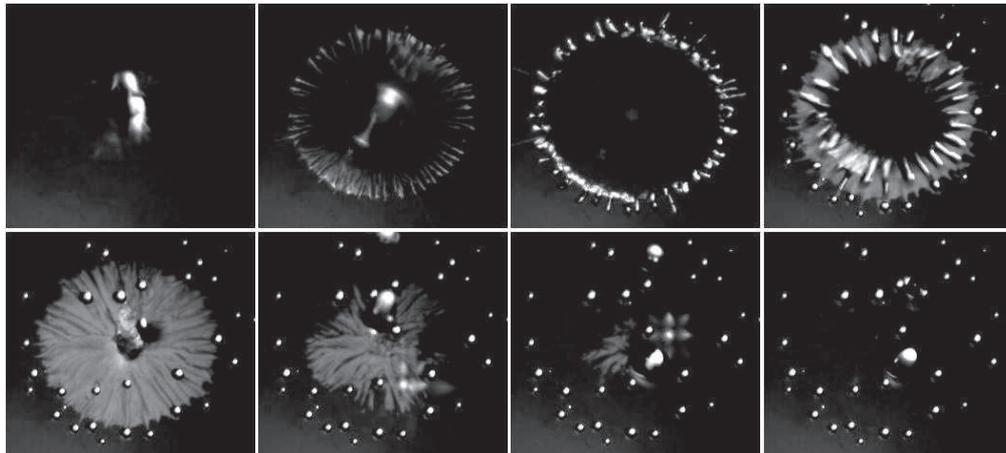


FIG. 5.25: Vue aérienne d'une goutte d'eau millimétrique tombant sur la même surface texturée à 4.5 m/s. Ces vues montrent la formation de gouttes périphériques, ainsi que la mince pellicule d'eau qui reste après la rétraction de la goutte principale. Cette pellicule s'évapore en moins de 100 ms. Les images ont été prises aux temps $t = 0, 1, 2, 4, 10, 40, 70$ et 100 ms.

Lors de la phase de rétraction, on voit apparaître une trace grisée sur la surface (figure 5.25). Celle-ci correspond à une fine pellicule d'eau qui reste probablement piégée sur le sommet des micropiliers. Cette fine pellicule disparaît par évaporation au bout d'une centaine de millisecondes. On peut évaluer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de cette pellicule à une centaine de nanomètres, en prenant une vitesse moyenne d'évaporation de $1 \mu\text{m/s}$. Cette couche mince est donc visible par réflexion comme le sont les films de savon de la même épaisseur. Les micro-piliers hydrophobes ne devraient théoriquement pas retenir ce film : peut-être le revêtement hydrophobe est-il rugueux et piège un peu d'eau.

Ce phénomène de fragmentation périphérique est aussi observé sur les surfaces plus fragiles, pour lesquelles la transition entre un rebond complet et un rebond partiel est observée (figure 5.26). Dans ce cas-là, alors que la périphérie de la goutte se déstabilise en petites gouttes, on observe au centre un rebond partiel : une grosse partie de la zone qui s'est rétractée ne rebondit pas, piégée, comme il se doit dans la texture. La vitesse d'impact à laquelle la fragmentation périphérique se produit est peu dépendante de la surface considérée et de la qualité du rebond. Elle est de l'ordre de 3.3 m/s pour des gouttes de 1.1 mm de rayon. On note que cette vitesse est légèrement plus grande pour les surfaces les plus denses (c'est à dire celle dont la longueur ℓ est la plus petite) mais reste du même ordre de grandeur. On a reporté sur le graphe 5.27 les valeurs de la pression dynamique ρV^{*2} correspondant à l'apparition de la fragmentation par des symboles pleins.

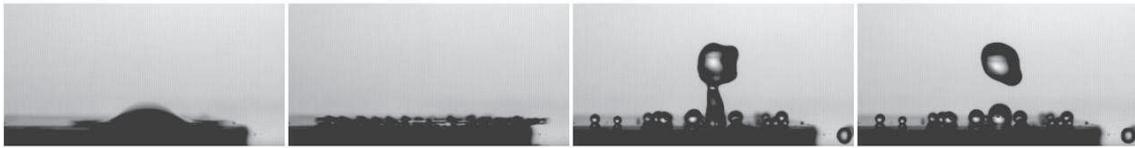


FIG. 5.26: Vues de côté d'un impact de goutte millimétrique tombant à haute vitesse ($V = 3.5$ m/s) sur une surface superhydrophobe ($\ell = 2.2$ μm et $h = 12$ μm , soit $\gamma h / \ell^2 \sim 200$ kPa), au-dessus du seuil de fragmentation latérale. On observe une fragmentation latérale ainsi qu'un rebond partiel au centre. Les photos ont été prises aux temps $t = 0, 1, 16$ et 27 ms.

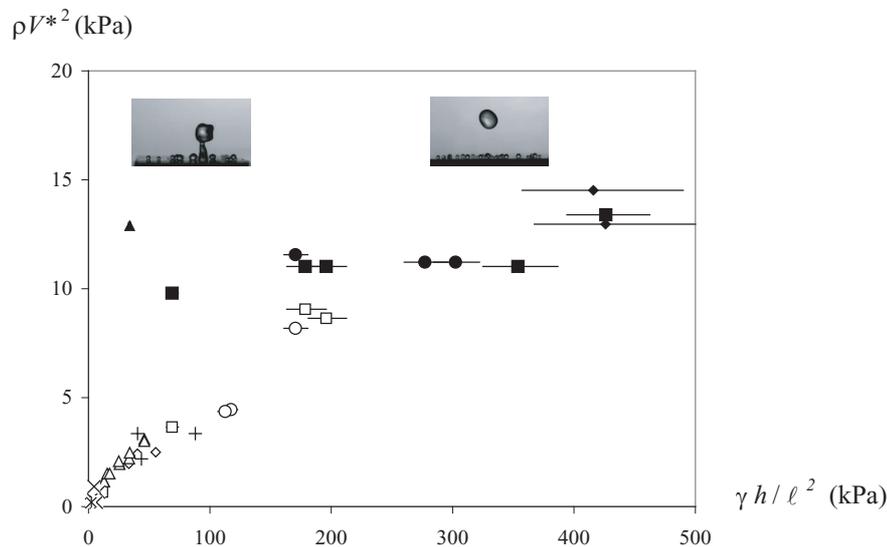
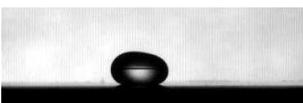


FIG. 5.27: Pression dynamique en fonction de la pression de Laplace pour les différentes surfaces. Les symboles creux correspondent à la transition entre un rebond complet et un rebond partiel et ont été expliqués sur la courbe 5.15. Les symboles pleins correspondent au seuil de fragmentation latérale. Chaque symbole correspond à une distance entre plots différente. \blacklozenge : $\ell = 2$ μm , \blacksquare : $\ell = 3$ μm , \bullet : $\ell = 4$ μm , \blacktriangle : $\ell = 8$ μm .



5.3.2 Rôle de la microtexture

On observe sur les substrats microtexturés qu'il y a fragmentation à forte vitesse d'impact, correspondant à un nombre de Weber d'environ 150-200. Ce même phénomène existe sur des substrats lisses hydrophobes mais pour des vitesses d'impact beaucoup plus grandes (le nombre de Weber est alors de l'ordre de 700). Sur des substrats lisses hydrophiles, la limite de fragmentation n'a pas pu être atteinte expérimentalement : si elle existe, elle a lieu à des nombres de Weber supérieurs à 1000. Les substrats réagissent donc différemment en fonction de leurs caractéristiques physiques et chimiques. La figure 5.28 illustre ce propos : il s'agit d'un impact de goutte tombant exactement à la frontière entre une zone texturée (en gris foncé) et une zone lisse hydrophobe (en gris clair). La vitesse d'impact est dans ce cas-là supérieure au seuil de fragmentation sur la partie rugueuse et inférieure à ce seuil sur la partie lisse. On observe de plus que la rétraction de la goutte est facilitée sur la partie rugueuse superhydrophobe comme on peut s'y attendre (au point que tout le liquide se retrouve dans la partie lisse hydrophobe, au bout de quelques millisecondes).

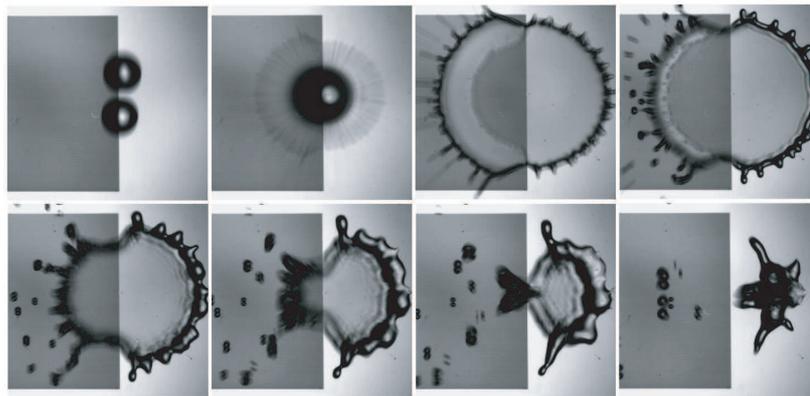


FIG. 5.28: Vue aérienne d'un impact de goutte millimétrique tombant à haute vitesse ($V \sim 4$ m/s) à la frontière entre une surface texturée (partie gauche en gris foncé) et une surface lisse hydrophobe (partie droite en gris clair). Les images sont espacées de 1 ms (sauf les deux dernières images qui sont espacées de 3 ms).

Cette différence de vitesse critique d'impact met en évidence le rôle du film d'air dans la texture rugueuse au moment de l'étalement de la goutte : sa présence minimise la dissipation visqueuse dans le film étalé dont la vitesse reste grande. Le film s'étend donc davantage en s'amincissant, ce qui facilite l'apparition et la déstabilisation du bourrelet périphérique. Ceci contraste énormément avec ce qu'on observe sur des solides usuels pour lesquels une forte dissipation visqueuse a lieu au niveau de la ligne de contact en mouvement. Ceci est encore plus vrai pour des substrats hydrophiles : la goutte est alors dans ces cas-là fortement ralentie, ce qui empêche l'instabilité d'avoir lieu.

La fragmentation périphérique est donc bien facilitée par la présence d'une surface rugueuse, et



ceci est en accord avec des observations antérieures [80] [70]. Récemment, L. Xu et S. Nagel ont mis en évidence le rôle joué par l'air environnant dans la fragmentation [92] [91] [90]. Ils regardent l'impact de gouttes d'éthanol sur des substrats lisses et rugueux. Aux fortes vitesses d'impact, une fragmentation latérale se produit dont l'allure dépend de la nature du substrat. Sur un substrat lisse, ils observent la formation d'une couronne qui se déstabilise en gouttelettes alors que sur substrats rugueux, l'éclatement semble se produire dès les premiers instants de l'impact. Selon eux, la formation d'une couronne est due à la présence de l'air autour de la goutte (cette couronne disparaît par exemple à faible pression atmosphérique), alors que l'éclatement sur surfaces rugueuses semble être lié à la rugosité même de la surface. Les deux configurations d'éclatement sont illustrées par la figure 5.29.



FIG. 5.29: Vue de côté d'impacts de gouttes d'éthanol sur surface lisse (a) et rugueuse (b). Dans le premier cas, il y a formation d'une couronne liquide qui se déstabilise en gouttelettes alors que dans le deuxième cas, la déstabilisation apparaît avec l'avancée de la feuille liquide sur la surface rugueuse.

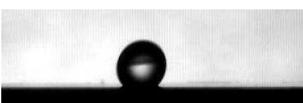
Bien que nos systèmes expérimentaux soient assez différents, nous observons un éclatement au moment du contact qui ressemble fort aux impacts de Xu et Nagel sur surfaces rugueuses. La nature du substrat influence donc sur la morphologie de l'éclatement. Nous allons illustrer cette propriété dans un exemple frappant.

5.4 Impacts "cristallographiques"

Nous allons décrire ici des impacts de gouttes à forte vitesse révélant des symétries particulières dans la figure d'impact. Ce travail a été réalisé en partie pendant le stage de licence 3 d'Élise Bourdin.

5.4.1 Premières observations

Les premières images ont été obtenues pour des gouttes d'eau de 1.9 mm de rayon, lâchées de 30 cm de haut sur une surface microtexturée couverte de piliers de 18 μm de hauteur et de 10 μm de pas (figure 5.30). On remarque tout d'abord la présence de la zone sombre au centre de l'impact, synonyme de rebond partiel et décrite au paragraphe 5.2.3. Comme nous l'avons vu précédemment,



la géométrie de cette zone d'empalement dépend de la vitesse d'impact. Elle a tendance à être anguleuse (et à révéler la texture) aux faibles vitesses puis à devenir circulaire aux fortes vitesses d'impact. Mais on remarque surtout sur la figure 5.30 l'éjection de quatre petits jets dès les premiers instants du contact. Les directions de ces jets se trouvent être les directions des axes du réseau carré qui est constitué de rangées alignées avec les bords de l'échantillon. On peut se persuader de ce point en tournant l'échantillon tout en gardant le reste du dispositif expérimental inchangé (figure 5.31) : la figure d'éjection est alors tournée du même angle. La microtexture semble donc bien être responsable de cette morphologie. Pour comparaison, on peut rappeler la figure d'impact, obtenue pour une vitesse un peu plus faible, sur la même surface (figure 5.32) : la goutte s'étend alors de manière isotrope sans que le bourrelet ne se fragmente.

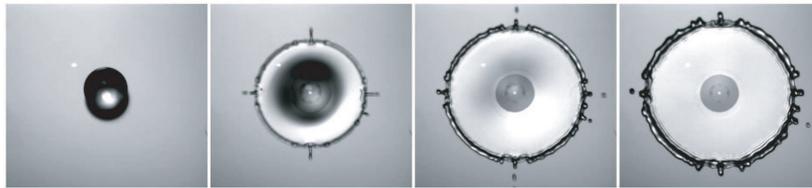


FIG. 5.30: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 30 cm de haut ($V = 2.3$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μm , $h = 18$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. On observe l'éjection de satellites dans les 4 directions principales du réseau carré de plots sous-jacent.



FIG. 5.31: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 30 cm de haut ($V = 2.3$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μm , $h = 18$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. Les 4 petits jets sont éjectés dans les directions principales du réseau carré.



FIG. 5.32: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 20 cm de haut ($V = 1.9$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μm , $h = 18$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. La goutte s'étend de manière isotrope sans qu'il n'y ait de fragmentation du bourrelet.

5.4.2 Variation de la morphologie avec la vitesse d'impact

• Premier seuil : 4 branches

Si l'on augmente légèrement la vitesse d'impact, les quatre directions d'éjections sont davantage marquées et plusieurs gouttes sont émises (figure 5.33). À la rétraction, la circonférence de la goutte n'est plus sphérique mais se facette, prenant d'abord une forme octogonale, puis carrée. On peut sans-doute attribuer ce fait à une anisotropie de la friction (visqueuse ou hystérétique) du liquide sur la surface texturée. La vitesse de rétraction du bourrelet serait alors plus grande dans les directions parallèles au réseau de plots.

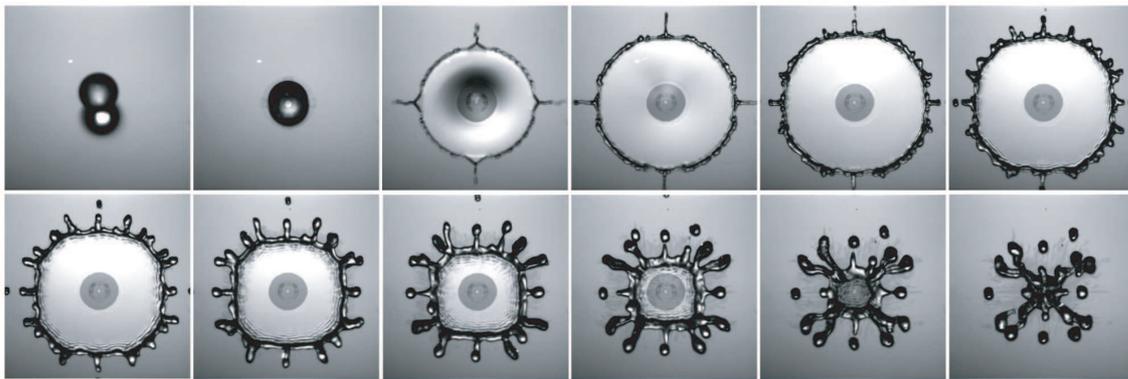


FIG. 5.33: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 45 cm de haut ($V = 2.8$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 18$ μ m). Les images sont espacées de 1 ms. Les éjections de gouttes, qui sont plus marquées, se font toujours dans les directions du réseau. À la rétraction, le bourrelet acquiert une forme carrée.

• Deuxième seuil : 8 branches

Si l'on augmente encore légèrement la vitesse d'impact, quatre nouvelles directions de jets apparaissent, qui correspondent aux diagonales du réseau carré. On obtient alors une figure à 8 branches (figure 5.34). À la rétraction de la goutte, le bourrelet prend la forme d'un octogone.

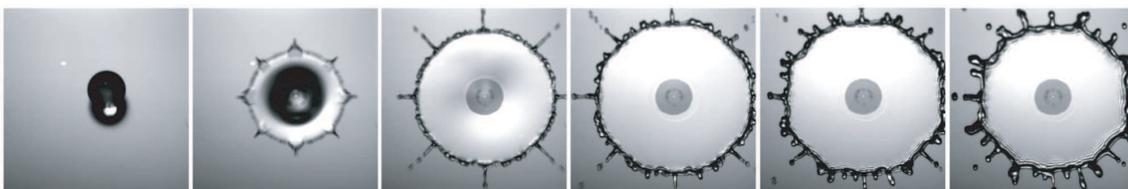
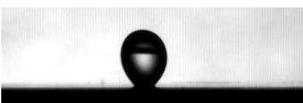


FIG. 5.34: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 48 cm de haut ($V = 2.9$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 18$ μ m). Les images sont espacées de 1 ms. On observe l'apparition de quatre autres directions d'éjections de gouttes dans les directions diagonales. À la rétraction, le bourrelet acquiert une forme octogonale.



On peut faire remarquer que pour une même hauteur de chute, la figure d'impact obtenue peut varier légèrement (figure 5.35) ou être assez différente (figure 5.36) et il est nécessaire d'effectuer un grand nombre de fois la même expérience pour valider l'apparition d'une nouvelle morphologie.

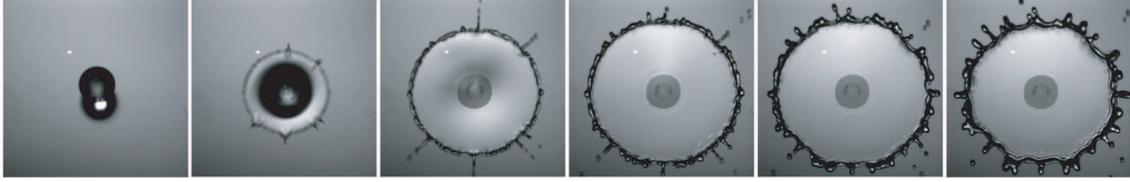


FIG. 5.35: Variante de la figure 5.34 : vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 48 cm de haut ($V = 2.9$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 18$ μ m). Les images sont espacées de 1 ms. Les pics observés sur la figure 5.34 ne sont pas tous présents dans cet impact.

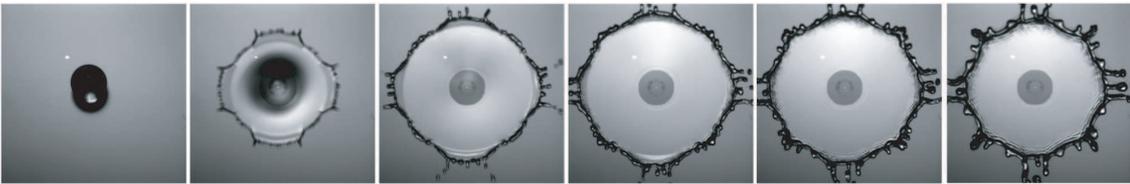


FIG. 5.36: Seconde variante de la figure 5.34 : vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 48 cm de haut ($V = 2.9$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 18$ μ m). Les images sont espacées de 1 ms. La figure d'impact est très différente des précédentes : les directions principales sont exaltées et les diagonales absentes.

La figure d'impact peut donc prendre des formes assez variées mais les symétries du réseau restent présentes. À plus forte vitesse d'impact, on observe une figure qui correspond à une augmentation de la taille des huit branches observées sur la figure 5.34. Les branches acquièrent soit une taille comparable (figure 5.37) soit inversée (figure 5.38) : on a alors l'impression que les branches principales sont devenues les diagonales. En outre, des ébauches de petits jets de troisième génération apparaissent entre chacune des branches, ce qui laisse présager l'apparition prochaine d'un seuil à 16 branches.

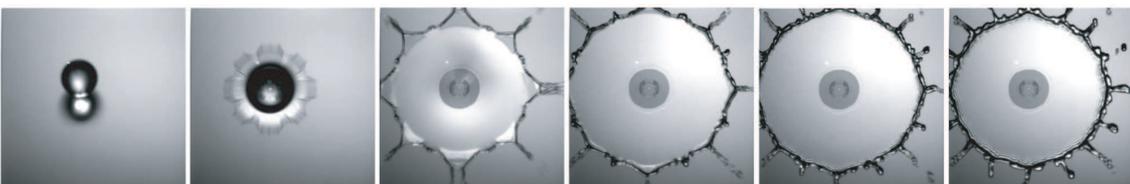


FIG. 5.37: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 80 cm de haut ($V = 3.75$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 18$ μ m). Les images sont espacées de 1 ms. Les huit branches ont une taille comparable et on observe l'apparition de huit petits jets disposés entre chacun des huit axes principaux.



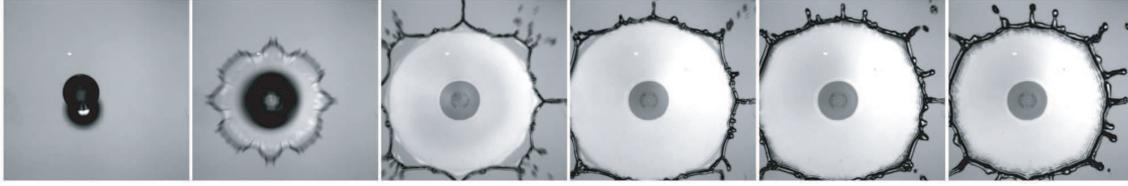


FIG. 5.38: Variante de la figure 5.37 : vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 80 cm de haut ($V = 3.75$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 18$ μ m). Les images sont espacées de 1 ms. Dans cet exemple, les éjections de gouttes se font principalement selon les diagonales.

On peut faire remarquer que les branches ont tendance à décoller de la surface : les langues liquides ne reposent pas sur la surface. La figure, 5.39 prise en vue de côté, illustre cette remarque.

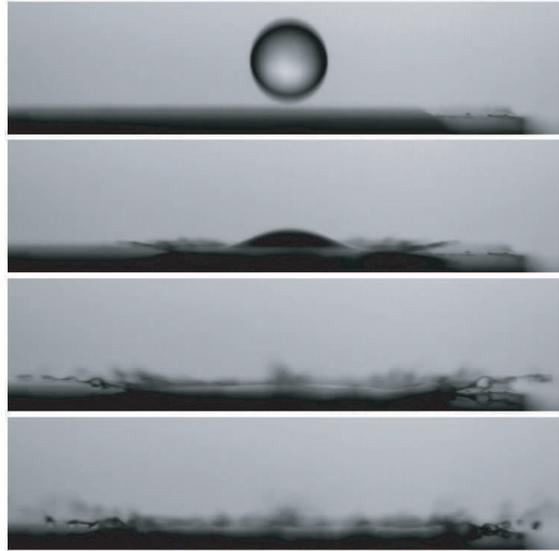
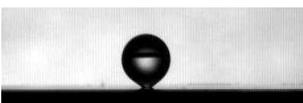


FIG. 5.39: Vue de côté d'un impact de goutte d'eau lâchée de 80 cm de haut ($V = 3.75$ m/s) sur la surface 6-10 (rayon de la goutte : 1.9 mm). On observe le décollement de la collerette liquide juste après l'impact. Les images sont espacées de 1 ms.

• Retour à l'isotropie

De manière inattendue, on n'obtient pas d'ordre supérieur mais un retour à l'isotropie très bien marqué dès qu'une hauteur seuil de lâcher est atteinte. Dans le cas cité jusqu'à présent, le fait de passer d'une hauteur de chute de 80 à 81 cm suffit pour transiter de l'ordre au désordre sans qu'il n'y ait de structure intermédiaire. La figure 5.40 illustre ce qu'on obtient dans ce cas-là et pour toutes les vitesses d'impact supérieures. L'éjection périphérique alors observée correspond à ce que nous avons discuté au paragraphe 5.3.1.



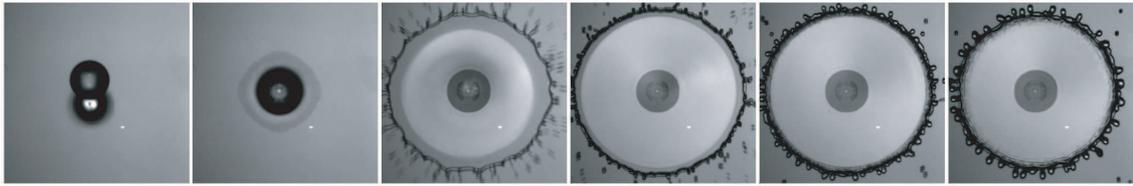


FIG. 5.40: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 81 cm de haut ($V = 3.8$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μm , $h = 18$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. L'impact et l'éclatement sont de nouveau isotropes : aucune direction d'éjection privilégiée n'est révélée.

Les impacts cristallographiques ont donc lieu dans une petite fenêtre de vitesse en dehors de laquelle la figure d'impact est isotrope. Différents paramètres peuvent influencer ces impacts, et c'est ce que nous allons maintenant détailler.

5.4.3 Influence de la taille de la goutte sur le niveau des seuils

Nous avons étudié l'influence de la taille de la goutte sur la valeur des différents seuils. Nous avons travaillé avec trois tailles d'aiguille différentes et toujours sur la même surface. On remarque, sur la figure 5.41, que les différents seuils sont atteints pour des vitesses d'impact d'autant plus grandes que les gouttes sont petites. Si l'on considère que l'apparition d'un seuil correspond à un rapport entre énergie cinétique à l'impact et énergie de surface de la goutte, on peut tracer le nombre de Weber ($We = \rho R V^2 / \gamma$) aux différents seuils en fonction du rayon des gouttes (figure 5.42). On s'aperçoit que les nombres de Weber mis en jeu sont très grands (de plusieurs centaines) et plus ou moins du même ordre de grandeur à chaque seuil, même s'ils ne sont pas identiquement espacés pour chaque taille de gouttes.

5.4.4 Influence de la microtexture

Nous avons testé différentes surfaces de densité et rugosité différentes. Nous allons voir dans quelle mesure l'impact cristallographique décrit jusqu'ici dépend de la surface considérée.

• Surfaces de même densité surfacique mais de rugosité variable

On considère des surfaces microtexturées ayant un pas de 10 μm (comme dans les exemples cités précédemment) dont on fait maintenant varier la hauteur h des plots.

Lorsque les plots sont courts (4 et 6 μm de haut), des ébauches de directions privilégiées apparaissent (figure 5.43) mais elles s'estompent dès que l'on augmente la vitesse.



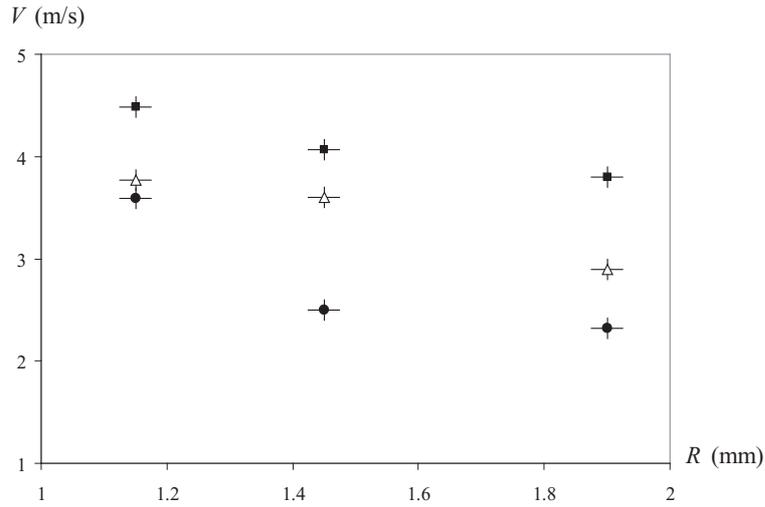


FIG. 5.41: Vitesses d'apparition des différents seuils en fonction du rayon R des gouttes. ● : 1^{er} seuil, apparition des 4 branches dans l'axe du réseau. △ : 2^{ème} seuil, apparition des huit branches. ■ : 3^{ème} seuil, retour à l'isotropie.

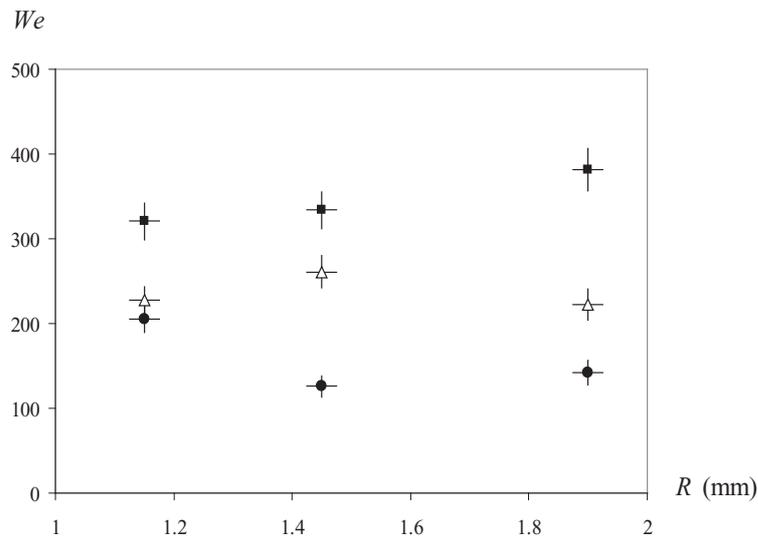


FIG. 5.42: Nombre de Weber ($We = \rho V R / \gamma$) au seuil en fonction du rayon R des gouttes. ● : 1^{er} seuil, apparition des 4 branches dans l'axe du réseau. △ : 2^{ème} seuil, apparition des huit branches. ■ : 3^{ème} seuil, retour à l'isotropie.

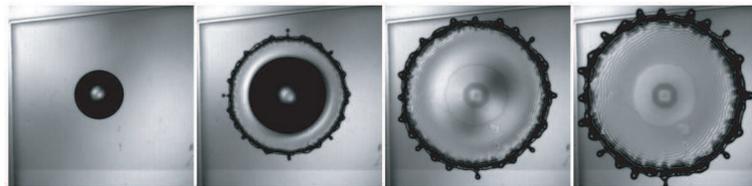
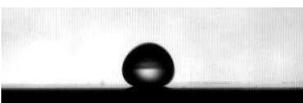


FIG. 5.43: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 22 cm de haut ($V = 2.0$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 4$ μ m). Les images sont espacées de 1 ms. On observe des ébauches de petits jets qui disparaissent lorsqu'on augmente la vitesse.



Lorsque les plots sont un peu plus hauts ($h = 10 \mu\text{m}$), on voit se dessiner des directions privilégiées : 4 branches pour des hauteurs de chute de 25 cm environ, puis les directions diagonales pour des hauteurs proche de 38 cm. Cependant, la figure obtenue dans ce cas-là est un peu différente de celle obtenue sur la figure 5.34 car les diagonales semblent se diviser chacune en deux branches donnant au final une figure à 12 branches (figure 5.44). Enfin, lorsque l'on dépasse les 45 cm de chute, la figure redevient isotrope.

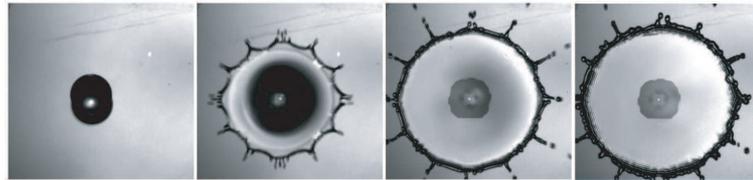


FIG. 5.44: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 38.5 cm de haut ($V = 2.6 \text{ m/s}$, $R_0 = 1.9 \text{ mm}$, $p = 10 \mu\text{m}$, $h = 10 \mu\text{m}$). Les images sont espacées de 1 ms. La figure d'impact laisse apparaître une figure à 12 branches.

À taille de goutte fixée, la fenêtre d'observation des impacts cristallographiques est plus réduite sur cette surface que sur la surface constituée de plots de $18 \mu\text{m}$ de haut : ces impacts sont observables de 25 à 45 cm de hauteur de chute alors qu'ils apparaissaient pour des hauteurs de 30 à 80 cm sur la première. D'autre part, la diversité des formes obtenues est moins riche dans le cas présent que dans le cas où les plots valent $h = 18 \mu\text{m}$. La hauteur des plots semble donc être un paramètre important pour observer de "beaux" impacts cristallographiques.

• Surfaces plus denses

Nous avons testé une surface ayant un pas de $6 \mu\text{m}$ et une hauteur de plots de $37 \mu\text{m}$. On n'observe presque aucune anisotropie, peut-être les prémices d'éjections dans les directions diagonales dans un premier temps (figures 5.45 et 5.46), mais la figure devient très vite isotrope.

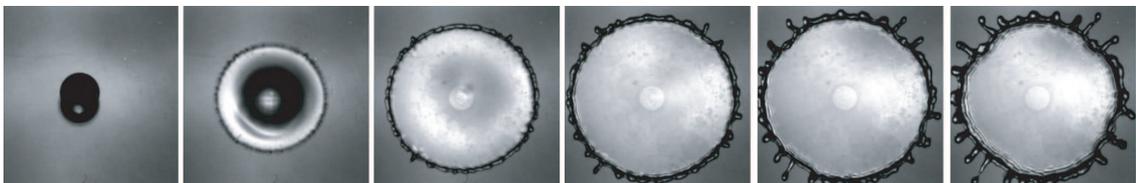


FIG. 5.45: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 45 cm de haut ($V = 2.8 \text{ m/s}$, $R_0 = 1.9 \text{ mm}$, $p = 6 \mu\text{m}$, $h = 37 \mu\text{m}$). Les images sont espacées de 1 ms. On observe des amorce de petits jets dans les directions diagonales du carré.

Il semble donc qu'une surface très dense ne soit pas favorable au développement de directions privilégiées d'éjections de gouttes.



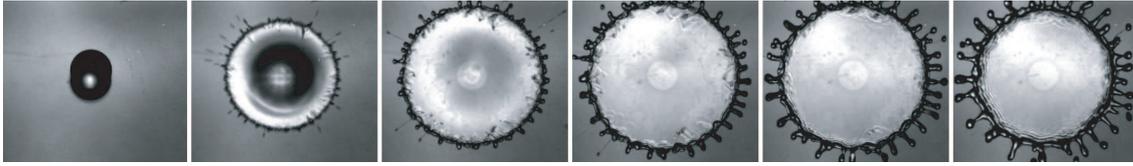


FIG. 5.46: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 48 cm de haut ($V = 2.9$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 6$ μm , $h = 37$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. Ces petits jets semblent se transformer en "peigne" toujours dans les directions diagonales.

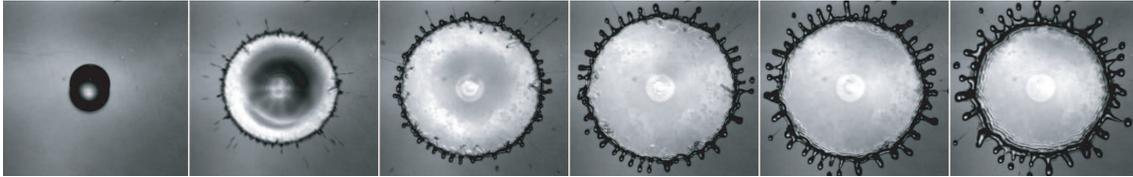


FIG. 5.47: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 50 cm de haut ($V = 3.0$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 6$ μm , $h = 37$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. La figure devient alors isotrope.

• Surfaces moins denses

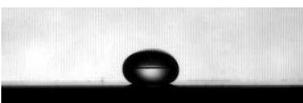
Nous avons réalisé les mêmes séries d'expériences sur des surfaces de plus faible densité surfacique de plots : les plots sont maintenant distants de 20 μm , ce qui conduit à $\phi_s = 2$ %. Nous allons détailler ce qui est obtenu sur une surface constituée de piliers de 36 μm de haut.

À faible vitesse, l'impact est bien isotrope sans fragmentation. Vers 1.9 m/s, on observe un début d'instabilité dans le bourrelet dans les directions principales du réseau carré (figure 5.48).



FIG. 5.48: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 20 cm de haut ($V = 1.9$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 20$ μm , $h = 36$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. Une instabilité semble apparaître dans les directions du réseau carré.

Lorsqu'on augmente la vitesse d'impact, commencent par apparaître les quatre directions d'éjection de gouttes (figure 5.49) puis les directions diagonales du réseau (figure 5.50). La figure évolue ensuite vers une structure octogonale qui est très stable même pour les très fortes vitesses d'impacts, à tel point que nous n'avons pas pu obtenir de retour à l'isotropie comme sur les exemples précédents (figure 5.51). La hauteur maximale de chute testée est de 185 cm, ce qui correspond à une vitesse d'impact de 5.5 m/s (figure 5.52) !



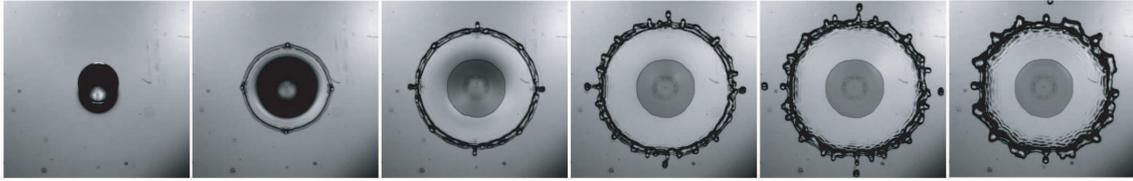


FIG. 5.49: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 26 cm de haut ($V = 2.2$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 20$ μm , $h = 36$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. Apparition des quatre premières directions d'éjection de gouttes.

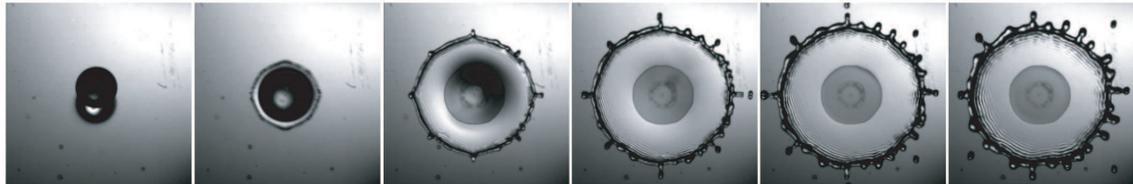


FIG. 5.50: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 30 cm de haut ($V = 2.3$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 20$ μm , $h = 36$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. Apparition des éjections de gouttes dans les directions diagonales.

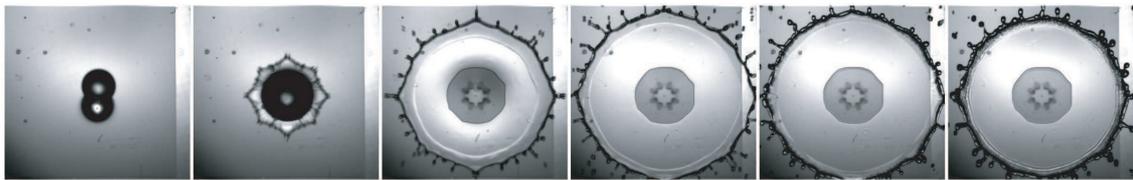


FIG. 5.51: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 80 cm de haut ($V = 3.7$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 20$ μm , $h = 36$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. On observe une structure octogonale très robuste.

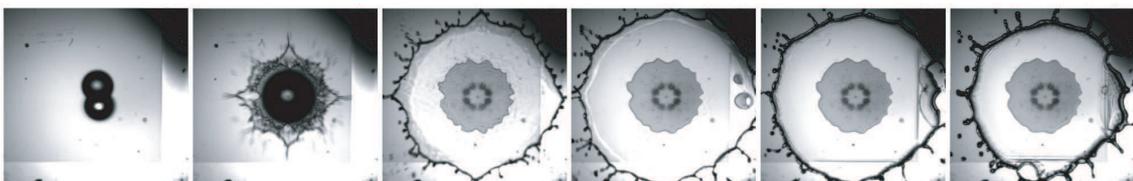


FIG. 5.52: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 185 cm de haut ($V = 5.5$ m/s, $R_0 = 1.9$ mm, $p = 20$ μm , $h = 36$ μm). Les images sont espacées de 1 ms. La structure octogonale est toujours présente et le retour à l'isotropie n'a pas lieu, même à cette très forte vitesse d'impact.

On peut remarquer également que la zone d'empalement centrale change d'aspect avec la vitesse d'impact (figure 5.53) : presque circulaire à faible vitesse d'impact, elle s'étend de plus en plus lorsque la vitesse d'impact augmente et prend des formes de plus en plus dentelées. En outre, au centre de la zone empalée apparaît une tache noire dont la nature reste inexplicée.



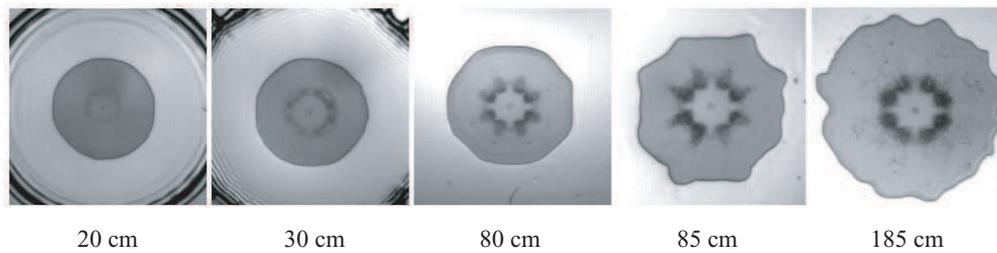


FIG. 5.53: Morphologies de la zone d'empalement en fonction de la hauteur de chute pour une goutte de 1.9 mm de rayon. Plus la hauteur de chute augmente, plus le contour est accidenté. De plus, on remarque que le centre révèle aussi des symétries.

• Conclusions

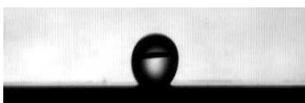
Les figures d'impact observées sur certaines surfaces et dans certaines gammes de vitesse révèlent la microtexture régulière carrée des échantillons. Il semble que certains paramètres de la texture rendent favorables ces impacts que nous avons qualifiés de "cristallographiques". Par exemple, une augmentation de la distance entre piliers, à taille de piliers fixée, permet d'observer des figures symétriques dans une très grande gamme de vitesse. D'autre part, à distance entre plots donnée, la hauteur des plots semble jouer un rôle mais il est difficile pour le moment de pouvoir déceler une tendance nette : il semble juste que dans les deux exemples les plus nets, la hauteur des plots soit environ deux fois plus grande que le pas correspondant ($p = 10 \mu\text{m}$, $h = 18 \mu\text{m}$ et $p = 20 \mu\text{m}$, $h = 35 \mu\text{m}$) ...

5.4.5 Influence de la mouillabilité

Nous avons réalisé quelques expériences d'impact de gouttes d'éthanol sur la surface utilisée initialement (paragraphe 5.4.2) qui est couverte de plots de $18 \mu\text{m}$ de haut et distants de $10 \mu\text{m}$. On observe tout d'abord l'apparition de 4 pics (figure 5.54), puis quelques pics dans les directions diagonales et enfin un retour à l'isotropie (figure 5.55), chacun des seuils étant obtenu pour une vitesse d'impact comparable à ce qui a été obtenu pour de l'eau. On remarque que la morphologie des éjections diffère légèrement par rapport à l'eau mais les symétries sont conservées. L'impact cristallographique est donc bien dû à la rugosité du substrat indépendamment de la mouillabilité de la surface.

5.4.6 Un début d'explication

Nous avons cherché à comprendre ce qui pouvait expliquer l'origine de ces figures d'impact peu communes, et non-décrites dans la littérature, à notre connaissance. Il nous semble que la texture peut avoir un rôle dans la friction que le solide exerce sur le liquide ainsi que dans l'anisotropie de l'écoulement de l'air chassé sous la goutte. Ceci constitue les points que nous allons détailler ici.



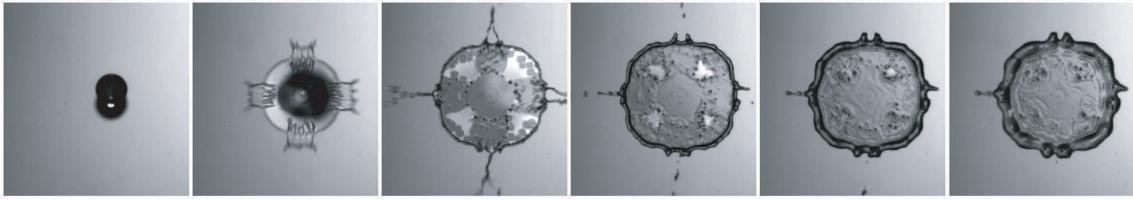


FIG. 5.54: Vue aérienne d'un impact de goutte d'éthanol lâchée de 56 cm de haut ($p = 20 \mu\text{m}$, $h = 36 \mu\text{m}$). Les images sont espacées de 1 ms. On observe l'apparition de 4 directions d'éjection de gouttes. Sur la troisième image de la séquence, la nappe liquide commence à toucher le substrat par endroits qui prennent des formes carrées.

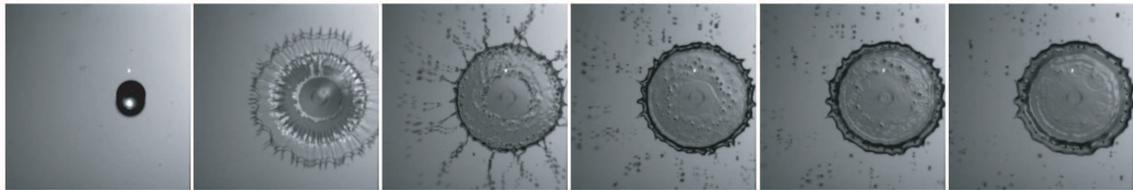


FIG. 5.55: Vue aérienne d'un impact de goutte d'éthanol lâchée de 75 cm de haut ($p = 20 \mu\text{m}$, $h = 36 \mu\text{m}$). Les images sont espacées de 1 ms. À haute vitesse, la figure d'impact redevient isotrope.

• Une différence de friction

Une première idée naïve consiste à penser que le substrat étant texturé, la friction que le solide opère sur le liquide diffère suivant la direction choisie sur le substrat. Illustrons notre propos par le schéma de la figure 5.56 :

- Lorsque l'on se trouve dans les directions principales du réseau carré, les plots se trouvent bien alignés les uns derrière les autres, laissant des canaux d'air entre chacune des rangées. Ceci est représenté par les grosses flèches de la figure 5.56. Dans ces directions, qui sont les axes du réseau carré, le liquide frotte sur des rangées de plots et sur des rangées d'air. Notons que plus la densité surfacique de l'échantillon est faible, plus ces canaux d'air prennent de l'importance.
- Si l'on regarde maintenant les directions diagonales du réseau (flèches fines sur la figure 5.56), on voit apparaître d'autres chemins d'air, plus étroits que les ceux des axes principaux. Dans ces directions, la friction s'effectue en partie sur ces fins canaux d'air.
- Enfin, lorsque l'on se situe dans une direction quelconque qui ne correspond ni aux axes du réseau, ni à ses diagonales, le liquide frotte sur une surface faite de solide et d'air sans qu'il n'y ait de chemin privilégié d'air (flèche pointillée de la figure 5.56).

Ce raisonnement très qualitatif permet d'envisager un frottement du liquide sur le solide qui soit fonction de l'orientation locale par rapport au réseau. Dans les directions des axes du réseau carré, on doit prendre en compte ces "chemins d'air" sur lesquels la friction de la nappe liquide est quasi-nulle. Ceci permet de comprendre pourquoi les axes du réseau apparaissent comme les



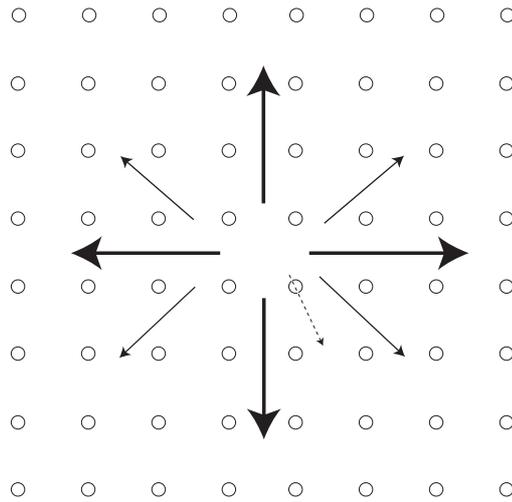


FIG. 5.56: Schématisation de la différence de friction subie par le fluide suivant son orientation locale par rapport au réseau carré.

premières directions privilégiées, le fluide frottant moins et pouvant propager des "lignes" de fluide dans ces directions. Les directions diagonales sont les deuxièmes directions privilégiées : étant plus étroites, elles ne seront accessibles qu'à plus forte vitesse d'impact.

Cette explication a cependant ses limites : elle ne permet pas par exemple de comprendre en quoi la hauteur des plots joue dans l'établissement de cette singularité, ni pourquoi la figure d'impact redevient isotrope à suffisamment grande vitesse. En outre, il semble bien que la région concernée soit une fraction de millimètre (la taille des satellites), très grande donc devant la taille individuelle d'un canal ($10 \mu\text{m}$).

• Une aspiration puissante

Une autre idée, discutée à l'occasion d'un séjour de Tom Witten au laboratoire, consiste à remarquer qu'au moment de l'impact, une partie de la goutte s'imprime dans la texture, ce qui oblige l'air, situé à cet endroit, à être chassé extrêmement rapidement. Cet air expulsé fuit de manière isotrope sous la goutte mais sa vitesse est d'autant plus grande que le chemin est moins semé d'embûches, c'est-à-dire de plots ! Il peut en résulter un fort courant d'air dans les directions des axes du réseau qui sont celles qui présentent les plus larges chemins sans plots (comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, figure 5.56). Ce courant d'air résultant "aspirerait" alors le fluide dans ces directions privilégiées. Cet effet serait le même que celui que l'on rencontre par vent fort entre deux immeubles d'habitation : la canalisation du vent amplifie fortement son intensité.

Calculons la vitesse "d'échappée" du vent dans ces canaux principaux : l'air sous la goutte est



chassé pendant un temps extrêmement bref, de l'ordre de : $h/V \sim 10^{-5}$ s. Le volume d'air à chasser pendant ce temps vaut : $\pi R^2 h$ où R est le rayon millimétrique de la goutte empalée et h la hauteur des plots. La surface d'éjection est égale à : $\pi R h$. La conservation du débit d'air ($R^2 h V/h \sim R h V_{air}$) impose une vitesse d'échappée V_{air} de l'ordre de : $V_{air} \sim V R/h$: l'air est chassé avec une vitesse typique de 100 m/s ! Le nombre de Reynolds associé à cet écoulement d'air entre les plots est de 10^2 : l'écoulement de l'air est de ce fait inertiel. On a donc, dans les directions principales par lesquelles ce vent s'engouffre, une dépression de Bernoulli de l'ordre de $\rho V_{air}^2 \sim 10^4$ Pa. La nappe liquide pourrait être aspirée par cette forte dépression, ce qui la ferait se propager de manière anisotrope au-dessus de la texture.

Nous pouvons essayer d'évaluer la vitesse d'éjection v de ces langues liquides. La force due à la dépression de Bernoulli tire sur une surface zL où z est la longueur d'une langue (~ 1 mm) et L la fraction de bourrelet entraînée par la dépression (~ 1 mm). L'équation de la dynamique nous permet d'écrire : $\rho_e R^3 v/\tau \sim \rho V_{air}^2 zL$ où τ est le temps que mettent les langues liquides à se développer (typiquement 1 ms d'après les clichés). Ceci nous conduit à une vitesse d'éjection v de l'ordre de 10 m/s, ce qui correspond à l'ordre de grandeur observé expérimentalement.

La figure 5.57 montre un détail de l'évolution du bourrelet et permet de voir que les langues liquides se forment dès les premiers instants de l'étalement : l'aspiration du liquide s'effectue très brusquement et le raisonnement précédent pourrait justifier un tel comportement. Ceci dit, cette idée ne permet d'expliquer ni le retour à l'isotropie observée aux fortes vitesses d'impact, ni l'existence de seuils bien définis.



FIG. 5.57: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau lâchée de 85 cm de haut ($V = 3.7$ m/s, $R_0 = 1.15$ mm, $p = 10$ μ m, $h = 36$ μ m). Les images, réalisées avec une caméra Phantom, sont espacées de 212 μ s. Ces images permettent de détailler les premiers stades de l'évolution du bourrelet.

5.4.7 Autres expériences

Bien que la littérature ne recense pas le type d'impact cristallographique obtenu sur surfaces microtexturées, nous pouvons mentionner de très anciennes expériences réalisées par A. M. Wor-



thington à la fin du XIX^{ème} siècle. Comme nous l'avons dit dans l'introduction, Worthington s'est intéressé aux éclaboussures laissées par l'impact de gouttes d'eau ou de lait sur des surfaces noircies par du noir de carbone [88] [89]. Il a retranscrit par des schémas ce qu'il observait au cours d'un impact (qui dure quelques millisecondes) et ce qui restait après l'impact. De manière tout à fait étonnante, ces schémas ressemblent à ce que nous avons décrit comme étant des impacts cristallographiques. Le premier exemple concerne des impacts de gouttes de lait sur des surfaces noircies par de la suie (figure 5.58, à gauche) alors que la seconde figure a trait aux rebonds de gouttes de mercure sur une surface lisse (figure 5.58, à droite)). Dans les deux cas, les dessins de Worthington montrent des figures d'impact présentant des symétries qui ressemblent beaucoup à certaines figures observées à la caméra rapide. Il est cependant étonnant que Worthington ait vu ce genre d'impact sur des surfaces totalement isotropes (du verre propre ou passé à la flamme), alors que les expériences récentes réalisées sur ce type de matériaux montrent une fragmentation tout à fait isotrope [74] [70]. Il s'agit donc d'une coïncidence.

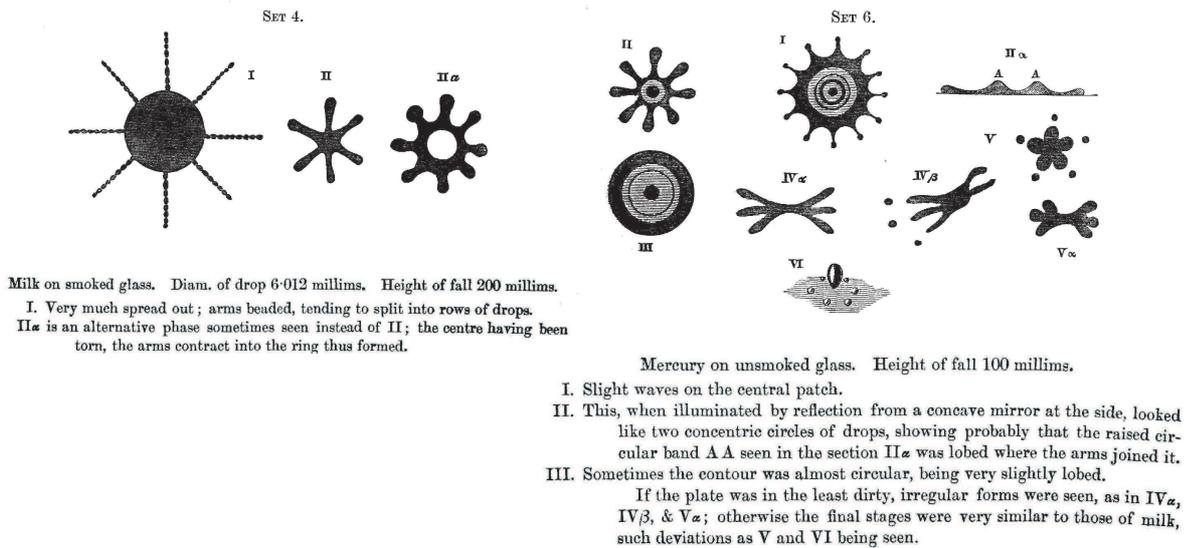
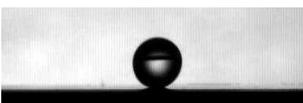


FIG. 5.58: Schémas réalisés par A. M. Worthington d'après l'observation d'impacts de gouttes de lait sur des surfaces passées à la flamme (planche 4) ou de gouttes de mercure sur des plaques de verre (planche 6) [88].

Tout à fait récemment, L. Xu et S. Nagel de l'université de Chicago ont réalisé des impacts de gouttes d'éthanol sur des surfaces microtexturées constituées de piliers de section carrée d'une cinquantaine de microns de côté disposés sur un réseau carré ayant un pas de l'ordre de 100 μm . Leurs expériences sont réalisées sous pression réduite afin d'éliminer le rôle de l'air et de ne regarder que l'influence de la texture. Ils observent dans certains cas des figures d'impact anisotropes, révélant les directions diagonales du réseau carré (figure 5.59) [90]. Ils regardent notamment comment les paramètres de la surface influencent le nombre de gouttelettes éjectées et remarquent qu'au delà



d'une certaine hauteur de plots, la fragmentation disparaît totalement. Par contre, ils ne jouent pas sur la vitesse d'impact qu'ils semblent garder constante.

Leur analyse repose sur le fait que les gouttes sont éjectées à cause d'interactions entre la nappe liquide et la texture. Selon eux, si la nappe liquide peut rentrer dans la texture, alors les gouttes éjectées ont une taille comparable à la hauteur des plots alors que si les plots sont trop hauts, la nappe liquide reste suspendue au dessus des plots faisant disparaître toute fragmentation. Cette conclusion est contraire à nos explications sur les causes possibles de l'impact cristallographique : dans notre cas, le liquide n'est pas mouillant et reste pour la plus grande part au-dessus de la microtexture.

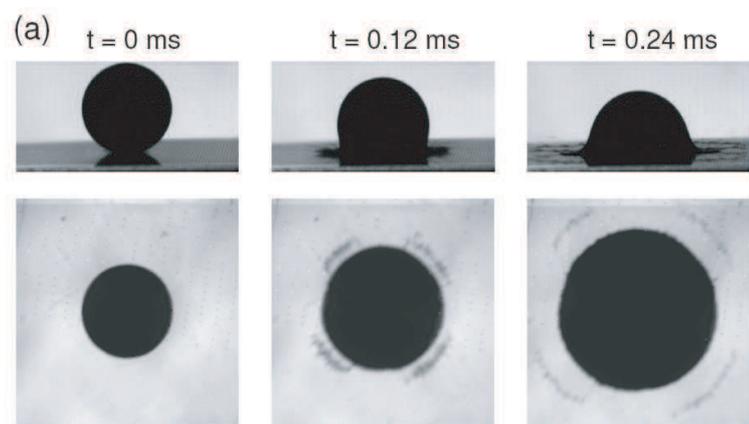


FIG. 5.59: Vues de profil et aérienne d'impacts de gouttes d'éthanol sur une surface texturée. Les éclaboussures sont localisées dans les directions diagonales du réseau carré [90].

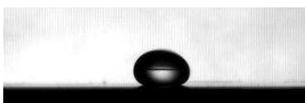
5.5 Conclusion

Les expériences d'impact de gouttes réalisées sur des surfaces texturées à l'échelle du micron nous ont permis d'observer des rebonds complets ou partiels, suivant la vitesse d'impact et les paramètres de la surface. Nous avons vu qu'une goutte pénètre en partie dans la texture lorsque sa vitesse d'impact devient de l'ordre de $\sqrt{\gamma h / \rho \ell^2}$, h étant la hauteur des plots et ℓ la distance entre plots. Des observations d'impact vu de dessus mettent en évidence la zone d'empalement dont la taille dépend de la vitesse d'impact. Un modèle fondé sur la décélération de la goutte au moment du choc nous a permis d'interpréter la dépendance de cette taille avec la vitesse.

À forte vitesse d'impact, un autre phénomène apparaît : il s'agit de la fragmentation latérale de la goutte et l'apparition d'éclaboussures. Ce phénomène a lieu pour des vitesses nettement plus faibles que sur des substrats lisses : la nature du substrat influence donc fortement sur la morphologie



de l'éclatement. On peut même dire que c'est là une faiblesse des surfaces superhydrophobes, qui certes renvoient la plus grande partie de l'eau qui les frappe, mais favorise sa fragmentation. La sensibilité de l'impact à la texture sous-jacente a été mise en évidence sur un exemple particulier de choc que nous avons qualifié de "cristallographique". Il s'agit d'impacts présentant des figures d'éclaboussures symétriques, dont les axes de symétrie se trouvent être ceux du réseau micrométrique sous-jacent. Plusieurs figures sont observées en fonction de la vitesse d'impact mais aussi en fonction de la nature de la microtexture. Au-delà d'un certain seuil en vitesse, la figure d'éclaboussure perd ses symétries et redevient isotrope. À notre connaissance, ces observations sont les premières de ce style et aucune explication convaincante ne permet d'expliquer leur origine. Aucune des deux idées naïves que nous avons avancées ne permet véritablement de comprendre l'existence de seuils bien définis ou le retour à l'isotropie observé à forte vitesse d'impact.



Chapitre 6

Surfaces à gradient de plots

Sommaire

6.1	Introduction	121
6.2	Réalisation des surfaces	122
6.2.1	Programmation d'un gradient d'intensité α	122
6.2.2	Réalisation des gradients	122
6.2.3	Évaluation du gradient nécessaire à un mouvement spontané	124
6.3	Mouvements assistés	126
6.3.1	Montage expérimental	126
6.3.2	Mouvement des gouttes	126
6.3.3	Influence de la fréquence d'oscillation du substrat	128
6.3.4	Influence de l'intensité du gradient	132
6.3.5	Gouttes oscillées horizontalement	132
6.3.6	Conclusion	133
6.4	Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact	134
6.4.1	Introduction	134
6.4.2	Angle de décrochement	134
6.4.3	Mesure de l'hystérésis	135
6.4.4	Modèle	136
6.4.5	Conclusion	138
6.5	Impacts de gouttes	139
6.6	Conclusion	143

6.1 Introduction

Nous avons vu qu'une goutte fakir repose sur une surface composite faite de solide et d'air. Plus la densité d'air sous la goutte est élevée, plus l'angle de contact apparent θ^* de la goutte

est grand (équation 1.22 : $\cos \theta^* = -1 + \phi_s(1 + \cos \theta_e)$, où ϕ_s est la densité surfacique de plots). L'état superhydrophobe d'une surface est donc déterminé par le paramètre ϕ_s . Nous avons cherché à réaliser des surfaces à gradient de densité de plots, un peu dans l'esprit de travaux antérieurs sur les gradients chimiques de mouillabilité [13] [9], mais avec ici à un gradient "physique". Nous nous demandons en particulier si une goutte posée sur une telle surface peut se mouvoir spontanément, du côté le plus superhydrophobe (faible valeur de ϕ_s) vers le côté le moins superhydrophobe (grande valeur de ϕ_s), afin de diminuer son énergie de surface.

6.2 Réalisation des surfaces

6.2.1 Programmation d'un gradient d'intensité α

Nous avons réalisé ces surfaces au LPN grâce à l'aide de Fabrice Pardo pour la programmation d'un nouveau masque optique (paragraphe 2.2.1). Nous avons choisi de conserver un diamètre de plots constant (2 μm) et de faire varier continûment le pas du réseau, d'un bout à l'autre de l'échantillon. Rappelons que pour un réseau carré de pas p , constitué de plots de rayon b , nous avons la relation : $\phi_s = \pi b^2/p^2$. Nos gradients ont été construits à partir des densités les plus fortes en fixant le pas minimum à 3 μm et tels que $d\phi_s/dx = -\alpha$, α étant une constante positive donnant l'intensité du gradient. Les rangées de plots sont fabriquées les unes par rapport aux autres par récurrence. On a :

$$d\phi_s = -\alpha dx \quad (6.1)$$

soit d'une rangée à l'autre :

$$\pi b^2 \left(\frac{1}{p_i^2} - \frac{1}{p_{i-1}^2} \right) = -\alpha p_{i-1} \quad (6.2)$$

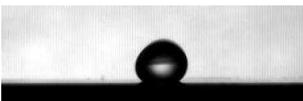
On obtient donc la relation de récurrence qui permet d'obtenir l'évolution du pas d'une rangée à la suivante :

$$p_i = p_{i-1} \left(1 - \frac{\alpha}{\pi b^2} p_{i-1}^3 \right)^{-1/2} \quad (6.3)$$

Le long d'une rangée, tous les plots sont espacés de la quantité p_i qui correspond aussi à l'espacement de cette rangée avec la suivante (figure 6.1). Dans cette dernière, les plots sont espacés de la quantité p_{i+1} donnée par la relation 6.3. On construit ainsi le gradient jusqu'à ce que le pas soit d'environ 30 μm , ce qui correspond à $\phi_s \sim 1\%$.

6.2.2 Réalisation des gradients

Nous avons réalisé ces surfaces par les méthodes décrites dans le chapitre 2 en utilisant les techniques de photolithographie puis de gravure profonde. La figure 6.2 montre un exemple de surface obtenue. On observe que les plots sont de plus en plus proches les uns des autres du bas en



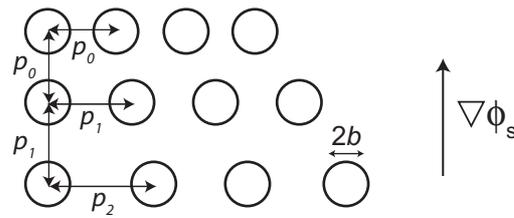


FIG. 6.1: Construction d'une surface à gradient de densité de plots en vue aérienne. L'espace entre plots et entre rangées se déduit de proche en proche par la relation de récurrence 6.3.

haut de la figure. Des arcs de cercle semblent se dessiner régulièrement sur la surface. Ceux-ci sont dus à la méthode de conception qui consiste à décaler successivement les plots de chaque rangée par rapport à ceux de la rangée précédente, comme illustré sur la figure 6.1.

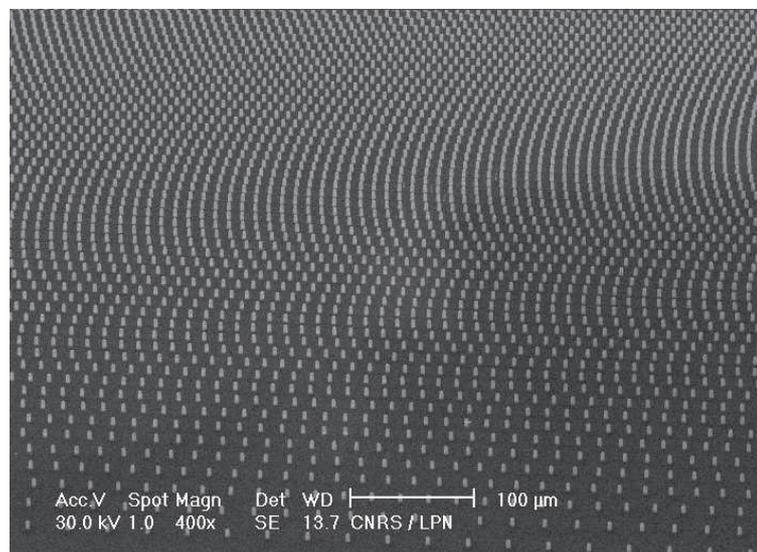


FIG. 6.2: Image MEB d'une surface à gradient de densité de plots, d'intensité 7.9%/mm. Les plots sont disposés sur des lignes parallèles.

Bénéficiant du travail sur la répartition aléatoire des plots (paragraphe 2.5), nous avons réalisé une surface à gradient similaire mais désordonnée. Pour ce faire, nous sommes partis d'un gradient d'intensité donnée, puis avons déplacé chaque plot d'une quantité aléatoire autour de sa position initiale. Cette surface est imagée sur la figure 6.3.

Chaque surface ayant été fabriquée individuellement, le rayon des plots varie d'un échantillon à l'autre, notamment à cause de problèmes de plaquage lors de l'étape de photolithographie (paragraphe 2.3). Une mesure au MEB de chaque échantillon nous a permis, après fabrication, de redéfinir l'intensité du gradient de chaque surface. De manière générale, les plots ayant un diamètre un peu plus grand que les 2 μm prévus initialement, les gradients ont tous une intensité un peu supérieure



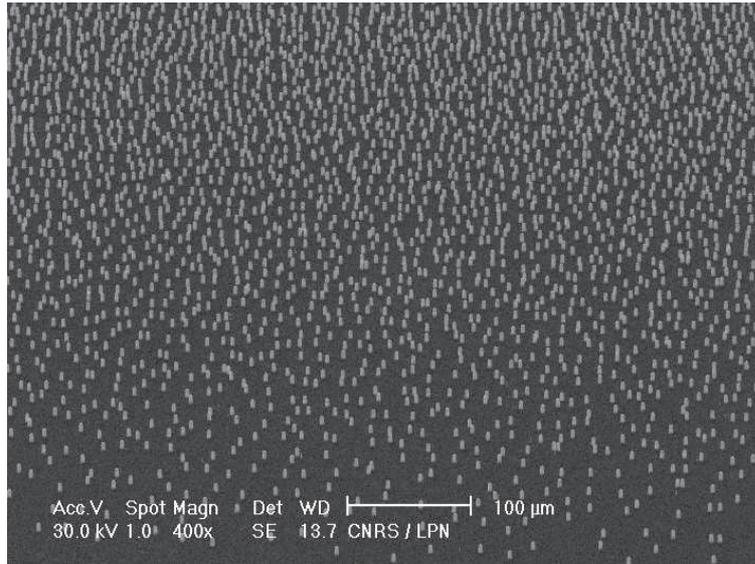


FIG. 6.3: Image MEB d'une surface à gradient de densité de plots désordonnés, d'intensité 7.9%/mm.

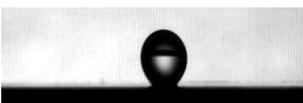
à ce qui était désiré. D'autre part, les deux gradients les plus faibles sont en réalité d'intensité comparable (tableau 6.1), ce qui nous donne en pratique que trois surfaces différentes. Le tableau 6.1 indique également la longueur des échantillons pour chacun des gradients réalisés. Pour chacun d'eux, la densité surfacique varie de 1% à 50% environ d'un bout à l'autre de l'échantillon. On remarque que les surfaces à plus fort gradient sont celles dont l'extension spatiale est la plus faible.

Gradient prévu (%/mm)	Gradient obtenu (%/mm)	Taille des échantillons (mm)
1.5	2.3	23
2	2.2	17
4	5.8	8.6
6	7.9	5.8

TAB. 6.1: Comparaison de l'intensité désirée et obtenue pour chacun des gradients (en densité de plots par millimètre) et indication de la taille des échantillons exprimée en mm.

6.2.3 Évaluation du gradient nécessaire à un mouvement spontané

Nous avons espéré concevoir un gradient tel que la force due au gradient agissant sur une goutte ait une intensité plus grande que la force d'hystérésis qui s'oppose au mouvement. Rappelons que la force d'hystérésis s'écrit : $F_r = \pi r \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$ où r est le rayon de contact et θ_a et θ_r les angles d'avancée et de reculée (paragraphe 1.1.5). Dans le cas où les gouttes sont en état Cassie-Baxter,



on a : $\cos \theta_r - \cos \theta_a \sim \epsilon \Delta \theta$ (avec les notations : $\theta = (\theta_a + \theta_r)/2$ et $\epsilon = \pi - \theta$). Si l'on considère que r est donné par le contact géométrique ($r = R \sin \theta$) et non par le contact gravitaire de Mahadevan ($r = R^2 \kappa$) (paragraphe 1.1.5), ce qui peut être justifié en disant que les gouttes explorent des zones à forte densité surfacique de plots lors de leur avancée sur le gradient, la force d'hystérésis se réécrit :

$$F_r = \pi R \gamma \epsilon^2 \Delta \theta \quad (6.4)$$

D'autre part, la dissymétrie de mouillage, qui existe de part et d'autre d'une goutte posée sur une telle surface hétérogène, induit une force motrice. En effet, l'angle de contact est donné par l'équation de Cassie-Baxter (équation 1.22) et cet angle varie continûment en fonction de la position sur la surface. Si on considère dans un premier temps une goutte bi-dimensionnelle (un ruban de liquide d'épaisseur $2r$), la force motrice par unité de ligne s'écrit :

$$f_m = \gamma \frac{d\phi_s}{dx} (\cos \theta + 1) 2r \quad (6.5)$$

À trois dimensions, on considère que cette force agit sur le demi périmètre de la goutte, ce qui donne (sachant que $r = \epsilon R$) :

$$F_m = \gamma 2\pi R^2 \epsilon^2 \frac{d\phi_s}{dx} (\cos \theta + 1) \quad (6.6)$$

Un gradient de ϕ_s induit donc une force motrice qui n'est pas rigoureusement constante car elle dépend de ϵ^2 (l'écart de l'angle de contact à 180°), c'est-à-dire de la position de la goutte sur la surface. Lorsque ϕ_s augmente, ϵ augmente, ce qui signifie que F_m augmente légèrement. Néanmoins, la force d'hystérésis augmente aussi avec ϵ^2 , si bien que le rapport de ces deux forces est constant. Il s'écrit :

$$\frac{F_m}{F_r} = 2R \frac{d\phi_s}{dx} \frac{(\cos \theta + 1)}{\Delta \theta} \quad (6.7)$$

Un mouvement est donc envisageable si ce rapport est supérieur à 1, ce qui impose une condition sur les gradients :

$$\frac{d\phi_s}{dx} > \frac{1}{2R} \frac{\Delta \theta}{\cos \theta + 1} \quad (6.8)$$

Si l'on prend $\theta \sim 110^\circ$, $\Delta \theta \sim 30^\circ$, on obtient une valeur minimale pour les gradients de l'ordre de 40%/mm ! Une goutte millimétrique ne peut donc bouger spontanément que si le gradient est très fort, ce qui n'est absolument pas réalisable avec des surfaces texturées, car cela imposerait une taille d'échantillon inférieure au millimètre.

Si on pose des gouttes d'eau millimétriques sur nos surfaces à gradient (figure 6.4), on n'observe aucun mouvement, conformément au raisonnement précédent. Nous avons donc cherché à nous opposer à l'ancrage en faisant osciller les gouttes. Nous détaillerons tout d'abord les expériences faites avec une oscillation verticale du substrat, puis mentionnerons une tentative réalisée avec une oscillation horizontale.



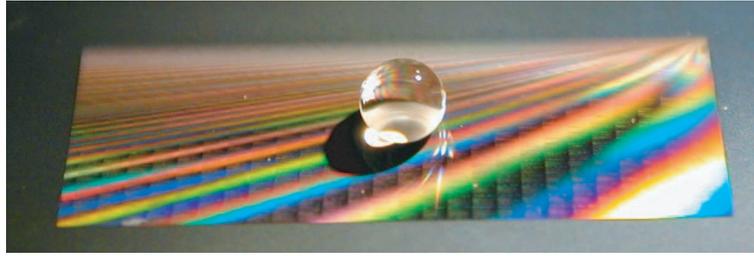


FIG. 6.4: Photographie d'une goutte d'eau millimétrique posée sur une surface à gradient. Les irisations de la surface sont déviées par la présence du gradient de densité de plots.

6.3 Mouvements assistés

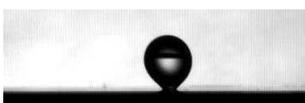
6.3.1 Montage expérimental

Nous avons utilisé la membrane vibrante d'un haut-parleur pour faire osciller les surfaces. Le haut-parleur est alimenté par un générateur basse fréquence, ce qui permet de faire varier la fréquence d'oscillation de la surface ainsi que son amplitude. La surface est positionnée horizontalement sur la membrane du haut-parleur. Les gouttes sont posées là où la densité surfacique de plots est la plus faible, ce qui correspond à la zone la plus hydrophobe. Alors seulement, l'oscillation de la surface est activée. On a choisi de travailler avec des oscillations sinusoïdales.

6.3.2 Mouvement des gouttes

On observe un mouvement des gouttes lorsque la surface oscille avec une certaine amplitude dans une certaine gamme de fréquence, fonction de la taille des gouttes. Ce mouvement est assez rapide et peut être suivi à la caméra (à raison de 1000 images par seconde). La figure 6.5 est un exemple de séquence montrant le mouvement d'une goutte posée sur une surface à gradient (goutte de droite) alors que celle de gauche, posée sur une surface à densité homogène en plots, rebondit sur elle-même sans se mouvoir. La présence du gradient est donc bien responsable du mouvement de la goutte.

On peut suivre la goutte sur le substrat au cours de son déplacement. On constate qu'elle avance par saccades (figure 6.6). On remarque que l'arrière de la goutte est en avance sur l'avant, ce qui peut aussi être observé sur la figure 6.5 : la goutte commence à se décrocher de la surface à l'arrière (endroit moins dense en plots) puis se décale vers l'avant, ce qui fait globalement avancer le centre de gravité d'une zone à faible densité surfacique vers une zone à plus forte densité surfacique, moins hydrophobe. On remarque également que la goutte s'arrête au bout de quelques millimètres, avant d'avoir atteint l'extrémité du gradient : la densité de plots augmentant au cours de son mouvement, la force d'hystérésis (qui est liée au nombre de plots sous la goutte) augmente aussi jusqu'à bloquer



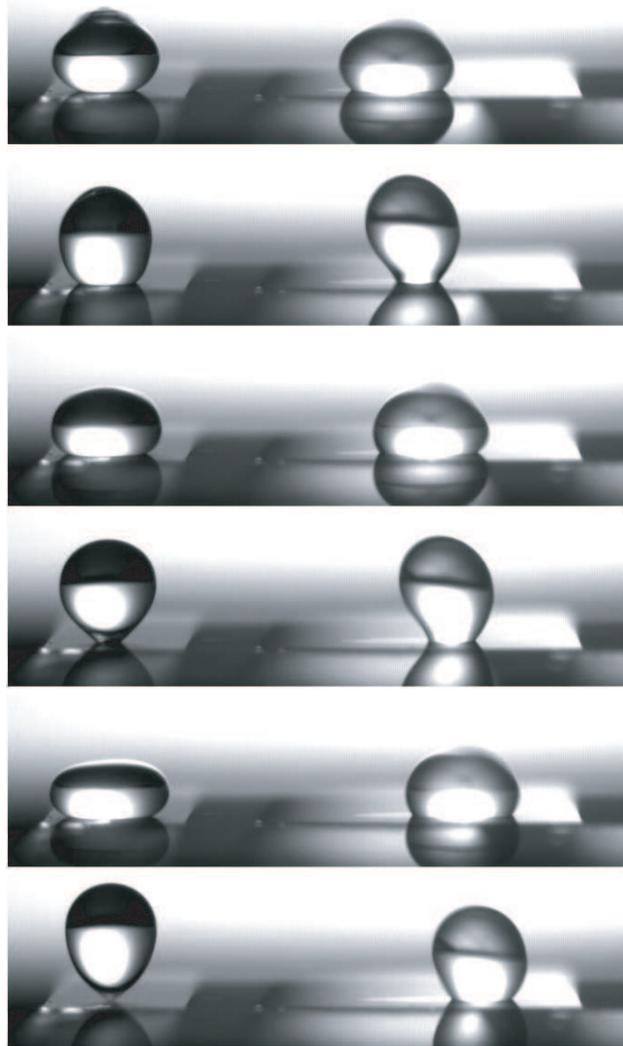


FIG. 6.5: Séquence d'images espacées de 10 ms montrant 2 gouttes ayant des comportements différents : la goutte de gauche, posée sur une surface à densité homogène en plots, rebondit sur elle-même alors que celle de droite, posée sur un gradient de densité de plots, se déplace vers la partie la moins hydrophobe, située à droite de la photo. Les gouttes ont un volume de $10 \mu\text{L}$. La surface oscille à 43 Hz avec une amplitude de 0.3 mm pic à pic.



tout mouvement. La goutte reste alors liée au substrat et oscille avec lui sans se détacher. Il est néanmoins possible de poursuivre le mouvement en augmentant l'amplitude de l'oscillation : ceci prouve bien que l'hystérésis est responsable de l'accrochage des gouttes et bloque le mouvement spontané.

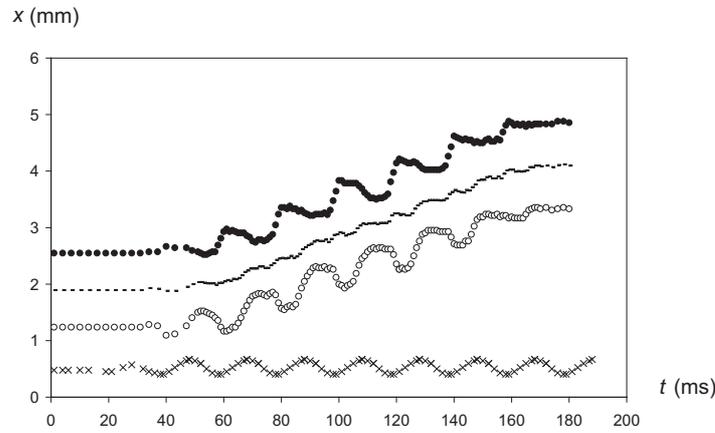


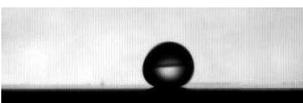
FIG. 6.6: Évolution de l'avancée horizontale de la goutte au cours du temps. ● : position avant de la ligne de contact de la goutte. ○ : position arrière de la ligne de contact de la goutte. - : position moyenne de la goutte. × : oscillation verticale du haut-parleur pour référence.

Si l'on porte la position d'une goutte en fonction du temps, on remarque que la vitesse des gouttes n'est pas constante au cours du mouvement. Au contraire, la vitesse croît avec le temps : les gouttes accélèrent avant d'être bloquées brusquement (figure 6.7 a). Le tracé de x en fonction de t^2 nous donne une estimation de l'accélération des gouttes (figure 6.7 b). On peut aussi chercher à ajuster la partie croissante des courbes $x = f(t)$ avec une fonction polynomiale d'ordre 2. L'exemple de la figure 6.7a donne : $x = 140t^2 + 4t + 2$, ce qui revient à dire que le mouvement est uniformément accéléré jusqu'à l'arrêt.

Si l'on suppose que l'oscillation permet d'éliminer les forces d'accrochage liées à l'hystérésis, alors les gouttes ne sont soumises qu'à la seule force due au gradient. Nous avons vu que cette force n'est pas rigoureusement constante le long de la course mais son domaine de variation reste néanmoins assez faible. Le mouvement des gouttes est essentiellement inertiel, les gouttes se déplacent avec une accélération constante. À la fin du mouvement, l'oscillation n'est plus assez forte pour contrer l'hystérésis, qui s'oppose alors à la force motrice : la goutte s'arrête.

6.3.3 Influence de la fréquence d'oscillation du substrat

Nous avons noté que le mouvement des gouttes est lié à la fréquence d'oscillation du substrat. En effet, il existe, pour chaque taille de goutte, un intervalle de fréquence dans lequel le mouvement



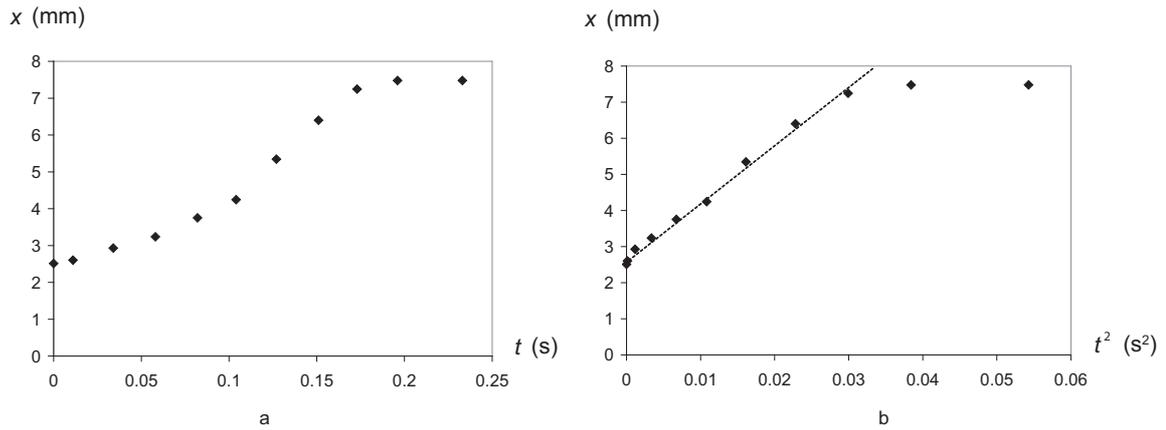


FIG. 6.7: Évolution de la position au cours du temps (a) d'une goutte de $10 \mu\text{L}$ sur un gradient de $5.8\%/mm$ oscillant à 43 Hz . (b) Le tracé de x en fonction de t^2 permet de voir que la goutte avance avec une accélération constante avant d'être arrêtée brusquement. La pente de la droite pointillée nous donne l'accélération de la goutte, qui vaut ici 140 mm/s^2 .

peut être observé. Si l'on prend l'exemple d'une goutte de $10 \mu\text{L}$ posée sur un gradient de $5.8 \%/mm$, un mouvement peut être observé pour des fréquences comprises entre 35 et 50 Hz , avec un optimum de mouvement à 43 Hz . La figure 6.8, qui compare l'avancée de la goutte au cours du temps pour quatre fréquences différentes d'oscillation du substrat illustre ce propos : le mouvement de plus grande amplitude est obtenu pour l'oscillation à 43 Hz .

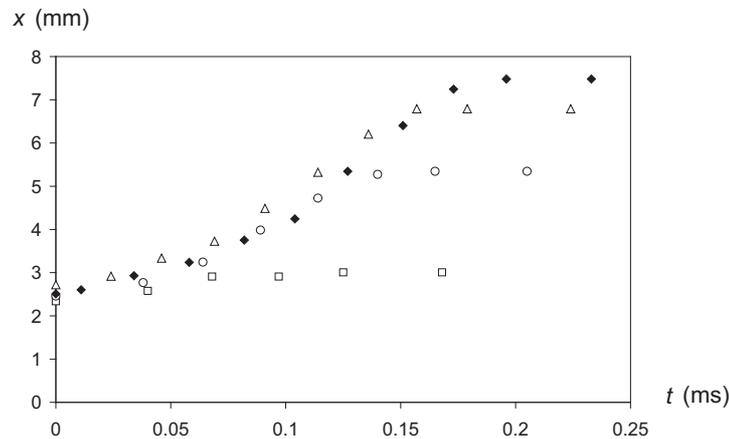


FIG. 6.8: Position d'une goutte de $10 \mu\text{L}$ sur un gradient de $5.8\%/mm$ en fonction du temps, pour des oscillations d'une fréquence de 35 Hz \square , 39 Hz \circ , 43 Hz \blacklozenge et 45 Hz \triangle .

Après avoir extrait pour chaque courbe l'accélération typique du liquide, nous avons porté sur la figure 6.9 cette quantité en fonction de la fréquence d'oscillation du substrat. Cette courbe est une courbe de résonance, centrée autour de $42\text{-}43 \text{ Hz}$.



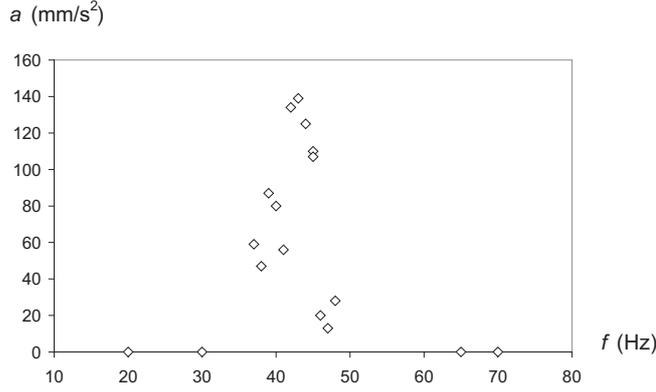


FIG. 6.9: Accélération des gouttes en fonction de la fréquence d'oscillation de la surface. Ces résultats sont obtenus pour des gouttes de $10 \mu\text{l}$ sur un gradient de $5.8\%/mm$. La courbe obtenue met en évidence un phénomène de résonance autour de 43 Hz .

La fréquence d'oscillation optimale f^* dépend de la taille des gouttes. La figure 6.10 représente les valeurs de cette fréquence obtenues pour cinq tailles de gouttes différentes sur le même gradient ($5.8\%/mm$). On remarque que cette fréquence optimale est d'autant plus élevée que les gouttes sont petites.

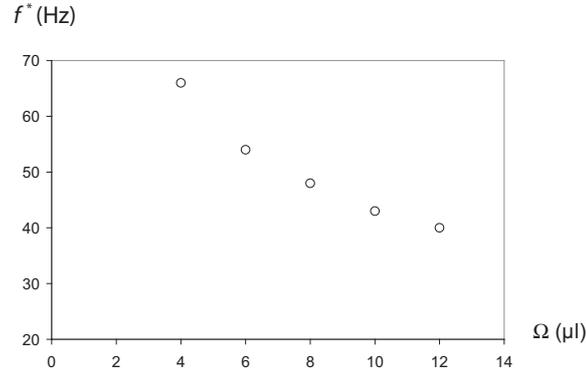


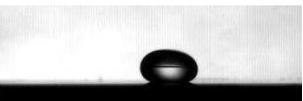
FIG. 6.10: Fréquence optimale d'oscillation de la surface en fonction du volume des gouttes. Les données ont été obtenues sur le gradient de $5.8\%/mm$.

Les gouttes, déformées par l'oscillation du substrat, reprennent leur forme grâce à leur tension de surface γ . La compétition entre l'inertie de la goutte due à leur masse et la tension de surface en font des oscillateurs de pulsation propre ω_r donnée par la compétition entre ces deux termes :

$$m\omega_r^2 R \sim \gamma R \quad (6.9)$$

avec m la masse de la goutte, soit :

$$\omega_r^2 \sim \frac{\gamma}{\rho\Omega} \quad (6.10)$$



où Ω est le volume des gouttes. Le coefficient numérique de cette relation a été calculé par Rayleigh. Pour une goutte sphérique libre, faiblement perturbée, on obtient la pulsation de résonance, pour le mode ℓ [46] :

$$\omega_r^2 = \ell(\ell - 1)(\ell + 2) \frac{\gamma}{\rho R^3} \quad (6.11)$$

Dans le cas de gouttes non-mouillantes, posée sur un substrat, S. Courty, G. Lagubeau et T. Tixier ont récemment montré que cette pulsation de résonance est légèrement diminuée et qu'elle s'écrit [17] :

$$\omega_r^2 = \frac{\ell(\ell - 1)(\ell + 2)}{1 + \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}}} \frac{\gamma}{\rho R^3} \quad (6.12)$$

À la lumière de ces relations, on peut reprendre la courbe 6.10 et tracer $\omega^2 = f(\gamma/\rho R^3)$ puis comparer nos résultats avec ces deux relations. On obtient bien une droite (figure 6.11) dont la pente vaut 2.3. Ce coefficient est assez différent de celui prévu par Rayleigh (l'équation 6.11 montre qu'il vaut 8 pour le premier mode), et un peu inférieur à ce qu'on attend pour une goutte non-mouillante en interaction avec un solide (l'équation 6.12 donne 4.9 pour $\ell = 2$). Nous sommes ici en présence de gouttes sur un substrat superhydrophobe mais dont les angles de contact varient de 160° dans les parties les plus hydrophobes à 140° dans les moins hydrophobes. Le coefficient obtenu de 2.3 est une conséquence du mouillage qui n'est pas nul : l'interaction avec le substrat est plus importante que dans le cas de mouillage nul et la fréquence propre d'oscillation est abaissée. Ainsi, même si on ne peut comprendre quantitativement le coefficient numérique, on peut conclure sur le fait que les gouttes sur des surfaces à gradient de densités de plots se déplacent de manière optimale lorsqu'elles sont excitées à leur fréquence de résonance.

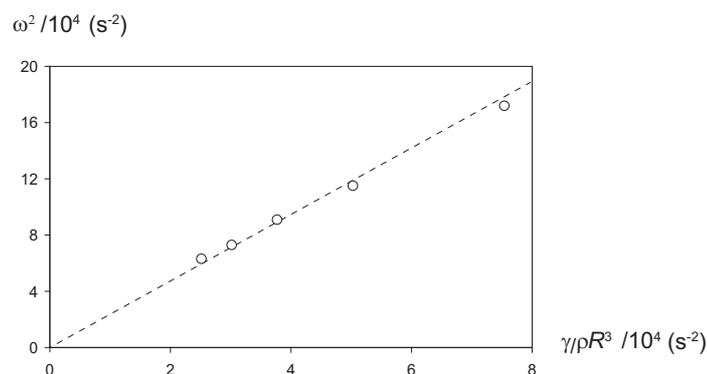


FIG. 6.11: Évolution de la pulsation optimale d'oscillation de la surface en fonction de la quantité $\gamma/\rho R^3$. La pente de la droite en pointillé vaut 2.3.



6.3.4 Influence de l'intensité du gradient

Nous avons essayé de comparer les déplacements des gouttes sur les différents gradients, sachant que nous ne disposons que de 3 gradients différents (figure 6.12). Cette modeste courbe, tracée pour une goutte de 6 μL excitée à sa fréquence optimale, satisfait néanmoins notre intuition : les gouttes vont d'autant plus vite que la force motrice est grande !

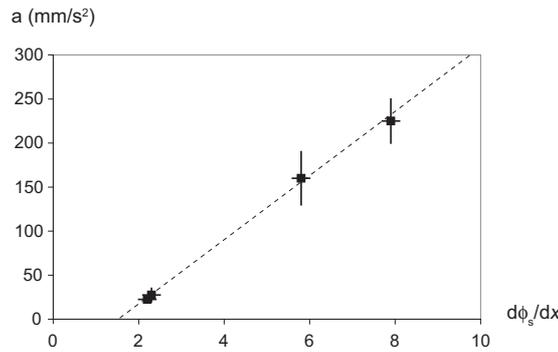


FIG. 6.12: Évolution de l'accélération des gouttes de 6 μl excitées à 54-56 Hz en fonction de l'intensité des gradients $d\phi_s/dx$.

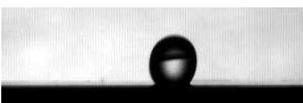
Le modèle prévoit que la force motrice est proportionnelle au gradient de densité (équation 6.6). Si l'on accepte l'hypothèse selon laquelle les forces d'hystérésis deviennent négligeables avec l'oscillation forcée du substrat, on peut écrire l'équation suivante :

$$\rho\Omega a = \gamma 2\pi R^2 \sin^2 \theta^* \frac{d\phi_s}{dx} (\cos \theta + 1) \quad (6.13)$$

La courbe 6.12 nous permet de confronter l'expérience avec ce modèle. Pour simplifier, nous prendrons une valeur moyenne de θ^* de 150° . La pente de la droite en pointillés vaut $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^2$ alors que l'équation 6.13 donne une pente de l'ordre de $10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}^2$. Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur. L'accélération effective est néanmoins légèrement plus faible que ce que prévoit le modèle : les forces d'hystérésis, qui s'opposent au mouvement, ne sont peut-être pas totalement négligeables. Ceci pourrait ainsi justifier le fait que la droite $a = f(d\phi_s/dx)$ ne passe pas par l'origine.

6.3.5 Gouttes oscillées horizontalement

Nous avons également essayé de faire vibrer la surface horizontalement. Nous avons pour cela disposé le haut-parleur verticalement et avons accroché une petite pièce en L afin de pouvoir y poser l'échantillon horizontalement. Nous avons conservé une oscillation sinusoïdale mais avons dû augmenter son amplitude pour observer un mouvement. La propulsion est alors très différente de



celle obtenue jusqu'ici, se distinguant par la forme qu'acquièrent les gouttes (figure 6.13) et par leur vitesse, qui est extrêmement faible. Pour comparaison, une distance qu'une goutte excitée verticalement parcourait en 0.2 s est franchie en une minute si l'excitation est horizontale.

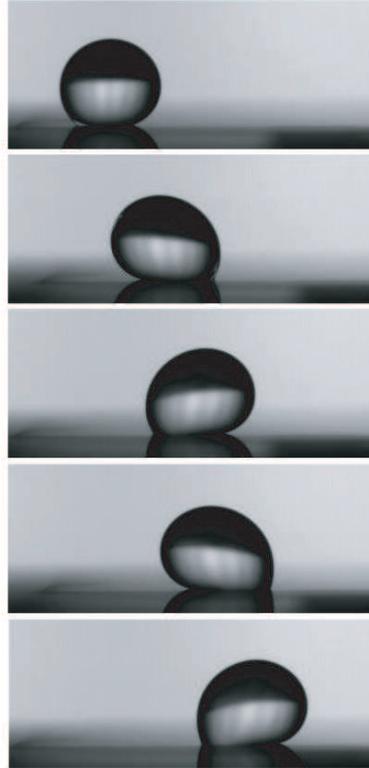


FIG. 6.13: Séquence d'images espacées de 8 s montrant une goutte de 6 μL posée sur un gradient de 5.8 %/mm oscillé horizontalement à 46 Hz avec une amplitude de 0.6 mm.

6.3.6 Conclusion

Des mouvements de gouttes ont été observés sur des surfaces à gradient de densité de plots. Une excitation est néanmoins nécessaire pour promouvoir le déplacement, et nous avons établi que les gouttes sont d'autant plus rapides que l'excitation se rapproche de leur fréquence de résonance. En outre, la comparaison entre des excitations horizontale et verticale montre que la plus grande efficacité est obtenue lorsque la base de la goutte explore la surface autour d'elle : en étant vibrée verticalement, la goutte s'écrase sur elle-même de telle sorte que sa base s'élargit. Lorsqu'elle tend à retrouver sa forme initiale, la base de la goutte se rétracte de manière différente de part et d'autre de celle-ci. La rétraction est favorisée du côté le plus hydrophobe, ce qui induit un mouvement dans le sens opposé au gradient. Au contraire, dans le cas d'une excitation horizontale, la base de la goutte ne varie que très peu et il est nécessaire d'augmenter l'amplitude de l'oscillation pour observer un mouvement qui se trouve être très faible. Ce type d'excitation n'est donc pas favorable ici.



6.4 Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact

6.4.1 Introduction

Les surfaces à gradient de densité de plots peuvent servir à étudier la dépendance de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la densité de défauts à la surface d'un solide. Ces surfaces se distinguent des solides ordinaires, décorés de défauts chimiques ou physiques, et qui sont essentiellement constitués d'un solide non idéal. Ici, nous sommes en présence de défauts sur un substrat idéal et sans adhésion, puisqu'il est constitué d'air. En ce sens, ces échantillons constituent un système modèle pour étudier l'hystérésis de l'angle de contact. Par ailleurs, on dispose sur un même échantillon de plots réalisés de la même manière (donc ayant les mêmes caractéristiques géométriques), mais dont la densité surfacique varie continûment d'un bout à l'autre de l'échantillon, et qui constituent les défauts susceptibles d'accrocher la ligne de contact.

6.4.2 Angle de décrochement

L'échantillon est disposé sur un support à inclinaison variable par rapport à l'horizontale (figure 6.14). Lorsque l'échantillon est à plat, on y dépose quelques gouttes d'eau de volume fixé (10 ou 20 μL) puis on augmente délicatement l'angle d'inclinaison α . Remarquons que la densité de plots est constante sur chaque trajet de goutte, le gradient étant disposé perpendiculairement à chaque trajet. On a travaillé avec le gradient de 2.3%/mm, qui est celui qui a la plus grande extension spatiale.

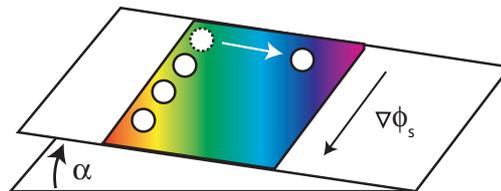
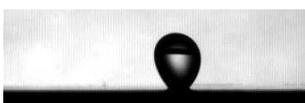


FIG. 6.14: Schéma du montage expérimental mettant en évidence que l'hystérésis de l'angle de contact dépend de la densité surfacique de plots : la surface à gradient est disposée sur une plaque dont on peut changer l'inclinaison α . Des gouttes posées sur la surface se décrochent pour un angle α qui dépend de leur position sur la surface.

On observe que les gouttes se décrochent successivement les unes après les autres, en commençant par celle posée du côté où la densité surfacique de plots est la plus faible, et ainsi de suite jusqu'à celle posée à l'endroit le plus dense. On note l'angle α de décrochement pour chacune des gouttes, dont la disposition au début de l'expérience permet d'évaluer la densité surfacique sous-jacente. On remarque également que certaines gouttes, posées sur des zones de densité plus grande encore, restent accrochées, même lorsque le support est à 90° . Les résultats sont donnés sur la figure 6.15. On remarque que l'angle de décrochement varie fortement en fonction de la densité surfacique sous



la goutte, passant de 10° pour la densité la plus faible à 75° pour la plus forte. On note qu'à volume de goutte donné, la loi de croissance de α avec ϕ_s semble linéaire dans cet intervalle d'angles. À densité surfacique fixée, les petites gouttes se décrochent logiquement pour un angle α plus grand que pour les grosses.

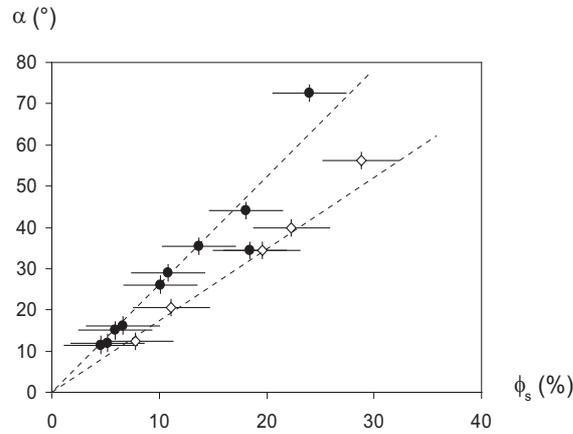


FIG. 6.15: Angle de décrochement des gouttes, noté α , en fonction de la densité surfacique de plots ϕ_s pour des gouttes de volume $10 \mu\text{L}$ (●) et $20 \mu\text{L}$ (◇). Les barres d'erreur importantes en abscisse sont dues à l'évaluation de la densité surfacique moyenne sous chaque goutte.

6.4.3 Mesure de l'hystérésis

La mesure de l'angle de décrochement donne accès à l'hystérésis de l'angle de contact. En effet, lorsqu'une goutte reste accrochée, la force d'hystérésis est plus importante que le poids de la goutte. Au décrochement, ces deux forces sont de même intensité et on peut écrire la relation suivante :

$$\gamma \pi r \Delta \cos \theta^* = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g \sin \alpha \quad (6.14)$$

où r est le rayon de contact de la goutte avec le substrat, θ^* l'angle de contact (moyen) de la goutte en état fakir et $\Delta \cos \theta^* = \cos \theta_r^* - \cos \theta_a^*$. Le mouillage n'étant pas totalement nul, ce rayon de contact est donné par la relation géométrique : $r = R \sin \theta^*$. L'équation 6.14 se réécrit donc :

$$\Delta \cos \theta^* = \frac{4}{3} \left(\frac{R}{\kappa^{-1}} \right)^2 \frac{\sin \alpha}{\sin \theta^*} \quad (6.15)$$

où l'angle moyen θ^* est donné par l'équation de Cassie-Baxter (équation 1.22). L'équation 6.15 nous suggère de reprendre les données de la figure 6.15 et de tracer $\Delta \cos \theta^*$ en fonction de la densité surfacique ϕ_s (figure 6.16). On remarque que les deux séries de points se superposent et que l'hystérésis croît avec la densité surfacique de plots, donc avec le nombre de plots sous la goutte.



On peut ajouter sur ce graphe des mesures directes d'hystérésis réalisées en déterminant les angles d'avancée et de reculée en différents points de la surface (figure 6.17). Ces mesures directes, que l'on a notées avec des croix, se superposent de manière très satisfaisantes à nos données.

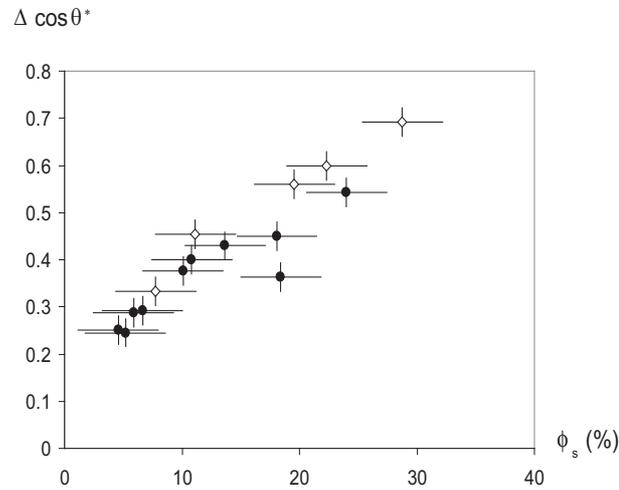


FIG. 6.16: Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact de gouttes en état fakir $\Delta(\cos \theta^*)$ en fonction de la densité surfacique de plots ϕ_s pour des volumes de 10 μL (●) et de 20 μL (◇).

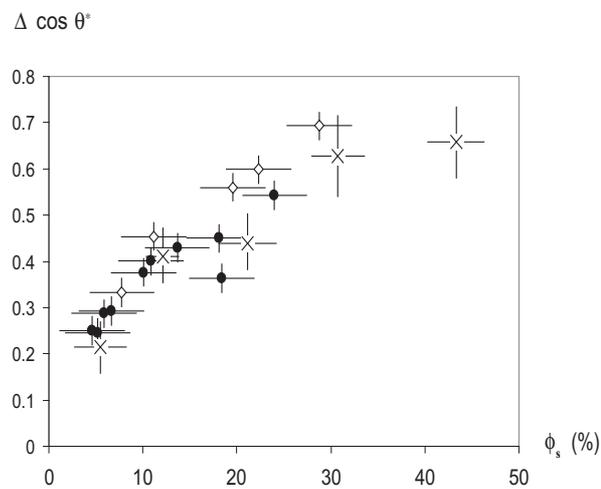
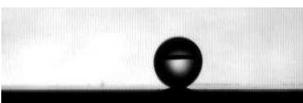


FIG. 6.17: Comparaison des données de la figure 6.16 avec des mesures d'hystérésis réalisées en mesurant directement les angles d'avancée et de reculée (×).

6.4.4 Modèle

En 1984, J. F. Joanny et P. G. de Gennes ont prédit la valeur de l'hystérésis de l'angle de contact dans le cas de défauts dilués, indépendants les uns des autres et suffisamment forts pour être



capables d'ancrer une ligne de contact [39] [33]. Une approche similaire a été proposée par Pomeau et Vannimenus [64]. Ces conditions sont réalisées sur nos surfaces texturées. Nous présentons le résultat de ce modèle, établi pour un angle d'équilibre de 90° et adapté à la géométrie de nos textures.

La force d'hystérésis par unité de longueur de ligne s'écrit :

$$f \sim \gamma \Delta \cos \theta \quad (6.16)$$

Lorsque la ligne de contact avance d'une quantité δx , elle rencontre n défauts par unité de surface, qu'elle dépasse au fur et à mesure de son avancée. À chaque défaut, une énergie de claquage W se perd en dissipation visqueuse dans le fluide, ce qui conduit à la relation :

$$f \delta x = n \delta x W \quad (6.17)$$

Dans le cas de plots de rayon b à la concentration surfacique ϕ_s , on a :

$$n = \phi_s / \pi b^2 \quad (6.18)$$

La ligne de contact se distord au passage d'un défaut avec un profil exponentiel de courbure nulle (figure 6.18).

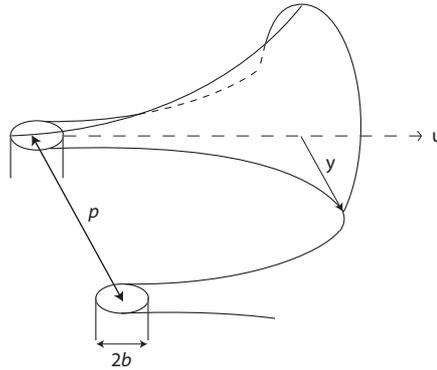


FIG. 6.18: Schéma de l'interface déformée par un plot de rayon b .

On en déduit que la ligne triple est déformée au passage d'un défaut de rayon b selon l'expression [33] :

$$u = b \ln\left(\frac{2y}{b}\right) \quad (6.19)$$

où u est la position de la ligne et y la direction perpendiculaire. Au maximum de déformation, on a : $y \sim p/2$ (p étant le pas du réseau). La force par plot est alors prise égale à $f_m = \alpha \pi b \gamma$ où α est un nombre (inconnu). On en déduit :

$$u_m = b \ln\left(\frac{p}{b}\right) = \frac{f_m}{\alpha \pi \gamma} \ln\left(\frac{p}{b}\right) \quad (6.20)$$



Si l'on traite le facteur logarithmique comme une constante, la ligne de contact peut donc être vue comme un ressort de rigidité K (car on a la relation : $f_m = K u_m$) avec :

$$K = \frac{\alpha \pi \gamma}{\ln(p/b)} \quad (6.21)$$

L'énergie maximale stockée dans ce ressort équivalent vaut :

$$W = \frac{1}{2} K u_m^2 = \frac{\alpha}{2} \pi b^2 \gamma \ln(p/b) \quad (6.22)$$

Les équations 6.17, 6.18 et 6.22 nous permettent d'obtenir l'expression de l'amplitude de l'hystérésis :

$$\Delta \cos \theta = \frac{\alpha}{2} \phi_s \ln\left(\frac{p}{b}\right) = \frac{\alpha}{4} \phi_s \ln\left(\frac{\pi}{\phi_s}\right) \quad (6.23)$$

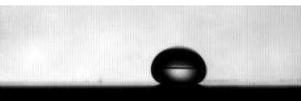
Cette expression nous indique que l'hystérésis devrait croître comme $\phi_s \ln(\pi/\phi_s)$. Nous avons comparé nos données expérimentales au résultat de ce modèle (figure 6.19) : la courbe $f(\phi_s) = \alpha/4 \phi_s \ln(\pi/\phi_s)$ y est comparée aux données en choisissant la valeur du paramètre qui les ajuste au mieux, soit $\alpha = 3.8$.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- La fonction $\phi_s \ln(\pi/\phi_s)$ décrit fort bien les données expérimentales : l'hystérésis qui semble proportionnelle à la densité surfacique de défauts aux faibles valeurs de ϕ_s [69] a une croissance de plus en plus faible, ce qui est bien traduit par le facteur logarithmique.
- Le coefficient numérique obtenu est grand, correspondant à une force par plot de $3.8\pi b\gamma$, ce qui est presque deux fois supérieur à ce qu'on attendrait sur un plot de rayon b . Cela signifie peut-être que l'accrochage s'effectue sur plus d'un plot, ce qui peut être le cas si les plots ne sont pas éloignés les uns des autres.
- Enfin, aux fortes valeurs de ϕ_s , les défauts interagissent, si bien que le modèle développé ci-dessus (où chaque défaut tire indépendamment la ligne de contact) surestime l'hystérésis. Le modèle cesse d'être valable.

6.4.5 Conclusion

Les surfaces à gradient peuvent donc bien être utilisées pour étudier l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la densité surfacique de défauts d'une surface. Nous avons montré que l'hystérésis de l'angle de contact est une fonction croissante du nombre N de plots sous la goutte, ce nombre étant relié à la densité surfacique ϕ_s par la relation : $N = \phi_s (r/b)^2$ où r est le rayon de contact de la goutte et b le rayon des plots. L'hystérésis de l'angle de contact est donc d'autant plus grande que les points d'attache sous la goutte sont nombreux. L'accrochage ne pouvant, pour une goutte en étant fakir, se produire que sur les plots, ce système constitue même un cas modèle pour une telle étude : le substrat sous-jacent est de l'air, surface idéale par excellence.



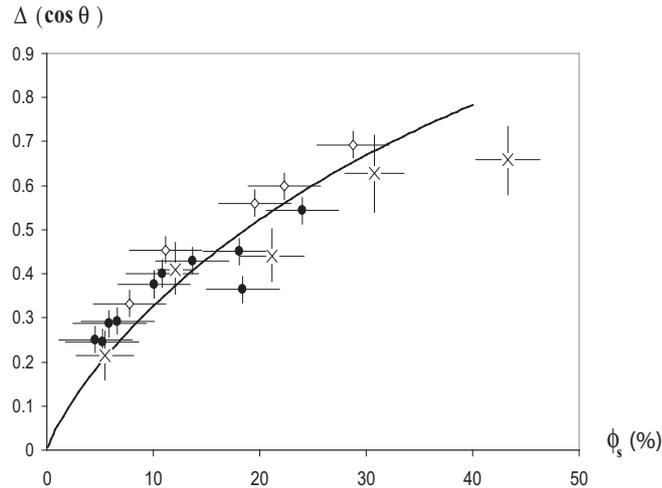


FIG. 6.19: Comparaison des données de la figure 6.17 avec le modèle présenté ci-dessus. La courbe en trait plein montre la fonction $\phi_s \ln(\pi/\phi_s)$ attendue de l'équation 6.23.

6.5 Impacts de gouttes

Nous terminons ce chapitre en décrivant l'impact de gouttelettes sur des surfaces à gradient. La figure 6.20 illustre ce qu'on observe lorsque l'on lâche une goutte d'eau millimétrique, de quelques centimètres de haut, au dessus d'une telle surface. Les gouttes rebondissent comme sur une surface superhydrophobe mais le rebond est oblique, vers le côté le moins hydrophobe. Si l'on regarde un tel rebond en vue aérienne (figure 6.21), on observe qu'une fois aplatie, la goutte ne se rétracte pas de manière symétrique, la partie étant située sur la zone la plus hydrophobe (à gauche de la photo) démouillant plus vite. Une vitesse horizontale en résulte, qui est à l'origine de la déviation observée.



FIG. 6.20: Vue de côté d'un impact de goutte d'eau (de rayon $R = 1.15$ mm) tombant de 25 cm de haut sur une surface à gradient de plots ($d\phi_s/dx = 5.8$ %/mm). La vitesse d'impact est de 2.2 m/s. On constate que le rebond s'effectue de manière oblique. Les images sont espacées de 4 ms.

Il est possible d'évaluer l'angle de déviation β du rebond par rapport à la direction initiale du globule, par exemple en superposant des images du rebond (figure 6.22).





FIG. 6.21: Vue aérienne d'un impact de goutte d'eau (de rayon $R = 1.15$ mm) tombant de 30 cm de haut sur une surface à gradient de plots (5.8 %/mm). La vitesse d'impact vaut 2.4 m/s. La rétraction de la goutte aplatie n'est pas symétrique : la partie gauche de la goutte, située sur la zone la plus hydrophobe, se rétracte plus vite ($AB = 2.4$ mm et $CD = 1.7$ mm), ce qui permet d'évaluer la résultante horizontale de vitesse qui est ici de l'ordre de 0.12 mm/s. À la rétraction, on observe aussi un très mince film d'eau au-dessus des plots (paragraphe 5.3.1). Les images sont espacées de 3 ms.

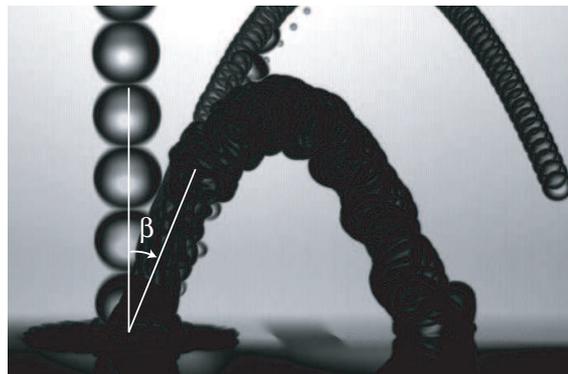
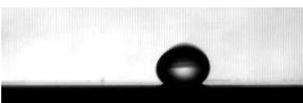


FIG. 6.22: Superposition des images de l'impact de la figure 6.20. On définit β comme étant l'angle entre la direction d'impact et celle du rebond. Lors du rebond, on observe l'éjection d'une petite goutte à forte vitesse, ce qui engendre la parabole supérieure (notons que ce satellite part avec le même angle β que la goutte principale).



La déviation mesurée dépend de la vitesse d'impact des gouttes ainsi que de la surface considérée. Sur les gradients de faible intensité (2.2 et 2.3 %/mm), la déviation reste inférieure à 10° et dépend peu de la vitesse d'impact. Au contraire, pour les deux gradients les plus élevés, la déviation est d'autant plus marquée que la vitesse d'impact est grande (figure 6.23). On trouve dans ce cas que β est proportionnel à V avec une pente de l'ordre de 0.17 rad.s/m.

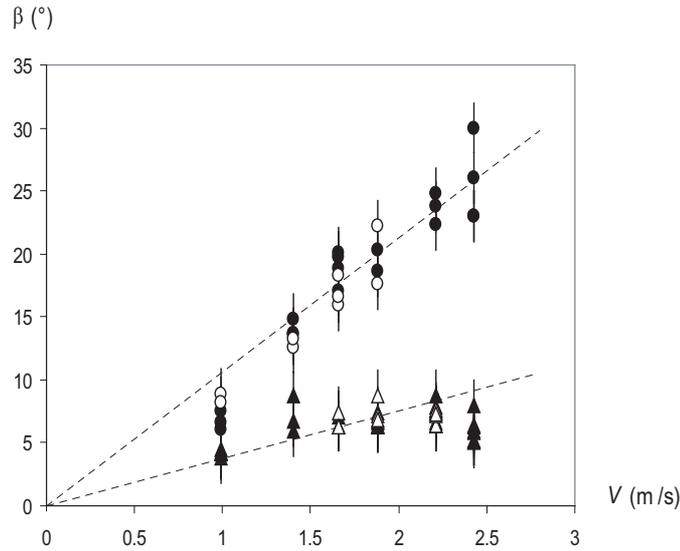


FIG. 6.23: Déviation β observée pour ces rebonds obliques, en fonction de la vitesse d'impact V sur les surfaces à gradient de plots d'intensité 5.8%/mm (●), 7.9%/mm (○), 2.2%/mm (△) et 2.3%/mm (▲). Les deux droites en pointillé ont des pentes de 0.06 et 0.17 rad.s/m.

On peut essayer de comprendre la dépendance de la déviation avec la vitesse d'impact V . Lorsque la goutte s'aplatit sur la surface, son extension maximale R est donnée par l'expression (paragraphe 5.2.5 et équation 5.11) [15] :

$$R \sim R_0 We^{1/4} \quad (6.24)$$

où R_0 est le rayon de la goutte initiale et $We = \rho V^2 R_0 / \gamma$, le nombre de Weber associé à l'impact. La conservation du volume de la goutte nous donne l'épaisseur h de cette galette :

$$h \sim R_0 We^{-1/2} \quad (6.25)$$

On peut alors définir différentes composantes de vitesse : soient V' la composante verticale après rebond et V_1 et V_2 les vitesses horizontales de rétraction de la goutte de part et d'autre de celle-ci (figure 6.24). La déviation β est donnée par la relation :

$$\beta = \frac{V_1 - V_2}{V'} \quad (6.26)$$



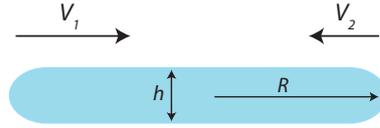


FIG. 6.24: Schéma d'une goutte aplatie par l'impact. V_1 et V_2 sont les vitesses horizontales de rétraction de cette galette, respectivement à gauche et à droite de celle-ci.

À grand nombre de Weber, on peut montrer que la composante verticale de vitesse V' est à peu près constante et vaut [37] : $V' \simeq \sqrt{\gamma/\rho R_0}$. D'autre part, les vitesses de rétraction du bourrelet V_1 et V_2 peuvent être considérées comme les vitesses de démouillage d'un film d'épaisseur h sur un substrat caractérisé par un paramètre d'étalement S (en mouillage partiel : $S = \gamma(\cos\theta^* - 1)$). Ces composantes horizontales de vitesse s'écrivent [33] :

$$V_i \sim \sqrt{\frac{|S|}{\rho h}} \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho h}(1 - \cos\theta_i^*)} \quad (6.27)$$

où l'indice i vaut 1 ou 2. L'angle θ^* est donné par l'équation de Cassie-Baxter (équation 1.22). La variation de vitesse $V_1 - V_2$ s'écrit alors :

$$V_1 - V_2 \sim -\frac{dV_i}{dx} R \quad (6.28)$$

Après calcul, on obtient :

$$V_1 - V_2 \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho}} \frac{R}{\sqrt{h}} \left(\frac{d\phi_s}{dx} \right) \frac{1 + \cos\theta}{\sqrt{1 - \cos\theta^*}} \quad (6.29)$$

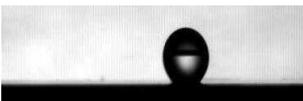
ce qui se simplifie avec les équations 6.24 et 6.25 de la manière suivante :

$$V_1 - V_2 \sim V R_0 \left(\frac{d\phi_s}{dx} \right) \frac{1 + \cos\theta}{\sqrt{1 - \cos\theta^*}} \quad (6.30)$$

On obtient donc finalement (en prenant la fonction de θ et θ^* d'ordre unité) :

$$\beta \sim R_0 W e^{1/2} \nabla \phi_s \quad (6.31)$$

Ce modèle prévoit bien une déviation dans le sens du gradient, ce qui est en accord avec nos observations expérimentales : la goutte rebondit vers le côté le moins hydrophobe. On attend une déviation β proportionnelle à la vitesse d'impact ainsi qu'au gradient de densité de surface. La proportionnalité de β avec V ($W e^{1/2} \sim V$) correspond à nos observations expérimentales pour les gradients les plus élevés mais n'explique pas la saturation observée aux grandes vitesses d'impact pour les faibles gradients. On peut comparer les pentes de proportionnalité prévues par le modèle aux résultats de la figure 6.24 : dans le cas des gradients élevés, le modèle prévoit une pente de l'ordre de 0.25 rad.s/m alors que les expériences donnent un coefficient de 0.17 rad.s/m. Dans le cas des gradients faibles, le coefficient théorique de l'ordre de 0.08 rad.s/m est à comparer avec la valeur expérimentale de 0.06 rad.s/m. Dans les deux cas, l'ordre de grandeur prévu par le modèle correspond bien à ce qui est observé expérimentalement.



6.6 Conclusion

La réalisation de surfaces texturées à gradients de densité de plots nous a permis d'observer qu'un mouvement de goutte est possible, des régions les plus hydrophobes vers les moins hydrophobes, si on fait osciller le substrat pour vaincre l'hystérésis de l'angle de contact (pas aussi faible qu'on l'avait souhaité). Nous avons montré qu'il est favorable de choisir une oscillation verticale du substrat pour que la goutte, une fois aplatie, se relève de manière asymétrique et se déplace de proche en proche vers les zones les moins hydrophobes. Quelques caractéristiques du mouvement ont pu être dégagées. Le déplacement des gouttes est fonction de l'oscillation du substrat, les gouttes se déplaçant d'autant plus facilement que l'excitation est proche de leur fréquence propre de vibration. Leur vitesse de déplacement n'est pas constante au cours du mouvement mais croît linéairement au fur et à mesure de leur déplacement, avant leur arrêt brusque. Une oscillation de même fréquence mais de plus grande amplitude permet d'atteindre de plus grands déplacements. L'hystérésis de l'angle de contact est donc fonction de la densité de plots, ce que nous avons montré par une expérience de gouttes sur substrat incliné : des gouttes de même volume se décrochent pour des angles d'inclinaison du substrat d'autant plus faibles que la densité surfacique de plots est petite. L'hystérésis augmente avec le nombre de défauts sous la goutte. L'évolution de l'hystérésis semble assez bien décrite par le modèle classique de Joanny et de Gennes qui prévoit une croissance en $\phi_s \ln(\pi/\phi_s)$. Nous avons terminé cette étude par l'observation d'impacts sur ces surfaces à gradient. Une même tendance à fuir la zone la plus hydrophobe se manifeste : les gouttes rebondissent de manière oblique vers le côté le moins hydrophobe. Un modèle fondé sur l'asymétrie du démouillage de part et d'autre de la goutte permet d'expliquer certaines observations, comme la dépendance de la déviation avec la vitesse d'impact, sur les gradients les plus élevés. Ces expériences restent cependant assez préliminaires. Une étude plus systématique pourrait être entreprise pour caractériser pleinement ces surfaces particulières et y associer quelques applications pratiques de déplacement de gouttes, par exemple dans des dispositifs microfluidiques.



Chapitre 7

Phénomènes d'imprégnation

Sommaire

7.1	Introduction	145
7.2	Les deux états superhydrophiles	146
7.2.1	Le modèle de Wenzel	146
7.2.2	Le modèle de Cassie-Baxter	146
7.3	Imprégnation verticale	148
7.3.1	Premières observations	148
7.3.2	Lois de Jurin et de Washburn	149
7.3.3	Résultats expérimentaux	151
7.4	Modèle	154
7.4.1	Force motrice	154
7.4.2	Forces visqueuses	156
7.4.3	Dynamiques d'avancée	157
7.4.4	Discussion	158
7.4.5	Remarque sur les rayons de courbure équivalents	160
7.5	Conclusion	161

7.1 Introduction

Après avoir surtout discuté de superhydrophobie, nous proposons ici de nous intéresser au cas hydrophile, ou plus généralement au cas mouillant. Cette situation ne concerne pas seulement l'eau posée sur un substrat hydrophile mais aussi de nombreux liquides de faible tension de surface, comme les huiles, qui s'étalent spontanément sur les solides qu'ils rencontrent. Nous verrons que ces liquides mouillent les surfaces rugueuses et, sous certaines conditions, les imbibent comme le café un morceau de sucre. Nous avons utilisé la géométrie bien contrôlée de nos surfaces texturées

pour étudier la dynamique d'imprégnation en fonction des paramètres géométriques des textures. Cette étude a fait l'objet d'un travail commun avec Chieko Ishino, en thèse à Tokyo, qui est venue participer aux expériences dans notre laboratoire pendant quelques mois.

7.2 Les deux états superhydrophiles

Comme en superhydrophobie, deux situations de mouillage peuvent se présenter. Elles sont décrites par les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter que nous allons brièvement rappeler.

7.2.1 Le modèle de Wenzel

La première situation correspond au modèle de Wenzel. Nous avons vu au paragraphe (1.2.3) que ce modèle s'applique également au cas mouillant et qu'il prédit une augmentation du caractère mouillant avec la rugosité du substrat. L'angle de contact sur la surface rugueuse θ^* obéit à la relation :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (7.1)$$

où r est la rugosité de la surface et θ l'angle de contact de ce liquide sur la surface lisse correspondante. Rappelons que, r étant un coefficient plus grand que 1, on a bien la relation : $\cos \theta^* > \cos \theta$, soit $\theta^* < \theta < 90^\circ$. L'équation de Wenzel a cependant une limite, dans le cas où r devient plus grand que $1/\cos \theta$: il prévoit alors un angle de contact θ^* égal à 0° . Nous allons voir qu'un autre régime intervient et que l'angle de contact n'atteint jamais cette valeur nulle.

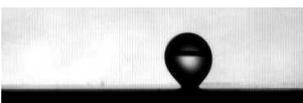
7.2.2 Le modèle de Cassie-Baxter

Dans le modèle de Cassie-Baxter, on considère que le liquide envahit la structure rugueuse de la surface. Dans ce cas-là, la goutte repose sur une surface composite faite de solide et du liquide qui s'est propagé dans le solide. Cette situation est la même que celle des gouttes fakir, si l'on remplace l'air par du liquide. On notera ϕ_s et $1 - \phi_s$ les proportions respectives en surface de solide et de liquide sous la goutte ; θ et 0 étant les angles de contact de ce liquide sur le solide lisse et sur lui-même, l'angle de contact de cette goutte est alors donné par l'équation de Cassie-Baxter appliquée au cas hydrophile :

$$\cos \theta^* = 1 - \phi_s + \phi_s \cos \theta \quad (7.2)$$

On note que θ^* est toujours strictement positif (sauf dans le cas trivial où $\theta = 0^\circ$), ce qui signifie que l'on ne peut jamais atteindre le mouillage total.

On peut se demander sous quelle condition une telle imprégnation est favorable. Imaginons que le film qui envahit la texture avance d'une quantité dx et prenons pour fixer les idées une surface du



type de la figure 7.1. La surface rugueuse mouillée correspondante vaut alors (par unité de longueur) $(r - \phi_s)dx$, la surface $\phi_s dx$ correspondant aux sommets de la rugosité restant émergée (comme on l'attend en mouillage partiel).

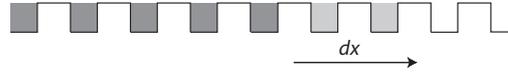


FIG. 7.1: Avancée du film d'imprégnation d'une quantité dx sur une surface modèle faite de plots ou de cannelures.

La variation d'énergie correspondante (par unité de ligne perpendiculaire à la figure) vaut donc [8] :

$$dE = (r - \phi_s)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + (1 - \phi_s)\gamma dx \quad (7.3)$$

On peut réécrire cette expression sous la forme :

$$dE = (\cos \theta_{CB} - \cos \theta_W)\gamma dx \quad (7.4)$$

où θ_W et θ_{CB} sont les angles de contact de Wenzel (équation 7.1) et de Cassie-Baxter (équation 7.2). Le système gagne de l'énergie à propager le film dans la texture si $dE < 0$, soit si : $\cos \theta_{CB} < \cos \theta_W$. On peut donc représenter sur un même graphe (figure 7.2) les parties stables des courbes de Wenzel et de Cassie-Baxter dans le cas mouillant, comme on l'avait fait précédemment dans le cas hydrophobe. On remarquera que ce graphe est le symétrique par rapport à l'origine du graphe obtenu dans le cas hydrophobe (figure 1.12).

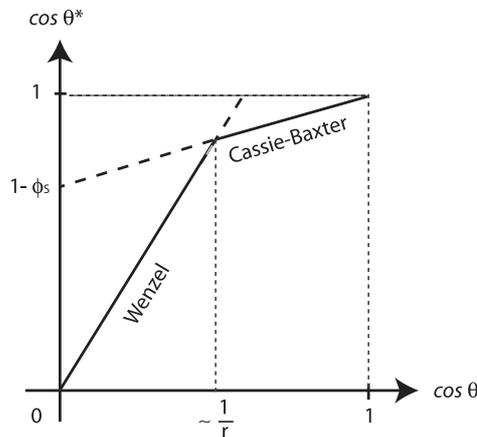


FIG. 7.2: L'angle de contact apparent θ^* en fonction de l'angle de Young θ est donné successivement par les lois de Wenzel (équation 7.1) et de Cassie-Baxter (équation 7.2) dans le cas mouillant ($\theta < 90^\circ$).

Les deux types de configuration de mouillage sont résumés sur la figure 7.3. Nous nous intéresserons dans la suite à l'imprégnation de la texture par des liquides mouillants (figure 7.3b), ainsi qu'à la dynamique de cette imprégnation.

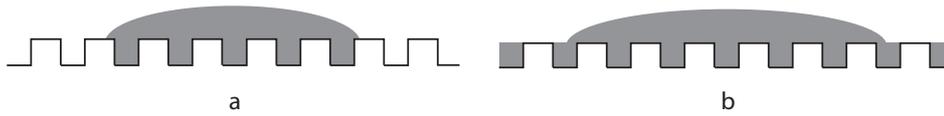


FIG. 7.3: Une goutte posée sur une surface mouillante peut se trouver dans l'état Wenzel (a) ou dans l'état Cassie-Baxter (b). Dans le deuxième cas, le liquide a envahi la structure et la goutte repose sur une surface faite de solide et de liquide.

7.3 Imprégnation verticale

7.3.1 Premières observations

Nous avons étudié l'imprégnation des textures en maintenant nos échantillons verticalement et en approchant délicatement la surface du bain jusqu'à la base du solide texturé. Nous avons travaillé avec les matériaux qui sont des répliques de nos échantillons initiaux, à savoir des textures en polymère décrites au paragraphe 2.6.2, mais non-recouvertes d'une couche hydrophobe. Ces surfaces sont donc plutôt hydrophiles (pour l'eau, $\theta_a \sim 80^\circ$ et $\theta_r \sim 45^\circ$) et mouillantes ($\theta = 0^\circ$) vis-à-vis des liquides de faible tension de surface. Nous avons choisi de travailler avec des alcanes et des huiles silicones non-volatiles qui vérifient ce critère de faible tension de surface. Une goutte de chacun de ces liquides posée sur la texture nous assure que l'on est bien en condition d'imprégnation. On le voit sur la figure 7.4, qui montre qu'une goutte de liquide mouillant est entourée d'une auréole de ce même liquide, indiquant qu'il y a eu envahissement de la texture.

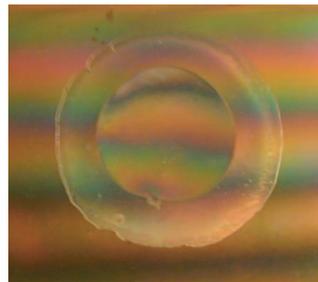
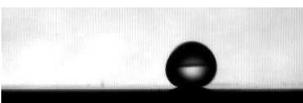


FIG. 7.4: De l'huile posée sur une surface texturée horizontale imprègne la texture : la tache centrale faite par la goutte est entourée d'une auréole, qui indique l'imprégnation. La goutte est une sorte de lentille optique qui déforme les irisations de la surface solide. Cette situation est décrite par le modèle de Cassie-Baxter (équation 7.2).

Lorsque l'on met une telle surface en contact avec un bain de liquide mouillant, on observe une montée du liquide, comme l'illustre la figure 7.5. L'ascension du film est filmée à la caméra, ce qui permet d'accéder à la dynamique d'imprégnation de la texture.



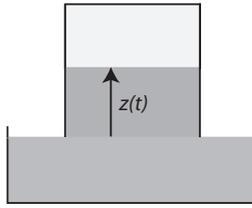


FIG. 7.5: Schéma du montage. La surface est maintenue perpendiculaire au bain de liquide. L'avancée du film d'imprégnation est filmée à la caméra.

On s'aperçoit que le liquide monte rapidement au début puis ralentit, comme le montre la figure 7.6a. La représentation de la même courbe en échelle logarithmique (figure 7.6b) nous indique que l'envahissement d'une surface texturée suit une loi en \sqrt{t} . Ceci avait été vérifié par José Bico [5, 8] et interprété comme une montée capillaire dans un poreux, phénomène dont nous allons brièvement rappeler les caractéristiques.

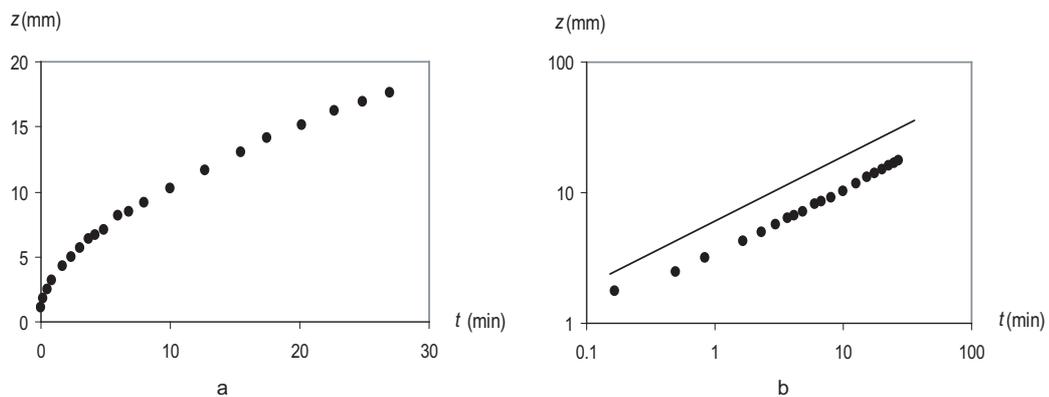


FIG. 7.6: Évolution de la hauteur z du front d'imprégnation en fonction du temps en échelles linéaires (a) et logarithmiques (b) pour une surface couverte de piliers de $14 \mu\text{m}$ de haut mise en contact avec une huile silicone 47V100. La droite a une pente de 0.5.

7.3.2 Lois de Jurin et de Washburn

Le phénomène de montée capillaire a été observé et décrit par Hauskbee dès le début du XVIII^{ème} siècle. Il avait remarqué qu'un liquide mouillant mis au contact d'un tube monte spontanément dans le tube jusqu'à une hauteur d'équilibre qui est d'autant plus grande que le tube est fin. Ce phénomène, connu depuis comme la loi de Jurin, s'explique de la manière suivante : le liquide étant mouillant, le système {liquide+tube} gagne de l'énergie à faire monter le liquide le long des parois du tube. Lorsque le liquide monte, un ménisque de courbure $2/R$ se forme en haut du tube, R étant le rayon de courbure de l'interface. Dans le cas de liquides mouillants, R est égal au rayon du tube R_0 alors qu'en mouillage partiel, R vaut $R_0/\cos\theta_e$ (figure 7.7a), θ_e étant l'angle de contact

du liquide avec la surface. Le liquide, de tension de surface γ , est donc en dépression par rapport à la surface libre du bain d'une quantité : $2\gamma/R$. Il est alors aspiré jusqu'à une hauteur d'équilibre h (figure 7.7b), à laquelle correspond une pression hydrostatique ρgh (où ρ est la densité du liquide). En égalant ces deux dépressions, on obtient la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g R} = 2 \frac{\kappa^{-2}}{R} \quad (7.5)$$

où κ^{-1} est la longueur capillaire. Cette expression rend bien compte de l'observation d'Hauskbee : les liquides montent d'autant plus haut que le rayon des tubes est petit. Notons enfin que ce phénomène ne peut être observé qu'avec des tubes de rayon petit devant la longueur capillaire.

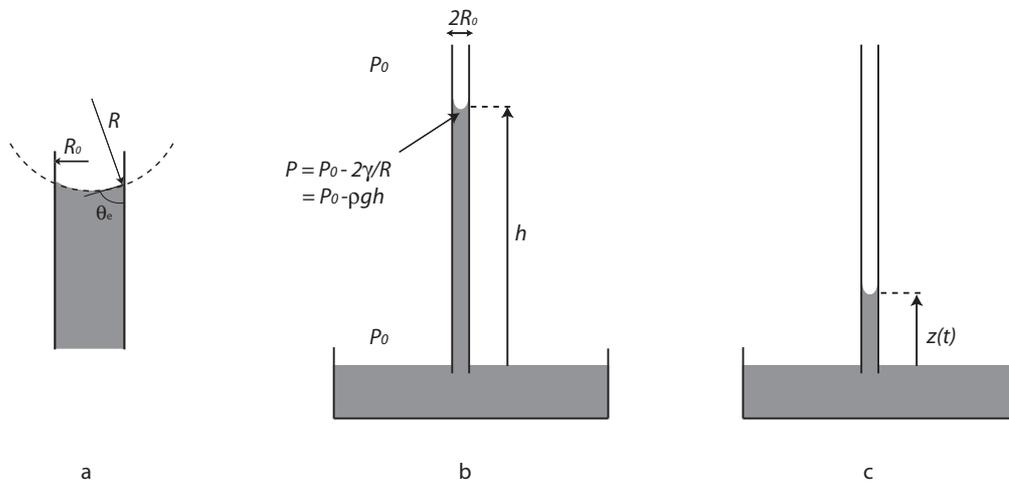


FIG. 7.7: a : Dans un tube capillaire de rayon R_0 , l'interface est une portion de calotte sphérique de rayon $R = R_0/\cos\theta_e$. b : Loi de Jurin. Établissement d'une hauteur d'équilibre h dans un tube capillaire de rayon R_0 . c : La loi de Washburn décrit la dynamique de la montée capillaire d'un liquide visqueux.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'établissement de cette hauteur d'équilibre en régime visqueux et que l'on regarde le début de la montée capillaire, l'écoulement peut être décrit par la relation de Stokes :

$$\eta \Delta U = \nabla P \quad (7.6)$$

où η est la viscosité dynamique du fluide. En effet, le nombre de Reynolds est en général très petit devant 1 et l'on peut négliger les termes inertiels devant les termes visqueux. Plus quantitativement, la vitesse de montée d'une huile 100 fois plus visqueuse que l'eau dans un tube de 1 mm de rayon est de l'ordre du dixième de millimètre par seconde, ce qui donne un nombre de Reynolds Re de 10^{-3} environ. L'équation 7.6 se réécrit en ordre de grandeur :

$$\eta \frac{\dot{z}}{R^2} \sim \frac{\gamma}{Rz} \quad (7.7)$$



soit :

$$z^2 \sim Dt \quad \text{avec} \quad D \simeq \frac{\gamma R}{\eta} \quad (7.8)$$

Cette relation de type diffusif est connue sous le nom de la relation de Washburn [85]. Le coefficient $\gamma R/\eta$ est un pseudo-coefficient de diffusion D , lié à la fois au tube capillaire (via son rayon R) et au liquide (caractérisé par γ et η).

La montée d'un liquide visqueux dans un tube capillaire suit donc une loi en \sqrt{t} . Nous avons vu expérimentalement (figure 7.6) que l'imprégnation d'une surface texturée suit également une telle loi, et l'on peut être tenté de voir nos surfaces texturées comme une sorte de matériau poreux à deux dimensions. L'objet de notre étude consiste à comprendre ce qui fixe le coefficient D en fonction de la géométrie de ces surfaces.

7.3.3 Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé les alcanes et les huiles silicones référencés dans le tableau 7.1. Les alcanes sont partiellement mouillants, avec des angles de contact très faibles, alors que les huiles sont totalement mouillantes. Toutes les surfaces utilisées sont caractérisées par la même fraction surfacique $\phi_s \simeq 6\%$, des plots de même rayon ($b \simeq 1 \mu\text{m}$), de même période ($p = 10 \mu\text{m}$) mais de hauteurs h différentes. Ces échantillons sont donc de rugosités différentes.

liquide	γ (mN/m)	η (mPa.s)	γ/η (m.s ⁻¹)	θ (°)
décane	23.8	0.8	28.4	~ 0
dodécane	25.4	1.4	18.4	6
hexadécane	27.5	3.0	9.07	15
huile 47V5	19.8	4.6	4.30	0
huile 47V10	20.2	9.3	2.17	0
huile 47V20	20.3	19.0	1.17	0
huile 47V50	20.6	48	0.43	0
huile 47V100	21	97	0.22	0

TAB. 7.1: Caractéristiques des liquides utilisés : tension de surface γ , viscosité η et angle de contact d'équilibre moyen θ sur les surfaces utilisées.

Nous avons relevé pour chaque montée capillaire la dynamique $z(t)$ puis avons tracé la quantité z^2/t en fonction du temps, comme on le voit sur les trois exemples de la figure 7.8. La valeur moyenne de z^2/t nous donne une estimation du coefficient D pour le système {surface-huile} considéré. Le



manque de précision au début de l'imprégnation se traduit par des fluctuations de z^2/t , comme on l'observe sur la figure 7.8.

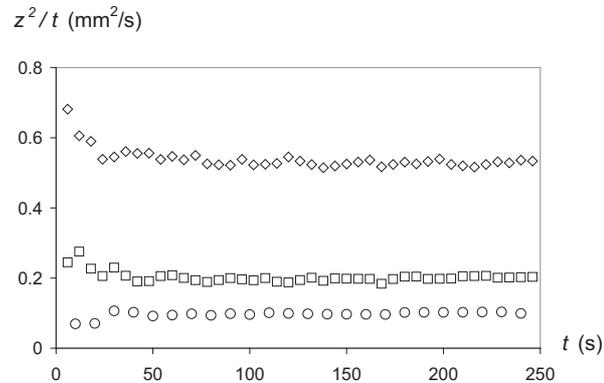


FIG. 7.8: Tracé de la quantité z^2/t en fonction du temps t , z étant la position du front d'imprégnation au temps t . Les valeurs ont été obtenues sur une surface couverte de plots de $6 \mu\text{m}$ de haut, mise en contact successivement avec les huiles 47V20 (\diamond), 47V50 (\square) et 47V100 (\circ). La valeur moyenne de z^2/t nous donne la valeur de D correspondant à chaque liquide. On remarque que le coefficient D est d'autant plus petit que le liquide est visqueux.

Variation de D avec la hauteur des plots

Le coefficient D varie énormément en fonction du liquide utilisé, comme le montrent les courbes 7.9 et 7.10, où nous avons représenté les variations de D en fonction de la hauteur h des plots pour différents liquides. On remarque tout d'abord que le coefficient D est d'autant plus grand que les liquides sont peu visqueux. D'autre part, on voit que la variation de D avec h n'est pas triviale (figure 7.9) : D augmente tout d'abord rapidement avec h puis semble garder une valeur à peu près constante lorsque $h \geq 10 \mu\text{m}$. Ceci est un peu moins net pour les alcanes (figure 7.10) mais les tendances restent les mêmes.

Variation de D avec la viscosité du liquide

On peut extraire des résultats précédents l'évolution du coefficient D avec la viscosité du liquide, sur une surface donnée. Un exemple est porté sur la figure 7.11 pour une surface de plots de $6 \mu\text{m}$ de haut. La représentation logarithmique de la courbe $D(\eta)$ nous montre que le coefficient varie de manière inversement proportionnelle à la viscosité du liquide. Ce résultat est conforme à la loi de Washburn relative à la montée visqueuse dans un tube capillaire (équation 7.8) et avait été vérifié auparavant par Cazabat *et al.* [12].



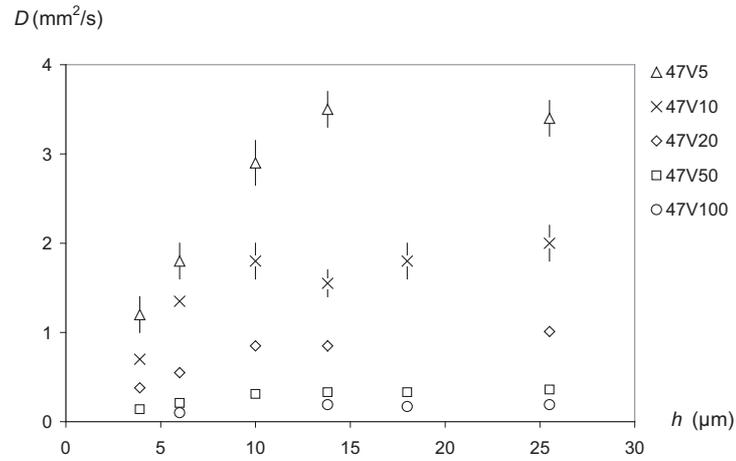


FIG. 7.9: Évolution du coefficient D en fonction de la hauteur h des plots. Les différents symboles correspondent aux différentes huiles silicones utilisées.

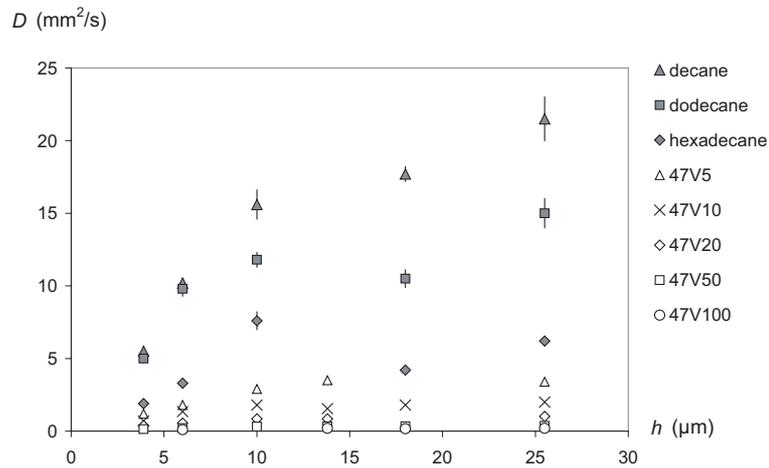


FIG. 7.10: Évolution du coefficient D en fonction de la hauteur h des plots. Les symboles creux correspondent aux huiles silicones du graphe précédent, les symboles grisés aux alcanes cités dans le tableau 7.1.

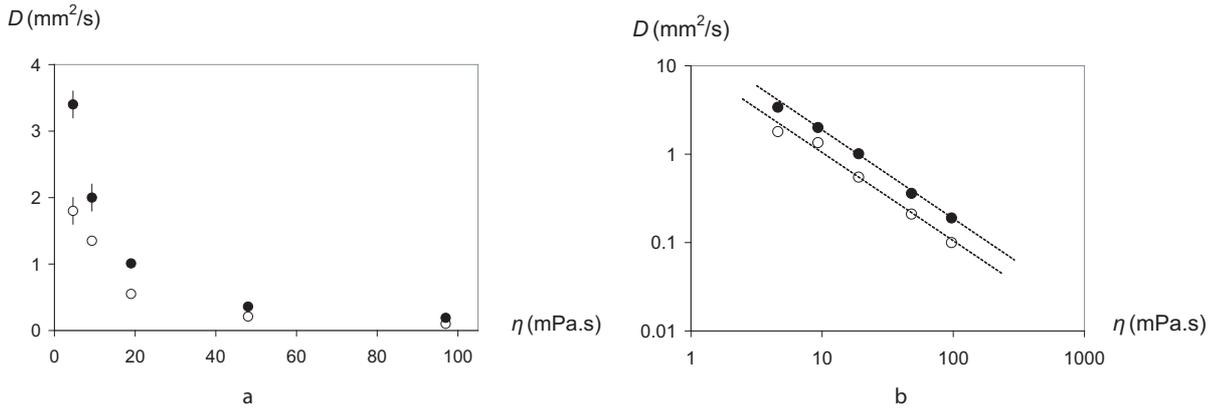


FIG. 7.11: Évolution du coefficient D avec la viscosité η du liquide sur des surfaces couvertes de piliers de 6 μm (\circ) et de 25 μm de haut (\bullet), avec 10 μm de distance mutuelle, en représentation linéaire (a) ou logarithmique (b). Les mesures ont été réalisées avec des huiles silicones de même tension de surface. Les droites pointillées sont de pente -1.

7.4 Modèle

L'imprégnation capillaire dans les surfaces texturées ressemble à première vue à celle des tubes capillaires. Cependant, nous avons vu que le coefficient D dépendait des paramètres de la surface de façon non triviale. Dans un tube capillaire, la longueur (unique) qui pilote les gradients de vitesse et de pression est le rayon du tube. Ici, la longueur caractéristique qui intervient dans la dissipation visqueuse n'est pas unique. Plusieurs longueurs peuvent rentrer en jeu : la hauteur des piliers h , leur rayon b et leur distance mutuelle p (figure 7.12). Nous allons voir comment le modèle de Washburn doit être adapté à cette nouvelle géométrie.

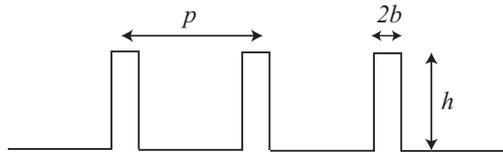


FIG. 7.12: Rappel de la définition des différents paramètres qui caractérisent une surface couverte de plots de hauteur h , de rayon b et de distance mutuelle p .

7.4.1 Force motrice

Dans le cas de liquides totalement mouillants, comme le sont les huiles silicones, un film pré-curseur d'épaisseur nanoscopique envahit très rapidement la texture et précède l'avancée du front d'imprégnation [32]. L'avancée du front macroscopique sur ce film nanoscopique est alors toujours favorable. On peut le montrer en calculant la variation d'énergie liée à une avancée du film d'imprégnation sur le film nanoscopique en se basant sur la figure 7.13. Si le film d'imprégnation avance



d'une longueur dx , la variation d'énergie par unité de longueur vaut :

$$dE = (1 - r)\gamma dx \quad (7.9)$$

où r est la rugosité de la surface : en avançant, le liquide a supprimé l'interface liquide/air de la surface latérale des piliers. r étant supérieur ou égal à 1, on a donc $dE \leq 0$ ce qui prouve que l'imprégnation est toujours favorable.

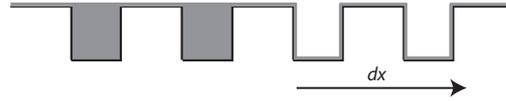


FIG. 7.13: Avancée du film d'imprégnation d'une quantité dx sur le film nanoscopique de mouillage. La progression est favorable parce qu'elle remplit les trous.

Dans le cas de liquides non totalement mouillants comme le sont les alcanes, l'angle de contact a une valeur finie non nulle et le film précurseur n'existe pas en général. Le front d'imprégnation progresse sur le solide sec, comme schématisé sur la figure 7.1. On rappelle l'expression de la variation d'énergie liée à une avancée dx du front (paragraphe 7.2.2) :

$$dE = (r - \phi_s)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + (1 - \phi_s)\gamma dx \quad (7.10)$$

D'après l'équation de Young (équation 1.7), on a donc :

$$dE = (\phi_s - r)\gamma \cos \theta_e dx + (1 - \phi_s)\gamma dx \quad (7.11)$$

Dans le cas des alcanes que nous avons utilisés, les angles de contact sont faibles et $\cos \theta_e \simeq 1$. La relation précédente se simplifie et donne :

$$dE \simeq (1 - r)\gamma dx \quad (7.12)$$

On retrouve le résultat donné par l'équation 7.9 dans le cas totalement mouillant. La force motrice de l'imprégnation s'écrit donc, par unité de ligne :

$$F = \gamma(r - 1) \quad (7.13)$$

Remarquons que cette force n'existe que si la surface est rugueuse et qu'elle est d'autant plus grande que la rugosité est grande. Cette expression peut se réécrire en fonction des paramètres de la surface. On a $r = 1 + 2\pi bh/p^2$ (équation 2.1), d'où l'on tire :

$$F = 2\pi\gamma \frac{bh}{p^2} \quad (7.14)$$

où b est le rayon des piliers, h leur hauteur et p le pas du réseau.

Si le mouillage n'est que partiel, on peut calculer de la même manière l'expression de la force motrice F (par unité de ligne) à partir de l'équation 7.11, ce qui donne :

$$F = (r - \phi_s)\gamma \cos \theta_e - (1 - \phi_s)\gamma \quad (7.15)$$

Dans le cas où $\phi_s \ll 1$ (ce qui revient à prendre $b^2 \ll p^2$), cette expression se simplifie en :

$$F \simeq 2\pi \frac{bh}{p^2} \gamma \cos \theta_e + \gamma(\cos \theta_e - 1) \quad (7.16)$$

On reconnaît, dans le premier terme de cette équation, l'expression de la force motrice en mouillage total diminué d'un facteur $\cos \theta_e$. À ce terme s'ajoute la quantité $\gamma(\cos \theta_e - 1)$, qui est négative, ce qui conduit au final à une force plus faible qu'en mouillage total. On remarque que cette force s'annule lorsque la rugosité devient trop faible ($r \leq 1/\cos \theta_e$), ce qui correspond à la limite d'existence du domaine imprégné.

7.4.2 Forces visqueuses

Le liquide se propage à travers une forêt de piliers sur une épaisseur de quelques microns. La friction visqueuse peut intervenir de deux manières différentes :

- Le liquide "frotte" tout d'abord sur la surface du fond. Le gradient de vitesse s'établit sur l'épaisseur h et cette force joue sur la surface zL , L étant la largeur de l'échantillon. La force par unité de longueur associée à ces frottements visqueux s'écrit en ordre de grandeur :

$$F_1 \sim \eta \frac{V}{h} z \quad (7.17)$$

où $V = dz/dt$, z étant la position du front d'imprégnation au temps t . Si l'on considère que le fluide obéit à un écoulement de Poiseuille (vitesse nulle sur la surface solide et contrainte nulle à la surface libre située à la hauteur h), on peut calculer le coefficient numérique absent de l'équation 7.17. On trouve :

$$F_1 = \frac{3\eta V z}{h} \quad (7.18)$$

où V est la vitesse moyenne de l'écoulement.

- Le liquide peut aussi frotter le long des piliers. Considérons dans un premier temps un pilier isolé. Le gradient de vitesse s'établit sur le rayon du pilier b et cette force agit sur la surface latérale du pilier, d'ordre bh . La force de frottement visqueux sur un tel cylindre s'écrit donc en ordre de grandeur : $\eta V/b \times bh \sim \eta Vh$.



De manière plus exacte [45] [46], cette force s'écrit : $\eta V h 4\pi / \ln(\lambda/b)$ où λ est une longueur de coupure. Dans le cas particulier d'un pilier unique de longueur infinie, cette grandeur est donnée par l'expression : $3.7\eta/\rho V$. Plus généralement, λ est la distance caractéristique sur laquelle ont lieu les frottements. Dans le cas qui nous intéresse ici, chaque pilier est entouré d'une assemblée de piliers régulièrement disposés. La coupure naturelle est donc $\lambda = p$ (le pas du réseau) et Hasimoto [34] [36] a montré plus précisément qu'on attend une force par pilier, sur un réseau carré, égale à :

$$f_2 = \eta V h \frac{4\pi}{\ln(p/b) - 1.3105} \quad (7.19)$$

Sachant qu'il y a z/p^2 piliers par unité de longueur de substrat, on aboutit à une force par unité de longueur de ligne égale à :

$$F_2 = \eta V z \frac{4\pi}{\ln(p/b) - 1.3105} \frac{h}{p^2} \quad (7.20)$$

Pour simplifier l'écriture, on notera par la suite :

$$\alpha = \frac{1}{\ln(p/b) - 1.3105} \quad (7.21)$$

Dans nos expériences, p et b étant fixés, ce coefficient α est constant et de l'ordre de 1. On peut alors réécrire l'expression de F_2 qui devient :

$$F_2 = \eta V z \frac{4\pi\alpha h}{p^2} \quad (7.22)$$

• Ces deux forces de frottement visqueux F_1 et F_2 rentrent *a priori* toutes deux en jeu mais leur rapport s'écrit en ordre de grandeur :

$$\frac{F_1}{F_2} \sim \frac{p^2}{h^2} \quad (7.23)$$

On s'attend donc à ce que le frottement sur le fond de la surface (F_1) domine lorsque les piliers sont courts ($h < p$) et que dans le cas de grands piliers ($h > p$), le frottement soit principalement dû à la présence des piliers. La dynamique d'avancée du front d'imprégnation doit donc être fonction de la hauteur des piliers.

7.4.3 Dynamiques d'avancée

Cas des petits plots ($h < p$)

L'équilibre entre la force motrice (équation 7.14) et la force visqueuse pour les petits piliers (équation 7.17) conduit, en ordre de grandeur, à la relation :

$$z^2 \sim \frac{\gamma h^2 b}{\eta p^2} t \quad (7.24)$$

On obtient bien une loi de type diffusif, avec un coefficient D_1 qui dépend du liquide utilisé et des paramètres géométriques de la surface :

$$D_1 \simeq \frac{\gamma h^2 b}{\eta p^2} \quad (7.25)$$

Si l'on considère les équations 7.14 et 7.18, on obtient le coefficient numérique de cette égalité :

$$D_1 = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma h^2 b}{\eta p^2} \quad (7.26)$$

Cas des grands plots ($h > p$)

Considérons maintenant le cas où la force visqueuse est dominée par la présence des piliers. Si l'on équilibre la force visqueuse F_2 (équation 7.22) avec la force motrice F (équation 7.14), on obtient la loi d'évolution suivante :

$$z^2 = \frac{\gamma b}{\eta \alpha} t \quad (7.27)$$

On obtient de nouveau une loi de type diffusif dont le coefficient, noté D_2 , vaut :

$$D_2 = \frac{\gamma b}{\eta \alpha} \quad (7.28)$$

Le coefficient D_2 est donc indépendant de la hauteur h des plots et ne dépend que faiblement du pas p du réseau, à travers le coefficient logarithmique caché dans α . D_2 est donc uniquement fixé par le rayon b des plots (pour un liquide donné). De manière surprenante, ce résultat est similaire à ce que donnerait la loi de Washburn en remplaçant le rayon du tube par le rayon des plots.

Conclusion

La dynamique d'avancée du liquide à travers des substrats texturés dépend donc de la taille des piliers. Deux coefficients interviennent : D_1 qui augmente comme le carré de la hauteur des plots, et D_2 qui est indépendant de cette hauteur. En outre, on s'attend à ce que la dynamique d'avancée à travers des petits plots soit dominée par D_1 , et que celle à travers une forêt de grands piliers soit caractérisée par D_2 .

7.4.4 Discussion

Nos données expérimentales ont fait l'objet des courbes 7.9 et 7.10. On avait remarqué que pour $h < p$, D croît avec h , puis semble garder une valeur constante fonction du liquide utilisé pour $h > p$. D'après notre modèle, D devrait être égal à D_1 pour les petits plots puis à D_2 pour les plots hauts. Ceci semble à première vue correspondre assez bien avec nos données car D_1 dépend de h , alors que D_2 n'en dépend pas. Un moyen de s'affranchir des différences entre liquides consiste à tracer D/D_2 en fonction de D_1/D_2 . Détaillons cette idée : pour les petits plots, on s'attend à trouver $D = D_1$,



donc la courbe $D/D_2(D_1/D_2)$ devrait être une droite de pente 1 quels que soient les liquides utilisés. Au contraire, pour les plots hauts, on s'attend à trouver $D = D_2$, ce qui implique une saturation de la courbe $D/D_2(D_1/D_2)$ à une valeur commune pour tous les liquides, quelle que soit la valeur de D_1/D_2 .

Remarquons enfin que le rapport D_1/D_2 est égal, en ordre de grandeur, à h^2/p^2 . Il ne dépend donc plus de la nature des liquides. Nous avons donc tracé la quantité D/D_2 en fonction de D_1/D_2 (ce qui correspond à tracer : $D\eta\alpha/\gamma b$ en fonction de $4\pi\alpha h^2/3p^2$). La courbe 7.14 correspond aux différentes huiles silicones. On y a ajouté les alcanes sur la courbe 7.15. Nous avons pris soin de prendre pour chaque surface les valeurs réelles des dimensions des piliers, notamment leur rayon b , qui est la principale source d'incertitude sur nos données.

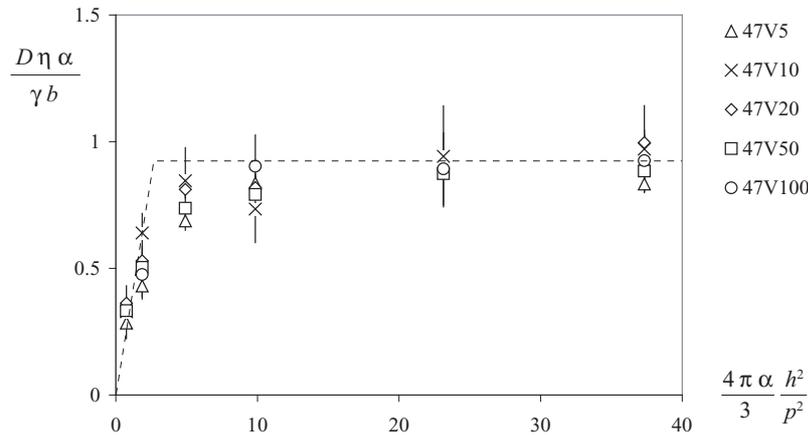


FIG. 7.14: Tracé du coefficient dynamique D (normé par la quantité $\gamma b/\alpha\eta$) en fonction de $4\pi\alpha h^2/3p^2$, ce qui correspond à tracer D/D_2 en fonction de D_1/D_2 (les coefficients D_1 et D_2 sont définis par les équations 7.26 et 7.28). Les symboles sont ceux utilisés précédemment pour les différentes huiles silicones. Les deux droites en pointillé correspondent aux régimes de petits plots et de grands plots du modèle.

La courbe 7.14, où est tracée la quantité D/D_2 en fonction de D_1/D_2 pour les huiles silicones, correspond assez bien à nos attentes. Les points se rassemblent tous sur la même courbe. Cette courbe commence par croître linéairement avec une pente d'ordre unité (plus précisément 0.3), ce qui nous indique que $D \simeq D_1$ lorsque les plots sont courts. La courbe sature ensuite à une valeur constante, proche de 1. Le coefficient D cesse donc de dépendre de la hauteur h des piliers et tend vers D_2 lorsque les plots sont hauts. Les principales caractéristiques de notre modèle sont donc bien décrites, et permettent en outre de confirmer quantitativement les prévisions théoriques de Hasimoto sur la propagation d'un liquide visqueux dans une forêt de plots (équation 7.19).

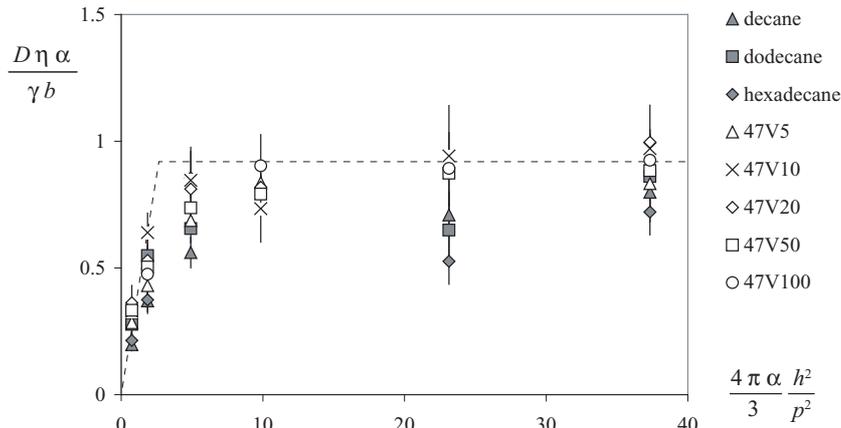


FIG. 7.15: Même représentation que sur la figure 7.14, à laquelle nous avons ajouté les données obtenues avec les alcanes (points grisés). Les deux droites en pointillé correspondent aux régimes de petits plots et de grands plots du modèle.

Si l'on ajoute sur cette courbe les points correspondant aux différents alcanes, l'accord est un peu moins bon, comme on le voit sur la figure 7.15, mais l'ordre de grandeur des valeurs trouvées reste le même. On peut essayer d'expliquer l'écart observé en remarquant que ces points correspondent aux plus grandes vitesses d'imprégnation et que les fluctuations de D sont d'autant plus grandes que la vitesse est importante. D'autre part, les alcanes sont partiellement mouillants et non totalement mouillants comme le sont les huiles, ce qui peut contribuer à l'écart.

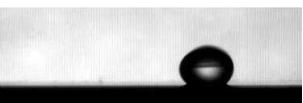
7.4.5 Remarque sur les rayons de courbure équivalents

On peut faire une remarque concernant l'écriture des équations précédentes en terme de pression. L'écoulement dans notre "poreux bidimensionnel" obéit à une équation de lubrification qui s'écrit :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \quad (7.29)$$

z étant la direction de propagation du film et x la direction perpendiculaire à la surface. Dans notre problème, la pression motrice est la dépression de Laplace : γC , C étant la courbure de l'interface. On néglige ici les effets de la pesanteur, négligeables pour les tailles mises en jeu. Le gradient de vitesse s'établit sur la hauteur des plots et nous considérons que le film envahit le milieu poreux sur toute l'épaisseur h . L'équation 7.29 s'écrit donc de manière dimensionnelle :

$$\frac{\gamma C}{z} \sim \eta \frac{V}{h^2} \quad (7.30)$$



On peut reconnaître notre pseudo-coefficient de diffusion D défini par :

$$D \sim \frac{\gamma}{\eta} h^2 C \quad (7.31)$$

Si l'on compare cette écriture avec les coefficients D_1 et D_2 (équations 7.26 et 7.28), on peut définir un rayon de courbure "moteur" pour notre système. Lorsque les piliers sont courts ($h < p$), le rayon de courbure C_1 est défini par :

$$C_1 \simeq \frac{b}{p^2} \quad (7.32)$$

Lorsque les piliers sont hauts ($h > p$), on obtient :

$$C_2 \simeq \frac{b}{h^2} \quad (7.33)$$

Dans ces deux cas, les expressions ne dépendent que des paramètres de la microstructure et l'ordre de grandeur de la courbure trouvée est 10^4 m^{-1} , ce qui correspond à un rayon de courbure de $100 \text{ }\mu\text{m}$. Le sens physique de ces deux expressions reste cependant à comprendre, car il n'est pas trivial de se représenter spatialement ces rayons de courbure.

7.5 Conclusion

La confrontation de nos données expérimentales avec le modèle proposé nous permet de tirer les conclusions suivantes : l'imprégnation de liquides mouillants dans des surfaces constituées de forêts de micro-piliers suit une loi de diffusion dont le coefficient D dépend à la fois de la nature du liquide utilisé et de la géométrie de la surface. L'imprégnation est d'autant plus rapide que la tension de surface du liquide est grande et sa viscosité faible. Ceci est en accord avec la loi de Washburn (équation 7.8) dans un tube capillaire. D'autre part, lorsque la surface considérée est constituée de "poils courts et raréfiés", la diffusion augmente avec la hauteur des "poils". Au contraire, lorsque ces "poils" sont aussi hauts que leur espacement est grand (ou plus hauts), leur taille ne compte plus et le coefficient d'imprégnation sature à une valeur qui ne dépend plus que du liquide et du diamètre des plots. La dynamique d'imprégnation de liquides visqueux dans une surface texturée est donc plus complexe que celle dans un tube capillaire caractérisé par une seule dimension, le rayon du tube. Ici, hauteur des plots et période du réseau sont couplées et rendent la dynamique plus riche, ce qui permet, en modulant la qualité de la texture, d'agir sur la cinétique d'envahissement de ces surfaces.

Conclusion générale

Nous avons étudié dans ce manuscrit différents aspects de l'effet lotus. Celui-ci a été mis en évidence sur des surfaces texturées en silicium, de géométrie bien contrôlée. La nécessaire première étape de microfabrication a été fondamentale pour la suite car elle nous a permis de réaliser un travail quantitatif. Différentes conclusions peuvent être tirées de ce travail. Nous détaillerons tout d'abord les points concernant les aspects positifs de l'effet lotus (sa splendeur) avant de rappeler ses limites (ses misères).

Les gouttes d'eau posées sur de telles surfaces ont bien l'aspect de perles liquides : elles roulent très facilement lorsqu'on incline le substrat et rebondissent si on les lâche de quelques centimètres de haut. L'hystérésis de l'angle de contact est réduite dans cette situation car les perles n'interagissent que très peu avec le solide. Ce point nous a permis d'étudier l'évolution de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la densité de défauts sous la goutte, résultat qui se trouve être en bon accord avec le modèle classique de Joanny et de Gennes. L'angle de contact étant relié à la densité de micropiliers, un gradient physique de superhydrophobie a été réalisé en espaçant régulièrement les plots d'un bout à l'autre de la surface. Si l'on fait osciller le substrat, on observe un mouvement spontané des globules liquides, des zones les plus hydrophobes vers les moins hydrophobes. L'impact de gouttelettes sur ces surfaces s'est également révélé spectaculaire dans certaines conditions, pour sa capacité à refléter la symétrie du réseau sous-jacent.

Si le liquide est plutôt mouillant (cas des huiles) ces forêts de micropiliers s'imprègnent. Nous avons montré que les forces de frottement peuvent intervenir de deux manières différentes suivant la géométrie des plots. Une texture bien définie permet donc de contrôler finement la cinétique d'invasion de tels liquides.

Ces surfaces connaissent cependant des limites : si les plots sont trop dilués, les gouttes d'eau sombrent dans la texture et y restent piégées, retenues par la très grande hystérésis qui caractérise cet état. Nous avons vu que ce naufrage des perles peut être provoqué de différentes manières : une pression exercée sur le globule, un changement de sa taille lors de son évaporation ou un impact trop violent peuvent être des causes d'empalement. D'un point de vue pratique, ces surfaces restent

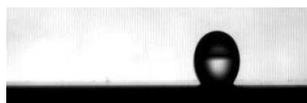
donc pour le moment des objets de laboratoire et ne sont pas exploitables à échelle industrielle. Leur fragilité mécanique et leur sensibilité aux polluants restent deux points faibles à améliorer.

Outre la question de l'optimisation du design de surface, plusieurs perspectives peuvent être évoquées. À court terme, il serait intéressant de comprendre l'origine de l'impact cristallographique. On pourrait pour cela essayer de bloquer une des directions d'éjection du liquide en lâchant des gouttes le long d'un obstacle. Celui-ci pourrait être un front d'huile qui envahit partiellement la texture ou bien un obstacle physique bloquant toute une rangée de plots. Cette obstruction aurait pour but de vérifier que l'origine des langues liquides est bien l'écoulement d'air (alors bloqué) entre les plots. Il serait également intéressant de comprendre l'origine des seuils en vitesse et la taille des langues alors sélectionnées. À plus longue échéance, il pourrait être intéressant de coupler les microtextures superhydrophobes avec un fond en TiO_2 , matériau catalytique, capable de "brûler" les polluants organiques. Les huiles, qui imprègnent si bien nos surfaces, seraient alors éliminées et rendraient au matériau sa superhydrophobie. Une autre perspective peut être la fabrication de surfaces anti-buée. À l'heure actuelle, les micro-gouttelettes qui constituent la buée, se déposent entre les microtextures et les remplissent, conduisant à un état de gouttes plantées. On peut se demander si de telles gouttes peuvent avoir la capacité de sortir de la texture quand l'état de Cassie est privilégié. On peut aussi évoquer la réalisation de surfaces aux textures doubles, microscopique et sub-microscopique, de manière semblable à ce qui existe dans la nature et dont les propriétés de non-mouillage restent inégalées et incomprises.

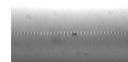
Bibliographie

- [1] T. Baldacchini, J. Carey, M. Zhou, and E. Mazur. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 22 :4917–1919, 2006.
- [2] F. E. Barthell and J.W. Shepard. Surface roughness as related to hysteresis of contact angles I : The system paraffin-water-air. *J. Phys. Chem.*, 57 :211–215, 1953.
- [3] W. Barthlott and C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202 :1–8, 1997.
- [4] D. Bartolo, F. Bouamrène, É. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan, and S. Moulinet. Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *Europhys. Lett.*, 74 :299–305, 2006.
- [5] J. Bico. *Mécanismes d'imprégnation : surfaces texturées, bigouttes, poreux*. PhD thesis, Université Paris VI, 2000.
- [6] J. Bico, C. Marzolin, and D. Quéré. Pearl drops. *Europhysics letters*, 47 :220–226, 1999.
- [7] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 206 :41–46, 2002.
- [8] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré. Rough wetting. *Europhys. Lett.*, 55 :214–220, 2001.
- [9] F. Brochard. Motion of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. *Langmuir*, 5 :432–438, 1989.
- [10] A.B.D. Cassie. Contact angles. *Discuss. Faraday Soc*, 3 :11–15, 1948.
- [11] A.B.D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc*, 40 :546–551, 1944.
- [12] A. M. Cazabat and M. A. Cohen Stuart. Dynamics of wetting : Effects of surface roughness. *J. Phys. Chem.*, 90 :5845–5849, 1986.

- [13] M. K. Chaudhury and G. M. Whitesides. How to make water run uphill. *Science*, 256 :1539–1541, 1992.
- [14] Y. Chen and A. Pépin. Nano-fabrication : Conventional and nonconventional methods. *Electrophoresis*, 22 :187–207, 2001.
- [15] C. Clanet, C. Béguin, D. Richard, and D. Quéré. Maximal deformation of an impacting drop. *J. Fluid. Mech.*, 517 :199–208, 2004.
- [16] C. Cottin-Bizonne, J. L. Barrat, L. Bosquet, and E. Charlaix. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. *Nature Mater.*, 2 :237–240, 2003.
- [17] S. Courty, G. Lagubeau, and T. Tixier. Oscillating droplets by decomposition on the spherical harmonics basis. *Phys. Rev. E*, 73 :045301, 2006.
- [18] P. S. de Laplace. *Œuvres complètes*. Imprimerie Royale, Paris, 1847.
- [19] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389 :827–829, 1997.
- [20] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, 62 :756–765, 2000.
- [21] R.H. Dettre and R. E. Johnson. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion (Advances in Chemistry Series, vol 43 : 136-144)*. American Chemical Society, Washington D.C., 1964.
- [22] C. Dorrer and J. Rühe. Advancing and receding motion of droplets on ultrahydrophobic post surfaces. *Langmuir*, 22 :7652, 2006.
- [23] E.B Dussan and R.T.P. Chow. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surface of solids. *J. Fluids Mech.*, 137 :1–29, 1983.
- [24] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, and O. Mert. Transformation of a simple pastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 299 :1377, 2003.
- [25] B. Saadany B. Mercier O. Français Y. Mita T. Bourouina F. Marty, L. Rousseau. Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three-dimensional micro- and nanostructures. *Microelectronics Journal*, 36 :673–677, 2005.
- [26] L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 :1221–1223, 2002.
- [27] L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu, L. Jiang, and D. Zhu. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 :800–802, 2003.



- [28] L. Feng, Z. Yang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, Y. Ma, Z. Yang, L. Jiang, and D. Zhu. Superhydrophobicity of nanostructured carbon films in a wide range of pH values. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 :4217–4220, 2003.
- [29] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(1) :62–63, 2004.
- [30] R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, and P. Walzel. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 21 :956–961, 2005.
- [31] X. Gao and L. Jiang. Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432 :36, 2004.
- [32] P.-G. De Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863, 1985.
- [33] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, Paris, 2002.
- [34] J. Happel and H. Brenner. *Low Reynolds number hydrodynamics*. Noordhoff international publishing, Leyden, 1973.
- [35] G. S. Hartley and R. T. Brunskill. *Surface phenomena in chemistry and biology*. Pergamon Press, New York, 1958.
- [36] H. Hasimoto. On the periodic fundamental solutions of the stokes equations and their application to viscous flow past a cubic array of spheres. *J. Fluid. Mech.*, 5 :317–328, 1959.
- [37] A.L Himbert-Biance. *Gouttes inertielles : de la calefaction a ltalement*. PhD thesis, Universite Paris VI, 2004.
- [38] C. Ishino, K. Okumura, and D. Quere. Wetting transitions on rough surfaces. *Europhys. Lett.*, 68 :419–425, 2004.
- [39] J.-F. Joanny and P.-G. de Gennes. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.*, 81 :552–562, 1984.
- [40] R. E. Johnson and R.H. Dettre. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion (Advances in Chemistry Series, vol 43 : 112-135)*. American Chemical Society, Washington D.C., 1964.
- [41] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J.-M. Benot, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :156104, 2006.
-



- [42] C. Journet, S. Moulinet, C. Ybert, S. T. Purcell, and L. Bocquet. Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests : effect of fluid pressure. *Europhys. Lett.*, 71 :104–109, 2005.
- [43] K. Kawasaki. Study of wettability of polymers by sliding of water drop. *J. Colloid Sci.*, 15 :402–407, 1960.
- [44] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2 :457–460, 2003.
- [45] H. Lamb. *Hydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1932.
- [46] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique des fluides*. Mir, Moscou, 1982.
- [47] K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, and K. K. Gleason. Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Letters*, 3 :1701–1705, 2003.
- [48] H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang, and D. Zhu. Super-amphiphobic aligned carbon nanotube films. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 :1743–1746, 2001.
- [49] S. Li, H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. LIU, L. Jiang, and D. Zhu. Super-hydrophobic of large-area honeycom-like aligned carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 106 :9274–9276, 2002.
- [50] H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir*, 20 :5659–5661, 2004.
- [51] L. Mahadevan and Y. Pomeau. Rolling droplets. *Physics of Fluids*, 11(9) :2449–2453, 1999.
- [52] H. Masuda and K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268 :1466–1468, 1995.
- [53] G. McHale, S. Aquil, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, and H. Y. Erbil. Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface. *Langmuir*, 21 :11053–11060, 2005.
- [54] M. Morra, E. Occhiello, and F. Garbassi. Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene). *Langmuir*, 5 :872–876, 1989.
- [55] A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. *Langmuir*, 16 :7044–7047, 2000.
- [56] A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe. Recent studies on super-hydrophobic films. *Monatshefte für Chemie*, 132 :31–41, 2001.



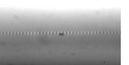
- [57] C. Neinhuis and W. Barthlott. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 79 :667–677, 1997.
- [58] J. F. Olivier, C. Huh, and S. G. Mason. Resistance to spreading of liquids by sharp edges. *J. Colloid Interface Sci.*, 59 :568–581, 1977.
- [59] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12 :2125–2127, 1996.
- [60] D. Öner and T. J. McCarthy. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 16 :7777–7782, 2000.
- [61] J. Ou, B. Perot, and J. P. Rothstein. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Phys. Fluid*, 17 :4635–4643, 2004.
- [62] N. Patankar. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 19 :1249–1253, 2003.
- [63] N. Patankar. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 20 :7097–7102, 2004.
- [64] Y. Pomeau and J. Vannimenus. Contact angle on heterogeneous surfaces : Weak heterogeneities. *J. Colloid Interface Sci.*, 104 :477, 1984.
- [65] C. Poulard. *Dynamiques de gouttelettes mouillantes*. PhD thesis, Université Paris VI, 2005.
- [66] D. Quéré. Rough ideas on wetting. *Physica A*, 313 :32–46, 2002.
- [67] D. Quéré. Non-sticking drops. *Reports On Progress In Physics*, 68 :2495–2532, 2005.
- [68] D. Quéré, A. Lafuma, and J. Bico. Slippery and sticky microtextured solids. *Nanotechnology*, 14 :1109–1112, 2003.
- [69] S. Ramos and A. Tanguy. Pinning-depinning of the contact line on nanorough surfaces. *Eur. Phys. J. E*, 19 :433–440, 2006.
- [70] K. Range and F. Feuillebois. Influence of surface roughness on liquid drop impact. *J. Colloid Interface Sci.*, 203 :16–30, 1998.
- [71] M. Reyssat, A. Pépin, F. Marty, Y. Chen, and D. Quéré. Bouncing transitions on microtextured materials. *Europhys. Lett.*, 74 :306–312, 2006.
- [72] D. Richard. *Situations de mouillage nul*. PhD thesis, Paris VI, 2000.
- [73] D. Richard and D. Quéré. Bouncing water drops. *Europhys. Lett.*, 50 :769–775, 2000.
-



- [74] Romain Rioboo. *Impact de gouttes sur surfaces solides et sèches*. PhD thesis, Paris VI, 2001.
- [75] J.S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford University Press, Oxford, 1982.
- [76] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. *J. Phys. Chem.*, 100 :19512–19517, 1996.
- [77] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, and K. Tsujii. Super water-and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 208 :287–294, 1998.
- [78] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, and C. C. Perry. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir*, 19 :5626–5631, 2003.
- [79] A. Singh, L. Steely, and H. Allcock. Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene]. *Langmuir*, 21 :11604, 2005.
- [80] C. D. Stow and M. G. Hadfield. An experimental investigation of fluid flow resulting from the impact of a water drop with an unyielding dry surface. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 373 :419–441, 1981.
- [81] T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, and D. Zhu. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 :357–360, 2004.
- [82] K. Tadanaga, N. Katata, and T. Minami. Meniscus shape on small diameter fibers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 :1040–1042, 1990.
- [83] T. Wagner, C. Neinhuis, and W. Barthlott. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. *Acta Zoologica*, 77 :213–225, 1996.
- [84] S. Wang, L. Feng, H. Liu, T. Sun, X. Zhang, L. Jiang, and D. Zhu. Manipulation of surface wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity on copper films. *ChemPhysChem*, pages 1475–1478, 2005.
- [85] E.W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.*, 17 :273–283, 1921.
- [86] R.N. Wenzel. Resistance of solid surface to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, 28 :988–994, 1936.
- [87] R.N. Wenzel. Communication to the editor : Surface roughness and contact angle. *J. Phys. Chem*, 53 :1466–1467, 1949.
- [88] A.M. Worthington. On the forms assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 25 :261–271, 1876.



-
- [89] A.M. Worthington. A second paper on the forms assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 25 :498–503, 1876.
- [90] L. Xu. Splashing of liquid drops on smooth, rough and textured surfaces. communication privée, 2006.
- [91] L. Xu, L. Barcos, and S. R. Nagel. Splashing of liquids : interplay of surrounding gas and surface roughness. sous presse, 2006.
- [92] L. Xu, W. W. Zhang, and S. R. Nagel. Drop splashing on a dry smooth surface. *Phys. Rev. Letters*, 94 :184505–1–184505–4, 2005.
- [93] T. Young. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 95 :65–87, 1805.
- [94] X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, F. Shi, and X. Zhang. Reversible pH-responsive surface : From superhydrophobicity to superhydrophilicity. *Adv. Mater.*, 17 :1289–1293, 2005.
-



Résumé Une surface hydrophobe peut être rendue superhydrophobe si on la rend rugueuse. Cet effet, que l'on appelle souvent l'effet "fakir", est dû au piégeage d'air dans la structure. Une goutte repose alors sur une surface composite faite de solide et d'air. Nous montrons cet effet sur des surfaces constituées de forêts de micropiliers que nous avons réalisées grâce à des techniques de microfabrication. La situation où la goutte repose sur le sommet des micropiliers n'est pas toujours la plus stable : le liquide peut préférer plutôt remplir la micro-texture. Nous avons étudié la transition de l'état "fakir" à l'état "planté" de différentes manières : par des expériences de presse, d'évaporation et d'impact. On observe que cette transition dépend des caractéristiques géométriques de la texture et qu'elle disparaît sur les surfaces fortement rugueuses. Les expériences d'impact nous ont conduits à observer des figures d'éclaboussure particulières qui se conforment aux symétries du réseau sous-jacent. Nous avons également réalisé des surfaces à gradient de densité de plots et discuté la possibilité d'observer des mouvements spontanés de gouttes. Enfin, nous avons étudié l'imprégnation de liquides mouillants dans ces surfaces à la géométrie bien contrôlée et en avons tiré des lois dynamiques de cette imprégnation à deux dimensions.

Mots-clés : Superhydrophobie, surfaces microtexturées, interfaces, mouillage, impact, éclaboussures, imprégnation.

Abstract Hydrophobic surfaces can be made super-hydrophobic by creating a texture on them. This effect, sometimes referred to as the "fakir" effect, is due to air trapped in the structure : the textured substrate behaves as a composite surface made of solid and air, and displays enhanced hydrophobicity. We give evidence for this effect using forests of micro-pillars which we obtained by micro-fabrication techniques. This situation where the drop sits on the top of the micro-pillars is not always the most stable : the liquid can prefer to fill in the microstructure. We have studied the transition between the "fakir" state and this second state by different ways : by pressing drops between two surfaces, by letting drops evaporate and by carrying impact experiments. We have observed that the transition depends on the geometric characteristics of the array and disappears for the roughest surfaces. Impact experiments have led us to observe unusual splash patterns that adopt the symmetries of the underlying lattice. We have also achieved surfaces displaying gradients in the density of micro-pillars and have discussed the possibility to observe spontaneous movement of droplets. At last, we have studied the wicking of well-defined surfaces by wetting liquids and have inferred laws of imbibition.

Key-Words : Superhydrophobicity, microtextured surfaces, interfaces, impact, splashes, wetting, imbibition.