



HAL
open science

Collisions de gouttes asymétriques

Carole Planchette

► **To cite this version:**

Carole Planchette. Collisions de gouttes asymétriques. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français.
NNT : 2011PEST1110 . tel-00647892

HAL Id: tel-00647892

<https://theses.hal.science/tel-00647892>

Submitted on 3 Dec 2011

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 PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE TITRE DE

Docteur de l'université de Paris-Est Marne la Vallée

École Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

présentée et soutenue publiquement le 31 Mars 2011 par :

Carole PLANCHETTE

Spécialité : Physique

Collisions de gouttes asymétriques

Directeur de thèse :

Michèle Adler

Devant le jury composé de :

Mme Michèle Adler

M. Günter Brenn

M. Christophe Josserand Rapporteur

M. Gérard Lavergne Président

Mme Elise Lorenceau

M. David Quéré Rapporteur

M. Christophe Ybert

Voilà presque quatre ans de vie de thésarde qui s'achèvent avec ce manuscrit et c'est avec une pointe de nostalgie que je tourne la page de cette chouette aventure durant laquelle j'ai beaucoup appris. Comme ce fut tout sauf une course en solitaire, c'est avec plaisir que j'adresse ces remerciements à tous ceux qui m'ont soutenue.

Si cette aventure fut possible c'est tout d'abord grâce à David Quéré qui a été l'initiateur de la collaboration dans le cadre de laquelle ma thèse s'est déroulée. Merci donc à lui d'avoir réuni les trois partis, le Laboratoire de Physique et des Matériaux Divisés de l'Université de Paris-Est - Marne la Vallée, l'Institut de mécanique des fluides et de transfert de chaleur de l'Université Technique de Graz, en Autriche et moi-même. Je remercie tout naturellement les membres de ces deux laboratoires qui ont accepté le projet et m'ont accueillie à leur côté. Merci donc à Michèle Adler, à Elise Lorenceau ainsi qu'à Günter Brenn.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury et plus particulièrement David Quéré et Christophe Josserand à qui je n'ai pas laissé beaucoup de temps pour faire leur travail de rapporteurs. Merci pour leur compréhension. Merci à Gérard Lavergne d'avoir présider mon jury.

Je ne remercierai jamais assez Elise Lorenceau pour ses précieux conseils, son enthousiasme débordant, sa grande gentillesse et sa disponibilité. Elise, j'ai beaucoup appris à tes côtés. La rédaction aurait été bien plus délicate sans tous tes mails, sans nos échanges téléphoniques, et sans le scanner du LPMDI!

Merci aussi à Anne-Laure Biance qui rivalise de bons conseils, d'enthousiasme, de gentillesse et de disponibilité. Merci pour tes particules, ton protocole de silanisation et les mesures d'angle de contact. Je te suis très reconnaissante de m'avoir accueillie au LPMCN à Lyon et de m'y avoir aidé à monter les expériences d'ondes capillaires. Merci enfin pour la relecture attentive du manuscrit et tes nombreuses contributions. Je pense plus spécialement à ton sang froid face aux calculs du module de rigidité de courbure...

Elise, Anne-Laure, je n'ai pas eu l'occasion de vous le dire, mais ce fut un plaisir de travailler avec vous. Je souhaite à chaque thésard(e) de croiser des encadrants comme vous.

Je n'oublie pas Olivier Pitois qui a lui aussi été toujours très disponible pour moi, quitte à se faire taper sur les doigts à ma place. Merci Olivier pour les ordres de mission!

Merci aussi à Florence Rouyer pour sa gentillesse et pour ses précieuses pistes concernant les formes de bulles.

Je voudrais également remercier Hubert Sizun. Grâce à lui, je garderai de l'atelier du LPMDI l'image d'un coin magique où les dispositifs expérimentaux de bric et de broc se transforment en outils efficaces et pratiques.

Merci aussi à Jérôme Laurent pour la synchronisation des caméras rapides menée de mains de

maître.

Merci à Martine Capochichi pour avoir su rappeler les règles de sécurité à certains moments.

Merci à Monika Roubert pour avoir supporté, pendant presque quatre ans, mon manque de rigueur vis à vis des démarches administratives...

Je tiens à saluer l'ensemble des membres du LPMDI. Je remercie chaleureusement tous ceux -ils se reconnaîtront - qui ont égaillé mes pauses café. Un coucou amical aux thésards que j'ai croisés : Kevin, Guillaume, Rémi, Nicolas et Aline et tout spécialement à la bande des 3T, vous m'avez beaucoup manqués lors de mes séjours en Autriche. Bonne route !

Je passe désormais de l'autre côté des Alpes.

De nouveau, un grand merci à Günter Brenn pour m'avoir accueillie et avoir toujours tenu disponible pour moi les générateurs de gouttes. Merci aussi à lui pour tous ses messages "pratiques" concernant la crèche de la TU. Je lui suis également très reconnaissante de son soutien pour "l'après-thèse".

Je tiens ensuite à remercier Sabine Gruber qui m'a aidée pour les questions administratives et qui a poussé la gentillesse jusqu'à me signaler les jours fériés propres à l'Autriche avec les horaires de quelques magasins restant ouverts.

Je n'oublie pas les personnels de l'atelier, toujours très serviable. Un merci particulier à Hans Wesian pour les supports des générateurs. Après les moments difficiles qu'il a traversés, je lui souhaite une retraite heureuse.

Merci aussi aux autres thésards et collègues de Graz avec qui j'ai partagé un peu de cette aventure. Merci à Andreas pour m'avoir initiée aux générateurs de gouttes, à Erich et Joan pour leur bonne humeur, merci à Dudsan pour son flegme sans pareil, à Nikolett pour sa gentillesse, à Tania pour avoir été une parfaite co-bureau, à Daniel pour son énergie, à Klaus pour son inépuisable motivation et merci à Christian pour ses discussions animées. Bonne continuation à tous !

Je voudrais également remercier l'institut CVTUT qui m'a laissée profiter de leur tensiomètre me permettant d'obtenir les précieuses mesures de tensions de surface et interfaciale. Merci aussi à eux pour l'eau distillée.

Il me reste à remercier Ilia Roisman avec qui j'ai eu la chance de collaborer durant ses travaux. J'ai apprécié son dynamisme et ses discussions toujours très productives. J'espère que cette collaboration portera ses fruits.

Je voudrais clôturer ces remerciements en exprimant ma gratitude à mes parents. Merci pour votre soutien discret et réconfortant de St-Étienne à Paris en passant par l'Autriche ou le Japon. Merci à Anna d'être venue garder Mathilde dans les moments un peu stressants de la rédaction. Ce fut une aide précieuse !

Merci enfin à Alex pour tout ce que nous partageons et merci à Mathilde, petite réserve de beaucoup d'énergie et de plein de bonne humeur.

Table des matières

Introduction	15
I Collision de gouttes et encapsulation liquide	19
1 Collisions binaires : État de l'art	21
1.1 Description d'une collision entre deux gouttes d'un même liquide	23
1.2 Les 4 régimes classiquement observés	26
1.3 Quelques modèles pour prédire le résultat de la collision	29
1.3.1 Séparation par étirement : le modèle de Brazier-Smith et al.	29
1.3.2 Séparation par étirement : cas des fluides visqueux	31
1.3.3 Séparation réflexive des fluides non visqueux : le modèle de Ashgriz et Poo [Ashgriz 90]	33
1.3.4 Séparation réflexive des fluides visqueux : le modèle de Jiang et al. [Jiang 92] et de Qian et Law [Qian 97]	36
2 Encapsulation binaire	41
2.1 Réalisation expérimentale d'une encapsulation binaire	42
2.1.1 La collision binaire	42
2.1.2 Choix des liquides pour l'encapsulation	45
2.2 Encapsulation binaire	47
2.2.1 Les trois régimes observés et leurs mécanismes	48
2.2.2 Considérations énergétiques simples	57
2.3 Collisions frontales	58
2.3.1 Collisions frontales et fragmentation	59
2.3.2 Gouttes de différentes tailles et séparation frontale	73
2.3.3 Collisions frontales : où se trouve l'eau ?	75

2.3.4	Discussion sur l'encapsulation	84
2.4	Collisions excentrées	87
2.4.1	Collisions excentrées et fragmentation	87
2.4.2	Collisions excentrées : où se trouve l'eau ?	93
2.4.3	Fragmentation simple : efficacité de l'encapsulation	97
2.4.4	Gouttes de différentes tailles et collisions excentrées	101
3	Collisions à trois gouttes	105
3.1	Présentation des collisions à trois gouttes	106
3.1.1	Réalisation expérimentale	106
3.1.2	Description d'une collision : quelques définitions	107
3.2	Collisions frontales	108
3.3	Collisions excentrées	111
3.3.1	Configuration axisymétrique	111
3.3.2	Configuration centrisymétrique	113
II	Particules hydrophobes aux interfaces	121
4	Particules hydrophobes aux interfaces : état de l'art	123
4.1	Généralités sur les particules hydrophobes	124
4.1.1	Usage des particules hydrophobes	124
4.1.2	Zoologie des particules hydrophobes	126
4.2	Caractéristiques de nos particules hydrophobes	128
4.2.1	Les particules idéales	128
4.2.2	Les particules réelles : silanisation et mesure de l'hydrophobicité	129
4.2.3	Les particules réelles : tamisage et polydispersité	133
4.3	Radeau compact de particules	136
4.3.1	De la particule au radeau : préparation des surfaces	136
4.3.2	Mesure expérimentale de la densité surfacique d'un radeau	139
4.3.3	Importance de la densité surfacique	141
5	Caratéristiques d'une monocouche de particules : analogie avec une membrane	145
5.1	L'expérience	146
5.1.1	Les lots étudiés	146
5.1.2	Dispositif expérimental	148

5.1.3	Traitement des données	148
5.2	Modèle théorique	150
5.2.1	Équation de propagation	150
5.2.2	Discussion du modèle	151
5.2.3	Module de courbure B	152
5.3	Confrontation entre expériences et théorie	157
5.3.1	Lots monodisperses : effet de la taille des particules	157
5.3.2	Effet de la polydispersité	159
5.3.3	Effet de l'angle de contact	164
5.4	Discussion sur la densité surfacique	166
5.4.1	Tension de surface effective et reproductibilité	166
5.4.2	Modification de la densité dans le cas dynamique	168
5.4.3	Cas des particules peu hydrophobes	169
6	Expériences d'impacts et résistance à la coalescence	175
6.1	Quelques modèles pour appréhender la robustesse de ces interfaces	177
6.1.1	Les plots fixes : modèles de Reyssat [Reyssat 08], [Callies-Reyssat 07] et Bartolo et Moulinet [Bartolo 06], [Moulinet 07]	178
6.1.2	Les plots mobiles : modèle d'Aussillous [Aussillous 02], [Aussillous 06]	180
6.2	Gouttes enrobées sur solide	182
6.2.1	Protocole expérimental et régimes observés	182
6.2.2	Seuil goutte posée/rebonds	187
6.2.3	Le régime du rebond	192
6.2.4	Coefficient de restitution : effet de la densité surfacique en particules	194
6.2.5	Seuil rebond/empalement	196
6.2.6	Interprétation	201
6.3	Gouttes nues sur crêpes enrobées	205
6.3.1	Protocole expérimental et régimes observés	205
6.3.2	Influence de la taille des particules	209
6.3.3	Influence de la taille des gouttes	213
6.3.4	Interprétation	214
6.4	Gouttes enrobées sur piscine d'eau	219
6.4.1	Protocole et régimes	219
6.4.2	Résultats et interprétation	220

6.5	Gouttes enrobées sur crêpes enrobées	222
6.5.1	Protocole et régimes	223
6.5.2	Résultats et interprétation	223
	Conclusion générale	229
	Annexes	235
	Bibliographie	254

Introduction

L'interface entre un liquide et de l'air peut prendre différentes formes. À une échelle macroscopique (i.e. supérieure au millimètre), les interfaces sont planes, comme la surface de l'eau d'une mare, à cause de la gravité qui est alors la contrainte dominante. Par contre, à plus petite échelle (inférieure au millimètre), un volume de liquide isolé adopte une forme sphérique. On parle de "gouttes" et ces gouttes, qu'elles soient de pluie ou de tout autre liquide, sont aussi rondes que des billes. Cette forme sphérique est prise afin de minimiser l'aire de l'interface entre les deux milieux ainsi que le coût énergétique qui y est associé via la tension de surface. Lorsque deux gouttes d'un même liquide sont doucement rapprochées l'une de l'autre, elles fusionnent pour former une goutte plus grosse. On parle alors de "coalescence". Ce processus est aussi une conséquence du coût énergétique associé à la création d'interface : la surface totale de deux sphères est supérieure à celle de la grosse sphère issue de la fusion de ces deux entités. Lorsqu'on projette une goutte sur un bain ou sur une goutte du même liquide, les effets dynamiques induisent une richesse d'autres phénomènes, souvent encore mal compris. L'exemple le plus remarquable est sans doute la superbe couronne de Worthington observée depuis plus d'un siècle et dont certains mécanismes restent encore mystérieux.

Dans ces expériences de collisions de gouttes, trois contributions sont dominantes : la capillarité qui limite la déformation des interfaces, l'inertie acquise lors du lancement qui tend à favoriser les déformations et le cisaillement visqueux qui les limite mais de façon dynamique. En fonction de l'importance relative de ces trois contributions, et de la configuration de l'impact (goutte contre goutte ou encore goutte contre bain liquide), l'objet fluide résultant de l'impact sera animé de déformations d'amplitudes plus ou moins grandes permettant souvent la coalescence accompagnée ou non de fragmentations.

Dans cette thèse expérimentale, nous cherchons à comprendre comment un contraste de propriété entre les fluides impliqués dans la collision, modifie le résultat. Nous considérons des contrastes dans la nature des fluides eux-mêmes, dans la taille des gouttes ou dans leurs propriétés interfaciales. À cause de cette brisure de symétrie, nous qualifions ces collisions de "collisions de gouttes asymétriques

". Nous explorons notamment la possibilité d'obtenir de nouveaux régimes tels que l'encapsulation, la non-coalescence ou le rebond.

Dans la première partie de ce manuscrit, le contraste entre les interfaces est le plus simple qui soit et réside dans la seule nature des deux liquides. Ainsi, nous étudions les collisions entre deux gouttes de liquides immiscibles : une solution aqueuse et une huile. Après avoir rappelé les résultats classiquement observés dans les collisions entre deux gouttes identiques, nous montrons que l'immiscibilité fait disparaître le régime de coalescence. Celui-ci est alors remplacé par un régime d'encapsulation totale, la goutte d'eau se retrouve totalement enrobée par l'huile. Nous observons également les collisions à plus haute vitesse d'impact pour lesquelles cet enrobage est suivi d'une fragmentation. Les transitions entre régime sont étudiées et un mécanisme permettant d'expliquer le seuil de fragmentation observé est proposé. La perte de symétrie se répercute parfois jusqu'à la fragmentation si bien qu'en dehors du cas de l'encapsulation totale, il est souvent délicat de prédire la répartition des liquides dans les gouttes issues de ces impacts. Dans un troisième chapitre, nous proposons sous forme d'étude préliminaire, de pallier à ce problème en rétablissant, en partie, la symétrie : les impacts impliquent désormais trois gouttes. Ici, les trois gouttes sont du même liquide mais une prolongation de ce travail sera de remplacer la goutte centrale par une goutte d'un autre liquide immiscible à celui des gouttes latérales. Ainsi l'encapsulation serait réalisée par les gouttes latérales et la répartition des liquides resterait symétrique tout au long de l'impact, jusqu'à une éventuelle fragmentation.

Dans une seconde partie du manuscrit, nous nous intéressons à des interfaces composites : des interfaces eau/air sur lesquelles des particules micrométriques hydrophobes sont adsorbées de façon à former une monocouche surfacique compacte. L'asymétrie de la collision ne vient plus que des propriétés des interfaces, à la différence de la première partie où celle-ci était en volume. L'ajout de ces particules permet donc un autre type d'encapsulation, on parle alors de gouttes enrobées. Nous rappelons tout d'abord les spécificités propres à ces interfaces composites et insistons sur le rôle-clé de la densité surfacique en particules. Puis, nous étudions la propagation des ondes capillaires sur ces interfaces et montrons que ces monocouches compactes modifient la tension de surface de l'interface et lui confèrent une rigidité de courbure. Enfin, ces informations en tête, nous étudions des collisions impliquant de telles interfaces. Plusieurs configurations sont envisagées et l'objectif de ce travail est multiple : recenser les régimes observés en fonction de ces configurations, mesurer les seuils de coalescence ou de rupture et formuler des hypothèses de mécanismes microscopiques permettant d'interpréter ces transitions.

Première partie

Collision de gouttes et encapsulation
liquide

Chapitre 1

Collisions binaires : État de l'art

Sommaire

1.1	Description d'une collision entre deux gouttes d'un même liquide . . .	23
1.2	Les 4 régimes classiquement observés	26
1.3	Quelques modèles pour prédire le résultat de la collision	29
1.3.1	Séparation par étirement : le modèle de Brazier-Smith et al.	29
1.3.2	Séparation par étirement : cas des fluides visqueux	31
1.3.3	Séparation réflexive des fluides non visqueux : le modèle de Ashgriz et Poo [Ashgriz 90]	33
1.3.4	Séparation réflexive des fluides visqueux : le modèle de Jiang et al. [Jiang 92] et de Qian et Law [Qian 97]	36

La collision de gouttes qu'elle soit naturelle ou artificielle soulève les questions suivantes : quels peuvent être les résultats de la collision ? Avec quelles caractéristiques ? Quels paramètres gouvernent les frontières entre ces différents régimes ? Quelles sont leurs valeurs critiques ?

Dans un premier temps, la recherche a été motivée par les météorologues qui voulaient comprendre et prévoir comment les gouttelettes des nuages peuvent devenir gouttes de pluie. En 1935, Gorbachev et al. [Gorbachev 35a], [Gorbachev 35b] sont parmi les premiers à se pencher sur le problème. Leur expérience consiste alors à observer la collision entre une goutte d'eau suspendue à un pendule et une goutte d'eau posée sur de la paraffine. Les résultats de cette expérience sont fortement affectés par l'existence des supports. Il faudra donc attendre les années 60 pour que l'on réalise les premières expériences de collisions de deux gouttes d'eau libres. Citons par exemple les références [Gunn 65], [Ryley 67],[Cotton 67],[Adam 68] et les travaux de thèse de Park [Park 70], entièrement consacrés aux collisions de gouttes. On trouve aussi les références suivantes [Brazier-Smith 72] [Levin 73], [Bradley 78], [Bradley 79] ainsi que [Arkhipov 83] où Arkhipov et al. ont fourni les premières photographies détaillées. Plus récemment et toujours avec de l'eau, Ashgriz et Poo [Ashgriz 90] ont établi des critères pour les différents régimes observés.

L'importance attachée au sujet augmente avec l'arrivée d'études sur les injecteurs, les chambres de combustion et les sprays en général. La question se pose alors de décrire les éventuelles gouttes satellites formées par la collision et les expériences comptent désormais des liquides visqueux, des hydrocarbures, du propanol, etc... [O'Rourke 80], [Ashgriz 87], [Brenn 89], [Jiang 92], [Qian 97], [Orme 97], [Estrade 99] où Estrade et al. établit un critère pour le rebond,[Willis 00], [Brenn 01], [Willis 03], [Brenn 06]. Enfin, Rabe et al. [Rabe 10] propose l'utilisation d'un nombre de Weber symétrique pour unifier les résultats obtenus pour les collisions entre deux gouttes de tailles différentes.

Les approches purement théoriques du problème restent rares et imparfaites. Dans [Roisman 04] seul le cas de la collision frontale est étudié en prenant en compte l'inertie, la viscosité et la tension de surface. Ce travail théorique qui ne considère ni les collisions excentrées ni l'existence de gouttelettes satellites s'est par la suite révélé inexact, a été repris et amélioré par Pan et Roisman [Pan 09].

Dernièrement, des simulations numériques ont également été consacrées au sujet : [Nobari 96b], [Nobari 96a], [Chen 98], [Cristini 01], [Post 02], [Dai 05], [Pan 05], [Gotaas 07], [Pan 08], [Sun 09]. Mais entre l'échelle micrométrique du problème qui nécessite l'utilisation de grilles très fines et l'existence de surfaces libres, ces simulations restent très coûteuses en puissance de calcul.

Enfin de nouvelles problématiques rencontrées par exemple dans les sprays d'émulsions, les injecteurs carburant-comburant ou encore dans certains types d'extincteurs, ont motivé l'étude des collisions de gouttes de liquides différents. À notre connaissance, les premières expériences ont été

réalisées en 2005 avec des liquides différents mais miscibles [Gao 05]. Pour les liquides partiellement miscibles ou totalement immiscibles, la littérature rend compte des travaux des références [Chen 07] et [Chen 06]. La probabilité qu'au sein d'un spray, une collision mettant en jeu trois gouttes simultanément ou quasi-simultanément ait lieu est très faible. Par conséquent, ce type de collisions ne fait pas encore l'objet de travaux publiés à l'exception de la thèse de doctorat de Saroka [Saroka 00] qui présente la simulation d'une collision quasi simultanée alors appelée *pseudo-tertiary drop collision*.

Le premier chapitre de cette partie présente une introduction et un état de l'art sur les collisions de deux gouttes du même liquide. Le chapitre suivant est consacré aux collisions de deux gouttes de liquides immiscibles qui peuvent donner lieu à l'encapsulation d'une goutte d'eau par un film d'huile. Nous traitons ensuite des collisions à trois gouttes dans l'optique d'utiliser cette géométrie pour réaliser des encapsulations.

1.1 Description d'une collision entre deux gouttes d'un même liquide

Dans cette introduction, on ne considère que le cas classique de la collision de deux gouttes d'un même liquide. Après une brève description du phénomène et des régimes observés, les différents mécanismes sont détaillés. Dans la section suivante, des modèles permettant de décrire les transitions entre ces régimes sont discutés.

Pour décrire la collision de deux gouttes d'un même liquide, il faut prendre en compte :

- les propriétés du liquide soit sa densité ρ , sa viscosité dynamique μ et sa tension de surface σ
- la vitesse relative des gouttes U (aussi appelée la vitesse d'impact)
- la taille des gouttes, diamètres D_1 et D_2
- la configuration géométrique de la collision. Pour cela on utilise le paramètre d'impact x . Cette grandeur représente la projection normalement à la vitesse relative des gouttes de la distance centre à centre des gouttes. Lorsque x vaut 0 m, il s'agit d'une collision frontale comme illustré sur la Fig. 1.1.
- idéalement il faut aussi connaître les propriétés du gaz dans lequel a lieu la collision. Dans notre cas, on ne considère pas ce point. Toutes les expériences se sont déroulées dans de l'air à pression atmosphérique d'environ 10^5 Pa et à une température $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Dans ces conditions, ces paramètres peuvent se réduire à 4 grandeurs adimensionnées :

- le nombre de Weber de l'une des deux gouttes (appelons la : goutte 1 par convention) : $We_1 = U^2 D_1 \rho / \sigma$ qui représente le rapport entre l'énergie cinétique et l'énergie de surface

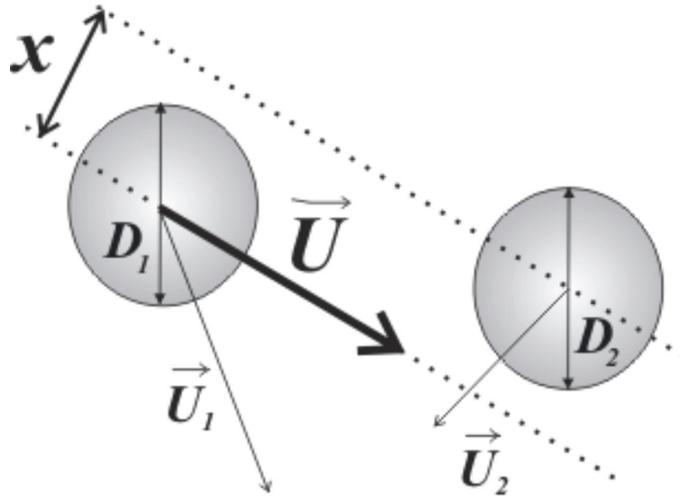


FIGURE 1.1 – Schéma représentant deux gouttes juste avant la collision.

- le nombre de Ohnesorge de la goutte 1 : $Oh_1 = \mu / \sqrt{\sigma D_1 \rho}$ et qui compare le temps caractéristique d'oscillation d'une goutte $\sqrt{\frac{\rho D^3}{\sigma}}$ à un temps de diffusion de quantité de mouvement via la viscosité $\frac{\rho D^2}{\mu}$
- le rapport des diamètres des gouttes : $\delta = D_1 / D_2$
- le paramètre d'impact normalisé $X = 2x / (D_1 + D_2)$ qui varie entre 0 et 1.

Dans le cas de gouttes de même taille et de nombre de Ohnesorge constant, les résultats peuvent être présentés sous forme d'un nomogramme (X, We) . Quatre régimes apparaissent correspondant aux situations suivantes : les gouttes rebondissent (bouncing regime), les gouttes fusionnent (coalescence), ou les gouttes se fragmentent selon l'un des deux mécanismes suivant. Si la collision a eu lieu de front, le mécanisme de la séparation est réflexif (reflexive separation) si les gouttes se percutent de côté il s'agit d'une séparation par étirement (la stretching separation) comme illustré sur la Fig. 1.2 tirée de [Ko 05]. Ce résultat classique, relativement bien décrit dans la littérature est représenté sur la Fig. 1.3.

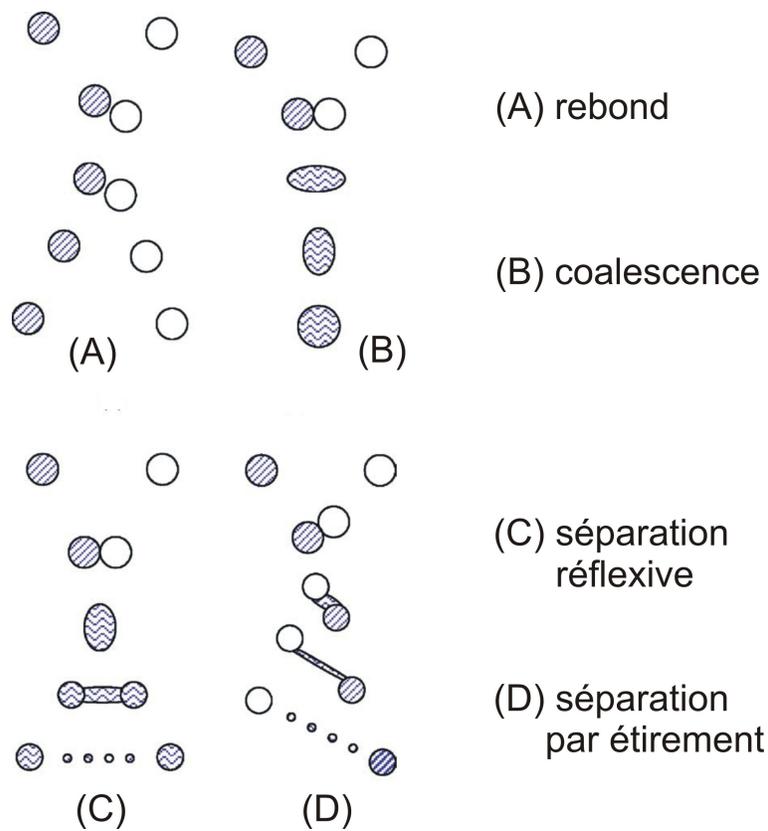


FIGURE 1.2 – Schéma illustrant les 4 régimes de la collision binaire de gouttes d'un même liquide. Extrait de [Ko 05]. On note que la séparation réflexive illustrée par le schéma (C) laisse à penser que les deux gouttes se mélangent. On verra sur la Fig. 1.8 notamment, qu'en réalité ce n'est pas toujours le cas.

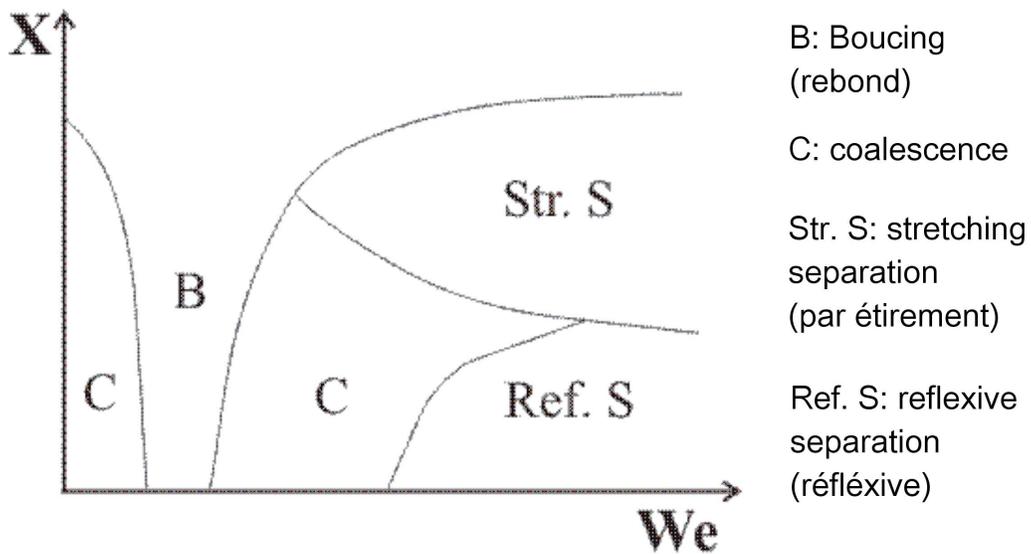


FIGURE 1.3 – (X, We) nomogramme typique d'une collision de deux gouttes du même liquide. Adapté de [Qian 97]

1.2 Les 4 régimes classiquement observés

Les 4 régimes classiquement observés et visibles sur le nomogramme théorique de la Fig. 1.3 issue de [Qian 97], sont également présentés dans un nomogramme expérimental : Fig. 1.4. Sur cette figure et comme dans toute la suite de la première partie du manuscrit les lignes noires ne sont que des guides pour les yeux. Ici, les résultats sont obtenus pour des gouttes de glycérol dans de l'eau (à 40% en masse de glycerol), de diamètre $380\mu\text{m}$ environ. La vitesse d'impact varie entre 1.8 et 7.1 m/s .

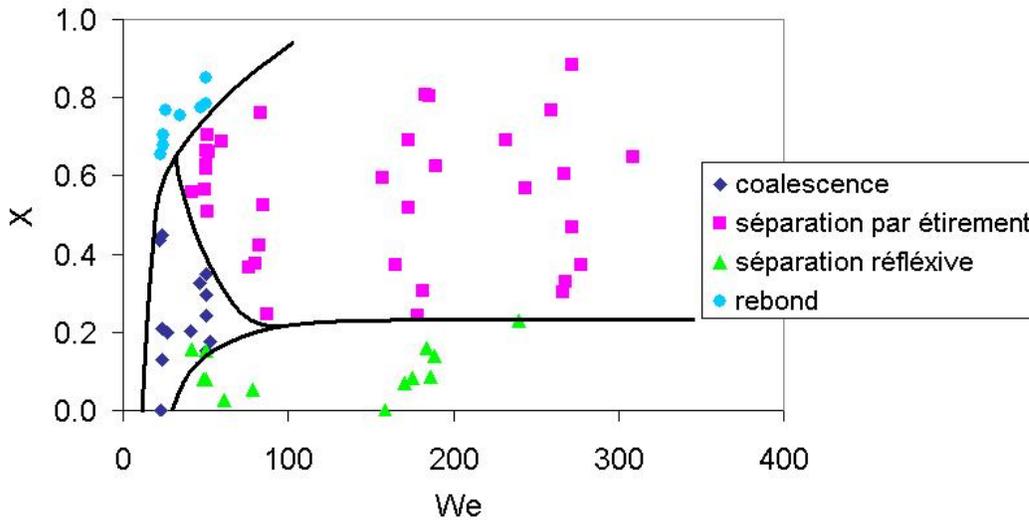


FIGURE 1.4 – Nomogramme obtenu pour des collisions entre deux gouttes de glycérol à 40% en masse. Le diamètre des gouttes est de $380\mu\text{m}$ environ, la vitesse relative varie entre 1.8 et 7.1 m/s . Les lignes en trait plein sont des guides pour les yeux. On remarque que le régime observé pour les collisions excentrées aux faibles nombre de Weber correspond aux rebonds. Le nomogramme théorique laisse apparaître une zone de coalescence, en deçà de la zone de rebond. Cette différence s'explique simplement par le fait que les nombres de Weber correspondant étaient trop faibles pour que l'on puisse les atteindre avec notre dispositif expérimental.

- A faible We , et grand X , on trouve le rebond. Les deux gouttes se déforment sous le choc mais elles restent séparées par un film d'air qui n'a pas le temps d'être drainé. Un phénomène analogue est observé et discuté dans [Vincent 07] où une bulle de savon rebondit à la surface d'un liquide. La coalescence ne peut pas avoir lieu et chaque goutte continue d'avancer sur sa trajectoire. Les gouttes retrouvent progressivement leur forme sphérique grâce à la dissipation visqueuse pendant leurs oscillations. Une photographie de ce régime apparaît Fig. 1.5
- A faible We et pour de plus petites valeurs de X , il y a coalescence. Les deux gouttes ne forment plus qu'une à la fin de la collision comme illustré sur la figure 1.6
- A plus grands We , c'est la fragmentation des collisions frontales. Les gouttes fusionnent pen-

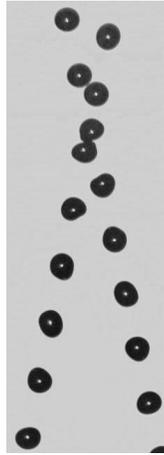


FIGURE 1.5 – Deux trains de gouttes rebondissant suite à une collision. Liquide : glycérol dans de l’eau à 40% en masse, $D=384 \mu\text{m}$ $We=47$ $Re=306$ $X=0.77$.

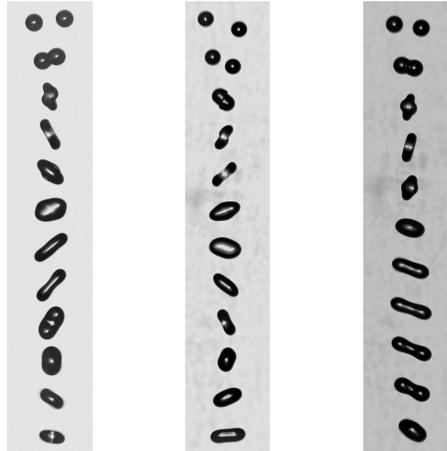


FIGURE 1.6 – Quelques cas de coalescence observés pour des gouttes d’une solution de glycérol à 40% dans de l’eau. De gauche à droite : $D=373\mu\text{m}$ $We=27$ $X=0.20$ $D=385\mu\text{m}$ $We=23$ $X=0.45$ $D=385\mu\text{m}$ $We=24$ $X=0.13$

dant un court moment puis il y a séparation en plusieurs gouttes. Le mécanisme de cette fragmentation dépend de la géométrie de l’impact. Pour les collisions frontales où les gouttes sont composées du même liquide, on parle de séparation réflexive (en anglais reflexive separation). Juste après la collision les deux gouttes sont comprimées formant une sorte de disque. Lorsque ce disque relaxe sous les effets de la tension de surface, il se déforme en cigare qui se divise en deux gouttes au moins comme on le voit sur la Fig. 1.7. Lorsque l’excentricité de la collision est nulle, tout se passe comme s’il y avait un miroir dans le plan vertical de la collision. Le liquide contenu dans la goutte arrivant du côté gauche se retrouve principalement dans la goutte repartant à gauche après la collision. Des photographies extraites du travail de Ashgriz et Poo [Ashgriz 90] et présentées sur la Fig. 1.8 reflètent cet aspect propre à la

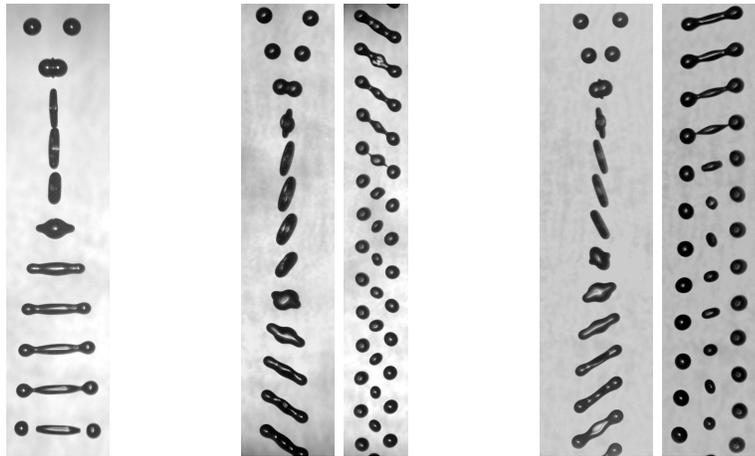


FIGURE 1.7 – Exemples de collisions frontales qui évoluent pour donner des séparations réflexives. Solution de glycérol à 40% dans de l'eau. De gauche à droite : $D=375\mu\text{m}$, $We=83$, $X=0.044$; $D=355\mu\text{m}$, $We=69$, $X=0.08$ and $D=350\mu\text{m}$, $We=65$, $X=0.11$. Lorsque X est suffisamment proche de zéro tout se passe comme si il y avait un miroir vertical dans le plan de la collision.



FIGURE 1.8 – Collision frontale qui évolue pour donner une séparation réflexive pour deux gouttes d'eau. Photographies extraites de [Ashgriz 90]. La présence de colorant nous permet de voir que la fragmentation est symétrique par rapport au plan vertical de la collision. Notons qu'il n'y a pas de transfert de liquides important entre les gouttes avant et après la collision contrairement à ce que laisse penser le schéma de la Fig. 1.2 extraite de [Ko 05].

séparation réflexive.

- Au grand paramètre d'impact, nous trouvons la fragmentation des collisions excentrées. La séparation par étirement (stretching separation) remplace la séparation réflexive. Fig. 1.9 et correspond typiquement à $X > 0.3$. Du fait de ce paramètre d'impact non nul, seule une partie de chaque goutte est directement affectée par la collision. En effet, les parties qui se trouvent diamétralement opposées au point d'impact ne sont, dans un premier temps, pas déformées et continuent de progresser sur leurs trajectoires initiales. Entre ces deux portions de gouttes non fortement affectées par la collision, un ligament liquide se forme et s'étire au fur et à mesure que celles-ci s'éloignent et ce, jusqu'à être coupé. Plusieurs gouttes satellites de plus petites tailles peuvent alors être générées. D'un point de vue pratique, lorsque les collisions excentrées ont lieu pour des vitesses telles qu'en diminuant le paramètre d'impact, on observe des coalescences, alors la définition de ces dernières est simple et univoque : il s'agit de

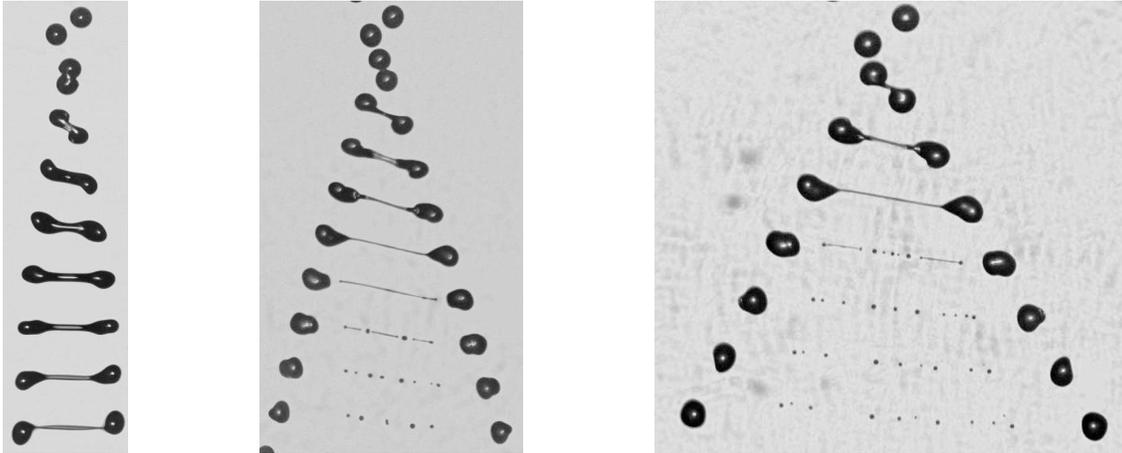


FIGURE 1.9 – Pour les collisions excentrées la fragmentation se fait via le mécanisme d’étirement. Le filament liquide qui se rompt peut donner un nombre de gouttelettes satellites variable. $D=383\mu\text{m}$, $We=52$, $X=0.66$; $D=352\mu\text{m}$, $We=259$, $X=0.77$; $D=364\mu\text{m}$, $We=272$, $X=0.88$.

toutes les collisions dont le paramètre d’impact est supérieur au paramètre d’impact critique démarquant la limite entre coalescence et fragmentation. Très souvent cette valeur critique est comprise entre $0.2 < X < 0.5$.

1.3 Quelques modèles pour prédire le résultat de la collision

Il s’agit ici d’introduire quelques uns des nombreux modèles présents dans la littérature. Cette présentation est non exhaustive. Mon choix se limite aux cas qui me semblent les plus pertinents pour expliquer la stabilité des expériences d’encapsulation présentées dans le chapitre suivant.

1.3.1 Séparation par étirement : le modèle de Brazier-Smith et al.

Brazier-Smith et al. [Brazier-Smith 72] se proposent de déterminer la limite entre la coalescence et la séparation réflexive de fluides parfaits en comparant l’énergie de rotation des gouttes à l’énergie de surface nécessaire pour engendrer la fragmentation. La rotation des deux gouttes sur laquelle repose ce modèle n’est en fait pas observé sur les clichés de collisions. Bien que l’hypothèse de départ semble inexacte, le modèle fournit des résultats satisfaisants si bien que, comme l’indique la référence [Munnannur 07], ce critère reste très utilisé.

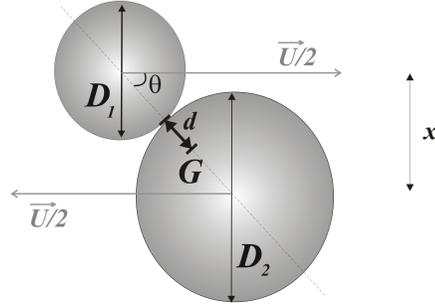


FIGURE 1.10 – Schéma de deux gouttes à l'instant de la collision. G représente le centre de gravité du système, d la distance entre le centre de gravité et le point de contact des deux gouttes.

Calcul du moment angulaire de deux gouttes au contact

Pour des gouttes telles que $D_1 < D_2$ la distance entre le point de contact des gouttes et le centre de gravité (voir Fig. 1.10) s'écrit :

$$d = \frac{1}{2} \cdot \frac{D_1^4 - D_2^4}{D_1^3 + D_2^3}, \quad (1.1)$$

D'où le moment angulaire :

$$\Omega = \frac{D_1 + d}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot D_1^3 \rho \cdot \frac{U}{2} \sin \theta + \frac{D_2 - d}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot D_1^3 \rho \cdot \frac{U}{2} \sin \theta,$$

avec $\sin \theta = 2x/(D_1 + D_2)$. En utilisant (1.1), il vient :

$$\Omega = \frac{\pi \rho U x D_1^3 D_2^3}{6 (D_1^3 + D_2^3)} \quad (1.2)$$

Critère de fragmentation

L'approche de Brazier-Smith et al. consiste à comparer l'énergie de rotation des deux gouttes lors la collision à l'énergie nécessaire pour diviser la goutte formée par la coalescence en deux. L'énergie de rotation à l'instant du choc est défini par $E_{rot} = \frac{1}{2} \frac{\Omega^2}{I}$ où Ω est le moment angulaire calculé en (1.2) et I le moment d'inertie. Pour une sphère de rayon R et de densité ρ , on a : $I = \frac{8\pi}{15} R^5 \rho$. Ici, $R = \frac{1}{2} (D_1^3 + D_2^3)^{1/3}$ et on en déduit :

$$E_{rot} = \frac{5\pi}{6} \frac{\rho U^2 x^2 D_1^6 D_2^6}{(D_1^3 + D_2^3)^{11/3}}$$

L'énergie de surface nécessaire pour créer deux gouttes à partir de la goutte temporairement unifiée s'écrit :

$$E_{surf} = \pi D_1^2 \sigma \left(1 + \frac{D_2^2}{D_1} - \left(1 + \frac{D_2^3}{D_1} \right)^{2/3} \right)$$

En appliquant comme critère de fragmentation la condition $E_{rot} = E_{surf}$, on retrouve le résultat de Brazier-Smith et al. :

$$\frac{U^2 \rho}{\sigma} D_1 X_c = 1.20 f \left(\frac{D_2}{D_1} \right)$$

avec D_1 le diamètre de la petite goutte, X_c le paramètre d'impact critique pour lequel il y a transition entre coalescence et fragmentation. La fonction f est définie par :

$$f(x) = \frac{(1 + x^2 - (1 + x^3)^{2/3})(1 + x^3)^{11/3}}{x^6(1 + x)^2}$$

Notons ces quelques remarques à propos du critère de Brazier-Smith et al. Le modèle ne prenant pas en compte la viscosité du liquide, son usage doit donc se limiter aux grands nombres de Reynolds. Comme nous l'avons déjà signalé les nombreux clichés de collisions aujourd'hui disponibles, ne montrent pas de rotation des gouttes suite à la collision. L'argument physique du modèle étant plutôt faible, il est légitime de vouloir utiliser un autre modèle. Nous proposons donc dans le paragraphe suivant un autre critère basé sur la viscosité des fluides.

1.3.2 Séparation par étirement : cas des fluides visqueux

Pour les fluides visqueux, il existe un autre type de modèle basé sur la dissipation et la tension de surface ([Jiang 92], [Brenn 06]). Le critère de fragmentation se dérive en appliquant la conservation de la quantité de mouvement aux deux gouttes. Le moment qui varie comme $\rho D^3 U^2$ est égale à la somme des forces intégrées dans le temps. Les forces à considérer sont d'une part les forces capillaires qui via le point de contact des deux gouttes les tirent l'une vers l'autre et les forces de dissipations visqueuses dues au mouvement relatif des gouttes qui frottent l'une sur l'autre à l'image de deux masses qui glissent. Nous estimons désormais ces deux contributions comme le font Jiang et al. dans [Jiang 92].

Pour les forces capillaires, il vient :

$$F_\sigma \approx \sigma L$$

où L rend compte de l'importance du contact entre les deux gouttes. En première approximation, L varie comme D . Quant aux forces visqueuses, on a :

$$F_\mu \approx \mu \frac{U_n}{h} L^2$$

avec $U_n = UX$, la composante de la vitesse normale à la ligne reliant les centres de chaque goutte lors de l'impact. La composante parallèle, $U_p = U\sqrt{1-x^2}$ cause la déformation des gouttes. Enfin, h est l'épaisseur de la zone d'interaction, de l'ordre d'une fraction de D .

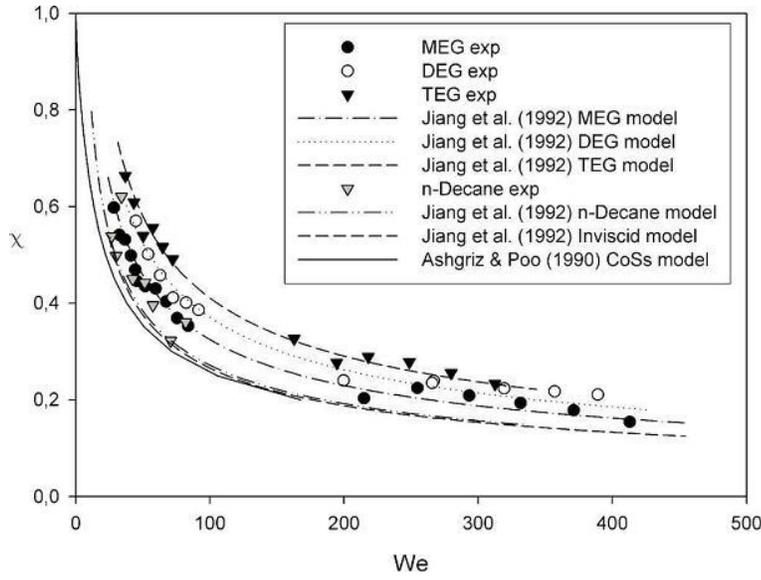


FIGURE 1.11 – Comparaison des données expérimentales de la littérature au critère théorique de séparation par étirement. MEG, DEG et TEG signifient respectivement Monoethyleneglycol, diethyleneglycol et triethyleneglycol. Leurs viscosités respectives valent 22mPa.s, 38mPa.s et 48mPa.s et permettent d’obtenir des coalescences pour des nombres de Weber importants (de l’ordre de 400, à comparer avec 20 pour l’eau). La figure est extraite de [Gotaas 07]. L’accord entre les données expérimentales et le critère théorique est très satisfaisant.

En intégrant ces deux contributions sur une durée égale au premier ordre à $\tau = D/U_n$, la conservation de la quantité de mouvement (projetée sur sa composante normale) donne :

$$\rho D^3 U_n \approx (\sigma D + \mu U_n D) \frac{D}{U_n} \quad (1.3)$$

L’équation (1.3) peut se mettre sous la forme d’un polynôme de degré 2 en U_n :

$$\rho D U_n^2 - \mu U_n - \sigma = 0 \quad (1.4)$$

L’équation 1.4 admet une seule racine positive :

$$U_n = \frac{\mu}{2\rho D} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\sigma\rho D}{\mu^2}} \right) = \frac{\mu}{2\rho D} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4}{Oh^2}} \right) \quad (1.5)$$

avec $Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho D}}$ le nombre de Ohnesorge. L’estimation de Oh pour des gouttes d’alcane de $150\mu\text{m}$ (expériences de [Jiang 92]) donne 0.04. On peut donc finalement écrire :

$$U_n = \frac{\mu}{2\rho D} (1 + kOh) \quad (1.6)$$

En remplaçant U_n par UX dans l’équation (1.6), on obtient :

$$We^{1/2} = \frac{1}{X} (1 + kOh) \quad (1.7)$$

La constante k introduite dans l'équation (1.6) permet de rendre compte de l'importance relative des contributions capillaires et visqueuses et est ajustée à partir des résultats expérimentaux. En confrontant ce résultat théorique aux données expérimentales de la littérature, on observe un bon accord. Ces comparaisons sont présentées sur la Fig. 1.11 à partir de graphiques extraits des travaux de [Gotaas 07].

1.3.3 Séparation réflexive des fluides non visqueux : le modèle de Ashgriz et Poo [Ashgriz 90]

Ce modèle se limite aux fluides parfaits. Après la collision frontale, les deux gouttes fusionnent pour former un complexe qui prend une forme de simple disque puis de disque bordé d'un important bourrelet avant de relaxer sous forme d'un cylindre. Cette évolution est visible sur les photographies des Figs. 1.7 et 1.8. Le rapport d'aspect de ce cylindre est calculé à partir d'une approche énergétique. Finalement, le critère de Rayleigh est appliqué à ce cylindre pour déterminer si oui ou non il y a fragmentation puis il est transposé à la goutte correspondant au cylindre. L'intérêt de cette approche est l'utilisation du critère de Rayleigh que l'on reprendra par la suite pour les collisions de gouttes immiscibles. Nous nous limitons ici au cas des gouttes de même taille ($D_1 = D_2 = D$) et aux collisions pour lesquelles $X = 0$; nous ne traitons donc pas le cas de toutes les collisions frontales avec $0 < X \ll 1$.

Écoulements réflexifs

Puisque les gouttes peuvent se séparer de façon réflexive, c'est qu'il existe au sein de la goutte temporairement formée par la collision des écoulements qui s'opposent. Parmi ces écoulements, appelés écoulements réflexifs, on peut distinguer les écoulements contreproductifs qui sont causés par le mouvement opposé des deux gouttes avant l'impact et les écoulements d'excès d'énergie de surface qui sont dûs au gain d'énergie suite à la fusion de deux gouttes en une. L'énergie cinétique des écoulements contreproductifs s'écrit :

$$K_c = \frac{1}{2}\rho(V_1 + V_2) \left(\frac{U}{2}\right)^2 \quad (1.8)$$

L'énergie cinétique des écoulements d'excès de surface vaut :

$$K_e = \sigma\pi D^2 \left(2 - 2^{2/3}\right) \quad (1.9)$$

On en déduit l'énergie réflexive effective :

$$K_r = K_e + K_c = \sigma\pi D^2 \left(\left(2 - 2^{2/3}\right) + \frac{We}{24} \right) \quad (1.10)$$

Relaxation sous forme d'un cylindre

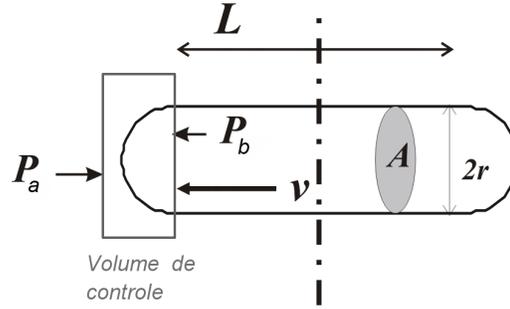


FIGURE 1.12 – Cylindre liquide formé par la relaxation du disque dans la dernière phase de la collision.

On s'intéresse au cylindre qui se forme suite à la collision et représenté sur la Fig. 1.12. D'après le critère de Rayleigh [Rayleigh 45], ce cylindre de longueur totale $L + 2r$ et de diamètre $2r$ devient instable pour $L/r = 2\pi - 2$ soit environ 4.3. On calcule dans un premier temps l'énergie cinétique nécessaire pour maintenir cette surface statique. Sans contribution interne au cylindre celui-ci se transformerait rapidement en une sphère sous l'effet de la tension de surface. Un bilan des forces effectué sur le volume de contrôle de la Fig. 1.12 donne :

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{ouvert}} \rho u dV = \frac{d}{dt} \int_{V_{ferme}} \rho u dV + \int_S \rho u (u - v) dS$$

avec u la vitesse dans le volume de contrôle et v la vitesse à droite du volume de contrôle. L'intégrale sur le volume fermé est égale à la somme des forces sur ce volume soit :

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{ferme}} \rho u dV = -2\pi r \sigma$$

Dans le cas d'un cylindre de section A , il reste :

$$2\pi\sigma r = \rho v^2 A \quad \text{qui donne} \quad v \approx \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho r}}$$

On en déduit l'énergie cinétique interne du cylindre nécessaire pour maintenir sa surface statique en intégrant $1/2\rho v^2$ sur son volume :

$$K_m = 4\pi\sigma r^2 \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{4} \frac{L}{r} \right) \quad (1.11)$$

Du cylindre à la sphère : élaboration du critère

On considère maintenant que ce cylindre relaxe sous la forme d'une goutte sphérique. Les grandeurs associées à cette goutte sont désignées par une astérisque *. L'énergie totale de la goutte doit être égale à celle du cylindre autrement dit :

$$K_r^* + S_n^* = K_m + S_m \quad (1.12)$$

On peut définir Γ comme le rapport entre les énergies cinétique et de surface de la goutte. Il vient donc :

$$\Gamma = \frac{K_{r^*}}{S_{n^*}} = \frac{K_m}{S_{n^*}} + \frac{S_m}{S_{n^*}} - 1$$

où S_m représente l'énergie de surface du cylindre.

On note R^* le rayon de la goutte équivalente. Par conservation du volume, on a $R^* = r(1 + \frac{3L}{4r})^{1/3}$.

Sachant que :

$$S_{n^*} = 4\pi R^{*2}\sigma \quad \text{et} \quad S_m = 4\pi r^2\sigma \left(1 + \frac{L}{2r}\right)$$

on obtient :

$$\Gamma = \left(\frac{4}{3} + \frac{3L}{4r}\right) \left(1 + \frac{3L}{4r}\right) - 2/3 - 1 \quad (1.13)$$

l'application du critère de Rayleigh au cylindre dont elle est issue ($L/r = 2\pi - 2$) conduit à une valeur seuil pour Γ de 0.7425. Ce critère peut désormais être appliqué pour les collisions. Dès que la goutte temporairement formée par la fusion des deux gouttes mères a une énergie cinétique réflexive supérieure à 75% de son énergie de surface, il y a séparation par réflexion. En utilisant 1.10, on obtient finalement un nombre de Weber critique défini par :

$$We + 6 \left(8 - 7.2^{2/3}\right) = 0$$

Ceci correspond à un We critique $We_c \approx 18$. Les résultats expérimentaux obtenus pour de l'eau et publiés dans [Ashgriz 90] donnent $We=19$. Notons que les cas de gouttes de tailles différentes et d'impacts à X légèrement différent de zéro sont traités dans l'article de [Ashgriz 90] et restent en très bon accord avec les données expérimentales obtenues pour l'eau dans cette même approche. Notons que par souci de concision, nous n'avons pas développé ici les calculs correspondant à des paramètres d'impact non nuls ou à des gouttes de tailles différentes.

Pourtant, en confrontant ce critère théorique aux résultats expérimentaux obtenus pour d'autres liquides (alcanes, éthanol, propanol, diesel, huiles silicones, monoéthylenglycol et diéthylenglycol) respectivement tirés des travaux de [Jiang 92], [Estrade 99], [Brenn 06], [Chen 06], [Willis 00] et [Gotaas 07], on remarque que l'accord n'est plus bon. Les nombres de Weber critiques vont de 24 à 3000. Il est intéressant de noter que ce problème n'est pas attribuable à la viscosité du liquide seule ($\mu_{decane} = 0.9mPa.s < \mu_{eau}$). Le nombre sans dimension permettant d'écarter l'eau des autres liquides est le nombre de Ohnesorge, $Oh < 0.01$ pour l'eau et $Oh > 0.01$ pour les autres liquides cités. Les nombres de Weber et de Reynolds n'isolent pas l'eau des autres liquides. On note que le nombre d'Ohnesorge représente le rapport entre le temps caractéristique d'oscillation d'une goutte de diamètre D et le temps caractéristique de diffusion sur une distance D . Cela laisse penser qu'il peut être intéressant d'aborder les collisions binaires comme l'oscillation amortie d'une goutte dans

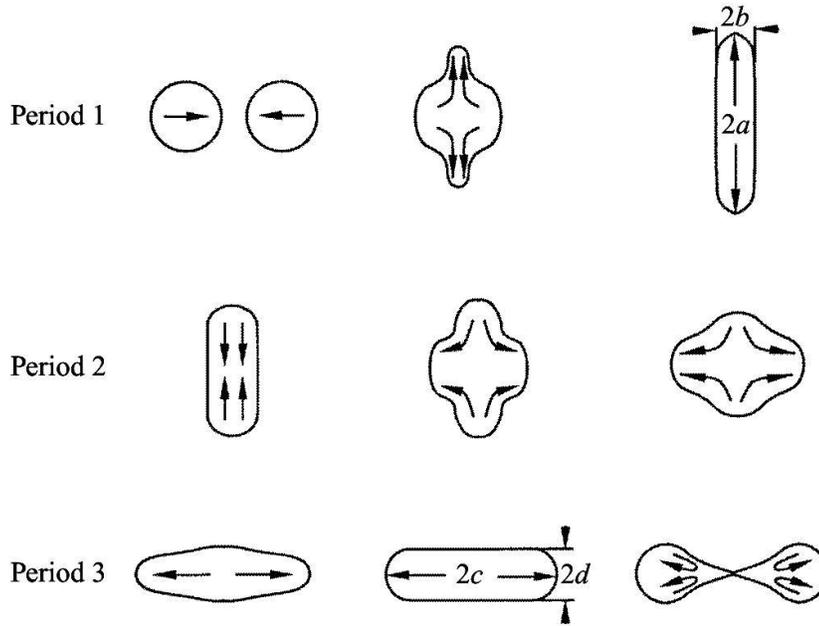


FIGURE 1.13 – Schéma d’une collision extrait de [Qian 97] : trois phases distinctes se succèdent. Pendant la première phase, les gouttes entrent en collision et forment un disque. Ce disque se rétracte pour prendre une forme de goutte quasi-sphérique : c’est la seconde phase. Enfin, au cours de la troisième phase cette goutte s’étire sous forme d’un cylindre pouvant ainsi donner lieu à la fragmentation.

la limite des très grandes déformations. Par ailleurs, pour les fluides où $Oh > 0.01$, on peut utiliser la limite coalescence/séparation réflexive définie par Qian et Law dans [Qian 97].

1.3.4 Séparation réflexive des fluides visqueux : le modèle de Jiang et al. [Jiang 92] et de Qian et Law [Qian 97]

Contrairement au critère d’Ashgriz, Jiang et al. et Qian et Law prennent en compte les dissipations visqueuses dans le bilan énergétique de la collision. L’énergie cinétique initiale est égale aux variations d’énergie de surface auxquelles s’ajoutent les pertes dues à la viscosité. Pour estimer ces pertes, les collisions sont décomposées sur les trois phases schématisées sur la Fig. 1.13 : i) les deux gouttes se déforment donnant un complexe qui évolue vers un tore et atteint un diamètre maximal ; ii) le tore ayant atteint son diamètre maximal relaxe sous forme d’une quasi-sphère ; iii) la relaxation se prolonge faisant passer le complexe de la quasi sphère à un cylindre.

Le bilan énergétique s’écrit :

$$E_c = E_{\mu 1} + E_{\mu 2} + E_{\mu 3} + E_{\Delta\sigma} \quad (1.14)$$

avec E_c l’énergie cinétique, $E_{\mu i}$ les pertes visqueuses de la phase i et $E_{\Delta\sigma}$ les variations d’énergie

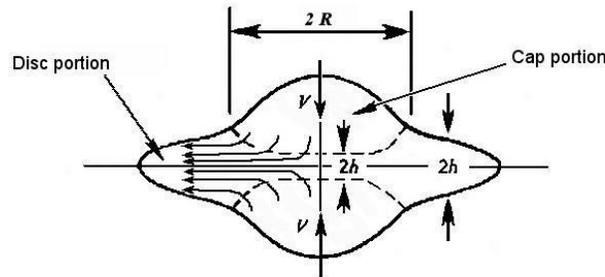


FIGURE 1.14 – Phase 1 de la collision, figure extraite de [Jiang 92] : un film liquide de faible épaisseur $2h$ est pris en sandwich entre les calottes sphériques en mouvement (cap portion). Les écoulements présents dans ce film et qui correspondent à de la lubrification, alimentent en liquide la partie qui s'étend sous forme d'un disque (disc portion).

de surface entre les états final et initial. De façon immédiate, on a pour des gouttes de rayon R :

•

$$E_c = \frac{\pi}{3} \rho R^3 U^2$$

•

$$E_\mu = \mu \int \int \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)^2 dt dx^3$$

•

$$E_{\Delta\sigma} = \Delta S \sigma$$

où $E_{\Delta S}$ correspond aux variations de surface entre la goutte déformée et les deux gouttes sphériques juste avant la collision.

Évaluation des pertes visqueuses pendant la phase 1 de la collision

Comme on le voit sur la Fig. 1.14, la collision n'affecte pas immédiatement les gouttes dans tout leur volume. Pendant la première période, il reste à chaque goutte une partie quasi-sphérique qui continue de progresser vers le point d'impact sans trop se déformer. Entre ces deux portions sphériques, un film mince de liquide est drainé vers l'extérieur de façon centrifuge formant un disque. En première approximation, on peut prendre la vitesse des écoulements dans ce film égale à U , la vitesse relative des deux gouttes avant l'impact. On en déduit que la durée de cette phase est de l'ordre de $2R/U$. Par ailleurs, l'épaisseur $2h$ de ce film peut-être estimée en considérant d'une part que le gradient de vitesse est de l'ordre de U/h et que d'autre part $1/2\rho U^2 \approx \mu U/h$. Cela donne : $h \approx 2\mu/\rho U$. Le volume de cette région de stagnation est d'environ $(2h)(\pi R^2)$ d'où :

$$E_{\mu 1} \approx \mu \left(\frac{U}{h} \right)^2 (2\pi h R^2) \left(\frac{2R}{U} \right) \approx 2\pi \rho R^3 U^2$$

Moyennant les approximations précédentes, la dissipation visqueuse de la phase 1 peut se mettre sous la forme d'une fraction α de l'énergie cinétique initiale :

$$E_{\mu 1} \approx \alpha \frac{\pi}{6} R^2 \sigma W e \quad (1.15)$$

α est déterminé empiriquement et vaut environ 0.5.

Il est intéressant de noter que bien qu'il s'agisse d'un terme de dissipation visqueuse, celui-ci ne dépend pas de la viscosité.

Évaluation des pertes visqueuses pendant la phase 2 de la collision

Pour évaluer les pertes visqueuses de la phase 2, il faut une estimation de la vitesse des écoulements internes v_2 qui ramènent le liquide du pourtour du disque vers le centre. Pour cela, on suppose que la pression cinétique s'équilibre avec les forces de surface. Autrement dit, avec les notations de la Fig. 1.13, on a :

$$\frac{1}{2} \rho v_2^2 = \sigma \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{a} \right)$$

La durée de la phase 2 est de l'ordre de a/v_2 et le volume concerné est $\frac{8}{3} \pi R^3$. On en déduit :

$$E_{\mu 2} \approx \frac{1}{2} \mu \left(\frac{v_2}{b} \right)^2 \frac{a}{v_2} \frac{8}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi R^{3/2} \mu \frac{\tilde{a}}{\tilde{b}^{5/2}} \left(\frac{2\sigma}{\rho} \left(1 + \frac{\tilde{b}}{\tilde{a}} \right) \right)^{1/2} \quad (1.16)$$

où $\tilde{a} = a/R$ et $\tilde{b} = b/R$

Évaluation des pertes visqueuses pendant la phase 3 de la collision

Comme pour la phase 2, on estime la vitesse des écoulements internes qui étire la sphère en cylindre en équilibrant la pression cinétique avec les forces de surface :

$$\frac{1}{2} \rho v_3^2 = \frac{2\sigma}{d}$$

Cette dissipation doit être intégrée sur une durée de l'ordre de c/v_3 et pour un volume de $\frac{8}{3} \pi R^3$.

Par conséquent :

$$E_{\mu 3} \approx \frac{1}{2} \mu \left(\frac{v_3}{d} \right)^2 \frac{c}{v_3} \frac{8}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi R^{3/2} \mu \left(\frac{4\sigma}{\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{\tilde{c}}{\tilde{d}^{5/2}} \right) \quad (1.17)$$

avec $\tilde{c} = c/R$ et $\tilde{d} = d/R$

On peut désormais expliciter les termes $E_{\mu i}$ de l'équation 1.14 par les expressions obtenues aux équations (1.15), (1.16) et (1.17). Le bilan s'écrit alors :

$$\rho R^3 U^2 = \frac{\alpha}{2} R^2 \sigma W e + 4 R^{3/2} \mu \frac{\tilde{a}}{\tilde{b}^{5/2}} \left(\frac{2\sigma}{\rho} \left(1 + \frac{\tilde{b}}{\tilde{a}} \right) \right)^{1/2} + 4 R^{3/2} \mu \left(\frac{4\sigma}{\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{\tilde{c}}{\tilde{d}^{5/2}} \right) + \frac{3\Delta S \sigma}{\pi} \quad (1.18)$$

En normalisant l'équation (1.18) par l'énergie de surface initiale $8\pi R^2\sigma$. Il vient :

$$We_c = \frac{1}{1-\alpha} \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{b}^{5/2}} \left(\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{b}}{\tilde{a}} \right) \right)^{1/2} + \frac{\tilde{c}}{\tilde{d}^{5/2}} \right] Z + \frac{6\Delta S}{(1-\alpha)\pi R^2} \quad (1.19)$$

avec $Z = 16Oh$ où Oh le nombre de Ohnesorge défini par $Oh = \frac{\mu}{(\rho R\sigma)^{1/2}}$ qui représente le rapport entre un temps caractéristique d'oscillation et un temps caractéristique de diffusion. Le coefficient se trouvant devant Z dans l'équation (1.19) est purement géométrique et ne tient pas compte des propriétés du liquide. La constante présente dans le membre de droite de cette même équation (1.19) permet de tenir compte de l'énergie de surface additionnelle due aux déformations des gouttes. L'estimation des dimensions a, b, c et d est faite dans le travail de [Qian 97] grâce aux clichés représentant les collisions. L'accord entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux est bon et ce pour plusieurs types de liquides testés dans différentes conditions atmosphériques : eau, décane, dodécane, tétradécane et hexadécane dans de l'air ou de l'azote ; eau à 8 atm d'azote, tétradécane à 2.4 atm d'azote. Les constantes de l'équation (1.19) ne semblent pas varier avec ces liquides. Ce critère n'est pourtant que partiellement satisfaisant. L'existence des 4 paramètres a, b, c et d à déterminer le rend difficile d'utilisation et amoindrit sa portée. En effet, en voulant estimer ces constantes pour d'autres liquides étudiés dans la littérature, on se heurte à l'absence des photographies nécessaires. Il est ainsi quasiment impossible de confronter le We_c théorique aux données obtenues pour d'autres liquides dans la littérature existante. De plus, les résultats expérimentaux de Gotaas et al. publiés dans la référence [Gotaas 07] montrent que ce critère n'est plus valide pour le monoethylemeglycol et le diethyleneglycol ainsi que pour les huiles silicones utilisées par Willis et Orme dans [Willis 03]. On peut être déçu par le fait que Gotaas et al. ne proposent aucun critère pour remplacer le précédent dont ils montrent la limite, seule une corrélation empirique est présentée.

Synthèse à propos des modèles

Tous les modèles présentés ici se basent sur une approche énergétique. Seule l'approche de Ashgriz et Poo [Ashgriz 90] propose un mécanisme pour la fragmentation. Afin d'estimer les différentes contributions énergétiques, notamment celle de la dissipation visqueuse et celle de l'énergie de surface, il est nécessaire de connaître les détails de la collision. Il faut pouvoir évaluer les déformations du complexe formé après la collision pour en déduire l'énergie de surface ainsi stockée. On doit aussi savoir où la dissipation se concentre et ce, à chaque instant du procédé. Tout ceci bien sûr avec un minimum de paramètres ajustables ou de dimensions géométriques tirées de photographies par exemple. La tâche n'est donc pas aisée et ceci explique que malgré les nombreuses études consacrées

au sujet, il n'existe encore aucun modèle général permettant d'identifier quel régime va être observé (coalescence, rebond, séparations réflexive ou par étirement) en fonction des seuls paramètres de la collision (U et X) ainsi que des propriétés des liquides (et éventuellement celles du gaz environnant).

Chapitre 2

Encapsulation binaire

Sommaire

2.1	Réalisation expérimentale d'une encapsulation binaire	42
2.1.1	La collision binaire	42
2.1.2	Choix des liquides pour l'encapsulation	45
2.2	Encapsulation binaire	47
2.2.1	Les trois régimes observés et leurs mécanismes	48
2.2.2	Considérations énergétiques simples	57
2.3	Collisions frontales	58
2.3.1	Collisions frontales et fragmentation	59
2.3.2	Gouttes de différentes tailles et séparation frontale	73
2.3.3	Collisions frontales : où se trouve l'eau ?	75
2.3.4	Discussion sur l'encapsulation	84
2.4	Collisions excentrées	87
2.4.1	Collisions excentrées et fragmentation	87
2.4.2	Collisions excentrées : où se trouve l'eau ?	93
2.4.3	Fragmentation simple : efficacité de l'encapsulation	97
2.4.4	Gouttes de différentes tailles et collisions excentrées	101

Maintenant que nous avons introduit les collisions binaires et les grands modèles de la littérature sur ce sujet, nous nous intéressons, dans ce chapitre aux collisions dans un cas asymétrique, lorsque les fluides constituant les deux gouttes sont de nature différente. Plus précisément, nous traitons des collisions de gouttes de liquides immiscibles avec pour objectif l'encapsulation d'une goutte par un film liquide. Dans une première partie, nous décrivons le dispositif expérimental permettant ces études. Le matériel utilisé pour obtenir des collisions binaires de gouttes ainsi que les conditions que les liquides doivent remplir pour permettre l'encapsulation y sont présentés. Dans un second temps, on décrira les différents régimes observés ainsi que les mécanismes associés. On se focalisera ensuite sur les collisions frontales pour lesquelles nous proposerons une interprétation des résultats expérimentaux sous forme de loi d'échelle. Pour les collisions excentrées, on présentera un modèle géométrique simple permettant de prédire l'efficacité de l'encapsulation indépendamment des liquides utilisés et de la vitesse d'impact.

2.1 Réalisation expérimentale d'une encapsulation binaire

2.1.1 La collision binaire

Afin de réaliser ces collisions binaires précisément, il est essentiel d'obtenir des gouttes de taille, de vitesse et de trajectoire contrôlées. Pour cela nous utilisons les générateurs de gouttes développés par Brenn et al. [Brenn 96]. Chaque générateur se compose d'un tube auquel est attaché une céramique piezoélectrique que l'on peut faire vibrer à la fréquence voulue via le signal de tension qu'on lui envoie. À ce tube sont également rattachés : le tuyau d'arrivée du liquide connecté à un réservoir pressurisé ainsi qu'une valve dont l'ouverture manuelle permet de chasser les bulles d'air prisonnières du tube. Le réservoir pressurisé nous donne la possibilité de varier la pression du liquide. À la sortie de ce tube, on installe un embout comprenant l'orifice par lequel le jet de liquide sort. Pour changer le diamètre du jet, il suffit donc de changer l'embout.

Lorsque le piezo ne fonctionne pas, il sort du tube un jet laminaire de diamètre égal à celui de l'orifice (pour des liquides newtoniens). Quand le piezo vibre, ces perturbations sont transmises au jet. Si la fréquence d'excitation se trouve dans la gamme de l'instabilité de Rayleigh-Plateau, un train de gouttes monodisperses est obtenu.

Le taux de croissance des perturbations est maximal pour $kD_0 \approx 1.4$ avec D_0 le diamètre du jet non perturbé d'où la fréquence optimale de travail : $f \approx 0.7 \frac{U}{\pi D_0}$. Ici, U correspond à la vitesse du liquide dans le jet. Les gouttes ainsi obtenues ont un diamètre D tel que : $D \approx 1.9D_0$. Autrement dit, en travaillant avec des orifices de $100\mu\text{m}$ de diamètre et un jet à 3m/s environ, la fréquence

optimale se situe autour de 10kHz, donnant des gouttes de $190\mu\text{m}$ de diamètre, l'intervalle de temps entre deux paires de gouttes consécutives vaut alors $100\mu\text{m}$.

Nous sommes en réalité limités à des liquides dont la viscosité dynamique est inférieure à quelques dizaines de mPa.s car au-delà, l'utilisation des générateurs de gouttes s'est révélée être difficile dans la pratique. Les petites perturbations appliquées au jet par la céramique piézoélectrique sont trop fortement atténuées par la dissipation visqueuse.

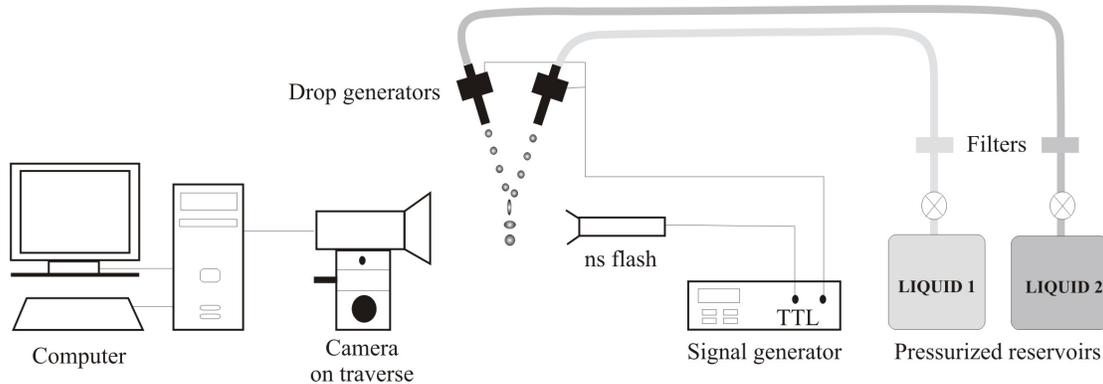


FIGURE 2.1 – Schéma du dispositif expérimental permettant de produire et d'observer des collisions binaires de gouttes.

L'ensemble de notre dispositif expérimental représenté sur la Fig. 2.1 se compose de deux générateurs reliés à deux réservoirs de liquides. Ces générateurs sont fixés sur des platines micrométriques afin d'ajuster les trajectoires des trains de gouttes. Nous estimons la précision de ces mouvements à $\pm 2\mu\text{m}$ en translation et $\pm 2^\circ$ en rotation. La vitesse des gouttes issues de chaque générateur est fixée par celle des jets dont elles sont issues et la rotation des trains de gouttes l'un par rapport à l'autre nous permet de varier leur vitesse relative. La translation d'un train de goutte dans le plan de la collision nous donne la possibilité de changer le paramètre d'impact avec une bonne précision relative. À l'échelle des gouttes que nous utilisons, nous pouvons ainsi faire varier X à 1% près. Une camera enregistre les collisions entre les deux trains de gouttes sous forme de photographies. Le but est de suivre une paire de gouttes donnée dans le temps sans avoir recours à une camera rapide. Pour cela, et puisque les trains de gouttes sont stables, il est équivalent d'observer la succession des paires de gouttes dans l'espace à un instant donné. L'éclairage se fait par un stroboscope permettant l'acquisition de séries de photographies. Les flashes lumineux sont extrêmement courts, typiquement 10 ns. La fréquence de ces flash peut être ajustée entre 1Hz et 20Hz de telle sorte que l'enregistrement d'une succession de photographies soit possible en ayant toujours un flash et un seul par photographie. Avec ces successions de photographies, on peut enregistrer une succession de collisions en variant X de façon continue par la translation de l'un des deux générateurs et ce,

en conservant toutes choses égales par ailleurs. Ces photographies sont ensuite analysées soit avec Matlab, soit avec ImageJ. Typiquement, cela donne les résultats de la Fig. 2.2. De ce traitement d'images, on obtient le diamètre des gouttes, leur position et leur vitesse. On calcule alors la vitesse relative ainsi que le paramètre d'impact.

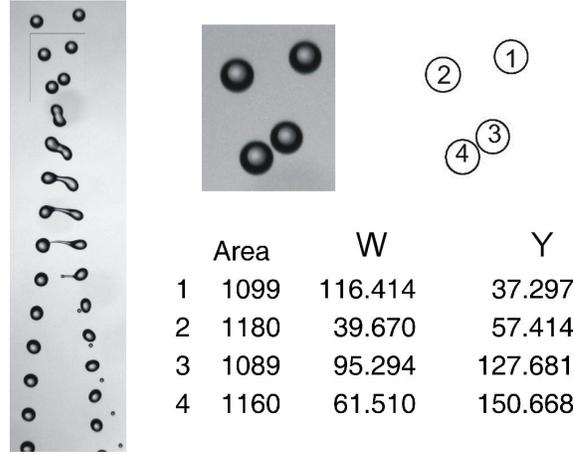


FIGURE 2.2 – À gauche : photographie d'une collision de deux trains de gouttes. Tout se passe comme si nous observions la même paire de gouttes à des instants successifs et séparés de $1/f$ s avec f la fréquence de production des gouttes (ici $f=10$ kHz). À droite, le traitement d'images permettant d'obtenir tous les paramètres nécessaires à la caractérisation d'une collision.

En utilisant les notations de la Fig. 2.2 et avec f la fréquence de génération des gouttes il vient :

$$D_i = \left(\frac{4Area_i}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$U_4 = f \sqrt{(W_4 - W_2)^2 + (Y_4 - Y_2)^2}$$

$$U = U_3 - U_4$$

$$W = \frac{2}{D_1 + D_2} |P_W (W_3 - W_4) + P_Y (Y_3 - Y_4)|$$

où P_W et P_Y sont les composantes du vecteur de projection perpendiculairement à U .

$$P_W = \frac{U_{3Y} - U_{4Y}}{\sqrt{(U_{3Y} - U_{4Y})^2 + (U_{3W} - U_{4W})^2}} \quad P_Y = \frac{U_{4Y} - U_{3Y}}{\sqrt{(U_{3Y} - U_{4Y})^2 + (U_{3W} - U_{4W})^2}}$$

Sauf mention contraire, sur les photographies de collision présentées dans la suite, l'intervalle de temps séparant deux paires de gouttes vaut $100\mu\text{s}$ et les gouttes ont un diamètre de $195\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$.

Pour réaliser nos expériences et obtenir sous certaines conditions une encapsulation, il suffit de remplir le réservoir de chaque générateur d'un liquide bien choisi.

2.1.2 Choix des liquides pour l'encapsulation

La première condition à remplir pour permettre l'encapsulation est bien sûr de travailler avec des paires de liquides immiscibles. On peut donc combiner des solutions aqueuses à des huiles. Les solvants organiques type hexadécane ou toluène sont bannis pour des raisons de sécurité, ainsi que les alcools type propanol qui sont très volatils.

Solution aqueuse % massique	Densité kg/m ³	Viscosité dynamique mPa.s	Tension de surface mN/m	Tension Interfaciale mN/m
Glycérol 20%	1047.9	1.76	70.7	37.7 ¹
Glycérol 30%	1072.9	2.50	70.3	36.7 ¹
Glycérol 40%	1098.8	3.72	69.5	34.9 ¹
Glycérol 50%	1126.0	6.00	68.6	34.8 ¹
Glycérol 50%	1126.0	6.00	68.6	34.3 ²
Glycérol 55%	1139.0	7.90	68.1	33.8 ¹
Glycérol 60%	1153.8	10.8	68	

TABLE 2.1 – Propriétés physiques des solutions aqueuses de glycérol utilisées à 20°C. Les concentrations sont données en masse. Les tensions interfaciales sont données (1) pour de l'huile SO M3 ; (2) pour de l'huile SO M5.

Les solutions aqueuses de glycérol à différentes concentrations permettent de varier la viscosité dynamique sans affecter de façon significative la densité ou la tension de surface (dans la gamme de concentration étudiée). Dans la table 2.1, nous récapitulons les propriétés physiques des mélanges eau/glycérol.

Pour assurer l'encapsulation totale de la phase aqueuse par la phase organique, il faut de plus que l'huile mouille totalement la solution de glycérol. Cette condition thermodynamique nous assure que le film d'huile déposé autour de la goutte aqueuse la couvre intégralement. Or le mouillage total du liquide 2 par le liquide 1 se traduit par l'inégalité des tensions de surfaces : $\sigma_2 \leq \sigma_1 + \sigma_{1/2}$. En effet, au niveau de la ligne triple, il existe 3 tensions (σ_1, σ_2 et $\sigma_{1/2}$) tirant chacune le long d'une des trois interfaces (interface 1/air, 2/air et 1/2). L'équilibre se traduit par le fait que la somme de ces trois forces (par unité de longueur) est nulle (construction du triangle de Neumann). Or, comme on le voit sur la Fig. 2.3 ceci n'est possible que si $|\sigma_1 - \sigma_2| \leq \sigma_{1/2} \leq \sigma_1 + \sigma_2$. Dans le cas où $|\sigma_1 - \sigma_2| > \sigma_{1/2}$, il y a mouillage total et si $\sigma_{1/2} > \sigma_1 + \sigma_2$, il y a non mouillage.

Pour assurer cette condition thermodynamique, nous choisissons des huiles de type silicones

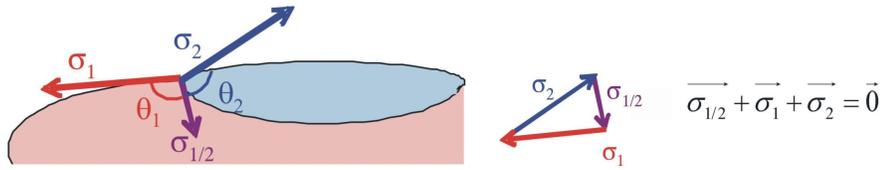


FIGURE 2.3 – Schéma d’une ligne triple entre deux liquides immiscibles et l’air. L’équilibre se traduit par la possibilité de construire le triangle de Neumann : les 3 tensions s’annulent.

	Densité	Viscosité	Tension de	Tension
Huile		dynamique	surface	Interfaciale
	kg/m ³	mPa.s	mN/m	mN/m
SOM3	892.2	2.79*	19.5*	34.9 ³
SOM5	913.4	4.57*	19.5	-
SOM5+10	925.3	6.6	19.8	-
SOM10	937.2	9.37*	20.1	-
SOM10+20	944.5	14.28	20.3	-
SOM20	951.8	19.0*	20.7	-
PERFLUO	1934.9	5.5*	17.8	36.5 ³

TABLE 2.2 – Propriétés physiques des huiles utilisées à 20°C.(+) Mélanges de deux huiles. (*) Valeurs extraites des données du fournisseur Carl Roth. Les tensions interfaciales sont données (3) pour une solution de glycérol à 50%.

(SOM) ainsi qu’une huile fluorée. Leurs propriétés physiques sont présentées sur la table 2.2.

On y remarque de plus que les huiles silicones permettent de varier la viscosité d’un facteur 4 environ sans modifier significativement les autres propriétés. L’utilisation d’une huile fluorée, la perfluorodécane, donne quant à elle la possibilité de changer la densité d’un facteur 2 tout en conservant les autres grandeurs constantes.

Afin de distinguer les deux liquides, nous avons alors utilisé un colorant. Typiquement, et ce dans toute la suite de ce manuscrit, les gouttes colorées correspondent aux mélanges eau/glycérol, alors que les gouttes transparentes sont constituées d’huile.

Finalement, on peut aussi se convaincre que les gouttes de glycérol sont totalement encapsulées en remarquant qu’elles finissent par prendre et conserver une forme sphérique après l’impact. La géométrie qui serait observée dans les cas du mouillage partiel ferait voir une discontinuité au niveau du contact entre les deux lentilles liquides comme dessiné sur la Fig. 2.4 ou comme le montrent les photographies de la Fig. 2.5 extraites des travaux de Pannacci et al [Pannacci 08].

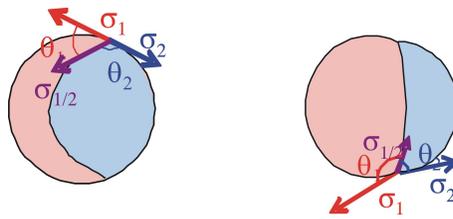


FIGURE 2.4 – À gauche : on observe l'impossibilité d'être à l'équilibre si la goutte reste sphérique avec des liquides en mouillage partiel. À droite, les deux lentilles liquides présentent une discontinuité à la ligne triple : c'est la seule configuration qui permette d'avoir l'équilibre en cas de mouillage partiel.

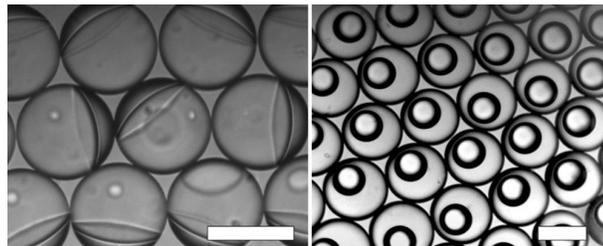


FIGURE 2.5 – À gauche : double émulsion d'huile silicone et d'huile de graines de colza dans de l'eau. Le mouillage n'est pas total, on observe deux lentilles liquides accolées. À droite, double émulsion d'huile fluorée et d'huile silicone dans une solution aqueuse contenant du SDS (surfactant). Le mouillage est total, l'encapsulation laisse voir une goutte parfaitement sphérique. Ces photographies sont extraites de [Pannacci 08], les barres blanches représentent $100\mu\text{m}$.

Pour finir, on remarque que la construction du triangle de Neumann est propre au cas où les 3 phases en contact sont déformables. En effet, dans le cas d'un substrat solide, la relation d'Young-Dupré ne porte que sur la composante parallèle au substrat, la composante normale étant équilibrée par la réaction du support lui-même. Cet aspect est illustré sur la Fig. 2.6. Ceci étant dit, cela ne change pas la condition de mouillage total : $|\sigma_1 - \sigma_2| > \sigma_{1/2}$

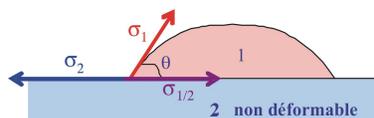


FIGURE 2.6 – Mouillage d'un liquide sur un substrat solide. Contrairement aux cas précédents, le substrat n'étant pas déformable, il suffit d'annuler la composante des forces de tensions de surface parallèle au solide pour avoir mouillage partiel. La composante normale, non nulle, est compensée par la réaction du substrat.

2.2 Encapsulation binaire

Comme annoncé précédemment, on se propose ici de présenter les différents régimes et mécanismes observés pour les collisions binaires de liquides immiscibles. On montre également par des

considérations énergétiques simples que le bilan énergétique d'une telle collision est complexe, aucun terme n'étant négligeable devant les autres : énergie cinétique, de surface et dissipations visqueuses sont du même ordre de grandeur.

2.2.1 Les trois régimes observés et leurs mécanismes

Trois régimes sont observés au cours de nos expériences : l'encapsulation totale, la séparation des collisions frontales et la séparation des collisions excentrées.

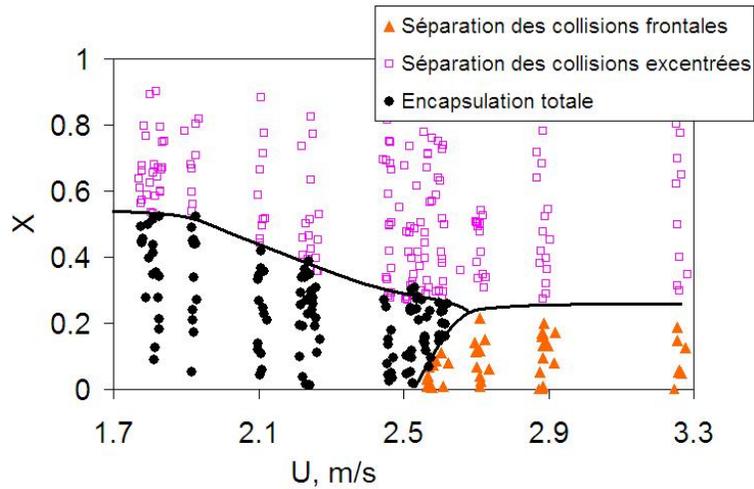


FIGURE 2.7 – Nomogramme ($X - U$) obtenu pour des gouttes de glycérol à 50% impactant des gouttes d'huile silicone SO M3. Les gouttes ont un diamètre de $200\mu\text{m}$ environ. Du fait de l'encombrement causé par nos générateurs de gouttes, notre dispositif expérimental ne nous permet de diminuer suffisamment l'angle séparant les deux trains de gouttes pour obtenir des vitesses d'impact inférieures à 1.5 m/s.

Si on ajoute à cela le fait qu'il peut y avoir des rebonds (Fig. 2.8 extraite de [Chen 06]), ce tableau est très similaire à celui des collisions binaires entre gouttes d'un même liquide. La répartition de ces régimes dans un nomogramme ($X - We$) ou ($X - U$) est elle aussi semblable aux observations faites pour des gouttes d'un même liquide. Afin de faciliter la comparaison des collisions de gouttes avec des paires de liquides différents, il a été choisi d'utiliser par la suite la vitesse relative des gouttes U à la place du nombre de Weber We . Le problème se pose en effet de définir un nombre de Weber alors qu'il y a non seulement une densité pour chaque liquide mais surtout coexistence de deux tensions de surface ainsi que d'une tension interfaciale. Dans leurs travaux, Chen et al. [Chen 06] utilisent un nombre de Weber basé sur la phase organique. Les Fig. 2.7 et 2.8, comparées à la Fig. 1.3, illustrent l'apparente ressemblance des régimes observés pour des gouttes d'un même liquide et pour des gouttes de liquides immiscibles. A première vue similaires, ces phénomènes sont pourtant bien distincts. Pour souligner ces différences, on s'attache ici à décrire les mécanismes

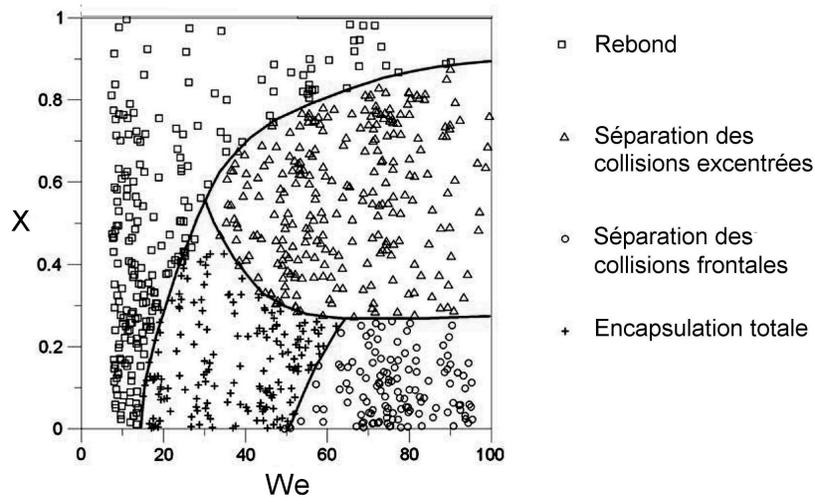


FIGURE 2.8 – Résultats obtenus par Chen pour des gouttes d’eau et de diesel de $750\mu\text{m}$ de diamètre. Ces données, extraites de [Chen 06], sont présentées sous forme $(X - We_{org})$. Le régime de rebond est observé aux faibles We c’est-à-dire aux faibles vitesses.

correspondant à chaque régime.

L’encapsulation totale

Dans ce régime, les deux gouttes restent unies après la collision, aucune goutte satellite ne se sépare. Dans le cas de liquides immiscibles avec mouillage total de l’eau/glycérol par l’huile, cet état correspond à l’encapsulation totale de la goutte d’eau/glycérol par un film d’huile. L’épaisseur du film d’huile est homogène et se déduit de la conservation des volumes de chaque liquide. Ainsi pour deux gouttes de diamètres D , la coque d’huile mesure $(2^{1/3} - 1)D/2$ d’épaisseur, soit $26\mu\text{m}$ pour des gouttes de $200\mu\text{m}$ de diamètre. Si les liquides étaient miscibles, on obtiendrait une goutte homogène faite d’un mélange des deux liquides et de diamètre $2^{1/3}D/2$. C’est ce que l’on voit sur la photo de la Fig. 2.9 extraite des travaux de [Ashgriz 90] où deux gouttes d’eau fusionnent après collision.

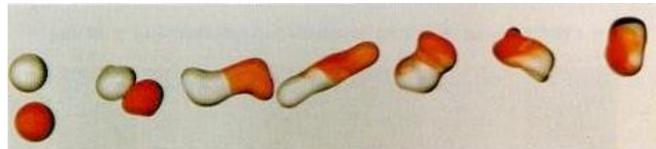


FIGURE 2.9 – Photo extraite de [Ashgriz 90]. Deux gouttes d’eau, une colorée, l’autre non en régime de coalescence. $We=10$ et $X=0,7$. La goutte fille est constituée du mélange homogène des deux gouttes mères.

Pour fixer les idées, la Fig. 2.10 présente un échantillon de collisions de gouttes immiscibles

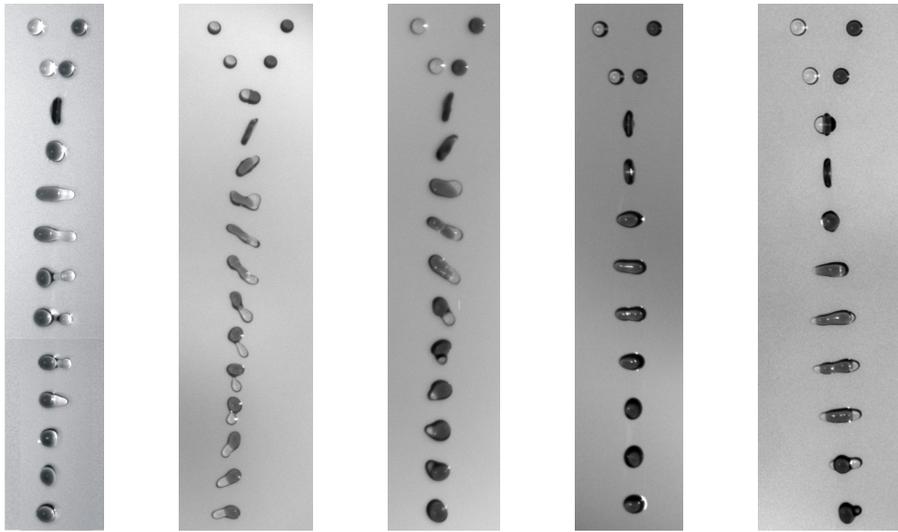


FIGURE 2.10 – Goutte colorée de glycérol à 50% (G50) encapsulée par une goutte d’huile. Comme nous l’avons signalé les gouttes ont un diamètre de $200\mu\text{m}$ environ et l’intervalle de temps séparant deux paires de gouttes consécutives vaut $100\mu\text{s}$. De gauche à droite : G50 et SO M3, $U = 2.56\text{m/s}$ et $X = 0.04$, - G50 et SO M5, $U = 5.08\text{m/s}$ et $X = 0.19$, - G50 et SO M10, $U = 4.04\text{m/s}$ et $X = 0.22$, - G50 et SO M20, $U = 3.88\text{m/s}$ et $X = 0.00$, - G50 et perfluorodécane, $U = 3.10\text{m/s}$ et $X = 0.00$.

pour lesquelles on obtient une encapsulation totale, équivalent de la coalescence classique pour des gouttes de même liquide. On y observe que l’huile s’écoule tout autour de la goutte d’eau/glycérol. Le complexe formé par la collision et qui prend tour à tour une forme de disque puis de cylindre finit par relaxer sous forme d’une goutte sphérique. La présence d’un film d’huile à la périphérie de la goutte aqueuse est visible sur la plupart des clichés de la Fig. 2.10. Notons aussi dès à présent que la répartition de cette couche liquide prise au début de la relaxation du complexe, varie avec les paires de liquides utilisées, la vitesse d’impact ainsi que le paramètre d’impact. Cet aspect sera discuté avec les mécanismes de séparation.

La fragmentation des collisions frontales

La fragmentation des collisions frontales qui a lieu au dessus d’une vitesse critique que nous désignons par U_c , est sans doute l’un des aspects les plus complexes de ces collisions. En effet, si pour des gouttes de même liquide, il a été mis en évidence un seul mécanisme de séparation (Fig. 1.7 et 1.8), pour les gouttes de liquides immiscibles, différents mécanismes sont observés. La perte de symétrie du système entraîne la disparition de la séparation réflexive classique. À la place, on observe 3 mécanismes distincts : la séparation croisée, la séparation mixte et la séparation quasi réflexive. Leur occurrence respective étant discutée dans le paragraphe 2.3.3, on s’attache ici à leur

seule description.

Pour ces trois mécanismes, on observe juste après la collision, une première phase très similaire. Disons plutôt que nous ne pouvons pas distinguer de différences significatives dans ces premiers instants bien que l'on soupçonne que la répartition des deux liquides soit déjà changée. Cette période correspond à la déformation des deux gouttes qui génère une sorte de disque. Il s'agit en fait d'une lamelle liquide entourée d'un bourrelet torique dont la surface est vraisemblablement couverte d'un film d'huile, la phase aqueuse se trouvant encapsulée. Après avoir atteint un diamètre maximum, ce disque se contracte sous forme d'une quasi sphère puis d'un cylindre. Au delà de ce stade, trois mécanismes, représentés de façon schématique sur la Fig. 2.11, sont bien identifiables. En voici leurs caractéristiques.

- **la séparation croisée**, en anglais *crossing separation*. À notre connaissance, nous avons été les premiers à mentionner ce mécanisme dans la littérature, [Planchette 10]. Lorsque le disque liquide se rétracte, le film d'huile recouvrant la phase aqueuse n'a pas une répartition homogène. Son épaisseur est plus faible du côté par lequel l'huile est arrivée que du côté où se trouvait initialement la goutte d'eau. Cette inégalité croît lorsque le cylindre s'étire. Il apparaît ainsi une protubérance d'huile située du côté opposé à celui où se trouvait l'huile avant la collision. Cette excroissance finit par être coupée sous l'effet des forces de tension de surface. Le résultat de cette séparation est donc : une unique goutte d'eau totalement enrobée d'huile et une goutte d'huile pure éjectée du côté opposé à son arrivée.
- **la séparation mixte**, en anglais *single reflex separation* et notamment rapportée par Chen dans ses travaux [Chen 06]. Après la contraction du disque due aux forces de tension de surface, le film d'huile qui enrobe la goutte d'eau a une répartition assez homogène. Pendant que le cylindre s'étire, la distribution de l'huile autour du cœur aqueux est conservée si bien que lorsque ce cylindre liquide se coupe sous l'effet de forces de tension de surface, cela donne deux gouttes d'eau enrobées par un film d'huile. La répartition exacte des liquides n'est pas accessible contrairement au cas de séparation croisée.
- **la séparation quasi réflexive**, en anglais *quasi reflexive* ou *reflexive separation*. Une fois que le disque a relaxé, la répartition de l'huile autour de l'eau est inhomogène mais contrairement au cas de la séparation croisée, une quantité importante d'huile est restée du côté par lequel l'huile est arrivée. Comme pour les autres collisions frontales, la fragmentation a lieu lorsque le liquide étiré sous forme d'un cylindre, est coupé par les forces de tension de surface. Dans le cas de la séparation quasi réflexive, c'est cette rétention d'huile qui va se dissocier du reste. On obtient donc une unique goutte d'eau complètement enrobée d'huile et une goutte d'huile pure de petite taille éjectée du côté où se trouvait la goutte d'huile juste avant la collision. Il

Il y a cependant une variante à ce résultat. Lorsqu'il y a suffisamment d'inertie dans le cylindre liquide, celui-ci continue à s'allonger après l'éjection de la petite goutte d'huile si bien qu'il se coupe suivant un mécanisme de séparation mixte. On a alors formation de deux gouttes d'eau enrobées d'huile précédée par l'expulsion d'une petite goutte d'huile pure.

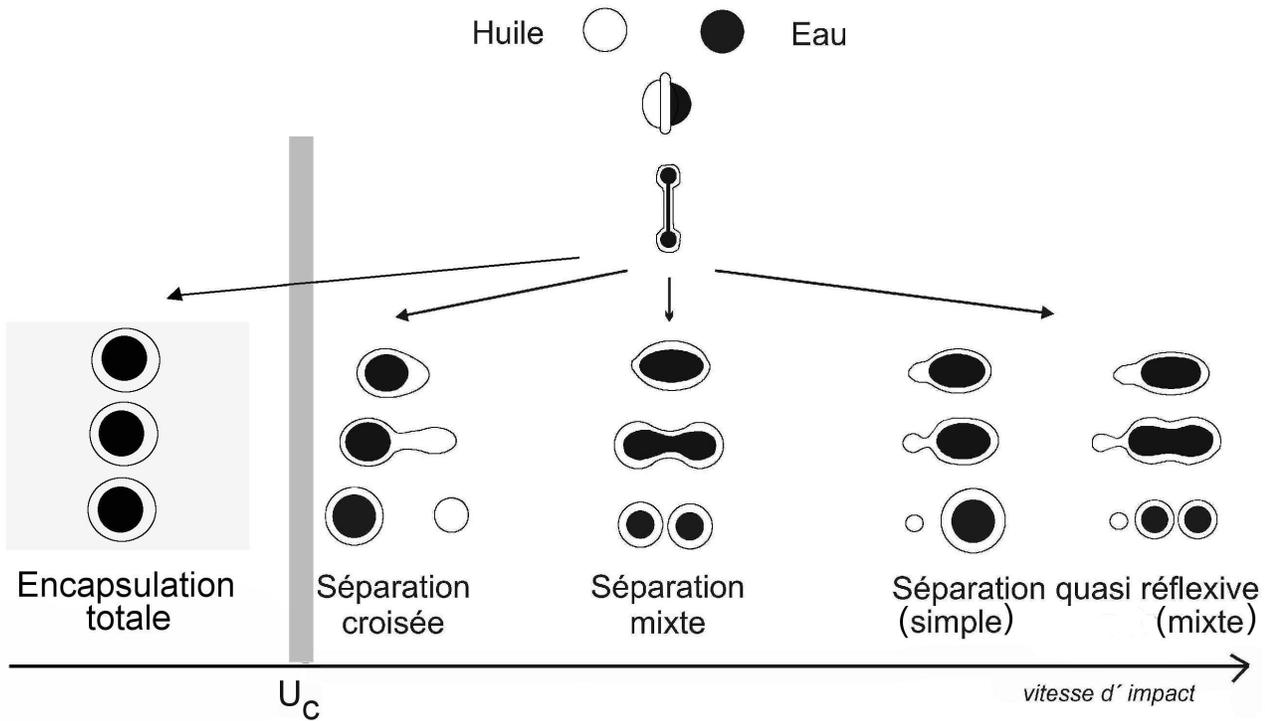


FIGURE 2.11 – Schéma montrant l'encapsulation totale ainsi que les trois mécanismes de séparation observés pour les collisions binaires de gouttes de liquides immiscibles. La fragmentation se produit à partir de la vitesse critique U_c . Selon la répartition du film d'huile, la relaxation du disque donne lieu soit à une séparation croisée, soit à une séparation mixte, soit encore à une séparation quasi réflexive (simple ou suivie d'une séparation mixte).

Dans cette représentation schématique, une première phase est commune à tous les procédés pendant laquelle les gouttes se déforment pour former une lamelle liquide bordée d'un bourrelet. C'est l'évolution ultérieure de ce disque qui se rétracte sous l'effet des forces de surface qui donne lieu à des répartitions distinctes du film d'huile encapsulant la goutte d'eau. De ces distributions inégales découlent les trois mécanismes de fragmentation : croisée, mixte et quasi réflexive. Dans tous les cas, ces séparations sont très différentes de celles qui sont observées pour deux gouttes d'un même liquide et visibles sur les photographies extraites de [Ashgriz 90] et présentées sur la Fig. 1.8. D'une part, la non miscibilité des liquides empêche l'obtention d'une goutte finalement homogène et contrairement au cas où les liquides sont miscibles, la présence d'interfaces eau/huile internes à la goutte entraînent des discontinuités dans les gradients de vitesses de chaque phase. D'autre part,

la perte de la symétrie du système ne permet plus d'avoir un comportement symétrique des deux gouttes (notamment aux premiers instants de la collision) ce qui rend possible la formation d'un film d'huile d'épaisseur inhomogène et qui est très probablement à l'origine de ces trois mécanismes de fragmentation.

Des photographies de fragmentation frontale montrant les trois mécanismes sont visibles sur les Fig.2.12, 2.13 et 2.14.

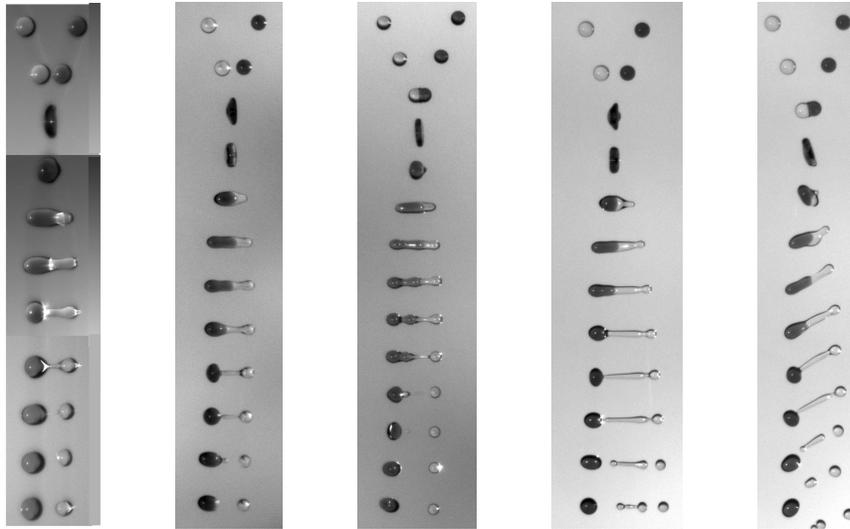


FIGURE 2.12 – Exemples de séparation croisée dans une collision frontale. Comme précédemment $D \approx 200\mu m$ et l'intervalle de temps séparant deux paires de liquides consécutives est $100\mu s$. De gauche à droite : goutte de solution de glycérol à 50% (G50) encapsulée par une goutte d'huile SO M3 : $U = 2.77m/s$ et $X = 0.04$ - G50 et SO M5 : $U = 3.97m/s$ et $X = 0.05$ - G50 et SO M5 : $U = 4.84m/s$ et $X = 0.01$ - G50 et SO M3 : $U = 3.82m/s$ et $X = 0.05$ - G50 et SO M3 : $U = 3.79m/s$ et $X = 0.17$.

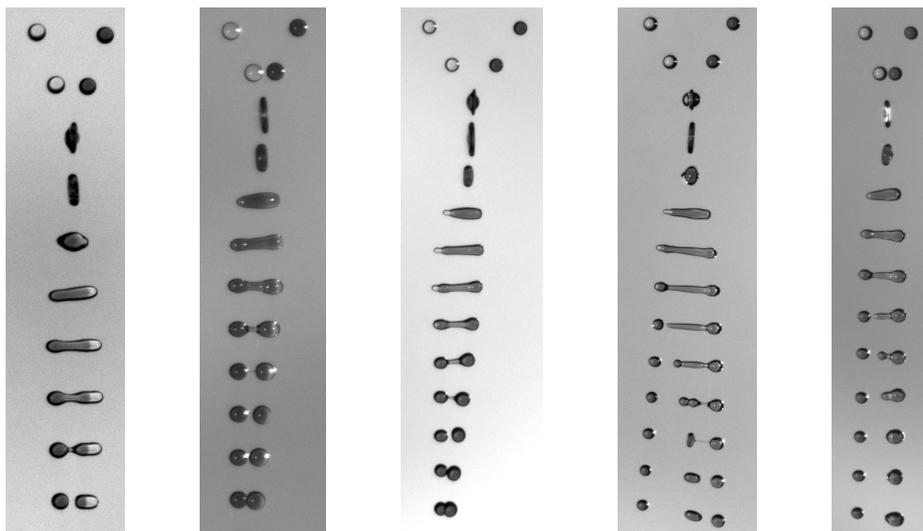


FIGURE 2.13 – Exemples de séparation de mixte dans une collision frontale. La goutte d'eau se fractionne en plusieurs gouttelettes, toutes encapsulées. Comme toujours sur nos photographies, les gouttes colorées correspondent aux solutions de glycérol dans l'eau, les gouttes transparentes sont constituées d'huile. De gauche à droite : G50 et mélange SO M5 / SO M10 à 1 :1. $U = 3.90m/s$ et $X = 0.00$. G50 et SO M10, $U = 4.78m/s$ et $X = 0.01$. G60 et SO M10, $U = 6.72m/s$ et $X = 0.01$. G20 et SO M10, $U = 5.65m/s$ et $X = 0.04$. G20 et SO M10, $U = 4.32m/s$ et $X = 0.02$.

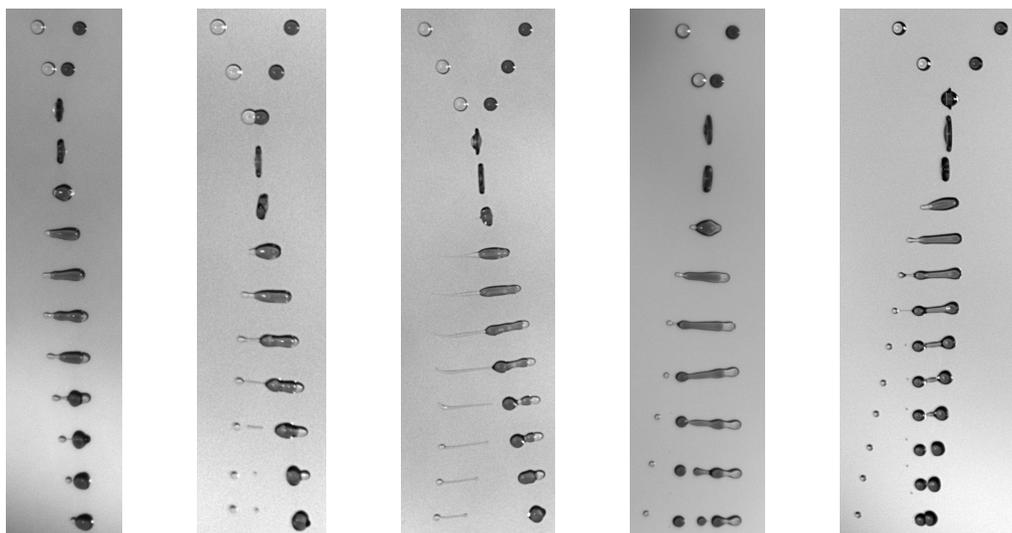


FIGURE 2.14 – Collisions frontales donnant lieu à des séparations quasi-réflexives (simples ou suivies de séparations mixtes). Une gouttelette d'huile pure (transparente) est éjectée du côté par lequel la goutte d'huile est arrivée. De gauche à droite : pour les trois premières photographies G50 et perfluorodécane. $U = 3.16m/s$ et $X = 0.02$. $U = 3.95m/s$ et $X = 0.03$. $U = 5.12m/s$ et $X = 0.00$. Sur la quatrième photographie, G40 et SO M5, $U = 4.60m/s$ et $X = 0.02$. À droite : G60 et SO M10, $U = 7.26m/s$ et $X = 0.03$



FIGURE 2.15 – Collision entre une goutte de SO M5 et une goutte de G50. A gauche, $U = 4.84m/s$ et on voit une séparation croisée. Les deux photographies centrales montrent des séparations à la fois croisée et mixte pour des vitesses valant $5.05m/s$ et $5.25m/s$. À droite, une séparation mixte, $U = 5.77m/s$.

La classification schématique des mécanismes de fragmentation de front correspond bien à la réalité des résultats expérimentaux. Nous avons cependant noté une exception : pour une seule paire de liquide (SO M5 et G50) et sur une gamme de vitesse restreinte, nous voyons simultanément une collision mixte et une collision croisée. En réalité la séparation mixte semble avoir lieu après la séparation croisée, à moins de $100\mu s$ de celle-ci. Ce phénomène est illustré sur les deux photographies centrales de la Fig. 2.15.

La fragmentation des collisions excentrées

Pour ce type de collisions il n'existe qu'un seul mécanisme de fragmentation : c'est la **séparation par étirement**. Les gouttes entrent en contact avec un certain paramètre d'impact non nul. Typiquement, $X > 0.3$; la limite est discutée plus précisément dans le paragraphe suivant. Du fait de ce paramètre d'impact non nul, seule une partie de chaque goutte est directement affectée par la collision. En effet, les parties qui se trouvent diamétralement opposées au point d'impact ne sont, dans un premier temps, pas déformées et continuent de progresser sur leur trajectoires initiales. Entre ces deux portions de gouttes, un ligament liquide se forme et s'étire au fur et à mesure que celles-ci s'éloignent et ce, jusqu'à être coupé. Ce ligament est initialement une zone de géométrie complexe faisant la jonction entre les portions de chaque goutte non fortement affectées par l'impact, l'ensemble ayant une forme d'haltère. Il est composé des parties de chaque goutte ayant directement interagi. En fonction des paramètres de la collision et des propriétés de chaque liquide,

il peut prendre la forme d'un cœur aqueux entouré d'une gaine d'huile ou d'un filament d'huile pure, la solution aqueuse s'étant rétractée sous forme de goutte quasi sphérique. En se coupant, ce ligament peut donner plusieurs résultats. Généralement, on observe une goutte d'eau enrobée d'un film mince d'huile et une goutte d'huile pure. Lorsque la partie aqueuse de ce filament n'a pas encore été drainée au moment où celui-ci se coupe, on obtient plutôt deux gouttes d'eau enrobées, l'une provenant de la partie aqueuse du ligament, l'autre de la portion de goutte non directement affectée par la collision ainsi qu'une goutte d'huile pure. Il existe bien sûr des variantes à ce résultat avec notamment la possibilité de voir apparaître des gouttelettes d'huile satellites ou encore le cas où la goutte d'huile pure manque, celle-ci ayant entraîné un fragment de solution aqueuse lors de la rupture du ligament.

Une bonne partie de ces configurations est montrée sur la Fig. 2.16. La paire de liquides (SO M5 et G50) ainsi que le diamètre des gouttes et leur vitesse relative sont inchangés. Seul le paramètre d'impact est varié entre 0.22 et 0.81. Deux variantes assez rares sont visibles sur la Fig. 2.17. Rappelons toutefois, que la grande majorité de ces séparations par étirement conduit au cas simple d'une goutte d'eau enrobée plus une goutte d'huile pure.

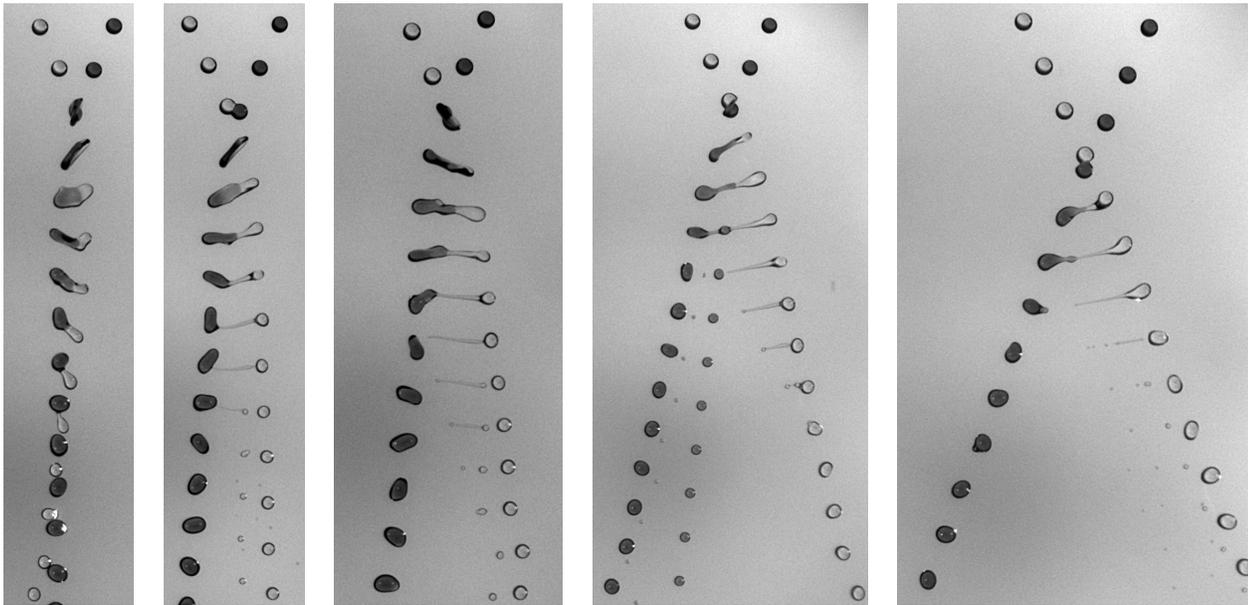


FIGURE 2.16 – Collisions excentrées entraînant des séparations par étirement. Les liquides utilisés sont G50 et SO M5. Seul le paramètre d'impact varie d'une photographie à l'autre. La vitesse relative des gouttes est $U = 5.07m/s$. De gauche à droite : $X = 0.22$, $X = 0.33$, $X = 0.42$, $X = 0.54$ et $X = 0.81$.

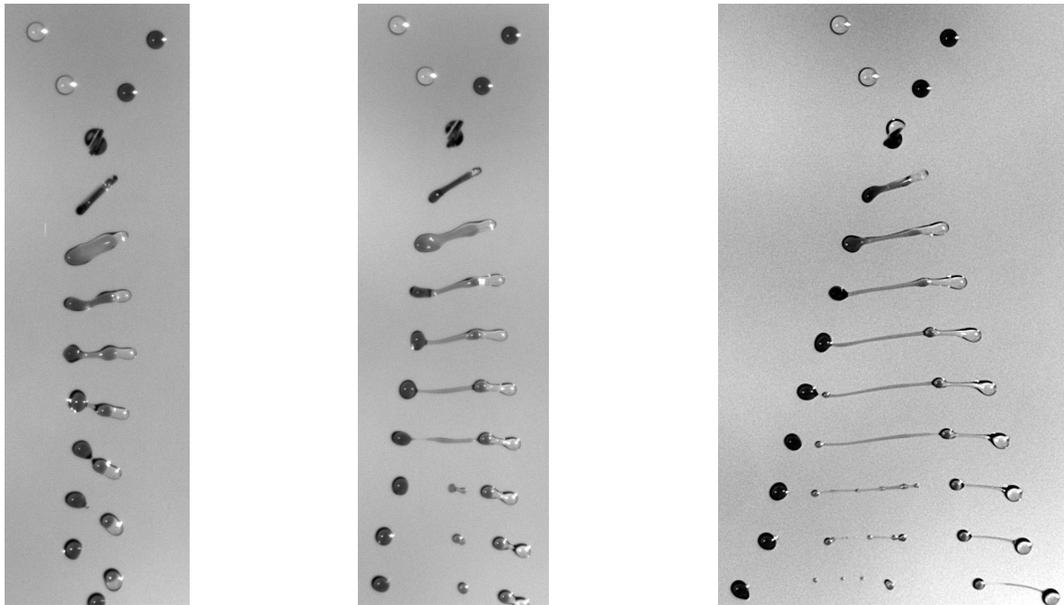


FIGURE 2.17 – Collisions excentrées entraînant des séparations par étirement. Les gouttes colorées correspondent à G50, les gouttes transparentes à de l’huile SO M20. La vitesse relative des gouttes est $U = 6.1m/s$. À gauche : $X = 0.36$, au centre : $X = 0.52$ et à droite : $X = 0.60$.

Lorsque les collisions excentrées ont lieu pour des vitesses telles qu’en diminuant le paramètre d’impact, on observe des encapsulations totales, alors la définition de ces dernières est simple et univoque : il s’agit de toutes les collisions dont le paramètre d’impact est supérieur au paramètre d’impact critique démarquant la limite entre encapsulation totale et fragmentation. Très souvent cette valeur critique se trouve entre $0.2 < X < 0.5$. Si par contre, les collisions se font à des vitesses trop importantes pour que l’encapsulation totale puisse avoir lieu, il est en pratique plus difficile de séparer les collisions frontales des collisions excentrées. La meilleure façon de les discriminer consiste à reconnaître le mécanisme de fragmentation. Ou plus immédiatement mais moins précisément, on peut se placer à la vitesse maximale pour laquelle on a la transition encapsulation totale/fragmentation et retenir la valeur critique du paramètre d’impact comme limite inférieure aux collisions excentrées.

2.2.2 Considérations énergétiques simples

On cherche ici à comparer l’importance relative de l’inertie, de la capillarité et de la dissipation visqueuse afin de montrer qu’aucun terme n’est négligeable et que le bilan énergétique de ces collisions n’est pas simple.

Inertie et Capillarité

Classiquement, le ratio des énergies cinétique et de surface est donné par le nombre de Weber, $We = \frac{\rho DU^2}{\sigma}$. Dans notre cas, ce nombre doit être adapté pour tenir compte des deux liquides et de leur tension interfaciale. On se propose donc de calculer le rapport de l'énergie cinétique de nos collisions au gain d'énergie de surface qu'engendre l'encapsulation totale de l'eau par l'huile.

L'énergie cinétique des gouttes de diamètre D juste avant la collision est :

$$E_c \approx (\rho_o + \rho_w) D^3 U^2$$

Le gain d'énergie de surface que représente l'encapsulation totale de l'eau par l'huile vaut :

$$\Delta E_{surf} \approx D^2 \left(\sigma_w - \left(2^{2/3} - 1 \right) \sigma_o - \sigma_{o/w} \right)$$

Le ratio de ces deux quantités que l'on nomme ici *Weber corrigé* (We_c) donne :

$$We_c = \frac{E_c}{\Delta E_{surf}} = \frac{(\rho_o + \rho_w) DU^2}{\left(\sigma_w - \left(2^{2/3} - 1 \right) \sigma_o - \sigma_{o/w} \right)} \quad (2.1)$$

Si on évalue ce rapport pour les cas extrêmes de nos expériences aux vitesses typiques, on trouve We_c compris entre 0.1 et 10.

On doit donc conclure que ces expériences ne sont ni purement inertielles ni purement capillaires mais qu'elles ont lieu pour un régime intermédiaire "inertio-capillaire".

Inertie et viscosité

Pour comparer l'importance de ces deux contributions, nous évaluons le nombre de Reynolds défini comme le rapport entre les effets inertiels qui s'écrivent $(\rho_o + \rho_w)U^2 D^3$ et les effets visqueux. En supposant que l'intégralité de la dissipation a lieu dans le film d'huile, hypothèse sur laquelle nous reviendrons par la suite, ceux-ci s'écrivent $\mu_o \frac{U}{h} D^3$ où h est l'épaisseur du film d'huile. Avec les paramètres de nos expériences, ceci donne des nombres de Reynolds compris entre 0.1 et 20.

Ainsi, les contributions des effets inertiels et visqueux sont du même ordre et nous devons tenir compte de ces deux termes.

Comme annoncé précédemment aucune contribution énergétique : inertie, surface ou pertes visqueuses n'est négligeable devant les autres.

2.3 Collisions frontales

On se concentre ici sur le seul cas des collisions frontales et plus particulièrement sur la transition encapsulation totale/fragmentation. Comme on l'a vu précédemment, plusieurs mécanismes

de fragmentation entrent en jeu et tous les termes énergétiques : inertiel, surfacique, et dissipation visqueuse doivent être pris en compte dans les bilans énergétiques. On présente tout d'abord nos résultats expérimentaux pour le régime de la séparation croisée en montrant l'influence de la taille des gouttes et celle de la viscosité de chaque liquide. Une interprétation des données basée sur une approche énergétique est formulée et une loi d'échelle proposée. Celle-ci est alors confrontée aux résultats expérimentaux des autres régimes de fragmentation permettant sa généralisation. Cette section se termine par une discussion concernant l'occurrence des trois mécanismes de fragmentation. Comment prédire où se trouve l'eau en fonction des données physiques des liquides mis en jeu ?

2.3.1 Collisions frontales et fragmentation

Fragmentation dans le régime de séparation croisée : résultats expérimentaux

On s'intéresse à l'évolution de la vitesse critique U_c (encapsulation totale/fragmentation) des collisions frontales en fonction du diamètre D des gouttes et de la viscosité de chacun des liquides. On se limite pour l'instant au cas où la fragmentation se fait par un mécanisme de séparation croisée.

- **Influence du diamètre des gouttes**

On regarde dans un premier temps l'influence du diamètre des gouttes. Pour cela, on réalise une série de collisions entre des gouttes de même diamètre D de SO M3 et G50 pour des valeurs de D égales à : $105\mu m$, $140\mu m$, $195\mu m$ et $370\mu m$. Les valeurs de U_c sont reportées sur la Fig.2.18 en fonction du diamètre des gouttes. Les résultats montrent que la vitesse critique U_c diminue lorsque le diamètre des gouttes D augmente et ce, suivant une loi de puissance $D^{-0.7}$, proche de $D^{-3/4}$.

- **Influence de la viscosité de la phase aqueuse μ_w**

On se concentre désormais sur l'influence de la viscosité de la phase aqueuse μ_w sur les limites de stabilité des nomogrammes (X, U) et plus précisément sur la fragmentation des collisions frontales. On se restreint toujours au cas où la fragmentation se fait suivant le mécanisme de séparation croisée. Pour cela, on effectue des collisions binaires entre une goutte d'huile SO M3 d'une part et, d'autre part, une goutte de solution aqueuse de glycérol dont on varie la concentration sur une gamme allant de 20% à 55%. Les viscosités associées à ces mélanges varient respectivement entre 1.8mPa.s et 7.8mPa.s, celle de l'huile SO M3 vaut 2.8mPa.s. Dans cette série d'expériences, toutes les gouttes ont un diamètre de $200\mu m$. Les résultats sont présentés sur les Fig. 2.19 et 2.20.

Dans le cas des collisions frontales, et tant que le mécanisme de séparation croisée est observé, l'influence de la viscosité de la phase encapsulée (la solution de glycérol) est donc négligeable. Ici la viscosité de la solution de glycérol varie dans un facteur 4, le rapport des viscosités des deux phases

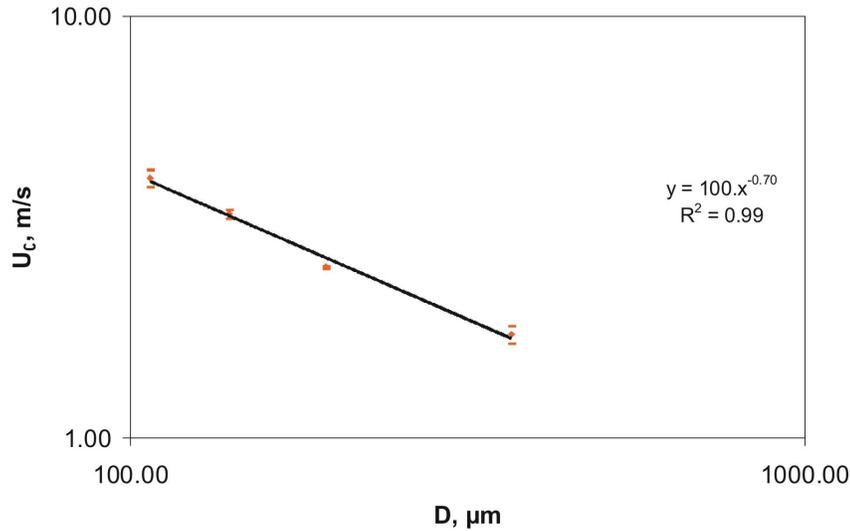


FIGURE 2.18 – Variation de U_c avec D dans le régime des séparations croisées dans des expériences de collisions frontales ; l’huile utilisée est SO M3 et la solution de glycérol G50. On observe que U_c diminue lorsque que D augmente en suivant une loi de puissance voisine de $D^{-3/4}$.

variant quant à lui de : $0.36 < \frac{\mu_o}{\mu_w} < 1.55$.

Pour cette gamme de viscosités et tant que le mécanisme de séparation croisée a lieu, la viscosité de l’eau ne joue aucun rôle sur la vitesse d’impact critique U_c . En première approximation, tout se passe comme si l’huile relaxait autour de la goutte d’eau. La question se pose alors de savoir s’il existe un rapport d’aspect maximal que l’excroissance d’huile peut atteindre avant que celle-ci ne se coupe. Notre approche consiste donc à mesurer ce rapport d’aspect critique pour différentes concentrations de glycérol afin de comparer les résultats obtenus au critère de Rayleigh. Le rapport d’aspect ζ_p est défini comme le rapport de la longueur du cylindre avec son diamètre (défini sur la Fig. 2.21). On y voit également que la valeur de ζ_p est constante sur un intervalle de plus de $100\mu s$, durée séparant deux paires de gouttes consécutives sur nos clichés. Cette observation nous permet d’affirmer que la mesure de ce rapport d’aspect n’est pas entachée de variations dues à l’instant auquel la photographie a été prise. Ceci ne serait pas le cas si on avait considéré d’autres caractéristiques. On peut s’en convaincre avec la Fig. 2.21 où nous avons tracé, à titre d’exemple, l’évolution du diamètre du complexe au cours du temps.

Les mesures de ζ_p sont effectuées pour des collisions de gouttes de $200\mu m$ de diamètre. L’huile, SO M3, est inchangée alors que les concentrations de glycérol sont variées : 20%, 30%, 40%, 50% et 55%. Pour chacune de ces concentrations, des collisions frontales sont produites. La gamme de vitesse U balayée s’étend de 1.5m/s à 3.5m/s environ comprenant à la fois le régime d’encapsulation totale

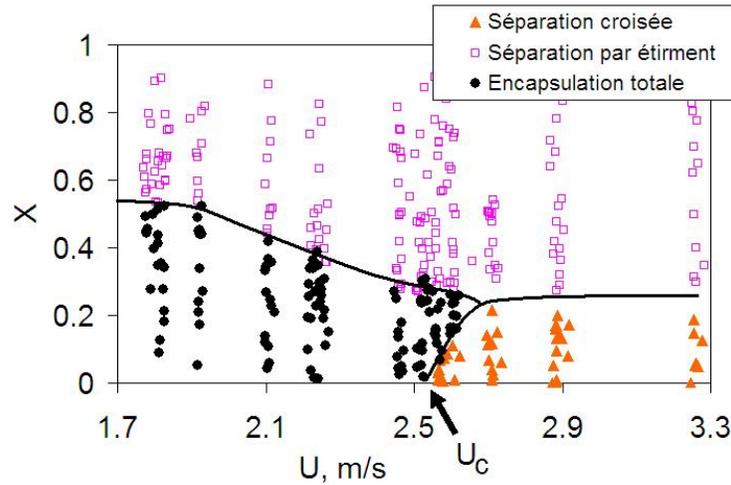


FIGURE 2.19 – Nomogramme obtenu pour des collisions binaires de gouttes de $200\mu\text{m}$ de diamètre composées de SO M3 et de G50. On remarque que la limite de fragmentation des collisions frontales se situe autour de 2.55m/s .

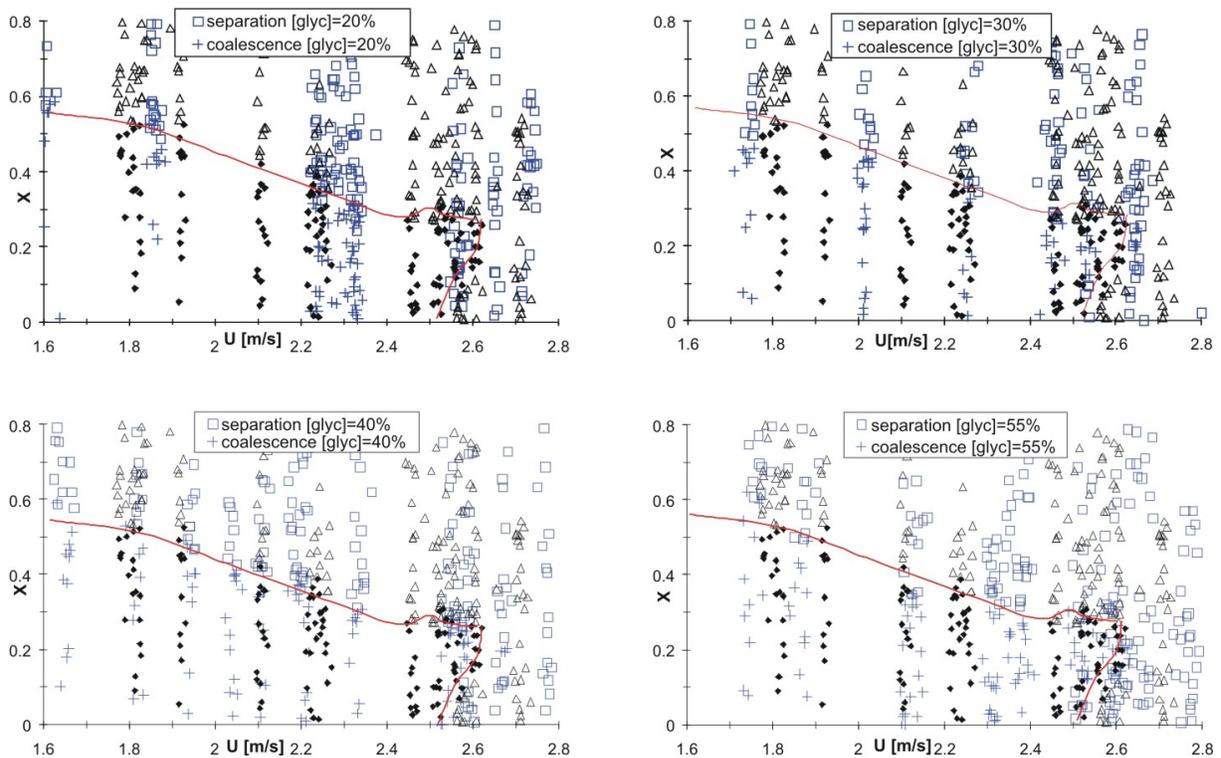


FIGURE 2.20 – Nomogrammes obtenus pour des collisions binaires de gouttes de $200\mu\text{m}$ de diamètre composées de SO M3 et de solutions de glycérol à différentes concentrations. Les symboles bleus, de gauche à droite et de haut en bas : G20, G30, G40 et G55. Les symboles noirs servent de référence et correspondent au cas SO M3 et G50. La limite de fragmentation des collisions frontales est inchangée à environ 2.55m/s . Il apparaît que les autres limites sont elles aussi très peu affectées par la variation de la viscosité de la phase encapsulée de plus d'un facteur 4.

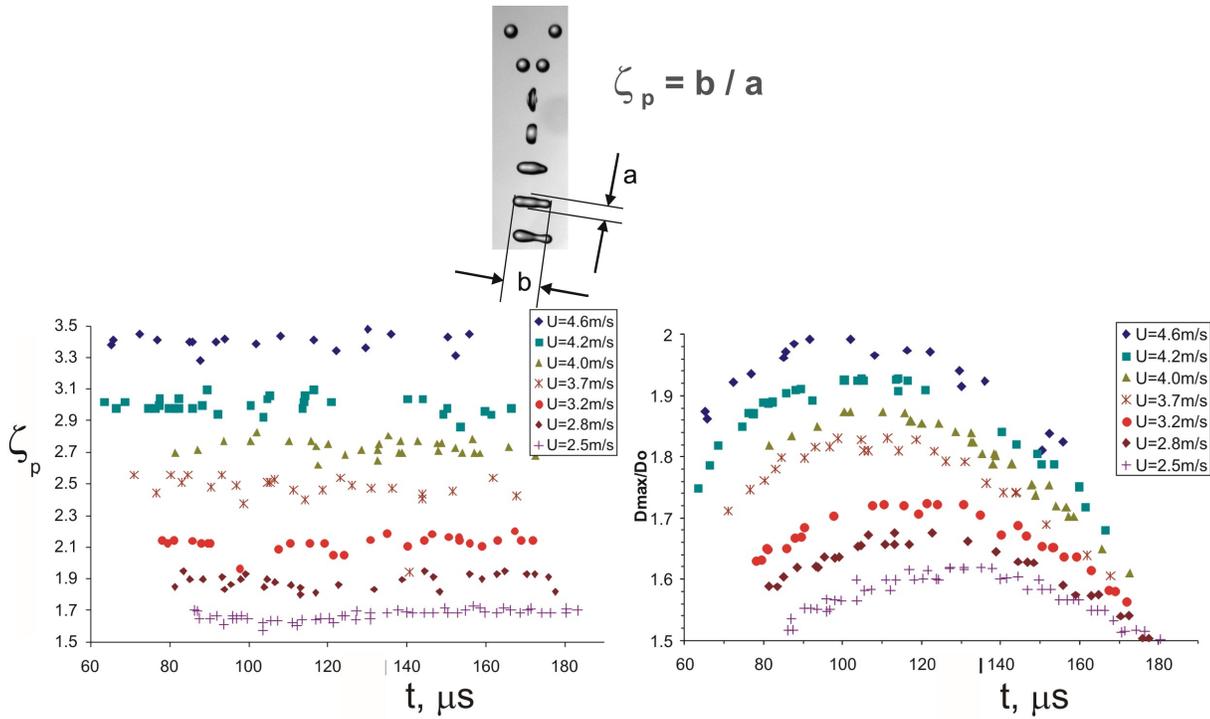


FIGURE 2.21 – En haut, la définition graphique du rapport d'aspect ζ_p . En bas, deux graphiques obtenus pour des collisions entre SO M10 et G50. Sur celui de gauche, on voit que le rapport d'aspect ζ_p tel qu'il a été défini est constant sur une durée de $100\mu s$ égale à l'intervalle de temps séparant deux paires de gouttes consécutives sur les photographies. À droite, on s'aperçoit au contraire, que le choix d'une autre caractéristique géométrique comme D_{max}/D aurait posé des problèmes à cause de sa variabilité au cours du temps. ζ_p représente donc une mesure indépendante de l'instant auquel le cliché a été enregistré et peut être raisonnablement utilisé pour tenter d'établir un critère de fragmentation de type "Rayleigh".

et celui de séparation croisée. La valeur maximale de ζ_p correspondant à l'encapsulation totale est relevée tout comme la valeur minimale obtenue dans le régime de séparation croisée. Cette fourchette nous donne un encadrement de ζ_p critique pour chaque concentration de glycérol. Les résultats expérimentaux révèlent que l'évolution de ζ_p avec U est très similaire quelque soit la viscosité de la phase aqueuse utilisée. Le graphique de la Fig. 2.22 montre en effet que les points obtenus pour chaque paire de liquides se rassemblent autour d'une même courbe.

Les encadrements de ζ_p critique effectués pour chacune des concentrations de glycérol indiquent que toutes les séparations croisées se font autour de la même valeur et que celle-ci est compatible avec le critère développé par Rayleigh à savoir qu'un cylindre liquide se coupe dès que le rapport longueur/diamètre atteint π [Rayleigh 45]. La Fig. 2.23 laisse voir de faibles variations de ζ_p critique qui a peut-être légèrement tendance à diminuer lorsque la viscosité de la phase aqueuse augmente. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'eau n'est pas "très dure" et qu'elle n'est pas complètement

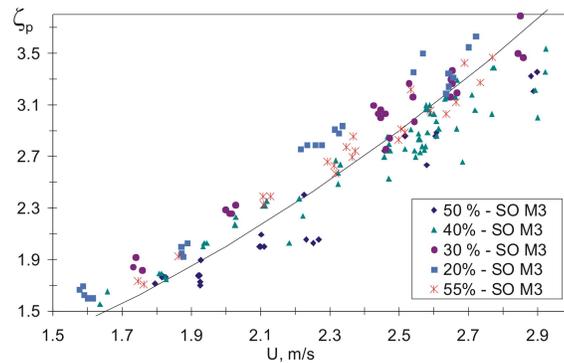


FIGURE 2.22 – Variation de ζ_p avec U pour des collisions frontales entre une goutte de SO M3 et une goutte de glycérol à différentes concentrations : 20%, 30%, 40%, 50% et 55%. Le diamètre des gouttes est voisin de $200\mu m$, la plage de vitesse étudiée s'étend de 1.5m/s à 3.5m/s comprenant des encapsulations totales tout comme des fragmentations. La ligne correspond à $\zeta_p \approx 1 + U^2$ et sera discutée au cours de l'interprétation des résultats.

sphérique à ζ_p critique. La phase aqueuse quand elle est moins visqueuse se déforme plus facilement et ceci se traduit par une légère augmentation de ζ_p critique.

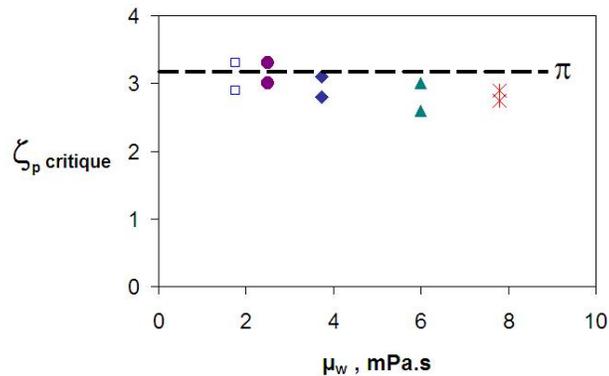


FIGURE 2.23 – Variation de ζ_p critique avec la viscosité de la phase enrobée μ_w (données pour des gouttes de SO M3 avec les solutions de glycérol de la Fig. 2.22). Le seuil n'est pas significativement affecté par ces variations de viscosité, toutes les fragmentations se faisant autour d'une même valeur. On remarque de plus que cette valeur proche de π est compatible avec le critère de Rayleigh.

A partir des Fig. 2.22 et 2.23, on conclut donc : d'une part l'hypothèse consistant à considérer que la goutte d'eau se déforme peu par rapport à celle d'huile ne paraît pas être absurde ici, les variations de concentrations de glycérol ne générant aucun effet mesurable. Et que, d'autre part, l'application du critère de Rayleigh est prometteuse puisque les valeurs critiques de ζ_p se rassemblent toutes autour de π et ce quelle que soit la viscosité de la solution aqueuse.

- **Influence de la viscosité de la phase d'huile μ_o**

Le dernier paramètre que nous souhaitons étudier ici est la viscosité de l'huile. Comme nous nous limitons toujours au cas où la fragmentation se fait selon un mécanisme de séparation croisée, nous choisissons de comparer les collisions entre des gouttes de SO M3 ($\mu_o=2.8$ mPa.s) et des gouttes de G50 aux collisions entre des gouttes de SO M5 ($\mu_o=4.6$ mPa.s) et des gouttes de G50. Dans les deux cas les gouttes ont un diamètre de $200\mu m$. On trace alors, sur la Fig. 2.24, le nomogramme correspondant à ces impacts. La variation de la viscosité de la phase encapsulante déplace de façon significative la limite de stabilité encapsulation totale/fragmentation frontale. Dans le domaine de séparation croisée, les deux phases encapsulante et encapsulée ne jouent donc pas un rôle identique. On note en effet qu'en augmentant la viscosité de l'huile d'un facteur 1.64 seulement, la vitesse critique U_c se trouve multipliée par 1.27. Au contraire, on a observé que l'on peut varier la viscosité de la solution de glycérol de plus d'un facteur 4 sans pouvoir enregistrer de différences significatives dans la limite de fragmentation.

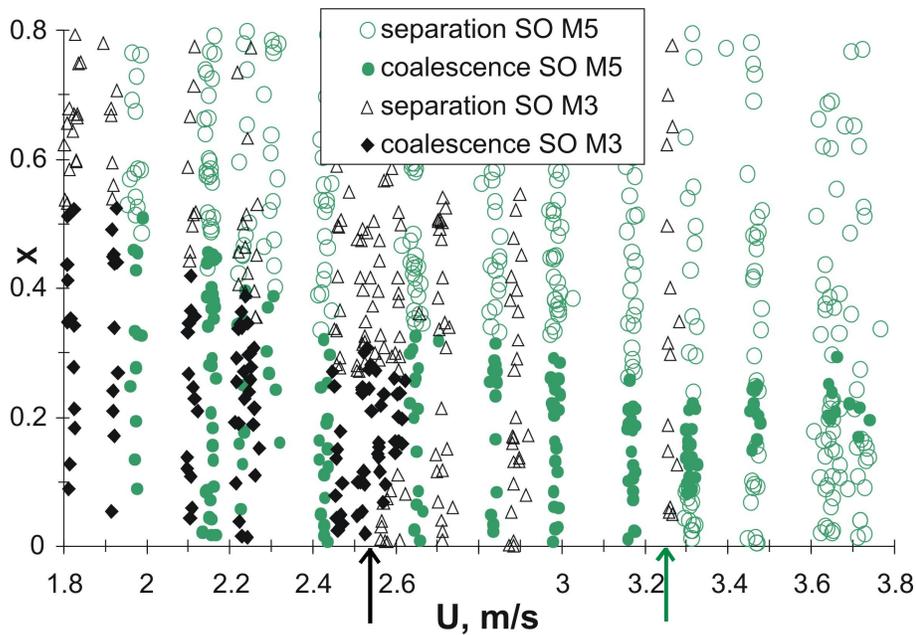


FIGURE 2.24 – Collisions binaires de gouttes de diamètres $200\mu m$. En vert, les résultats produits par de l'huile SO M5 avec du G50. Les symboles noirs obtenus pour des collisions entre de l'huile SO M3 et G50 servent de référence. On observe que la viscosité de la phase encapsulante a une grande influence sur la limite de fragmentation des collisions frontales.

Suite à cette observation, nous avons voulu savoir si le critère de Rayleigh précédemment introduit était encore valable. Pour cela, nous avons tracé comme précédemment l'évolution de ζ_p avec la vitesse d'impact et ce, sur une gamme couvrant les régimes d'encapsulation totale et de fragmentation. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.25.

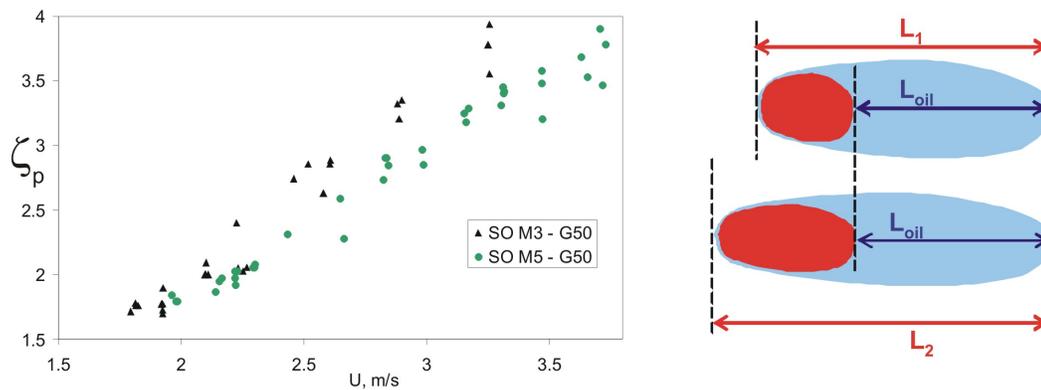


FIGURE 2.25 – À gauche : mesure de ζ_p en fonction de U pour des collisions SO M5 / G50. Les symboles noirs servent de référence et correspondent au cas SO M3 / G50. Toutes les gouttes ont un diamètre d'environ $200\mu\text{m}$. Les mesures se superposent bien au premier ordre. On note cependant que les ζ_p avec SO M5 sont légèrement en dessous de ceux obtenus avec SO M3. À droite, deux schémas illustrant l'effet de la déformation de la phase aqueuse sur la valeur de ζ_p critique selon qu'il est pris sur l'ensemble du cylindre ou sur l'excroissance d'huile seulement. La déformation de la phase encapsulée peut donc expliquer la petite différence entre les ζ_p critique mesurés pour SO M3 et SO M5 et qui valent respectivement 3 et 3.25.

La mesure du rapport d'aspect ζ_p en fonction de U dans le cas SO M5 / G50 se superpose bien au premier ordre à celle obtenue pour SO M3 / G50. On remarque néanmoins que ζ_p croît légèrement plus lentement dans le cas où l'huile est plus visqueuse. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on admet que les écoulements de l'huile seront d'autant plus dissipatifs que la viscosité de cette dernière sera importante. On peut également noter une petite différence dans la valeur de ζ_p critique. Si, comme le montre la Fig. 2.23, pour les expériences utilisant SO M3, toutes les valeurs se rassemblaient autour de 3, pour les collisions avec SO M5 on observe un seuil légèrement plus élevé à 3.25. Cet écart peut s'expliquer si l'on tient compte de la déformation de la goutte aqueuse dans la gaine d'huile. En effet, puisqu'on se limite ici à la fragmentation dans le régime des séparations croisées, c'est l'excroissance d'huile seule qui va pouvoir se couper. Or la déformation de la phase encapsulée se répercute légèrement sur le ζ_p critique comme le montre la Fig. 2.25.

Nous retiendrons de ces résultats expérimentaux que, dans le domaine de la séparation croisée, la vitesse limite de fragmentation varie comme $D^{-3/4}\mu_w^0\mu_o^{1/2}$. Comment peut-on interpréter ces résultats ? Et qu'en est-il des autres mécanismes de séparation ?

Fragmentation dans le régime de séparation croisée : loi d'échelle

Nous cherchons ici à interpréter les résultats expérimentaux afin d'obtenir l'évolution de la vitesse de fragmentation U_c en fonction des paramètres étudiés : D , le diamètre des gouttes, μ_o et

μ_w les viscosités de l'huile et de l'eau. Nous ne considérons pas les tensions de surface et interfaciale car elles n'ont pas été variées dans nos expériences.

Considérons l'évolution d'une goutte enrobée qui, comprimée sous forme d'un disque par la collision, relaxe sous forme d'un cylindre (cette évolution est schématisée sur la Fig. 2.26). Une goutte peut être vue comme un ressort dont la constante de raideur vaut σ et auquel sont attachées deux demi masses $M = \rho\pi D^3/12$, [Okumura 03] et [Biance 04]. La relaxation du complexe formé par la collision apparaît alors analogue à l'oscillation amortie d'une goutte enrobée. Nous supposons que la tension de surface pertinente est celle du liquide encapsulant à savoir l'huile.

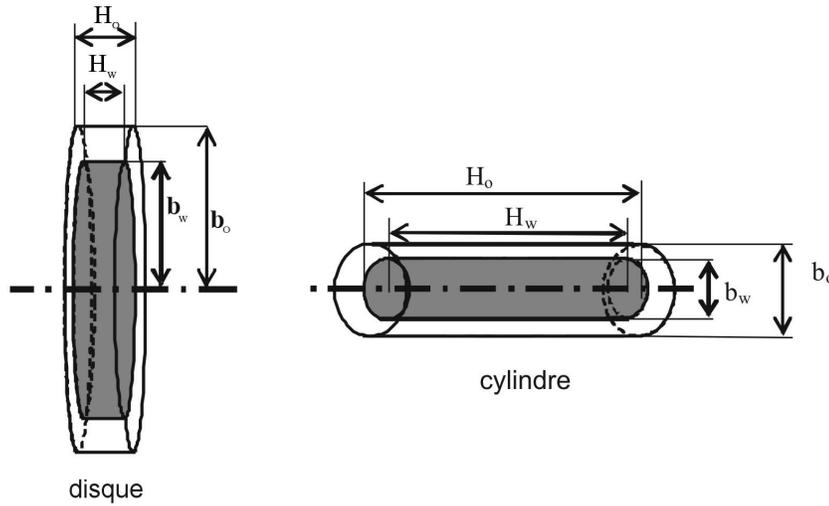


FIGURE 2.26 – Si on suppose que l'huile et l'eau se déforment de façon similaire, le surplus d'énergie peut être stocké via les oscillations de la goutte enrobée. Celle-ci est alors schématiquement, tantôt aplatie (disque de hauteur H et de rayon b) et tantôt allongée (cylindre de longueur H et de rayon b).

Pour aller plus loin, nous devons estimer les dissipations visqueuses associées à cette oscillation. Étant donné que nous nous sommes limités au seul cas des fragmentations par séparation croisée, on peut supposer que la dissipation sera concentrée dans le film d'huile qui entoure le cœur aqueux et écrire :

$$E_{visc} \approx \mu_o \left(\frac{v_{osc}}{h} \right)^2 \Omega T \quad (2.2)$$

où v_{osc} la vitesse d'oscillation de la goutte enrobée, Ω est le volume où a lieu la dissipation et T est la durée du processus. La vitesse d'oscillation est déterminée par les tensions de surface et les densités des liquides de telle sorte que l'on peut l'estimer $v_{osc} \approx L \left(\frac{\sigma_o}{D^3 \rho_o} \right)^{1/2}$ où L est une longueur typique rendant compte de l'amplitude de l'oscillation amortie. Dans le cas des gouttes de même taille, il est équivalent de prendre D_o , D_w , la moyenne des deux ou encore le diamètre total de la

goutte enrobée $((D_o^3 + D_w^3)^{1/3})$. Nous reviendrons sur ce point en abordant les expériences avec des gouttes de tailles différentes. Le volume d'intégration est proportionnel à celui du film d'huile et varie donc comme hD_o^2 avec h l'épaisseur de ce film. Notons que la conservation du volume d'huile nous donne $\pi/6D_o^3 = \pi D_w^2 h$ c'est-à-dire que $h = D/6$ pour une collision entre des gouttes de même volume en notant désormais $D_o = D_w = D$. Le temps d'intégration peut être pris comme égal à $T = D/v_{osc}$.

Nous obtenons ainsi une dissipation visqueuse variant comme :

$$E_{visc} \approx \mu_o \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}} D^3 \frac{L}{h} \quad (2.3)$$

Dans cette interprétation, le seuil de fragmentation correspond à un rapport d'aspect critique du cylindre. En effet, le critère de Rayleigh nous permet de dire qu'au delà d'un certain ζ_p , il est énergétiquement plus favorable de créer deux gouttes que de continuer l'allongement. Ici, nous pouvons estimer en première approximation que $\zeta_p \approx \frac{L}{h}$.

En reportant cette définition de ζ_p dans l'équation (2.3), il vient :

$$E_{visc} \approx \mu_o \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}} D^3 \zeta_p \quad (2.4)$$

Ces dissipations visqueuses sont à comparer à l'énergie cinétique de la collision. En effet, bien que les forces capillaires soient du même ordre (le lecteur peut se référer au paragraphe 2.2.2), nous limitons ici notre étude aux seuls paramètres variés dans nos expériences. Sous ces conditions, le bilan énergétique est :

$$(\rho_o + \rho_w) D^3 U^2 \approx \mu_o \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}} D^3 \zeta_p$$

que l'on peut aussi formuler par :

$$U^2 \approx \frac{\mu_o}{(\rho_o + \rho_w)} \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}} \zeta_p \approx Z^2 \zeta_p \quad (2.5)$$

Où l'on a introduit $Z = \sqrt{\frac{\mu_o}{(\rho_o + \rho_w)}} \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}}$. Deux remarques peuvent être faites à propos de cette loi (équation (2.5)). Tout d'abord, nous retrouvons les variations établies expérimentalement au paragraphe 2.3.1 à savoir que U_o varie comme $D^{-3/4} \mu_w^0 \mu_o^{1/2}$. En effet, au seuil de fragmentation ζ_p devient ζ_p critique et seuls comptent les variations de D , μ_w^0 et $\mu_o^{1/2}$. D'autre part, nous pouvons en déduire que ζ_p croît comme U^2 ce qui nous conduit à :

$$\zeta_p = AU^2 + B$$

où A ($m^{-2}.s^2$) et B (sans dimension) sont des constantes rendant compte, pour A des facteurs numériques grossièrement estimés par notre loi d'échelle et pour B , de l'ordonnée à l'origine. En prenant $A = 0.4m^{-2}.s^2$ et $B = 0.4$, nous obtenons la courbe noire de la Fig. 2.22 et qui représente très bien les données expérimentales. Dans un premier temps, on peut être surpris par le fait que $B \neq 1$ puisqu'on s'attend a priori à obtenir une sphère c'est-à-dire $\zeta_p = 1$ pour une vitesse nulle. Mais c'est oublier d'une part que notre modèle est construit sur l'évaluation de la dissipation et qu'il n'y a, par définition, pas de pertes visqueuses dans un problème de quasi-statique. D'autre part, il faut rappeler ici que nous n'avons pas tenu compte des forces de surface autrement que par l'application du critère de Rayleigh. Or ces contributions capillaires sont du même ordre que les forces visqueuses et il est fort possible que le coût énergétique imputable à l'augmentation de la surface du cylindre ne soit pas négligeable.

Il se pose maintenant la question de savoir si ce que nous avons élaboré pour la fragmentation des collisions frontales qui se font avec le régime de séparation croisée peut se généraliser aux autres mécanismes (mixtes et quasi-réflexifs).

Fragmentation : généralisation de la loi d'échelle

Nous reprenons ici point par point l'influence des différents paramètres étudiés (D , μ_o et μ_w) pour les autres types de mécanisme de fragmentation. En confrontant nos résultats expérimentaux à la loi (2.5), nous établissons une généralisation de celle-ci.

- Influence du diamètre des gouttes

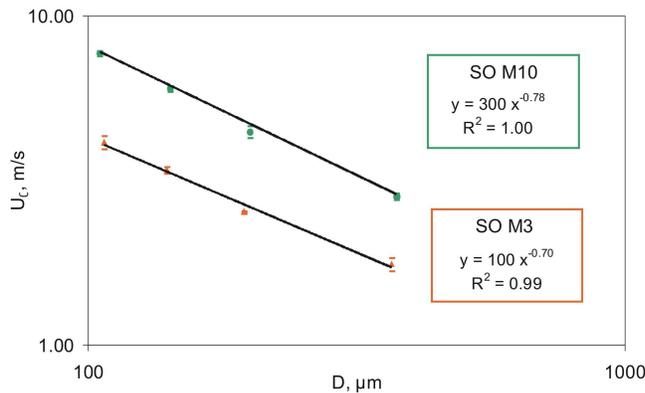


FIGURE 2.27 – Les triangles orange représentent les variations de U_c avec D dans le régime des séparations croisées (également présentées sur la Fig. 2.18) ; l'huile utilisée est SO M3 et la solution de glycérol G50. Les ronds verts montrent les variations de U_c avec D dans le régime des séparations mixtes ; l'huile utilisée est SO M10 et la solution de glycérol G50. Dans les deux séries de mesures, on observe que U_c diminue lorsque D augmente en suivant une loi de puissance voisine de $D^{-3/4}$.

Pour quantifier l'influence du diamètre des gouttes sur U_c dans le cas où la fragmentation ne se fait pas selon une séparation croisée, nous avons réalisé une série d'expériences entre des gouttes de SO M10 et G50 de même diamètre D égal à : $105\mu m$, $140\mu m$, $195\mu m$ et $370\mu m$. Comme pour le cas des séparations croisées, on observe sur la Fig. 2.27 que U_c varie avec D avec un exposant proche de $-3/4$. La loi d'échelle que nous avons établie se généralise donc pour R sans apporter de modifications.

- **Influence de la viscosité de la phase organique μ_o**

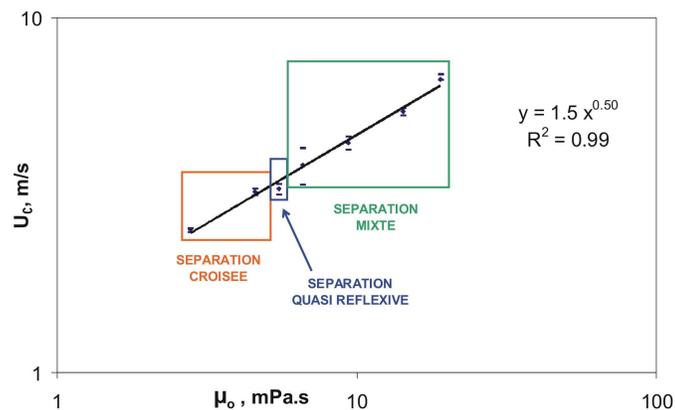


FIGURE 2.28 – Évolution de U_c avec μ_o pour tous les types de séparation. La phase aqueuse est une solution G50, les huiles sont SO M3 et SO M5 (séparation croisée); SO M5 +SO M10, SO M10, SO M10+ SO M20 et SO M20 (séparation mixte); et perfluorodécaline pour la séparation quasi-réflexive. Toutes les gouttes ont un diamètre de $200\mu m$. On observe que U_c varie comme $\mu_o^{1/2}$.

On s'intéresse ensuite aux variations de U_c avec μ_o pour tous les types de séparations et pour des gouttes de diamètre $200\mu m$. Pour cela, on effectue plusieurs séries d'expériences en gardant la même phase aqueuse (G50) et en changeant l'huile. Nous avons déjà comparé l'huile SO M3 à l'huile SO M5 (séparations croisées) et nous ajoutons désormais les résultats obtenus pour les huiles suivantes : SO M5 + SO M10 (1 :1), SO M10, SO M10 + SO M20 (1 :1), SO M20 donnant toutes lieu à des séparations mixtes ainsi que la perfluorodécaline qui se fragmente par séparation quasi réflexive. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Fig. 2.28, chaque cadre représente un mode de séparation (croisée, mixte et quasi réflexive). On observe que tous les seuils se rassemblent autour de la même loi d'échelle à savoir que U_c varie comme $\sqrt{\mu_o}$.

D'autres séries d'expériences ont été menées dans le cas où la phase aqueuse est une solution de glycérol G40, l'huile est changée : SO M3 (pour les séparations croisées) ; SO M5, SO M10 et SO M20 pour les séparations mixtes. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.29 et montrent ici encore que U_c varie comme $\mu_o^{1/2}$.

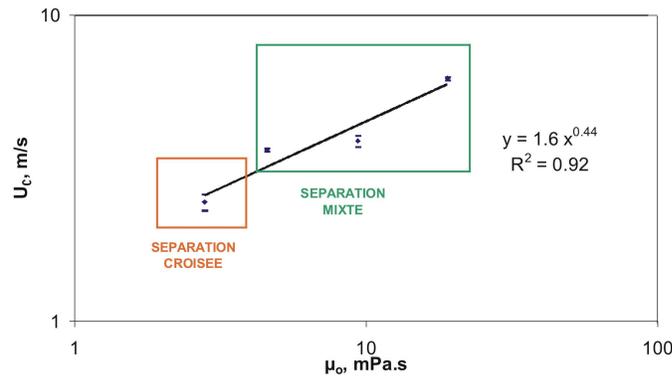


FIGURE 2.29 – Évolution de la vitesse critique U_c avec la viscosité de l’huile. La concentration de la solution de glycérol est fixée à 40%. Les huiles sont variées SO M3, SO M5, SO M10 et SO M20 si bien que l’on passe du régime de séparation croisée à celui de séparation mixte. Toutes les gouttes ont un diamètre d’environ $200\mu\text{m}$. On observe encore que U_c varie comme $\mu_o^{1/2}$.

Nous en concluons que l’analyse précédemment exposée pour les séparations croisées se généralise aux autres types de séparation.

- **Influence de la viscosité de la phase aqueuse μ_w**

Enfin, nous souhaitons connaître l’effet des variations de la viscosité de la solution de glycérol (μ_w) sur la vitesse critique (U_c) dans des régimes de séparation autres que la séparation croisée. Ainsi, on choisit d’associer à une même huile (huile SO M10 avec $\mu_o=9.4$ mPa.s) différentes solutions de glycérol. Leur concentration est variée entre 20% et 60% donnant les viscosités suivantes : 1.8mPa.s, 2.5mPa.s, 3.7mPa.s, 6.0mPa.s, et 10.8mPa.s. L’évolution de U_c avec la viscosité de la solution de glycérol (μ_w) est reportée sur la Fig. 2.30. Après un plateau où U_c reste quasiment constante autour de 3.7m/s, U_c augmente avec μ_w .

Qualitativement, on peut interpréter ce résultat de la façon suivante : lorsque l’huile est très visqueuse devant la solution de glycérol, celle-ci se déforme sans opposer de résistance significative, les dissipations sont prédominantes dans l’huile si bien que la vitesse critique reste quasiment constante. C’est ce à quoi correspond le plateau. À partir d’une certaine valeur, prenons ici la moitié de la viscosité de l’huile, la viscosité de la solution de glycérol n’est plus négligeable. Lorsque le cœur aqueux entraîné par l’écoulement de l’huile, se déforme, il génère lui aussi des pertes visqueuses. Ces dissipations sont bien sûr d’autant plus grandes que la viscosité de la phase aqueuse est grande. Il en résulte que plus la viscosité de la solution de glycérol est importante et plus la vitesse critique est élevée. C’est l’évolution que l’on voit sur la seconde partie de la Fig. 2.30, pour $\mu_w > 4\text{mPa.s}$.

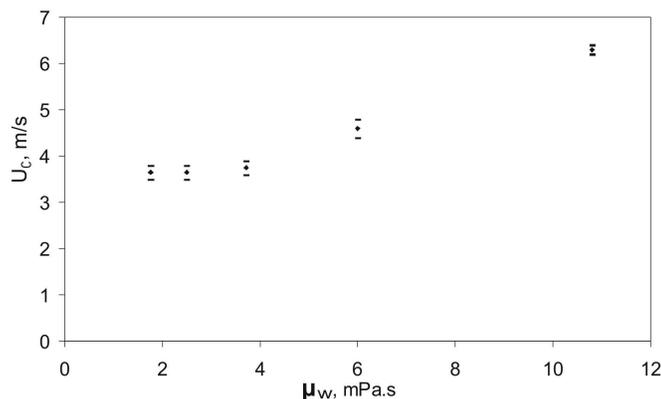


FIGURE 2.30 – Variation de la vitesse critique U_c avec la viscosité de la solution de glycérol dans le domaine des séparations mixtes. L’huile utilisée est SO M10, sa viscosité vaut 9.4mPa.s. Les concentrations de glycérol sont 20% 30% 40% 50% et 60%. Les viscosités respectives sont : 1.8mPa.s, 2.5mPa.s, 3.7mPa.s, 6.0mPa.s, et 10.8mPa.s. Toutes les gouttes ont un diamètre d’environ $200\mu\text{m}$. Après un plateau allant jusqu’à $\mu_w=4\text{mPa.s}$, U_c augmente avec μ_w . Cette évolution traduit la transition d’un domaine où toute la dissipation est concentrée dans le film d’huile à un domaine où la dissipation se fait aussi dans le cœur aqueux.

Ayant peu de données qui s’apparentent à ce type de dissipation, il nous est difficile de proposer une interprétation quantitative. Nous suggérons néanmoins, à titre d’hypothèse et par analogie avec l’équation (2.2), la contribution suivante :

$$E_{visc} \approx \mu_w \left(\frac{v_{osc}}{D} \right)^2 \Omega T \quad (2.6)$$

puisque la dissipation se fait désormais dans tout le volume, le gradient de vitesse devient où v_{osc}/D et le volume d’intégration D^3 . Le temps d’intégration est toujours pris comme égal à $T = D/v_{osc}$.

Nous obtenons ainsi :

$$U^2 \approx \frac{\mu_w}{(\rho_o + \rho_w)} \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}} \zeta_p \quad (2.7)$$

Finalement, la loi d’échelle obtenue pour les séparations croisées (équation (2.5)) se généralise aux autres types de séparation de façon très satisfaisante. Il est important de souligner qu’à l’exception faite de la tension de surface de l’huile, tous les paramètres de cette loi ont été variés indépendamment : la viscosité des phases d’huile et d’eau μ_o et μ_w ainsi que le diamètre des gouttes D_o et D_w et dans une moindre mesure la densité des liquides ρ_o et ρ_w . L’ensemble des points expérimentaux a été repris sur la Fig. 2.31 où on peut voir l’évolution de U_c avec $Z = \sqrt{\frac{\mu_o}{(\rho_o + \rho_w)}} \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}}$. Toutes les données se rassemblent remarquablement bien autour de la même droite. Nous avons toutefois deux remarques. Le coefficient de proportionnalité entre U_c et Z vaut 52 ce qui est assez loin de

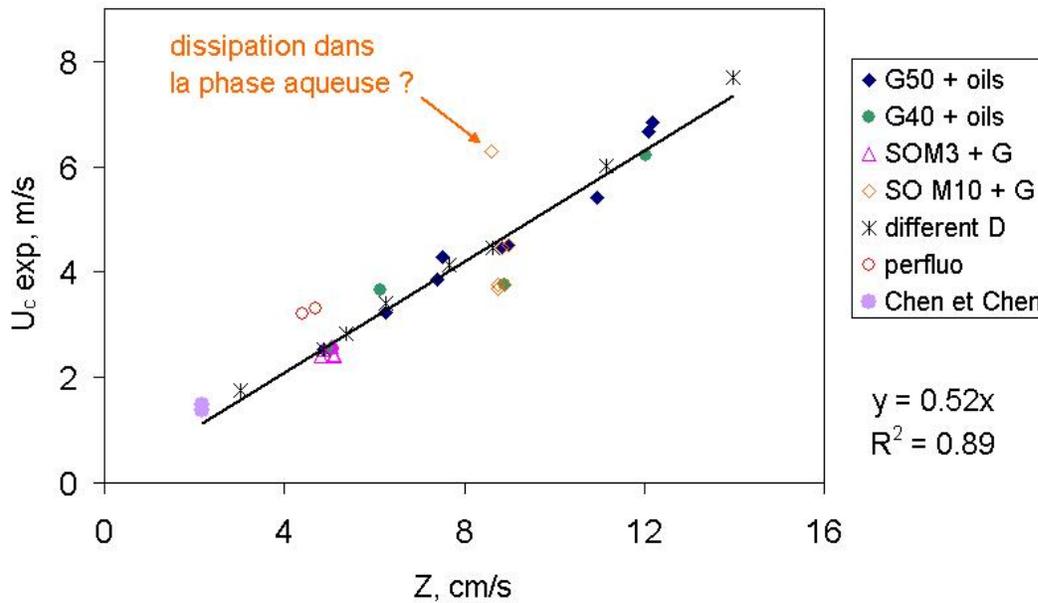


FIGURE 2.31 – Variation de la vitesse critique U_c avec $Z = \sqrt{\frac{\mu_o}{(\rho_o + \rho_w)}} \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D^3}}$ pour l'ensemble de nos points expérimentaux ainsi que pour les données de Chen et Chen [Chen 06]. En exprimant les deux vitesses en m/s, la pente de la droite vaut 52. À l'exception d'un point expérimental, tous les points se rassemblent autour d'une droite comme le prédit la loi (2.5). Nous interprétons ceci comme la transition d'un domaine où toute la dissipation est concentrée dans le film d'huile vers un domaine où la dissipation se fait aussi dans le cœur aqueux.

l'unité et nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette valeur. D'autre part, on observe qu'un de nos points expérimentaux s'écarte un peu de cette loi d'échelle, ce qui est vraisemblablement dû à un mécanisme de dissipation visqueuse dans le cœur aqueux et pas seulement dans le film d'huile.

Nous retenons donc que cette approche figurant deux gouttes qui comprimées par le choc, relaxent sous forme d'une oscillation amortie, permet d'appréhender la physique du phénomène. Le critère de Rayleigh appliqué au cylindre enrobé créé par l'oscillation explique quant à lui le phénomène de fragmentation. Nous remarquons également que la prédiction du seuil de cette fragmentation se fait sans tenir compte du type de mécanisme de séparation observé ce qui, à première vue, n'est pas évident. Cet aspect constitue une force de cette analyse.

Nous présentons maintenant les résultats obtenus pour des gouttes de tailles différentes. On essaye notamment de savoir dans quelles mesures la loi d'échelle précédente (équation (2.5)) s'applique à ces collisions.

2.3.2 Gouttes de différentes tailles et séparation frontale

Notre étude est expérimentale et se restreint à une seule paire de liquides : une solution de glycérol à 50% et de l'huile SO M3. Prenant comme référence les expériences réalisées avec des gouttes de même diamètre mesurant environ $200\mu\text{m}$, nous avons produit les combinaisons suivantes :

- $D_o = 180\mu\text{m}$ $D_w = 150\mu\text{m}$ soit $\Delta = D_o/D_w = 180/150 \approx 1.2$
- $D_o = 157\mu\text{m}$ $D_w = 185\mu\text{m}$ soit $\Delta = D_o/D_w = 157/185 \approx 0.85$
- $D_o = 204\mu\text{m}$ $D_w = 353\mu\text{m}$ soit $\Delta = D_o/D_w = 204/353 \approx 0.58$

Il est important de préciser que nous sommes limités par les générateurs de gouttes. En effet, les deux orifices dont nous disposons, immédiatement plus grand et plus petit que celui que nous utilisons pour produire des gouttes d'environ $200\mu\text{m}$ de diamètre (orifice de $100\mu\text{m}$), mesurent respectivement $200\mu\text{m}$ et $70\mu\text{m}$. Ces orifices ont permis d'obtenir d'une part les gouttes de $150\mu\text{m}$ environ et d'autre part celles de $350\mu\text{m}$. Le recours à des orifices encore plus grands ou encore plus petits présente deux inconvénients majeurs. Le premier, d'ordre pratique, est qu'il devient alors très difficile d'obtenir, avec nos générateurs, des gouttes à la même fréquence et ce avec des vitesses voisines. Nous renvoyons le lecteur aux travaux de [Brenn 97] pour plus de précisions à ce sujet. L'autre problème vient du fait qu'au delà d'un certain rapport de tailles, de telles collisions se rapprochent du cas limite d'impact d'une goutte dans un bain de liquide ce qui n'est pas l'objet de notre travail.

Pour $\Delta = 1.2$ et $\Delta = 0.85$, le mécanisme de séparation est le même que lorsque les gouttes de G50 et de SO M3 sont de même taille à savoir un mécanisme croisé. Les photographies de la Fig. 2.32 permettent d'observer ce type de collision à la limite de fragmentation.

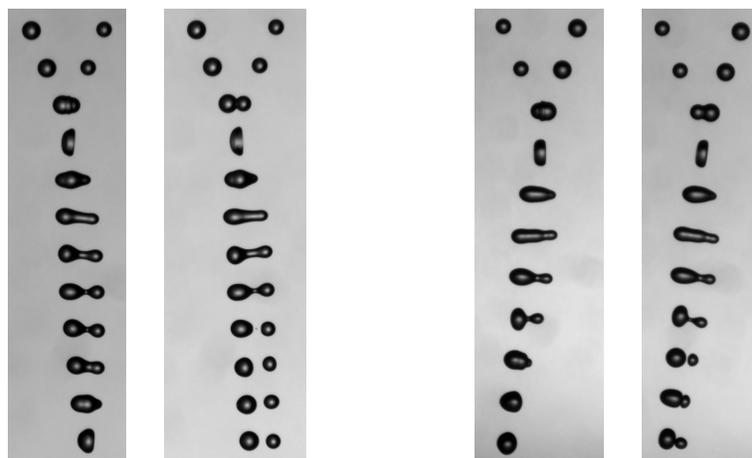


FIGURE 2.32 – À gauche, collisions frontales entre une goutte de G50 de $150\mu\text{m}$ et une goutte de SO M3 de $180\mu\text{m}$, soit $\Delta = 1.2$. Pour $U=2.97\text{m/s}$, il y a encapsulation totale. Lorsque que $U=3.04\text{m/s}$, on observe une séparation croisée. À droite, la goutte de G50 a un diamètre de $185\mu\text{m}$, celle de SO M3 de $157\mu\text{m}$, soit $\Delta = 0.85$. À $U=3.21\text{m/s}$, l'encapsulation est totale alors qu'à $U=3.28\text{m/s}$ il y a fragmentation selon un mécanisme croisé.

Dans les deux cas, la vitesse seuil U_c est comprise entre celles que l'on observerait si les deux gouttes avaient les mêmes diamètres, égaux pour le seuil inférieur à $D_{max} = 185\mu\text{m}$, et pour le seuil supérieur à $D_{min} = 150\mu\text{m}$. Nous mesurons en effet, pour $\Delta=1.2$: $2.97\text{ m/s} < U_c < 3.04\text{ m/s}$ et pour $\Delta=0.85$: $3.21\text{ m/s} < U_c < 3.28\text{ m/s}$. On note de plus que pour $\Delta=1.2$, $\zeta_p\text{ critique} \approx 2.8$ alors que pour $\Delta=0.85$, $\zeta_p\text{ critique} \approx 3.1$. Ces deux valeurs sont compatibles avec le critère de Rayleigh. On peut donc raisonnablement reporter les seuils de fragmentation, U_c , en fonction de $Z = \sqrt{\frac{\mu_o}{\rho_o + \rho_w}} \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho_o D_o^3}}$ (loi d'échelle (2.5)). On obtient alors le graphique de la Fig. 2.33. On y voit que la loi d'échelle proposée précédemment pour les gouttes de même taille semble être valide pour des gouttes de tailles différentes. Notons toutefois que le choix de prendre D_o pour évaluer la vitesse d'oscillation de la goutte enrobée n'est pas essentiel et que D_w tout comme D_{moy} donnent également des résultats satisfaisants. L'écart entre ces trois diamètres n'est pas suffisant pour discriminer le plus pertinent. Intuitivement, on peut penser que D_o est le plus approprié puisque nous avons considéré que l'huile seule oscille autour du cœur aqueux.

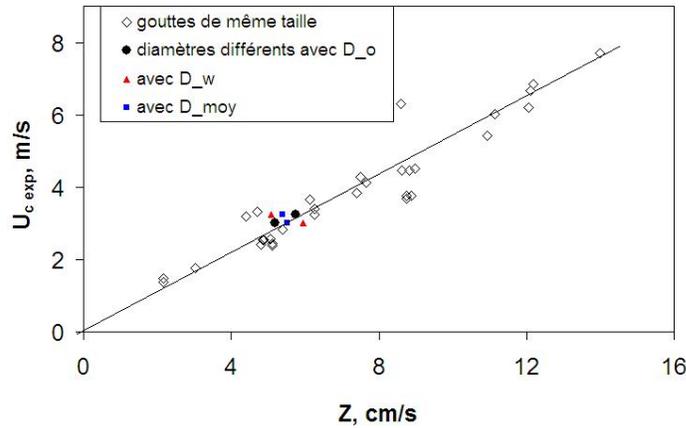


FIGURE 2.33 – Seuils de fragmentation des collisions frontales en fonction de $Z^{0.5}$. Les symboles creux représentent les collisions de gouttes de mêmes tailles. Les symboles pleins correspondent aux gouttes de diamètres différents. On voit que l'accord est bon quelque soit le diamètre choisi pour exprimer la vitesse d'oscillation de la goutte enrobée.

Le cas $\Delta = 0.58$ que l'on peut observer sur la Fig. 2.34 est particulier. On s'aperçoit que la différence de taille et de tension de surface des deux gouttes ne leur permettent plus de se déformer de façon comparable pour relaxer ensuite sous forme d'une oscillation amortie. En effet, si on reprend l'analogie goutte-ressort développée dans [Okumura 03] et [Biance 04], on obtient les deux raideurs suivantes : $K_o = \sqrt{\frac{\rho_o D_o^3}{\sigma_o}}$ et $K_w = \sqrt{\frac{\rho_w D_w^3}{\sigma_w}}$. L'application numérique donne typiquement un rapport de raideurs de 3.8. Comme en outre la configuration géométrique autorise la goutte d'eau de plus petit diamètre à pénétrer en bloc dans celle d'huile, on ne peut pas traiter cette collision comme celles où les gouttes sont de tailles voisines. En fait, on tend vers le cas limite où la goutte d'eau

impacte un bain d'huile. On remarque de plus que la séparation ne se fait plus selon le mécanisme croisé mais de façon quasi réflexive. Enfin, le seuil de fragmentation est compris entre 4.4m/s et 5.0m/s c'est-à-dire bien au delà de ce à quoi on pourrait s'attendre pour des collisions avec cette paire de liquides et des gouttes de diamètre variant entre $200\mu\text{m}$ et $350\mu\text{m}$. Il suffit de regarder la Fig. 2.27 pour se convaincre que le seuil devrait se trouver entre 1.7m/s et 2.0m/s . On interprète ceci comme la signature d'une transition d'un régime où les deux gouttes se déforiment de façon similaire à un autre régime s'approchant du cas limite d'impact d'une goutte dans un bain liquide.

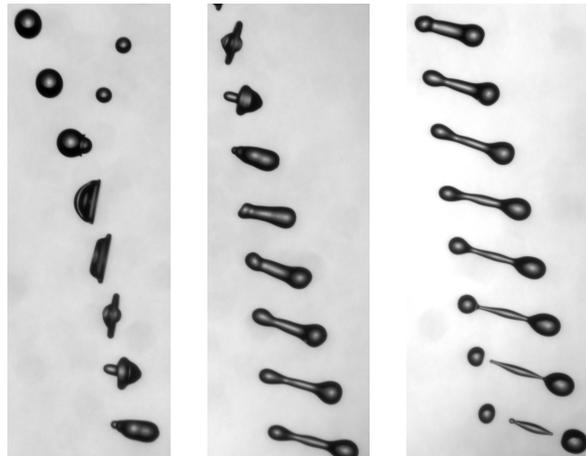


FIGURE 2.34 – Collision à $U = 5.23\text{m/s}$ entre une goutte de G50 de $204\mu\text{m}$ et une goutte de SO M3 de $353\mu\text{m}$ de diamètre, soit $\Delta = 0.58$. De part sa taille et sa tension de surface, la goutte d'huile est beaucoup plus "molle" que la goutte d'eau. Cette différence est ici trop importante pour que la collision soit comparable à l'oscillation des gouttes comprimées par le choc. On s'approche du cas limite de l'impact d'une goutte d'eau sur un bain d'huile. On remarque de plus que le mécanisme de séparation n'est plus croisé mais quasi-réflexif.

2.3.3 Collisions frontales : où se trouve l'eau ?

Dans cette partie, on s'attache tout d'abord à décrire les transitions entre les différents mécanismes de séparation : croisé, mixte ou quasi réflexif en se limitant à des gouttes de même taille. On s'emploie ensuite à donner des critères qualitatifs permettant d'appréhender la distribution de ces mécanismes en fonction des paramètres des collisions (vitesse, diamètre des gouttes) et des propriétés des liquides.

Transitions entre les trois mécanismes

Le passage d'un mécanisme de séparation croisée au mécanisme de séparation mixte peut se faire de plusieurs manières. La première possibilité joue sur la vitesse relative des gouttes alors que la seconde consiste à modifier les propriétés des liquides.

Prenons le cas d'une collision entre une goutte d'huile SO M5 et une solution de glycérol à 50%. Dans toute cette discussion, les diamètres des gouttes sont fixés et valent $200\mu\text{m}$; le paramètre d'impact est proche de zero (collisions frontales). À faible vitesse, on observe le régime d'encapsulation totale. Celui-ci disparaît si la vitesse d'impact est augmentée : on parle de fragmentation par un mécanisme de séparation de front. Pour une vitesse d'impact ($U = 3.24\text{m/s}$), le mécanisme observé est celui d'une séparation croisée. Si l'on continue à augmenter la vitesse relative des gouttes, alors la séparation mixte remplace la séparation croisée. Ceci se produit pour $U = 5.6\text{m/s}$. Notons toutefois qu'il existe une zone de transition à des vitesses intermédiaires ($4.9\text{ m/s} < U < 5.3\text{m/s}$) pour laquelle la séparation est à la fois mixte et croisée comme illustré sur la Fig. 2.35. Ce mécanisme de transition n'a été observé que pour cette combinaison de liquides dans cette gamme de vitesses.



FIGURE 2.35 – Collision frontale entre une goutte de SO M5 et une goutte de G50. L'intervalle de temps entre deux paires de gouttes successives est de $100\mu\text{s}$. À gauche, $U = 4.84\text{m/s}$ et on voit une séparation croisée. Les deux photographies centrales montrent des séparations à la fois croisée et mixte pour des vitesses valant 5.05m/s et 5.25m/s . À droite, une séparation mixte, $U = 5.77\text{m/s}$.

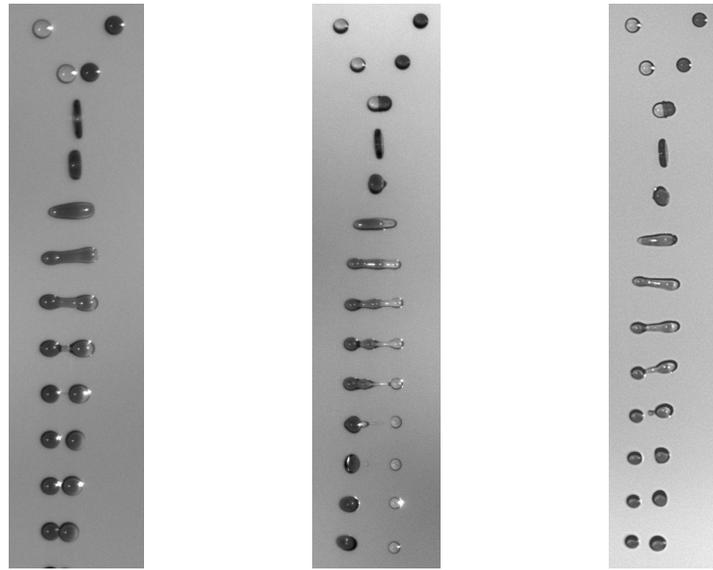


FIGURE 2.36 – Transitions de la séparation croisée à la séparation mixte en jouant sur le rapport des viscosités des deux phases. Au centre, la séparation croisée avec SO M5 et G50 ($\mu_o = 4.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et $\mu_w = 6.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $U = 4.78 \text{ m/s}$). À gauche une séparation mixte obtenue en augmentant la viscosité de l’huile ($\mu_o = 6.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et $\mu_w = 6.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $U = 4.84 \text{ m/s}$). À droite, une séparation mixte obtenue en réduisant la viscosité de la solution de glycérol ($\mu_o = 4.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et $\mu_w = 3.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $U = 3.87 \text{ m/s}$).

Intéressons-nous désormais à l’influence des paramètres physiques des liquides mis en jeu par cette collision. On peut par exemple choisir de diminuer la viscosité de la phase aqueuse. Pour cela, on remplace la solution de glycérol à 50% par une solution à 40% (de viscosités respectives 6.0 mPa.s et 4.6 mPa.s). On observe alors que les fragmentations lors des collisions frontales juste après l’encapsulation totale se font selon le mécanisme de séparation mixte. De même, si l’on remplace l’huile SO M5 par une huile plus visqueuse SO M10 (les viscosités sont 4.6 mPa.s et 6.6 mPa.s), les premières fragmentations lors de collisions frontales qui sont observées juste après l’encapsulation totale, ne sont plus des séparations croisées mais des séparations mixtes. La Fig. 2.36 nous montre ces trois cas.

Nous avons donc observé le passage d’un mécanisme de séparation croisée à celui d’une séparation mixte en : i) augmentant la vitesse relative des gouttes, les liquides restant inchangés ; ii) en augmentant le rapport des viscosités μ_o/μ_w et ceci en changeant indifféremment celle de la phase encapsulée et celle de la phase encapsulante.

On se focalise à présent sur les transitions entre une séparation mixte et une séparation quasi réflexive (simple ou non). Là encore, ces transitions sont obtenues soit en changeant la vitesse de collision soit en variant significativement les propriétés des deux phases. Si l’on considère une goutte d’huile SO M5 et une goutte de solution de glycérol à 40%, on obtient juste après l’encapsulation

totale une séparation mixte (pour fixer les idées, $U = 3.65m/s$). Si on augmente la vitesse relative des deux gouttes (toutes choses égales par ailleurs), la séparation devient quasi réflexive suivie d'une séparation mixte (à partir de $U = 4.7m/s$). La Fig. 2.37 illustre cette transition à partir de clichés de collisions.

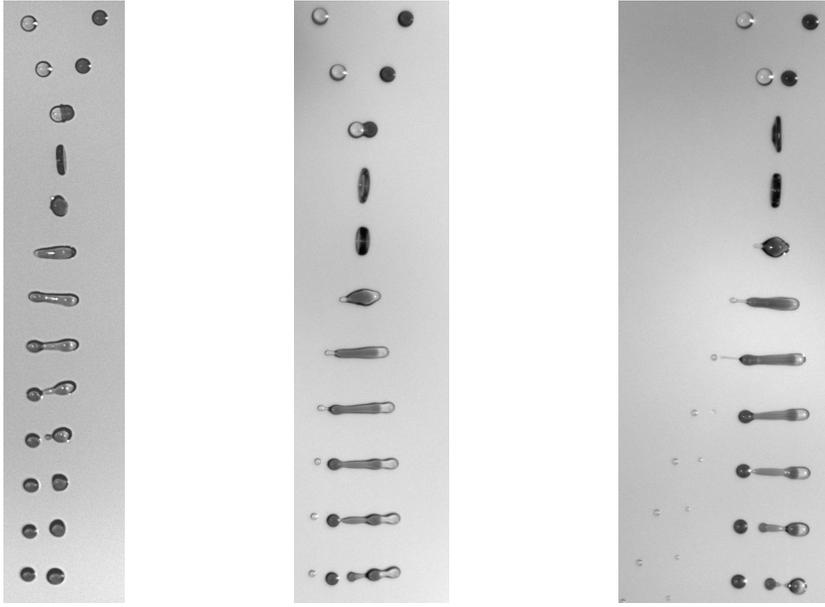


FIGURE 2.37 – Collisions entre des gouttes de SO M5 et de G40 illustrant le passage d'une séparation mixte à une séparation quasi réflexive (suivie d'une séparation mixte) par augmentation de la vitesse d'impact. À gauche, $U = 3.87m/s$, c'est une séparation mixte. Au centre, $U = 4.60m/s$, la séparation quasi réflexive apparaît. À droite, $U = 5.08m/s$, les gouttelettes d'huile expulsées par séparation quasi réflexive s'éloignent plus des autres gouttes.

Prenons maintenant le cas de l'huile SO M5 et d'une solution de glycérol à 50%. La séparation est d'abord croisée puis, pour des vitesses supérieures, elle devient mixte. Si l'on remplace l'huile SO M5 par de l'huile fluorée (leurs propriétés sont voisines à l'exception de la densité qui augmente d'un facteur 2 passant de $913kg.m^{-3}$ à $1935kg.m^{-3}$), on observe une séparation quasi réflexive et ce sur toute la gamme de vitesse étudiée. La différence de comportement liée au remplacement de l'huile silicone par de l'huile fluorée est visible sur la Fig. 2.38. Nous n'avons malheureusement pas pu diminuer la densité de la solution aqueuse pour savoir si l'effet serait le même. Quelques expériences utilisant des gouttes de tailles différentes ont été réalisées pour mieux connaître l'influence des masses respectives de chaque goutte. Malheureusement, les conclusions de ces essais sont difficiles à tirer (voir la partie consacrée aux gouttes de différentes tailles).

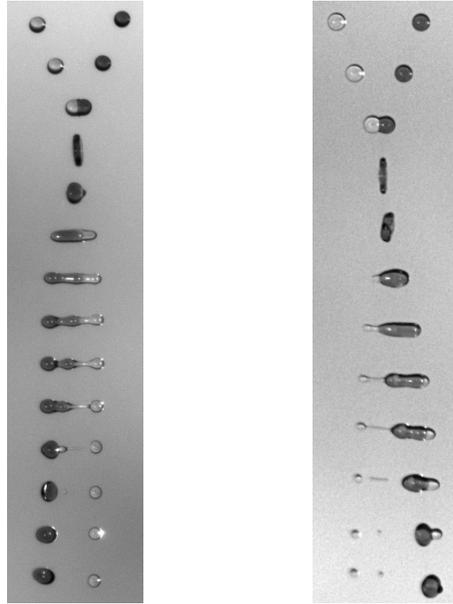


FIGURE 2.38 – À gauche : séparation croisée à $U = 4.84\text{m/s}$ entre une goutte d’huile SO M5 (densité 913kg.m^{-3}) et une goutte de G50. À droite, l’huile SO M5 est remplacée par de la perfluorodécane (densité 1835kg.m^{-3}). On observe alors une séparation mixte pour $U = 3.95\text{m/s}$.

Discrimination de la séparation croisée : première approche

On se propose ici d’élaborer un critère permettant de discriminer la séparation croisée des deux autres types de séparation à partir des pertes visqueuses. Intuitivement, il semble que moins la collision est dissipative et plus l’huile s’écoulera facilement autour de l’eau : la séparation croisée est favorisée. A contrario, si l’inertie de l’huile est fortement diminuée par les forces visqueuses, la goutte enrobée se fragmentera selon un mécanisme mixte ou quasi-réflexif. Pour comparer l’importance relative de l’inertie et de la viscosité, on introduit le nombre de Reynolds modifié, calculé pour $U = U_c$:

$$Re^* = \frac{(\rho_o + \rho_w) DU_c}{\mu_o}$$

Le nombre de Ohnesorge de la goutte d’huile :

$$Oh_o = \frac{\mu_o}{\sqrt{\rho_o \sigma_o D}}$$

permet quant à lui de rendre compte de l’importance des forces capillaires et inertielles par rapport aux forces visqueuses.

Il est alors possible de reformuler la loi d’échelle $U_c^2 = Z^2 \zeta_p \text{ critique}$ (2.5) à l’aide de Re^* et Oh_o . On obtient :

$$Re^* \approx \sqrt{\frac{\rho_o + \rho_w}{\rho_o}} Oh_o^{-0.5} \zeta_p \text{ critique} \quad (2.8)$$

Sur la Fig. 2.39, on trace Re^* en fonction de Oh_o .

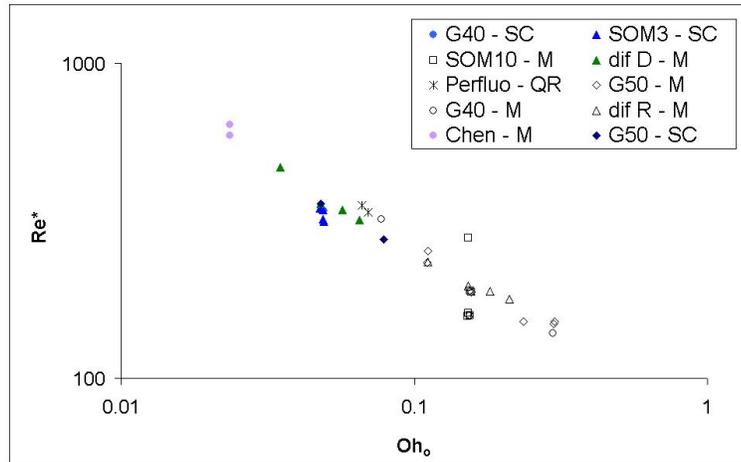


FIGURE 2.39 – Évolution de Re^* avec Oh_o pour l'ensemble de nos expériences ainsi que pour les résultats obtenus par [Chen 06]. Comme attendu, les séparations croisées se retrouvent aux grands Re^* c'est-à-dire aux régimes les moins dissipatifs. On note cependant que la frontière entre SC (séparation croisée) et M ou QR (respectivement mixte et quasi-réflexive) n'est pas nette et que la discrimination des SC n'est pas totale.

On remarque, qu'en première approximation, cette approche permet de distinguer deux régimes : celui des grands Re^* correspond à de la dissipation faible et on y observe des séparations croisées. L'autre régime, aux faibles Re^* est plus dissipatif si bien que les séparations sont de types mixte ou quasi-réflexive. On note toutefois que cette discrimination n'est pas parfaite, il existe des inversions proche de la transition.

Nous expliquons cela par le fait que l'équation (2.8) ne prend en compte que les propriétés de l'huile. Or, s'il est vrai que la fragmentation est principalement gouvernée par cette phase, la répartition relative de l'huile et de l'eau est quant à elle liée aux propriétés relatives des deux liquides. Cette seconde approche est discutée au paragraphe suivant.

Discrimination de la séparation croisée : seconde approche

Nous choisissons ici de comparer deux temps caractéristiques : τ_f , le temps caractéristique au bout duquel la goutte se fragmente et τ_e , le temps caractéristique pour lequel la phase d'huile s'est écoulée d'une distance D par rapport au cœur aqueux. Ainsi lorsque $\tau_f < \tau_e$ la goutte se coupe avant que l'huile n'ait pu beaucoup progresser autour de l'eau, il y a séparation mixte ou quasi-réflexive. Si par contre $\tau_f > \tau_e$, on observe une séparation croisée.

En utilisant l'analogie de la goutte compressée qui relaxe sous forme d'une oscillation amortie et sachant que la fragmentation aura lieu lorsque son rapport d'aspect ζ_p sera de l'ordre de π , on

estime que :

$$\tau_f \approx \sqrt{\frac{(\rho_o + \rho_w)D^3}{\sigma_o}}$$

Toute la difficulté de cette approche réside dans l'estimation de l'autre temps caractéristique, le temps d'écoulement τ_e . En effet, bien que l'on puisse écrire :

$$\tau_e \approx \frac{D}{\tilde{U}}$$

il reste à évaluer \tilde{U} , la vitesse à laquelle progresse la phase d'huile relativement au cœur aqueux.

Pour aller plus loin, il faut introduire un nouveau temps caractéristique : le temps de diffusion de la quantité de mouvement via la viscosité τ_d . Si on se place à un instant t tel que $t \gg \tau_d$ (cas i), les gradients des vitesses de chaque phase s'étendent sur toute leur épaisseur. Au contraire, si on a $t \ll \tau_d$ (cas ii), les gradients de vitesse sont nuls en dehors des couches limites. Ces deux configurations sont illustrées sur la Fig. 2.40.

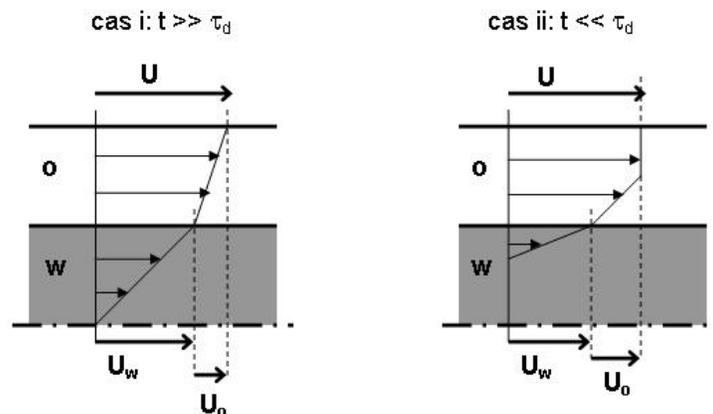


FIGURE 2.40 – Deux cas limites : à gauche, cas i, lorsque $t \gg \tau_d$, la longueur caractéristique de diffusion de chaque phase est égale à toute son épaisseur, il n'y a pas d'écoulement bouchon. À droite, cas ii, $t \ll \tau_d$, la diffusion est contenue dans une couche limite qui est plus petite que l'épaisseur de chaque phase. Dans un souci de simplicité, nous avons de plus supposé que les gradients de vitesse étaient constants.

La vitesse cherchée \tilde{U} s'identifie donc toujours à U_o et s'écrit :

$$U_o \approx \frac{U}{1 + \frac{\mu_o h_w}{\mu_w h_o}} \quad (2.9)$$

avec h_w et h_o les épaisseurs sur lesquelles s'étendent les gradients de vitesse dans chacune des deux phases, aqueuse et organique, respectivement.

L'expression (2.9) se déduit des deux hypothèses suivantes :

- égalité des contraintes tangentielles à l'interface huile-eau. On a donc : $\mu_o \frac{\partial u_o}{\partial x} = \mu_w \frac{\partial u_w}{\partial x}$ où u_o et u_w sont les vitesses dans l'huile et dans l'eau respectivement.

- vitesse d'impact intégralement transférée aux deux fluides. Ceci s'écrit : $U_o + U_w = U$ avec U_o et U_w les valeurs maximales de u_o et u_w . On a donc négligé les dissipations ayant lieu pendant la phase de compression des deux gouttes.

Dans la mesure où, $\frac{h_w}{h_o}$ est de l'ordre de l'unité, on retrouve que :

- pour $\mu_o \gg \mu_w$, \tilde{U} tend vers 0,
- pour $\mu_o \ll \mu_w$, \tilde{U} tend vers U la vitesse d'impact,
- pour $\mu_o \approx \mu_w$, $\tilde{U} \approx U/2$ les gradients de vitesses sont identiques dans chaque phase.

Les cas limites sont donc bien représentés par cette expression.

Il nous faut désormais exprimer $\frac{h_w}{h_o}$ de façon plus précise. Pour cela, on choisit de faire la distinction entre les deux cas i et ii de la Fig. 2.40 en construisant les deux nombres sans dimensions correspondant : α_i et α_{ii} .

Si on est dans le cas i, on peut estimer que $\frac{h_w}{h_o} \approx 1$. En effet, on a au premier ordre : $h_w = h_o = D/4$ et :

$$\alpha_i = \frac{\tau_f}{\tau_e} \approx \sqrt{\frac{(\rho_o + \rho_w)D}{\sigma_o}} \frac{U}{1 + \frac{\mu_o}{\mu_w}} \quad (2.10)$$

Si par contre, il s'agit plutôt de la configuration ii alors $\frac{h_w}{h_o} \approx \frac{\delta_w}{\delta_o}$ ou δ_w et δ_o représentent les épaisseurs des couches limites respectives de l'eau et de l'huile. Comme $\delta \approx \sqrt{\frac{\mu}{\rho}t}$, on obtient : $\frac{h_w}{h_o} \approx \sqrt{\frac{\mu_w \rho_o}{\mu_o \rho_w}}$ et il vient finalement :

$$\alpha_{ii} = \frac{\tau_f}{\tau_e} \approx \sqrt{\frac{(\rho_o + \rho_w)D}{\sigma_o}} \frac{U}{1 + \sqrt{\frac{\mu_o \rho_o}{\mu_w \rho_w}}} \quad (2.11)$$

Si l'on calcule α_i ou α_{ii} pour chacune des combinaisons de liquides que nous avons étudiées, on s'aperçoit que, dans un cas comme dans l'autre, il est impossible de distinguer la séparation croisée des autres types de fragmentation. Nous interprétons cela par le fait que τ_d est de l'ordre de τ_e . En effet, τ_d vaut $800\mu s$ pour l'huile SOM3 et $100\mu s$ pour l'huile SOM20. Si l'on compare ces valeurs à celles de τ_e dans le cas i, en prenant G50 comme phase aqueuse, il vient que ce soit pour SOM3 ou SOM20 : $\tau_e \approx 120\mu s$. On a donc, dans nos expériences, coexistence des deux régimes i et ii.

De cette approche, nous retiendrons qu'on se retrouve face aux difficultés causées par l'étude de combinaisons de liquides pour lesquelles toutes les contributions sont du même ordre. Il est alors difficile de comparer à l'aide d'un critère unique l'importance relative des forces capillaires (τ_f), de la diffusion (τ_d) et de l'inertie (τ_e). De plus, de part la complexité de la phase d'encapsulation, ni la répartition précise des liquides, ni l'orientation des écoulements internes, ni même l'importance des dissipations ne sont connues lorsque commence la phase de relaxation conduisant à la fragmentation. Nous verrons, dans la partie suivante où les premiers instants de la collision sont étudiés que la plupart

de ces points restent aujourd'hui mal compris. Répondre à la question : "où se trouve l'eau ?" est dans ce contexte non trivial.

Enfin, nous notons que l'utilisation du nombre $\beta = \sqrt{\frac{(\rho_o + \rho_w) D^3}{\sigma_o}} \frac{U}{D} \sqrt{\frac{\mu_o}{\mu_w}}$, qui est très similaire aux nombres α_i et α_{ii} permet de distinguer la séparation croisée des autres types de séparation et ce, pour l'intégralité de nos données, couvrant toutes les combinaisons de liquides mais aussi les impacts entre gouttes de diamètre allant de $100\mu\text{m}$ à $360\mu\text{m}$ ainsi que les résultats de [Chen 06]. Comme on le voit sur les tableaux de la Fig. 2.41, le seuil est compris entre 10 et 12.

liquide	SOM3	SOM5	SOM5	SOM5-10	SOM10	SOM10	SOM10-20	SOM20	PERFLUO
G 20%	9				26				
G 30%	8				22				
G 40%	7	13	16		19				
G 50%	6	9	14	13	18		27	39	12
G 55%	5								
G 60%					19	21			

D, μm	huile	
	som10	som3
105	22	5
140	20	5
200	18	6
370	16	7

Données Chen Chen	14
-------------------	----

	séparation croisée
	séparation mixte
	séparation quasi réflexive

FIGURE 2.41 – Évaluation du nombre β pour l'ensemble de nos expériences. Dans le tableau du haut, les gouttes ont un diamètre de $200\mu\text{m}$ et de nombreuses combinaisons de liquides sont testés. En bas à gauche, le tableau correspond à des gouttes de diamètre variables. La goutte de solution aqueuse est composée de G50, l'huile est changée (SO M3 et SO M10). Les résultats de Chen et Chen [Chen 06]. On voit que $\beta < 11$ correspond aux séparations croisées alors que $\beta > 11$ est associé à des séparations mixtes et quasi-réflexives.

De la difficulté à discriminer la séparation quasi-réflexive

L'objectif de ce paragraphe n'est pas d'établir un critère permettant de distinguer la séparation quasi-réflexive. En effet, comme nous venons de le voir, le problème n'est pas simple et le résoudre nécessiterait probablement d'avoir des informations supplémentaires sur la phase durant laquelle se forme le complexe qui va relaxer sous forme de cylindre. Or cette phase demeure mal décrite.

On se contente donc, dans le seul cas où l'huile est de la perfluorodécane, de proposer une piste. L'idée est que l'on peut associer à chaque goutte (huile et eau) une fréquence d'oscillation qui s'écrit : $f = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D^3}}$, [Biance 04] et [Okumura 03].

Si l'on compare la fréquence d'oscillation d'une goutte de SOM5 avec celle d'une goutte de

G50 de même taille mais recouverte d'un film d'huile, il vient :

$$\frac{f_{SOM5}}{f_{G50}} = \frac{\sigma_{SOM5} \rho_{G50}}{\sigma_{SOM5-G50} \rho_{SOM5}} \approx 0.83$$

Les deux oscillateurs ont des fréquences suffisamment proches pour se coupler.

Si l'on prend maintenant l'exemple de la perfluorodécane et de G50 avec un mince film d'huile, il vient :

$$\frac{f_{perfluo}}{f_{G50}} = \frac{\sigma_{perfluo} \rho_{G50}}{\sigma_{perfluo-G50} \rho_{perfluo}} \approx 0.48$$

La perfluorodécane va osciller deux fois moins vite que la phase aqueuse, ce qui va permettre aux deux gouttes d'être en opposition de phase. Cette remarque pourrait expliquer la différence de comportement entre l'huile SOM5 et la perfluorodécane qui ne diffèrent que par leur densité.

2.3.4 Discussion sur l'encapsulation

Nous discutons dans cette section de l'évolution des deux gouttes aux tous premiers instants de la collision, c'est-à-dire entre l'instant du contact et l'instant auquel le complexe atteint son diamètre maximal. On s'intéresse tout particulièrement au caractère asymétrique des interfaces et à ses conséquences sur la phase d'encapsulation à proprement parlée, c'est-à-dire sur la période nécessaire à l'huile pour recouvrir la goutte aqueuse. On y discute non seulement de l'écoulement de l'huile autour de l'eau mais aussi, plus généralement, des difficultés associées à la description d'impacts de gouttes impliquant des interfaces asymétriques.

La collision entre une goutte d'eau et une goutte d'huile est un phénomène complexe. Contrairement à une collision binaire de gouttes d'un même liquide, les interfaces mises en jeu sont de nature différente ce qui induit un comportement asymétrique des deux gouttes. C'est cette perte de symétrie qui permet l'encapsulation. Dans une première partie, on se concentre sur l'écoulement du film d'huile autour de l'eau et notamment sur le temps nécessaire pour englober toute l'eau. En effet, pour les raisonnements que nous venons de faire, il est important qu'à l'état d'expansion maximale des gouttes (état D_{max}) l'encapsulation soit d'ores et déjà totale. Or est-ce réellement le cas ?

On commence donc par exposer différentes évaluations du temps d'encapsulation qui bien qu'elles semblent naturelles s'avèrent fausses à l'examen des clichés expérimentaux. L'estimation de la vitesse d'étalement de l'huile sur l'eau due aux seules forces de surface (c'est-à-dire la vitesse qu'observait Benjamin Franklin en versant un peu d'huile à la surface d'un lac) est faite à partir des travaux de [Huh 75] et de [DiPietro 78] et donne pour nos liquides, une valeur typique de quelques $U_{mouillage} = 0.24m/s$. Pour une sphère de diamètre $R = 200\mu m$, il faut donc un temps

$\tau = \pi D / 2U_{\text{mouillage}}$ pour que l'huile rejoigne un pôle à partir du pôle opposé soit $\tau = 1.3\text{ms}$. Cette durée correspond à plus de 10 fois l'intervalle de temps qui sépare deux paires de gouttes successives sur la plupart des clichés présentés. Cependant, l'observation des photographies et notamment celles des séparations croisées indique que l'huile se trouve concentrée au point diamétralement opposé au point de contact en moins de 3 fois cet intervalle de $100\mu\text{s}$.

En fait, pour rendre compte correctement du phénomène d'encapsulation, il faut se baser sur les données expérimentales et plus précisément sur les photographies laissant voir la déformation relative des gouttes immédiatement après l'impact.

Les deux gouttes bien que subissant la même décélération de l'ordre de U^2/D , ne se déforment pas pour autant de façon identique. En effet, il existe entre ces deux liquides immiscibles un contraste de tension de surface. La goutte ayant la plus faible tension de surface est plus "molle". En fait, on peut se représenter souvent une goutte comme deux masses $m = 1/12\rho D^3$ accrochées à chaque extrémité d'un même ressort [Biance 04] et [Okumura 03]. La constante de raideur du ressort correspond alors à la tension de surface du liquide. On en déduit que la goutte de plus faible tension de surface (l'huile) se déformera plus que la goutte d'eau. Cette conclusion est confirmée par l'observation des clichés et a été vérifiée expérimentalement dans d'autres situations.

On se base sur l'exemple d'une collision entre des gouttes de $200\mu\text{m}$ de diamètre avec de l'huile SO M3 d'une part et une solution de glycérol à 50% d'autre part, la vitesse de collision étant de 2.83m/s . On rappelle : $\sigma_{\text{air}/\text{SOM3}}=19.5\text{ mN/m}$, $\sigma_{\text{air}/\text{G50}}=68.6\text{ mN/m}$ et $\sigma_{\text{G50}/\text{SOM3}}=34.8\text{ mN/m}$. Immédiatement après le contact des deux gouttes et pendant une durée de $20\mu\text{s}$ environ il se forme une interface plane. Le diamètre de ce disque atteint progressivement celui des gouttes avant l'impact. La dissymétrie entre les deux gouttes n'est pas encore très importante comme illustré sur la Fig. 2.42.

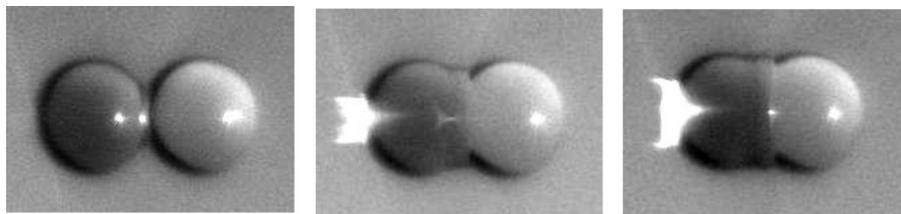


FIGURE 2.42 – Au début de la collision, une interface plane se forme entre l'huile (transparente) et l'eau (colorée). Lorsque le diamètre de celle-ci atteint le diamètre des gouttes, un bourrelet d'huile apparaît : c'est le début d'une autre phase présentée dans la Fig. 2.43. Ici, les trois photographies correspondent de gauche à droite au complexe après respectivement $5\mu\text{s}$, $16\mu\text{s}$ et $22\mu\text{s}$. L'origine des temps est prise à l'instant où les deux gouttes entrent en contact.

À la fin de cette phase, il se forme un bourrelet d'huile qui progresse autour de la goutte d'eau. Le fait que la goutte d'huile soit plus "molle" que la goutte d'eau est essentiel. Les parties "extérieures"

des gouttes sont quand à elles assez peu déformées et avancent en gardant plus ou moins une forme de calotte sphérique. Cette progression a lieu pendant une durée du même ordre que celle de la première phase soit environ $20\mu s$, (voir la Fig. 2.43).

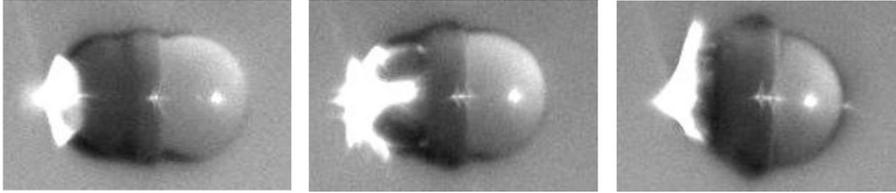


FIGURE 2.43 – Le contraste de tension de surface entre les deux gouttes entraîne une perte de symétrie du système. L’huile (transparente), plus molle, se déforme à moindre coup énergétique que l’eau (foncée) et forme alors un bourrelet qui encapsule progressivement la goutte d’eau. De gauche à droite : le complexe est photographié à $25\mu s$, $32\mu s$ et $40\mu s$ après le début de la collision.

Enfin dans une troisième phase, le film d’huile qui recouvre la goutte d’eau se referme si bien que l’encapsulation devient totale. La géométrie du complexe est alors compliquée et nous ne chercherons pas à la décrire. La fermeture de ce film a lieu entre $61\mu s$ et $66\mu s$ après l’impact, comme illustré sur la Fig. 2.44.

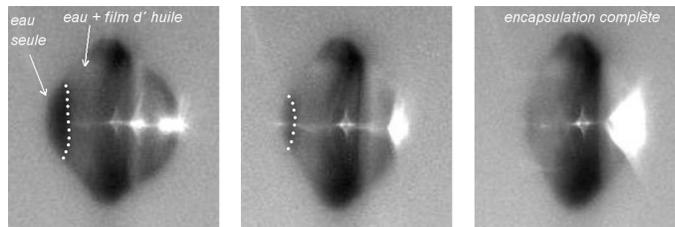


FIGURE 2.44 – Derniers instants de l’encapsulation. On remarque que le film d’huile entourant le cœur aqueux du complexe se referme progressivement. À gauche, $t = 55\mu s$ et l’encapsulation n’est pas encore achevée. Au centre, $t = 61\mu s$, il reste une petite zone non couverte d’huile. À droite, $t = 66\mu s$, le film d’huile a désormais recouvert tout le complexe.

Si l’on compare cela au temps mis pour atteindre l’état D_{max} , il apparaît que l’encapsulation est bel et bien totale au moment où les gouttes ont atteint leur expansion maximale. En effet, comme le montre la Fig. 2.45, le diamètre du complexe est maximal autour de $100\mu s$. L’évolution de ce diamètre maximal en fonction de la vitesse d’impact et des propriétés des liquides fait par ailleurs l’objet d’une étude en collaboration avec Ilia Roisman, soumise pour publication au JFM.

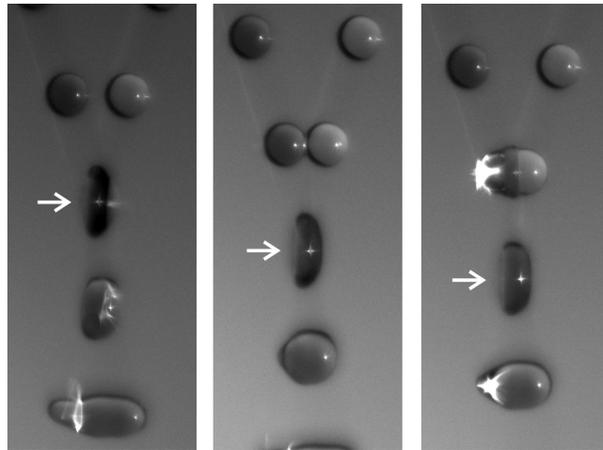


FIGURE 2.45 – De gauche à droite, les flèches désignent le complexe aux instants : $77\mu s$, $105\mu s$ et $132\mu s$. L'origine des temps est toujours prise au début de la collision. Il apparait que le diamètre maximum est atteint autour de $100\mu s$, après que le film d'huile ait totalement encapsulé l'eau.

2.4 Collisions excentrées

On s'intéresse désormais au seul cas des collisions excentrées. Dans un premier temps, on présente la limite de fragmentation encapsulation totale/fragmentation ainsi que l'influence des paramètres physiques des liquides sur celle-ci. On décrit ensuite les différents types de fragmentations possibles : soit la goutte d'eau reste entière (fragmentation simple) soit elle se divise en plusieurs gouttelettes. Enfin, dans le cas des fragmentations simples, on propose un modèle géométrique permettant de prédire l'efficacité de l'encapsulation.

2.4.1 Collisions excentrées et fragmentation

Comme nous l'avons fait pour le cas des collisions frontales, on étudie la limite de fragmentation encapsulation totale/fragmentation pour les collisions excentrées. L'influence de la viscosité de chaque liquide ainsi que celle de la vitesse relative des gouttes sont évaluées. Nous commençons par confronter nos résultats expérimentaux aux modèles existants dans la littérature et qui traitent des collisions de gouttes d'un même liquide. Cette partie se poursuit par une discussion sur les écarts observés et se termine avec la proposition d'une correction empirique permettant d'obtenir un modèle satisfaisant.

Résultats expérimentaux

Afin d'estimer l'influence de la viscosité des liquides sur la limite de fragmentation des collisions excentrées, nous avons procédé à plusieurs séries d'expériences variant tour à tour la viscosité de la

solution de glycérol et celle de l'huile. Les paires de liquides étudiées sont les suivantes :

- SO M3 avec successivement G20, G30, G40, G50 et G55. Ces combinaisons de liquides donnaient typiquement des séparations croisées pour les collisions frontales.
- SO M10 avec G20, G30, G40, G50, G60. Ces paires de liquides permettaient d'obtenir des séparations de type mixte dans le cas des fragmentations de front.
- G50 avec SO M3, SO M5 (séparations croisées pour les collisions frontales); SO M5+10, SO M10, SO M20 (séparations mixtes pour les collisions frontales) et perfluorodécaline (séparation quasi réflexive).

Pour chaque paire de liquide, nous extrayons, comme le montre la Fig. 2.46, la limite de fragmentation à partir du nomogramme (X,U) . Pour les valeurs de U accessibles, nous obtenons un encadrement du paramètre d'impact correspondant à la transition X_{cr} .   vitesse fixée et à X croissant, la valeur minorante de X_{cr} est donnée par la dernière encapsulation totale observée, la valeur majorante correspond à la première fragmentation.

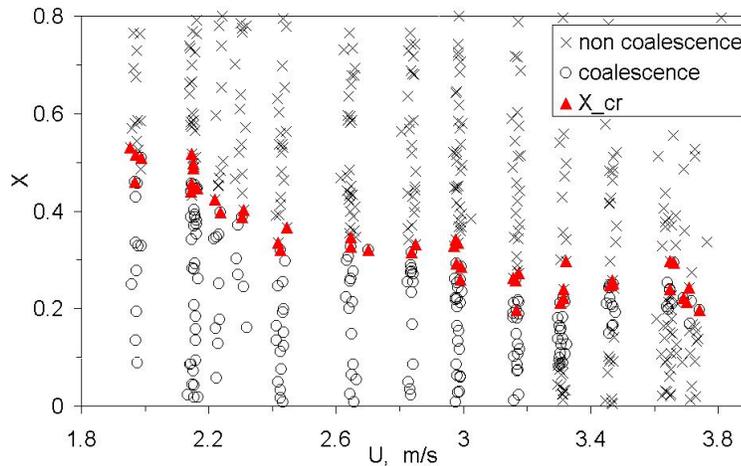


FIGURE 2.46 – Nomogramme (X,U) obtenu pour des collisions entre une goutte de SO M5 et une goutte de G50 de $200\mu\text{m}$ de diamètre.   vitesse fixée, le paramètre d'impact correspondant à la transition X_{cr} est encadré par les derniers points obtenus dans chaque domaine (encapsulation totale et fragmentation).

L'ensemble de nos données (X_{cr}, U) est présenté sur la Fig. 2.47. Il apparait immédiatement et ce, quelque soit la paire de liquides mise en jeu, que X_{cr} est une fonction décroissante de U . On y voit également que les limites de fragmentation se confondent pour des huiles de même viscosité ce qui n'est pas le cas pour des solutions de glycérol de différentes concentrations. La transition semble donc dépendre principalement de la viscosité de l'huile et assez peu de celle de la phase aqueuse. D'autre part, on remarque qu'à vitesse fixée, plus l'huile est visqueuse et plus le X_{cr} est grand. Ceci est en accord avec les observations expérimentales. En effet, les séparations par étirement se font

toujours à la suite de la rupture du ligament reliant les deux gouttes et, à la limite de fragmentation, ce ligament est toujours composé d'huile pure.

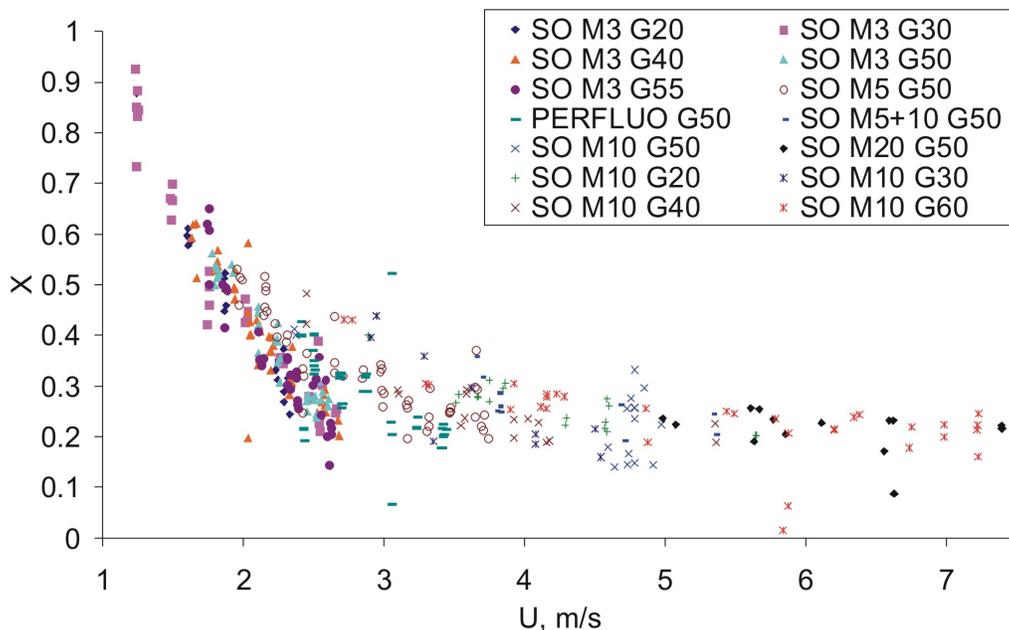


FIGURE 2.47 – Limite de fragmentation des collisions excentrées pour plusieurs paires de liquides. Quelle que soit la paire de liquides mise en jeu, X_{cr} est une fonction décroissante de U . À vitesse fixée, X_{cr} croît légèrement avec la viscosité de l'huile. L'influence de la viscosité de la solution de glycérol semble peu importante.

Confrontation avec les modèles de la littérature

Deux grands types de modèles sont présents dans la littérature. Le modèle de Brazier-Smith [Brazier-Smith 72] et celui de Jiang et al. [Jiang 92]. Le modèle de Brazier-Smith que nous avons explicité dans la section 1.3.1 ne prend pas en compte la viscosité des liquides mais équilibre l'énergie de rotation des gouttes à celle de l'énergie de surface. Ce modèle donne typiquement : $X_{cr} \approx \frac{A}{We}$. Dans le cas du modèle de Jiang et al., la loi d'échelle obtenue est : $X_{cr} \approx \frac{B}{We^{1/2}}$. A et B sont des constantes adimensionnées qui permettent d'ajuster le modèle théorique aux données expérimentales. Comme A ne dépend que des diamètres des gouttes mises en jeu, on remarque d'ores et déjà que le modèle de Brazier-Smith, tel qu'il est présenté dans [Brazier-Smith 72], ne peut pas rendre compte des déviations que l'on mesure pour les huiles de viscosité différente. Ce n'est a priori pas le cas du modèle de Jiang et al. pour lequel B fait intervenir le nombre d'Ohnesorge. Plus de détails sont donnés dans les paragraphes 1.3.1 et 1.3.2.

Malgré cette observation, il paraît intéressant de tester la loi d'échelle de Brazier-Smith sur nos

données et de la comparer à celle de Jiang et al. Cette démarche a pour but de nous éclairer sur la validité de ces deux modèles.

Afin de réaliser l'ajustement des courbes de tendances avec nos données, nous décidons d'exprimer X_{cr} en fonction de $We = \frac{\rho_{ow}DU^2}{\sigma_{ow}}$ avec ρ_{ow} la densité moyenne des liquides et σ_{ow} la tension interfaciale. La définition du nombre de Weber n'est pas essentielle puisque l'on se concentre ici sur la détermination de la puissance reliant X_{cr} à U . Pour une paire de liquide donnée, une nouvelle définition de We ne ferait que changer la constante A ou B .

Ces ajustements sont réalisés pour les liquides suivants : SO M3 + G30, SO M3 + G50, SO M5 + G50, perfluorodécane + G50, SO M10 + G40 et SO M10 + G60. Les résultats sont représentés sur les Fig. 2.48 et 2.49.

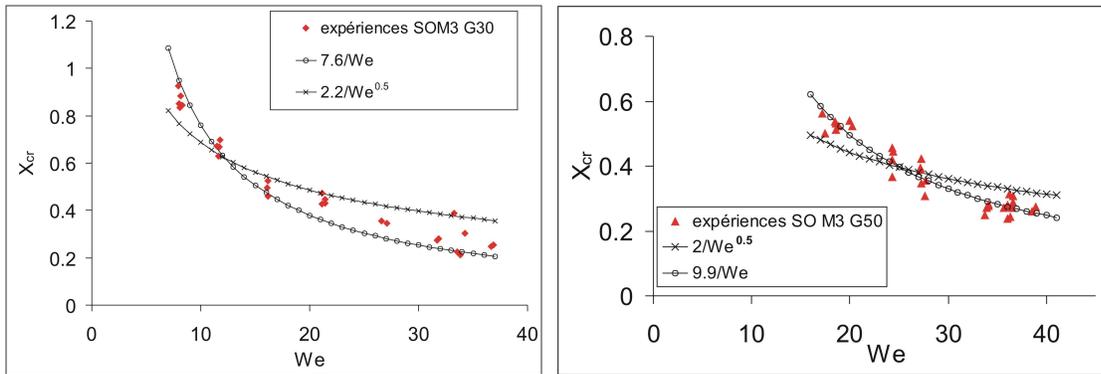


FIGURE 2.48 – Limite de fragmentation des collisions excentrées pour SO M3 avec G30 et G50. Deux ajustements sont proposés : $X_{cr} \approx \frac{A}{We}$, et $X_{cr} \approx \frac{B}{We^{1/2}}$.

Aucune des deux lois d'échelle précédemment exposées ne semble être vérifiée pour l'ensemble de nos données.

Plusieurs remarques peuvent être faites ici. Tout d'abord, il convient de souligner les assez petites gammes de mesures à partir desquelles les ajustements sont faits. De ce fait, il peut être difficile d'obtenir un résultat significatif. D'autre part, nos mesures sont entachées d'une incertitude due à la difficulté d'encadrer finement la limite de fragmentation des collisions excentrées. On note cependant que les allures des courbes de fragmentation sont très similaires à celles qui sont présentées dans la littérature, pour des gouttes d'un même liquide. Nous renvoyons notamment le lecteur à [Ashgriz 90], [Jiang 92], [Brenn 06], [Brazier-Smith 72], [Gotaas 07] et [Qian 97].

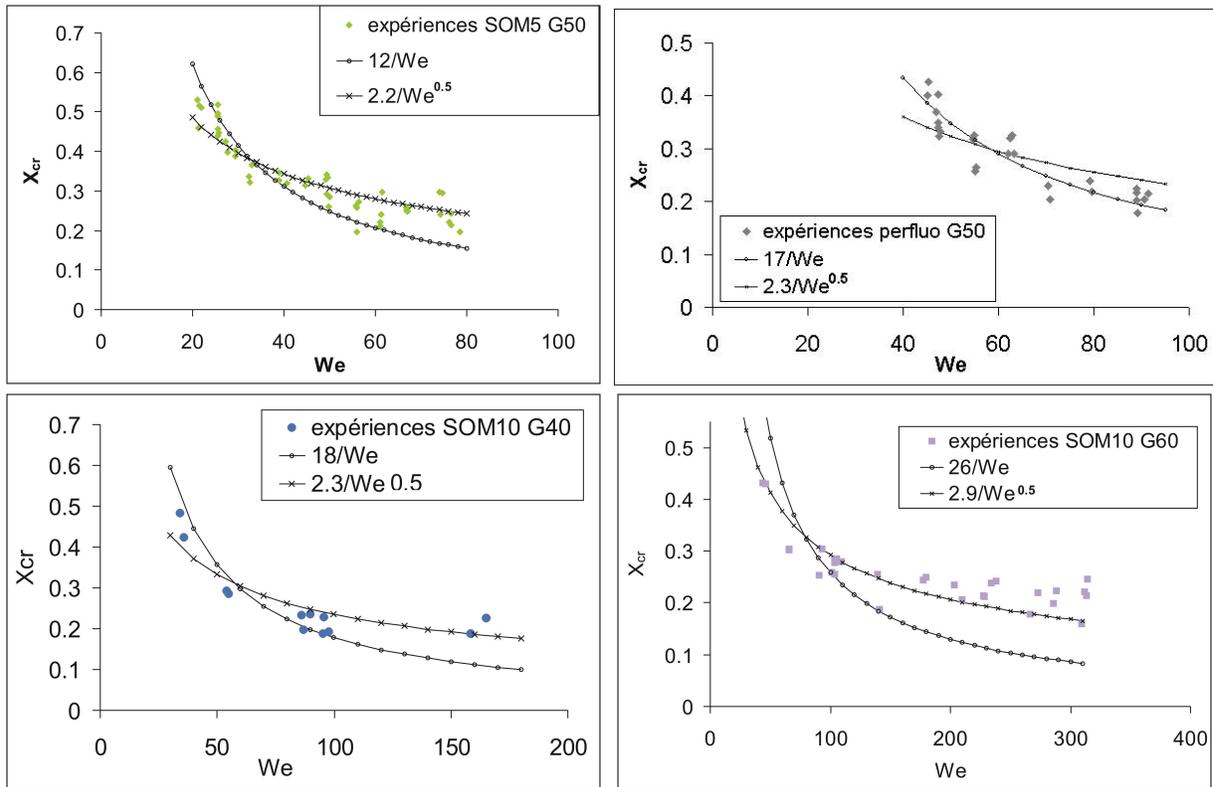


FIGURE 2.49 – Limite de fragmentation des collisions excentrées pour différentes paires de liquides. En haut, de gauche à droite, G50 avec SO M5 et perfluorodécane. En bas, de gauche à droite, SO M10 avec G40, G60. Deux ajustements sont proposés : $X_{cr} \approx \frac{A}{We}$ et $X_{cr} \approx \frac{B}{We^{1/2}}$.

Discussion, pistes pour un nouveau modèle

L'idée développée ici consiste à tenir compte, de façon empirique, de la déformation des gouttes qui affecte la dissipation visqueuse, l'énergie de surface, l'énergie cinétique réellement disponible ainsi que l'énergie stockée par la rotation des gouttes. On introduit pour cela un paramètre d'impact effectif : X_{eff} . Nous supposons que plus les gouttes sont visqueuses et moins elles se déforment si bien que X_{eff} devient très proche du paramètre d'impact mesuré que nous continuons d'appeler X ici. Nous nous proposons donc de prendre $X_{eff} = X$ pour les paires de liquides SO M20 G50 et SO M10 G60 et d'ajuster les paramètres effectifs des autres paires de liquides pour rassembler toutes les données autour d'une seule courbe maîtresse. La transformation de X en X_{eff} est basée sur les affirmations suivantes :

- lorsque U tend vers 0, X_{eff} tend vers X .
- lorsque X tend vers 1, X_{eff} tend vers X . L'interaction entre les deux gouttes devient trop faible pour générer des déformations importantes

• lorsque X tend vers 0, $X_{eff} - X$ croît et ce d'autant plus que la vitesse d'impact est grande. Finalement, on en déduit que le paramètre d'impact effectif peut se mettre sous la forme : $X_{eff} = X + (1 - X)\frac{U}{U^*}$ où U^* est une constante déterminée empiriquement.

La variation de U^* en fonction des propriétés des liquides est présentée sur la Fig. 2.50. Les valeurs empiriques de U^* augmentent avec la viscosité de l'huile ; il n'y a pas de dépendance monotone et continue avec celle de la phase aqueuse ou avec la moyenne des deux. Cette remarque laisse à penser que la viscosité de l'huile ainsi que la géométrie des gouttes pilotent la dissipation visqueuse au seuil encapsulation totale / séparation par étirement. Cela est en accord avec les observations expérimentales qui, comme nous l'avons déjà signalé, montrent que ces séparations se font à la suite de la rupture du ligament liquide reliant les deux portions de gouttes non fortement affectées par le choc. À la limite de fragmentation, ce filament est toujours composé d'huile pure.

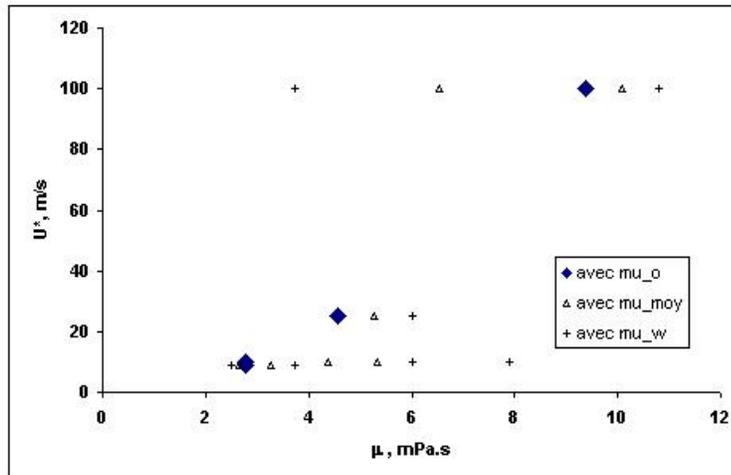


FIGURE 2.50 – Variation de U^* avec les propriétés physiques des liquides. μ_o , μ_w et μ_{moy} représentent respectivement les viscosités de l'huile, de la solution aqueuse de glycérol et la moyenne de ces deux viscosités. On remarque que seule l'évolution de U^* avec μ_o est monotone et continue. Ceci est cohérent avec les observations expérimentales. En effet au seuil de fragmentation encapsulation totale/séparation par étirement, le ligament liquide qui se rompt est toujours composé d'huile pure.

La validité de cette correction ayant été discutée, nous l'avons effectuée pour l'ensemble de nos données et nous obtenons le graphique de la Fig. 2.51. Tous les points se rassemblent effectivement autour d'une même courbe. Cette courbe est décrite de façon satisfaisante par une loi du type $X_{cr} \approx \frac{B}{We^{1/2}}$ similaire à celle obtenue par Jiang et al. dans [Jiang 92]. Sur la Fig.2.51, nous avons tracé en noir $X_{cr} \approx \frac{1}{U}$.

Cette approche, bien qu'empirique permet de décrire la limite de fragmentation pour toutes les paires de liquides selon une même loi du type : $X_{cr} \approx \frac{B}{We^{1/2}}$.

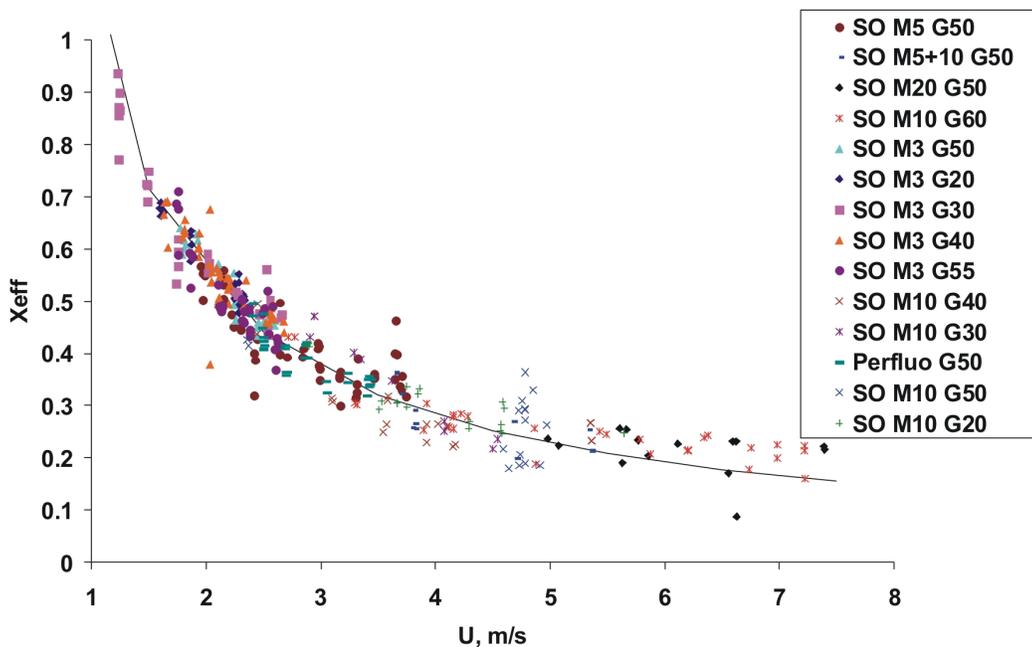


FIGURE 2.51 – Variations de X_{eff} en fonction de U pour de nombreuses paires de liquides. Toutes les données peuvent être rassemblées le long d'une même courbe qui est bien décrite par $X_{eff} = 1/U$.

2.4.2 Collisions excentrées : où se trouve l'eau ?

Nous présentons ici les modes de fragmentations observées dans le cas des collisions excentrées. Comme pour les collisions frontales, la fragmentation peut se faire pour l'huile seule ou pour l'huile et l'eau. Lorsque l'eau ne se divise pas, c'est ce que nous appelons la fragmentation simple. On obtient alors une goutte d'eau enrobée et une goutte d'huile pure. Au contraire, lorsque la goutte d'eau se coupe formant plusieurs gouttelettes d'eau enrobées, il s'agit d'une fragmentation mixte. Cet aspect est essentiel si on veut utiliser de telles collisions pour réaliser l'encapsulation d'un liquide par un autre de façon contrôlée.

Les deux types de fragmentations simple et mixte sont illustrées sur les photographies de la Fig. 2.16 que nous reproduisons ici dans la Fig. 2.52.

L'occurrence de chacune de ces deux types de fragmentation n'est pas simple à interpréter. Nous observons plusieurs caractéristiques :

- la fragmentation mixte n'a lieu que pour certaines combinaisons de liquides. Ces combinaisons correspondent toujours à celles qui donnaient, pour les collisions frontales, des séparations mixte ou quasi-réflexive. Le tableau de la Fig. 2.53 permet de s'en convaincre. Cette double correspondance "séparation croisée/fragmentation simple" et "séparations mixte ou quasi-réflexives/fragmentation mixte" nous permet d'affirmer que le mode de fragmentation des

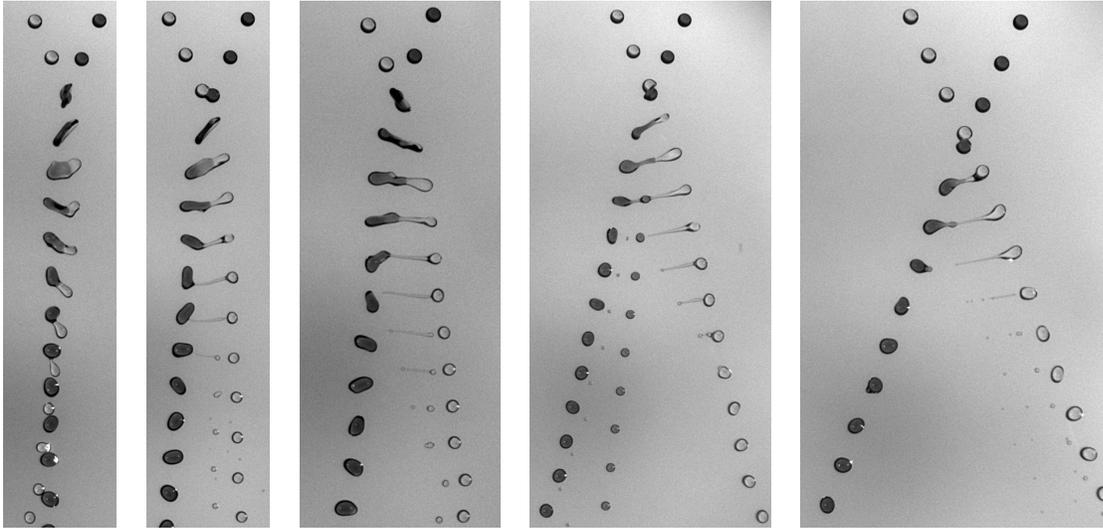


FIGURE 2.52 – Collisions excentrées entraînant des séparations par étirement. Seul le paramètre d’impact varie d’une photographie à l’autre. Les gouttes colorées correspondent à G50, les gouttes transparentes à de l’huile SO M5. L’intervalle de temps séparant chaque paire de gouttes vaut $\tau = 100\mu s$. Le diamètre des gouttes est $D = 216\mu m$, la vitesse relative $U = 5.07m/s$. De gauche à droite : $X = 0.22$, $X = 0.33$, $X = 0.42$: 3 fragmentations simples, $X = 0.54$ une fragmentation mixte et $X = 0.81$ une fragmentation simple.

collisions excentrées est gouvernée par les mêmes paramètres physiques des liquides que le mécanisme des séparations des collisions frontales. La viscosité relative des deux fluides est indéniablement une clé du problème.

- dans le cas où il y a fragmentation mixte, celle-ci apparaît toujours au-delà d’une vitesse seuil que nous appelons U_1 . On remarque sur la Fig. 2.55 que $U_1 = U_c$ avec U_c la limite de fragmentation des collisions frontales. Sur l’ensemble des paires de liquides testées (paires présentées sur la Fig. 2.53), il existe en réalité deux exceptions : SO M20 + G50 pour laquelle $U_c = 6.5m/s$ $U_1 < 5m/s$ et SO M10 + G60 avec $U_c = 6.2m/s$ $U_1 = 4.2m/s$. Cette seconde observation conforte l’idée qu’il y a une correspondance entre ce type de fragmentation et les mécanismes de séparation des collisions frontales. Le fait que, dans la majorité des cas, $U_1 = U_c$ nous indique que la vitesse d’impact influe, elle aussi, sur cette transition.
- finalement, la fragmentation mixte n’est observée que sur une gamme réduite de paramètre d’impact. C’est ce qu’illustrent les nomogrammes de la Fig. 2.55. Contrairement aux cas des collisions frontales, pour les collisions excentrées il faut rajouter un paramètre géométrique afin de discriminer les fragmentations obtenues. Pour expliquer ceci, revenons au cas des collisions de gouttes d’un même liquide et plus particulièrement à la formation de gouttelettes satellites lors des collisions excentrées. D’après Brenn et Kolobaric [Brenn 06], ce phénomène

liquide	SOM3	SOM5	SOM5	SOM5-10	SOM10	SOM20	PERFLUO
G 20%	fragmentation simple				separations mixte ou quasi-reflexive		
G 30%	fragmentation simple				separations mixte ou quasi-reflexive		
G 40%	fragmentation simple	fragmentation simple			separations mixte ou quasi-reflexive		
G 50%	fragmentation simple	fragmentation simple	separations mixte ou quasi-reflexive				
G 55%	fragmentation simple						
G 60%					separations mixte ou quasi-reflexive		

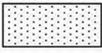
	separation croisee		fragmentation simple
	separations mixte ou quasi-reflexive		fragmentation mixte

FIGURE 2.53 – Correspondance entre séparation croisée des collisions frontales et fragmentation mixte des collisions excentrées pour l'ensemble des paires de liquides testées.

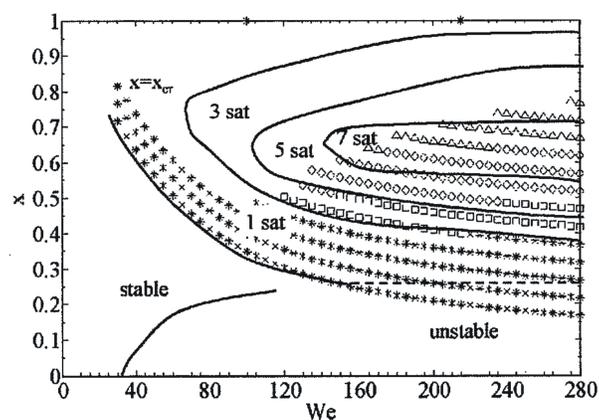


FIGURE 2.54 – Nomogramme (X, We) extrait de [Brenn 06] pour des collisions entre deux gouttes de propanol de $140\mu\text{m}$ de diamètre. Comparaison du nombre de gouttes satellites mesurés expérimentalement (lignes noires) aux prévisions du modèle théorique (symboles). Les zones observées sont très similaires à celles de la fragmentation mixte pour des gouttes de liquide immiscible.

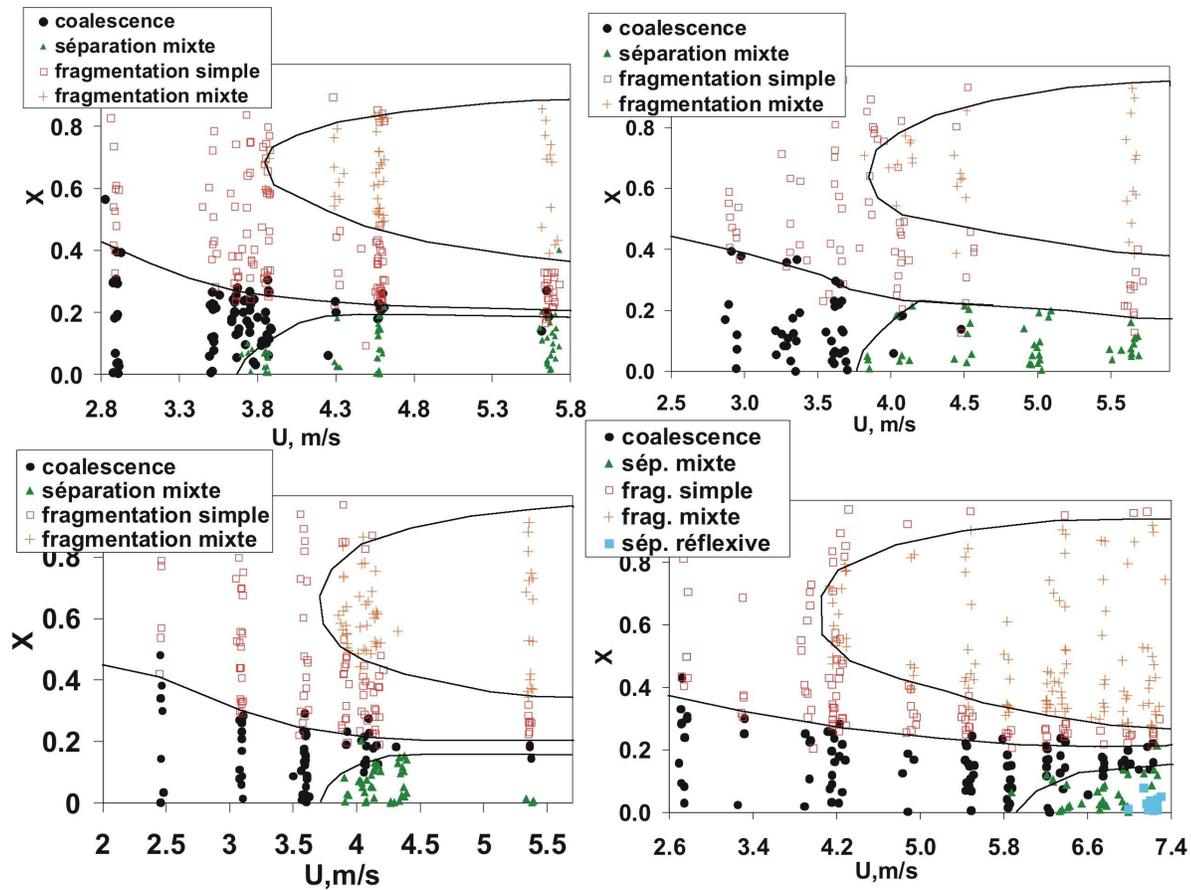


FIGURE 2.55 – Nomogrammes (X,U) obtenus pour des collisions de gouttes de $200\mu\text{m}$ de diamètre. En haut, de gauche à droite, SO M10 avec G20 et G30 respectivement. On observe que $U_1 = U_c$. En bas, de gauche à droite, SO M10 avec G40 et G60 respectivement : $U_1 = U_c$ pour G40 mais a $U_1 < U_c$ pour G60. Pour les quatre nomogrammes, on observe que la fragmentation mixte ne se produit que sur une plage restreinte de paramètre d'impact.

est gouverné par les caractéristiques géométriques du ligament reliant les deux gouttes avant la fragmentation. Au delà d'un certain rapport d'aspect $L_{lig}/D_{lig} = 10$ (L_{lig} désigne la longueur du ligament et D_{lig} son diamètre) et si $L_{lig}/D > 0.17$, il y a formation de gouttelettes satellites. Il est aussi possible, à partir des informations sur la géométrie du ligament, de prédire le nombre de gouttes satellites formées. Les résultats obtenus dans ces travaux sont très similaires aux nôtres comme on le voit en comparant les Fig. 2.54 et 2.55.

2.4.3 Fragmentation simple : efficacité de l'encapsulation

On se concentre ici sur l'efficacité de l'encapsulation dans le domaine de la fragmentation simple. En effet, en vue d'utiliser ces collisions comme procédé d'encapsulation, il est essentiel de mesurer l'épaisseur du film d'huile déposé en fonction des paramètres expérimentaux et, si possible, d'établir un modèle permettant sa prédiction.

Efficacité d'encapsulation : résultats expérimentaux

Nous avons identifié, a priori, les paramètres pertinents pour cette étude : la vitesse d'impact U , les propriétés physiques des deux liquides (notamment leur viscosité μ_o et μ_w) ainsi que le paramètre d'impact de la collision X . L'efficacité de l'encapsulation ϕ est définie comme le rapport entre la quantité d'huile se trouvant dans la coque liquide et la quantité d'huile initialement disponible. Autrement dit, $\phi = \frac{\text{Volume du film d'huile}}{\text{Volume total d'huile}}$. Ainsi, lorsque l'encapsulation est totale $\phi = 1$; si au contraire il n'y a pas d'encapsulation, on a $\phi = 0$. En pratique, il suffit de connaître le diamètre des gouttes d'huile et d'eau avant impact (respectivement D_o et D_w) et celui de la goutte enrobée résultant de la collision (D_{ow}) pour obtenir $\phi = \frac{D_{ow}^3 - D_w^3}{D_o^3}$. Ces diamètres sont mesurés sur les clichés des collisions.

On travaille d'abord avec une paire de liquides donnée. On mesure alors ϕ pour X allant de 0 à 1, et ce, pour différentes vitesses d'impact. Ce procédé est illustré sur la Fig. 2.56.

La Fig. 2.57 permet d'évaluer l'influence de U sur les variations de ϕ avec X . On remarque que, pour $X > 0.5$, toutes les données se regroupent autour une même courbe. Les courbes pointillée et pleine de cette figure correspondent à deux analyses que nous proposons et qui sont explicitées avec les relations (2.12) et (2.13) à la fin de cette section. On déduit de cette observation que la vitesse d'impact ne modifie pas visiblement l'efficacité d'encapsulation des collisions excentrées.

Nous avons ensuite voulu connaître l'influence de la viscosité de la phase encapsulée sur l'efficacité de l'encapsulation. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs séries de collisions en conservant l'huile SO M3 et en variant la concentration de la solution de glycérol. Les viscosités correspondantes sont :

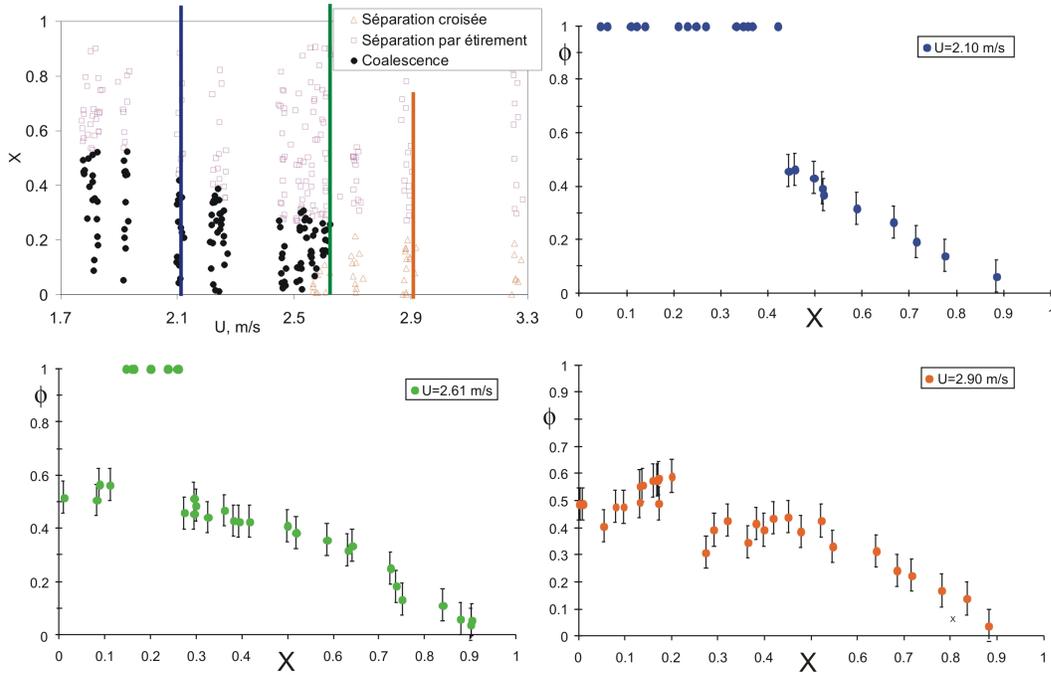


FIGURE 2.56 – En haut à gauche, le nomogramme des collisions entre des gouttes de SO M3 et de G50 ayant un diamètre de $200\mu\text{m}$. En balayant ce nomogramme selon X , et ce, pour les trois valeurs de U signalées par les trois lignes de couleur, on obtient les trois autres graphiques de cette figure. Les variations de ϕ en fonction de X pour $U=2.1\text{m/s}$ (ligne et graphique bleus), $U=2.61\text{m/s}$ (ligne et graphique verts) et $U=2.9\text{m/s}$ (ligne et graphique oranges). On remarque que quand il y a encapsulation totale, on retrouve $\phi = 1$. Si par contre, comme pour $U=2.9\text{m/s}$, il n’y a pas d’encapsulation totale ϕ reste inférieur à 1 pour tous X . Il est intéressant de noter que la discontinuité de ϕ observée dans ce cas correspond à la transition séparation de front et séparation par étirement.

1.76mPa.s, 2.50mPa.s, 3.72mPa.s, et 6.00mPa.s, celle de l’huile SO M3 vaut 2.79mPa.s. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.58. Là encore, on s’aperçoit que tous les points se regroupent autour d’une même courbe bien représentée par la ligne en pointillée. On conclut alors que, dans la gamme de viscosité étudiée, la viscosité de la phase aqueuse n’affecte pas l’efficacité d’encapsulation des collisions excentrées.

Finalement, nous nous sommes intéressés à l’influence de la viscosité de la phase encapsulante. Nous avons donc produit des collisions entre d’une part des gouttes d’une solution de glycérol à 50% et d’autre part des gouttes de différentes huiles : SO M3, SO M5 et perfluorodécane. Les données sont reproduites sur la Fig. 2.58. On y observe que les variations de l’efficacité d’encapsulation avec le paramètre d’impact sont similaires quelle que soit l’huile utilisée.

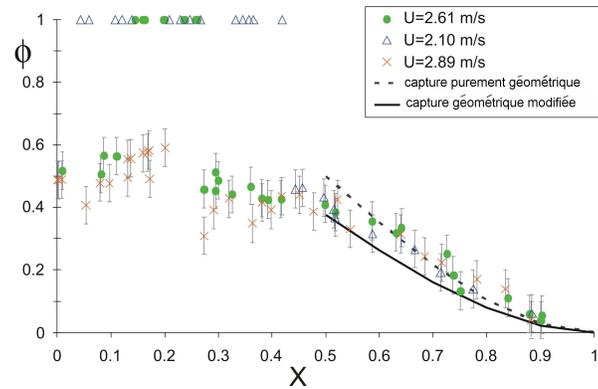


FIGURE 2.57 – Évolution de l'efficacité d'encapsulation en fonction du paramètre d'impact pour des collisions entre gouttes de SO M3 et G50 de $200 \mu\text{m}$ de diamètre. Les données se regroupent autour d'une même courbe : l'influence de la vitesse d'impact n'est donc pas mesurable. Les lignes pointillée et pleine sont expliquées à la fin de cette section et correspondent aux équations (2.12) et (2.13).

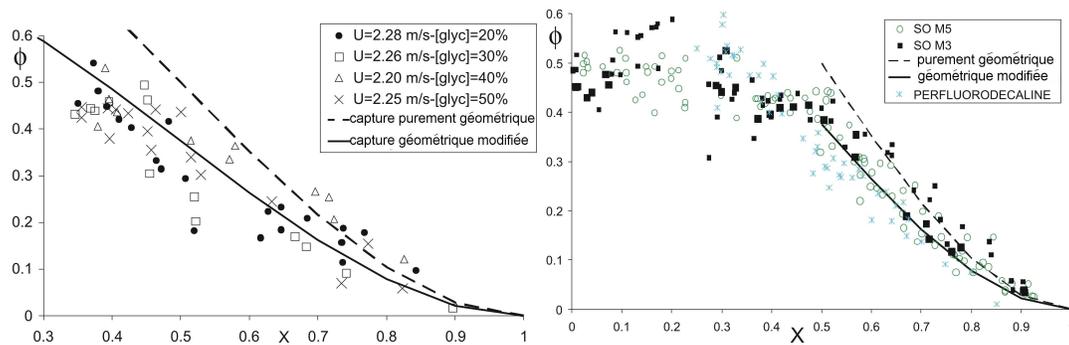


FIGURE 2.58 – À gauche : évolution de l'efficacité d'encapsulation en fonction du paramètre d'impact pour des collisions entre gouttes de SO M3 et des gouttes de solution de glycérol à différentes concentrations. Les viscosités correspondantes sont : $1.76 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $2.50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $3.72 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, et $6.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, celle de l'huile SO M3 vaut $2.79 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Les données se regroupent autour d'une même courbe : l'influence de la viscosité de la phase encapsulée n'est donc pas mesurable. Les lignes pointillée et pleine correspondent aux relations (2.12) et (2.13). À droite, évolution de l'efficacité d'encapsulation en fonction du paramètre d'impact pour des collisions entre gouttes de G50 et différentes huiles : SO M3, SO M5 et perfluorodécane. Les points expérimentaux se distribuent autour d'une même ligne : la viscosité de la phase encapsulante n'a donc pas d'influence mesurable.

Ces résultats, à savoir l'indépendance de ϕ avec U , μ_w et μ_o sont très importants. En effet, ils permettent d'affirmer que l'épaisseur du film encapsulant peut-être ajustée à l'aide du seul paramètre d'impact de la collision. Il n'est pas nécessaire de limiter la vitesse d'impact, ni de se restreindre à des liquides ayant une certaine viscosité pour produire des capsules avec des coques d'épaisseur contrôlée.

Efficacité d'encapsulation : interprétation

Puisque l'efficacité d'encapsulation des collisions excentrées (limitées au domaine de fragmentation simple) n'est affectée ni par la vitesse d'impact, ni par la viscosité des liquides mais seulement par le paramètre d'impact, nous proposons une interprétation basée sur des considérations purement géométriques.

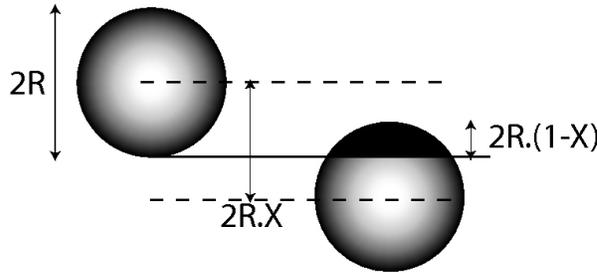


FIGURE 2.59 – Deux gouttes juste avant une collision excentrée. On suppose que le volume d'interaction de la goutte d'huile correspond à la calotte sphérique noire. Il peut s'exprimer en fonction de X et D : $W = \frac{\pi}{6} D^3 (1 - X)^2 (1 + 2X)$.

La Fig. 2.59 représente deux gouttes avant impact dans la configuration d'une collision excentrée. On fait alors l'hypothèse que seul le volume d'huile présent dans la zone d'interaction des deux gouttes va pouvoir contribuer à l'enrobage. Cette idée est raisonnable puisque la durée caractéristique de la fragmentation (estimée sur nos clichés) est de $300\mu s$. Le temps caractéristique de la diffusion visqueuse est quant à lui de l'ordre de $\frac{\rho D^2}{\mu}$ soit, avec les valeurs typiques de nos expériences, $2ms$. On suppose de plus que ce volume d'interaction correspond au volume de la calotte sphérique tel qu'il est représenté en noir sur la Fig. 2.59. Cette seconde hypothèse est très forte puisqu'elle ne tient compte ni de la déformation des gouttes sous le choc ni de la rotation de celles-ci. On peut finalement exprimer ce volume, W , en fonction du paramètre d'impact, X , et du diamètre des gouttes, D .

$$W = \frac{\pi}{6} D^3 (1 - X)^2 (1 + 2X)$$

On en déduit que :

$$\phi_{pg} = (1 - X)^2 (1 + 2X) \quad (2.12)$$

ϕ_{pg} désigne l'efficacité d'encapsulation que l'on obtient en considérant une capture "purement géométrique", elle est représentée sur les Fig. 2.57 et 2.58 par les courbes en trait plein. La forme de ces courbes correspond bien aux données expérimentales mais celles-ci se trouvent systématiquement au-dessus. L'efficacité d'encapsulation ainsi calculée est donc légèrement surestimée.

On considère à présent qu'il faut corriger cette approche à cause de la déformation des gouttes et de leur éventuelle rotation. Ainsi, on introduit :

$$\phi_{gm} = 0.75(1 - X)^2(1 + 2X) \quad (2.13)$$

Le facteur 0.75 est arbitraire. Si l'on trace les valeurs de ϕ_{gm} données par l'équation (2.13), on obtient les lignes en trait pointillé des Fig. 2.57 et 2.58. L'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant.

Il convient ici de souligner que la correction apportée à ϕ_{pg} (donné par la relation (2.12)) sous forme de ϕ_{gm} (défini par la relation (2.13)) est cohérente avec l'idée d'introduire un paramètre d'impact efficace X_{eff} pour décrire la limite de fragmentation des collisions excentrées. En effet, le paramètre d'impact mesuré X ne rend compte ni de la déformation subie par les gouttes ni de leur rotation alors même que ces dernières affectent considérablement leur volume d'interaction.

2.4.4 Gouttes de différentes tailles et collisions excentrées

Notre étude est ici aussi expérimentale et se limite encore à une seule paire de liquide : G50 et SO M3. Les deux questions auxquelles nous répondons sont les suivantes : le modèle géométrique permettant de prédire l'efficacité d'encapsulation pour des collisions entre gouttes de même taille est-il toujours valide pour des gouttes de taille différente ?

Pour répondre à la première question, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences en combinant les orifices de $50\mu\text{m}$, $70\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$ de diamètre. Malgré les difficultés pratiques dues à l'utilisation des générateurs de gouttes, nous avons obtenu les données de la Fig. 2.60. On y voit l'efficacité d'encapsulation $\phi = \frac{\text{Volume du film d'huile}}{\text{Volume total d'huile}}$ en fonction de W/V_{oil} . Ici, W désigne toujours le volume de la calotte sphérique d'huile tel qu'il est représenté sur la Fig. 2.59. Il s'écrit comme :

$$W = \frac{\pi}{3} h^2 \left(\frac{3}{2} D_o - h \right)$$

avec h la hauteur de la calotte sphérique :

$$h = \frac{D_o + D_w}{2} (1 - X)$$

Ce volume W est normalisé par le volume d'huile disponible V_{oil}

$$V_{oil} = \frac{\pi}{6} D_o^3$$

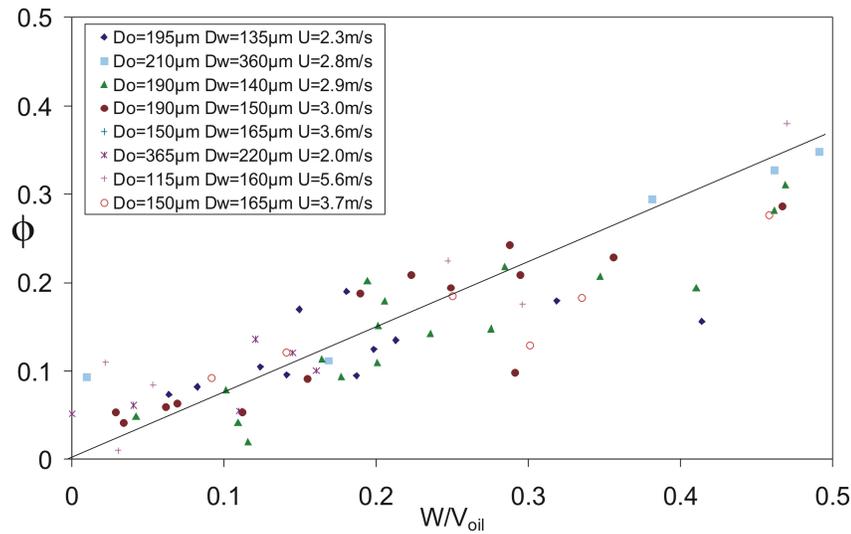


FIGURE 2.60 – Efficacité d’encapsulation des collisions excentrées pour des gouttes de G50 et de SO M3 de taille différente en fonction du volume d’huile interagissant W . Ce dernier est défini comme le volume de la calotte sphérique telle qu’elle est dessinée sur la Fig. 2.59, il est normalisé par le volume total d’huile. On observe que quel que soit le rapport des diamètres, les points expérimentaux se rassemblent autour de la droite correspondant à 75% de W/V_{oil} . On note également une certaine dispersion de nos résultats. Elle s’explique par les difficultés pouvant survenir lors de la détermination du volume de la goutte enrobée à partir de nos photographies.

On remarque que les résultats de la Fig. 2.60 se rassemblent tous autour de la même droite correspondant à $0.75W/V_{oil}$ c’est-à-dire ϕ_{gm} . On en déduit donc qu’en première approximation le modèle de capture géométrique modifiée qui a été élaboré pour des gouttes de même taille reste applicable pour des gouttes de taille différente.

On note tout de même que les points expérimentaux sont assez dispersés. Ceci s’explique par le fait que la goutte encapsulée est parfois encore en train d’osciller et n’a donc pas retrouvé une forme sphérique au moment où on estime son volume sur les photographies. Dans ce cas de figure, on mesure ϕ en estimant le volume des gouttelettes d’huile pure. Mais, comme on le voit sur la Fig. 2.61, leur nombre ainsi que leurs petites tailles démultiplient les incertitudes. On estime donc que ϕ est donné à ± 0.7 .

Les résultats de cette section, comme ceux de 2.4 semblent indiquer que la configuration géométrique joue un rôle essentiel pour les collisions excentrées à la fois au niveau de la limite de fragmentation que pour l’efficacité d’encapsulation.



FIGURE 2.61 – Collision entre une goutte de G50 de $115\mu\text{m}$ et une goutte de SO M3 de $158\mu\text{m}$ de diamètre. $U=5.6\text{m/s}$ et $X=0.59$. Il est difficile de mesurer l'efficacité d'encapsulation à partir de cette photographie car la goutte enrobée oscille et que les gouttelettes d'huiles sont petites.

Chapitre 3

Collisions à trois gouttes

Sommaire

3.1	Présentation des collisions à trois gouttes	106
3.1.1	Réalisation expérimentale	106
3.1.2	Description d'une collision : quelques définitions	107
3.2	Collisions frontales	108
3.3	Collisions excentrées	111
3.3.1	Configuration axisymétrique	111
3.3.2	Configuration centrisymétrique	113

Ce chapitre est consacré aux collisions simultanées entre trois gouttes d'un même liquide. Contrairement aux collisions binaires qui ont pour but principal de décrire l'évolution d'un spray, les collisions simultanées à trois gouttes n'ont qu'une très faible probabilité de se produire. Pour cette raison, leur description n'est pas pertinente dans le contexte des sprays et n'est, à notre connaissance, pas présente dans la littérature. Cependant ce type de collisions peut s'avérer intéressant dans le contexte de l'encapsulation. Nous avons montré au chapitre précédent que l'asymétrie induite par la nature différente des deux liquides conduit naturellement à une asymétrie dans le résultat de la collision. La goutte encapsulée se retrouve en effet propulsée d'un côté ou de l'autre selon les paramètres de l'impact. L'utilisation de trois gouttes - la goutte d'eau étant alors encadrée par deux gouttes d'huile - permet de rétablir la symétrie de l'impact et d'obtenir une goutte enrobée de trajectoire contrôlée. Faute de temps, cette étude est restée très préliminaire et se cantonne à l'utilisation de trois gouttes d'un même liquide. Notre exposé s'organise en trois parties : la présentation générale de ces collisions, l'étude de la stabilité des collisions frontales et, pour finir, la description des collisions excentrées.

3.1 Présentation des collisions à trois gouttes

3.1.1 Réalisation expérimentale

Pour de telles expériences, nous avons choisi de travailler avec un seul liquide : une solution aqueuse de glycerol à 40%.

En pratique, la réalisation expérimentale de ce type de collision est très similaire à celle des collisions binaires. En effet, nous avons simplement ajouté un troisième générateur de gouttes au dispositif avec lequel nous travaillions. Un schéma du dispositif expérimental est visible sur la Fig. 3.1. Les deux générateurs latéraux sont reliés au même réservoir et leurs cristaux piezo-électriques sont excités par le même signal assurant la production de deux trains de gouttes identiques. Ils sont de plus montés sur des micro-manipulateurs qui permettent leur alignement ainsi que l'alignement avec le troisième générateur. Ce dernier est quant à lui connecté à un second réservoir afin de pouvoir générer des gouttes de vitesses légèrement plus faible et assurer de cette façon que les vitesses relatives des gouttes sont toutes alignées sur la même droite. L'ajustement des trajectoires est bien sur plus délicat qu'avec deux trains de gouttes mais il n'en demeure pas moins possible. L'utilisation d'orifice de $200\mu\text{m}$ permet la production de gouttes d'environ $375\mu\text{m}$ de diamètre à des vitesses typiques de l'ordre de 8m/s .

Les collisions sont photographiées avec une illumination très courte (ns) et les clichés permettent

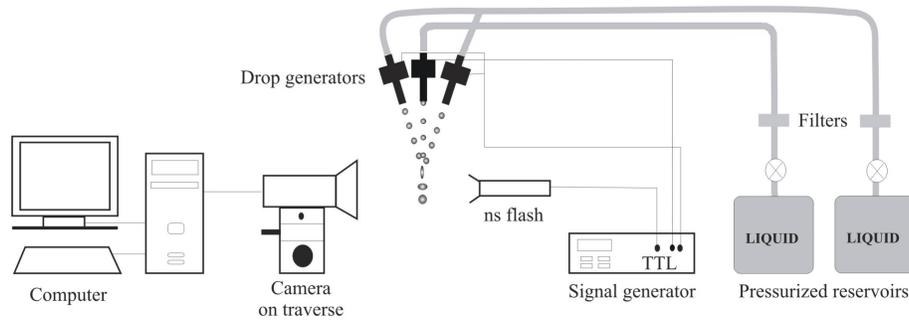


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif expérimental permettant de produire des collisions simultanées à trois gouttes. Les deux générateurs latéraux sont reliés au même réservoir et donnent deux trains de gouttes identiques. Le générateur central est connecté à un réservoir de pression inférieur afin que les vitesses relatives des gouttes soient toutes alignées horizontalement. L’alignement des trois trains de gouttes se fait grâce à des micro manipulateurs permettant la translation et la rotation des générateurs latéraux.

de déterminer les tailles, les vitesses et les positions relatives des trois gouttes à l’instant de la collision. Comme il s’agit exactement du même procédé que pour les collisions binaires, nous renvoyons le lecteur qui souhaiterait des informations supplémentaires à la section 2.1.1.

3.1.2 Description d’une collision : quelques définitions

La description d’une collision à trois gouttes est semblable à celle d’une collision à deux gouttes à ceci près qu’il y a désormais deux vitesses relatives et deux paramètres d’impact. Nous avons choisi, dans un premier temps, de prendre en compte d’une part, la vitesse relative et le paramètre d’impact basés sur la goutte gauche et la goutte centrale (U_{GC} et x_{GC}) et d’autre part la vitesse relative et le paramètre d’impact basés sur la goutte centrale et la goutte de droite (U_{CD} et x_{CD}). Les paramètres d’impact sont normalisés par le diamètre moyen de la paire de gouttes concernée, autrement dit : $X_{GC} = \frac{2x_{GC}}{D_G + D_C}$ et $X_{CD} = \frac{2x_{CD}}{D_C + D_D}$. Nous nous sommes par ailleurs limités à deux configurations géométriques que nous présentons sur la Fig. 3.2. Notons aussi que nous nous plaçons dans le cas où, en première approximation, $D_G = D_C = D_D$. Ainsi, pour la disposition axi-symétrique, les paramètres d’impact sont opposés alors qu’au contraire ils sont égaux dans le cas d’une géométrie centri-symétrique.

Dans ces conditions, il nous suffit d’une vitesse relative et d’un paramètre d’impact pour complètement décrire la collision, soit : $U = U_{GD} = U_{GC} + U_{CD} \approx 2U_{GC} \approx 2U_{CD}$ et $X = \frac{X_{GC} + X_{CD}}{2} \approx X_{GC} \approx X_{CD}$.

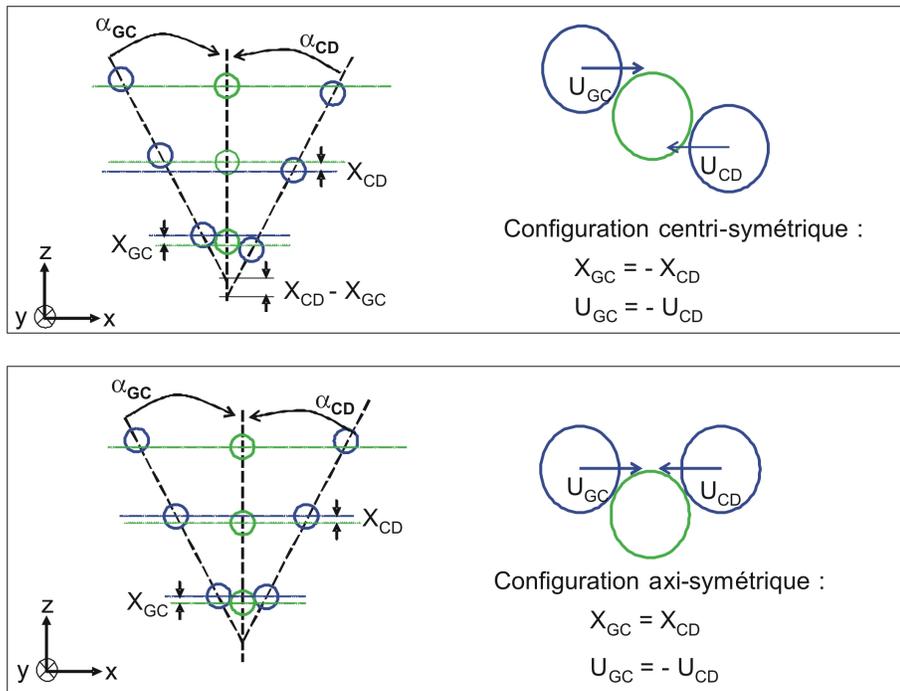


FIGURE 3.2 – Les deux géométries étudiées pour les collisions à trois gouttes avec les définitions des paramètres d'impact ainsi que des vitesses relatives.

3.2 Collisions frontales

On se limite ici aux seules collisions frontales pour lesquelles nous comparons la limite de fragmentation observée à celle des collisions binaires. Les photographies de la Fig. 3.3 permettent de comparer les collisions à trois et à deux gouttes dans le régime de la fragmentation. Le résultat des collisions est très similaire avec ou sans la goutte centrale. En effet, non seulement il y a fragmentation dans les deux cas, mais de plus celle-ci se fait selon le même mécanisme. Ce mécanisme, que nous qualifions de "réflexif" génère deux gouttes principales et une petite goutte satellite.

La photographie de la Fig. 3.4 présente le cas d'une coalescence.

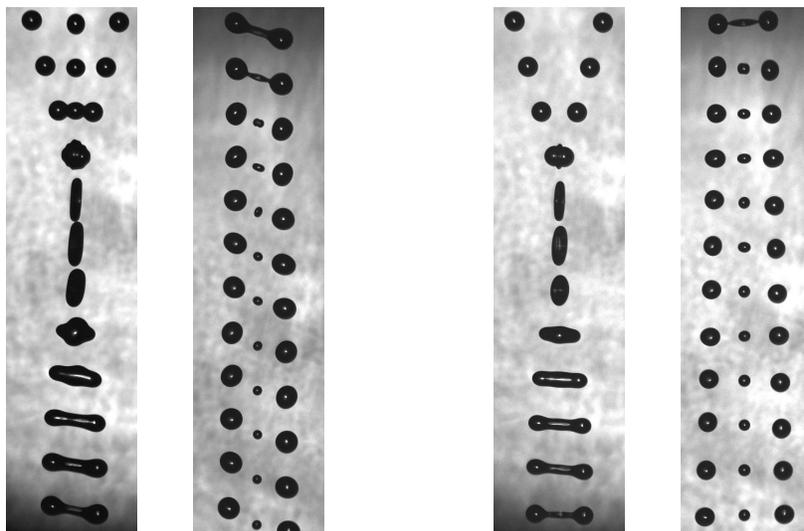


FIGURE 3.3 – À gauche, collisions entre trois gouttes d’une solution de glycérol à 40%. $D_G=355\mu\text{m}$, $X_{GC}=0.07$ et $U_{CD}=3.00\text{m/s}$. On observe une séparation réflexive. À droite, le train de goutte central a été supprimé. Les gouttes se séparent de façon similaire.

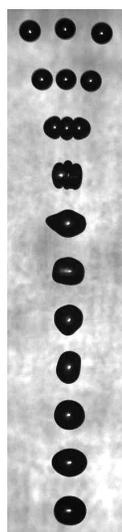


FIGURE 3.4 – Collision frontale à trois gouttes dans le régime de la coalescence. Les gouttes sont faites de glycérol à 40%. $D=379\mu\text{m}$, $X_{GC}=0.03$, et $U=1.66\text{m/s}$.

La séparation par mécanisme réflexif et la coalescence sont les deux seuls régimes observés pour ces collisions frontales. Ce sont les mêmes que pour les collisions binaires frontales. De par ces similarités, il semble que les collisions à trois gouttes peuvent être correctement représentées par l'oscillation amortie d'une goutte comprimée de volume : $3 * \frac{\pi}{6} D^3$. Celle-ci relaxe alors sous forme d'un cylindre qui, en fonction du rapport d'aspect maximal atteint, va ou non être coupé selon un mécanisme de type Rayleigh. Une collision binaire correspond quant à elle à l'oscillation amortie d'une goutte comprimée de volume : $2 * \frac{\pi}{6} D^3$. Le degré de compression de ces gouttes est, dans les deux cas, fixé par l'énergie cinétique disponible, les forces capillaires qui s'y opposent et les dissipations visqueuses qu'engendrent la collision.

Avant de passer aux collisions excentrées, nous comparons brièvement les seuils coalescence / fragmentation des collisions à trois et à deux gouttes. Pour les collisions à trois gouttes le seuil se situe entre $U=2.8\text{m/s}$ et $U=3.0\text{m/s}$. Malheureusement, pour les collisions binaires l'encadrement de la vitesse seuil est moins précis et donne : $2.0\text{m/s} < U_c < 3.0\text{m/s}$. On note donc qu'avec les données dont nous disposons, il est impossible de savoir si l'ajout (ou la suppression) de la goutte centrale modifie ce seuil. Dans tous les cas, la limite de fragmentation reste du même ordre et ne permet pas, par exemple, de multiplier par deux les vitesses relatives.

On peut aussi se poser la question de la validité de la loi que nous avons développée pour les collisions à deux gouttes ((équation (2.5))) vis à vis collisions à trois gouttes. Pour cela, nous avons mesuré la valeur critique de ζ_p pour les collisions à trois gouttes. Nous obtenons l'encadrement suivant : $3.0 < \zeta_{p \text{ critique}} < 3.2$. Comme cette estimation est compatible avec un mécanisme de rupture de type Rayleigh, nous continuons l'analogie en cherchant à estimer $Z = \sqrt{\frac{\mu_o}{(\rho_o + \rho_w)}} \sqrt{\frac{\sigma_o}{\rho D^3}}$ dans la cas présent. Nous avons choisi de prendre $Z_* = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D^3}}$. L'ordre de grandeur est bon comme le montre la Fig. 3.5. Il est important de noter que cette approche se veut qualitative car il reste discutable de prendre ρ là où nous avons $\rho_o + \rho_w$ ou encore D^3 là où nous pourrions estimer le volume de la goutte oscillante comme $3D^3$.

Pour conclure sur les collisions frontales, elles ne présentent, a priori, pas d'avantage majeur pour l'encapsulation puisque la vitesse seuil n'est pas beaucoup plus grande et que l'alignement des trois trains de gouttes est bien plus compliqué. La généralisation de la loi d'échelle (2.5) n'est pas possible sur ce seul résultat et on note simplement que la vitesse de fragmentation ainsi obtenue est dans le bon ordre de grandeur.

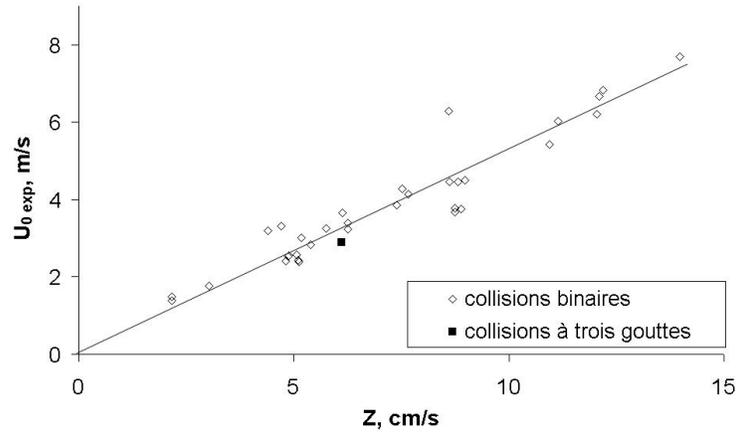


FIGURE 3.5 – Estimation de la validité de la loi (2.5) pour les collisions à trois gouttes. On remarque que l'ordre de grandeur est le bon. On note cependant que cet accord est qualitatif car il est discutable de remplacer Z par $Z_* = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D^3}}$.

3.3 Collisions excentrées

Pour étudier les collisions excentrées, il est nécessaire de distinguer les deux configurations que nous avons schématisées dans la Fig. 3.2 à savoir la géométrie axi-symétrique et la géométrie centrisymétrique. Dans chaque cas, nous présentons les régimes observés avant de les comparer à ceux des collisions binaires. Ici aussi, nous nous limitons à un seul liquide : une solution aqueuse de glycérol à 40%.

3.3.1 Configuration axisymétrique

En configuration axi-symétrique, les collisions à trois gouttes permettent d'obtenir deux régimes : la coalescence et la séparation réflexive. Les photographies de la Fig. 3.6 illustrent ces observations. Plusieurs remarques peuvent être faites. Premièrement, la goutte issue de la fusion des trois gouttes mères oscille selon un mode tripolaire alors que dans le cas des collisions frontales, le mode d'oscillation est bipolaire. On note également que le mécanisme de fragmentation s'identifie au premier ordre à la séparation réflexive. En effet, lorsque la goutte, comprimée par le choc, relaxe sous forme d'un "haricot" (un cylindre courbe) celui-ci peut atteindre un rapport d'aspect critique au delà duquel il se rompt. Il s'agit là encore du critère de Rayleigh, sa formulation classique pour un cylindre liquide doit simplement être transposée au cylindre courbe.

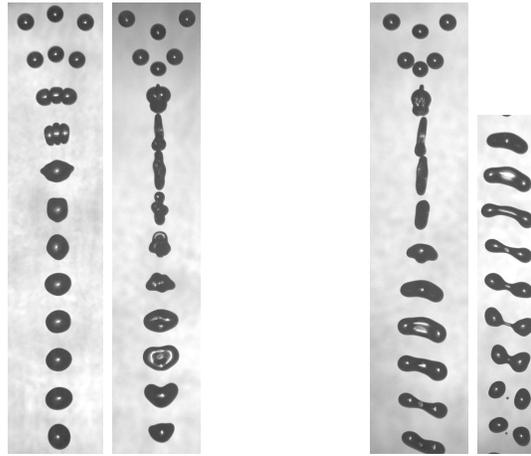


FIGURE 3.6 – À gauche : deux collisions à trois gouttes dans le régime de la coalescence. $D=380\mu\text{m}$, $X=0.315$ et $U=1.54\text{m/s}$; $D=370\mu\text{m}$, $X=0.70$ et $U=3.61\text{m/s}$. À droite, une collision à trois gouttes avec fragmentation : $D=375\mu\text{m}$, $X=0.55$ et $U=3.65\text{m/s}$. Les gouttes sont faites de glycérol à 40%. On observe que quelque soit l'issue de la collision, la goutte fille résultant de la fusion des trois gouttes mères oscille sur un mode tripolaire ($n=3$). Dans le cas des collisions binaires, ces oscillations étaient bipolaires ($n=2$). On interprète ceci comme étant la signature de la configuration axisymétrique. Le cylindre normalement obtenu pour les collisions frontales est remplacé par un haricot. Malgré cette différence, la fragmentation se fait toujours selon le critère de Rayleigh qui détermine le rapport d'aspect critique que peut atteindre le haricot avant que les forces capillaires ne le coupent. Nous assimilons donc en première approximation cette fragmentation à une séparation réflexive.

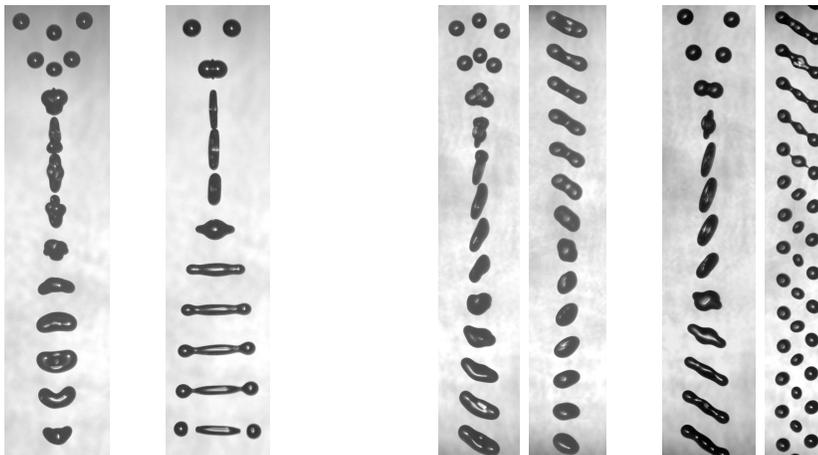


FIGURE 3.7 – Quelques exemples de collisions axi-symétriques pour lesquelles la suppression de la goutte centrale fait passer du régime de coalescence à celui de la fragmentation. De gauche à droite, pour les collisions à trois gouttes : $D=365\mu\text{m}$, $X=0.58$ et $U=3.63\text{m/s}$; $D=345\mu\text{m}$, $X_{GC}=0.49$ $X_{CD}=0.62$ soit $X \approx 0.56$ et $U=3.48\text{m/s}$. Les collisions de droite présentent une légère rotation. Cette dissymétrie n'est pas due à une erreur d'alignement mais s'est trouvée être une solution efficace pour éviter la coalescence des triplets de gouttes successifs les uns avec les autres.

Il est aussi intéressant de remarquer que l'ajout de la goutte centrale permet de passer de la fragmentation à la coalescence. Ce phénomène est montré sur les photographies de la Fig. 3.7. Cette observation qui n'a pas pu être faite pour les collisions frontales est importante si on souhaite utiliser ce procédé pour la réalisation d'encapsulation liquide. En effet, en utilisant de l'huile pour les gouttes latérales et de l'eau pour la goutte centrale, l'encapsulation devrait avoir lieu là où les collisions binaires conduiraient à une fragmentation. L'utilisation de trois gouttes plutôt que deux permet donc de déplacer le seuil d'encapsulation totale vers des vitesses plus élevées.

3.3.2 Configuration centrisymétrique

Contrairement aux collisions axi-symétriques, ces collisions de géométrie centri-symétrique permettent d'observer l'ensemble des régimes des collisions binaires à savoir : le rebond, la coalescence et les deux types de séparation (réflexive et par étirement). Nous présentons sur la Fig. 3.8 des clichés de chaque régime.

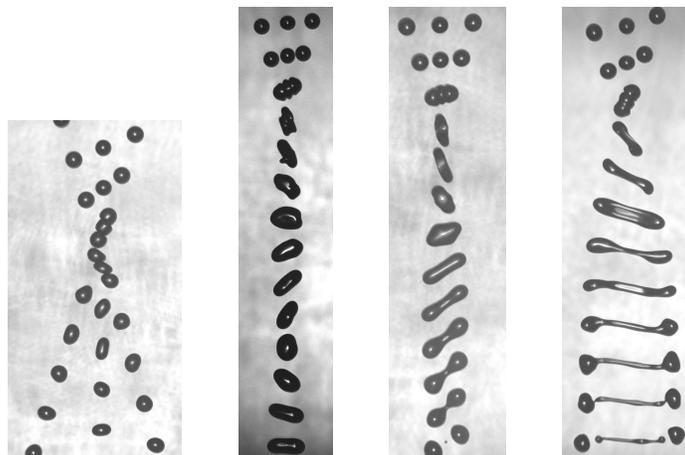


FIGURE 3.8 – De gauche à droite : rebond avec $D=373\mu\text{m}$, $X=0.72$ et $U=2.96\text{m/s}$. Coalescence avec $D=345\mu\text{m}$, $X=0.19$ et $U=2.46\text{m/s}$. Séparation réflexive (collision frontale) avec $D=361\mu\text{m}$, $X=0.12$ et $U=2.83\text{m/s}$. Séparation par étirement (collision excentrée) avec $D=374\mu\text{m}$, $X=0.49$ et $U=3.68\text{m/s}$. Tous ces régimes sont similaires à ceux que l'on observe pour les collisions binaires. Pour plus de précisions à ce sujet, nous renvoyons le lecteur à la section 1.2.

Afin de comparer les collisions à trois gouttes centri-symétriques aux collisions binaires, nous construisons les deux nomogrammes (X, U) des Fig. 3.9 et 3.10. Pour les collisions à trois gouttes, nous traçons le paramètre d'impact moyen X , encadré par les deux paramètres d'impact X_{GC} et X_{CD} en fonction de la vitesse relative des deux gouttes latérales U , encadrée par $2U_{GC}$ et $2U_{CD}$. Ces précautions nous permettent de rendre compte des défauts d'alignement. Pour les collisions binaires, il s'agit du paramètre d'impact et de la vitesse relative "classiques".

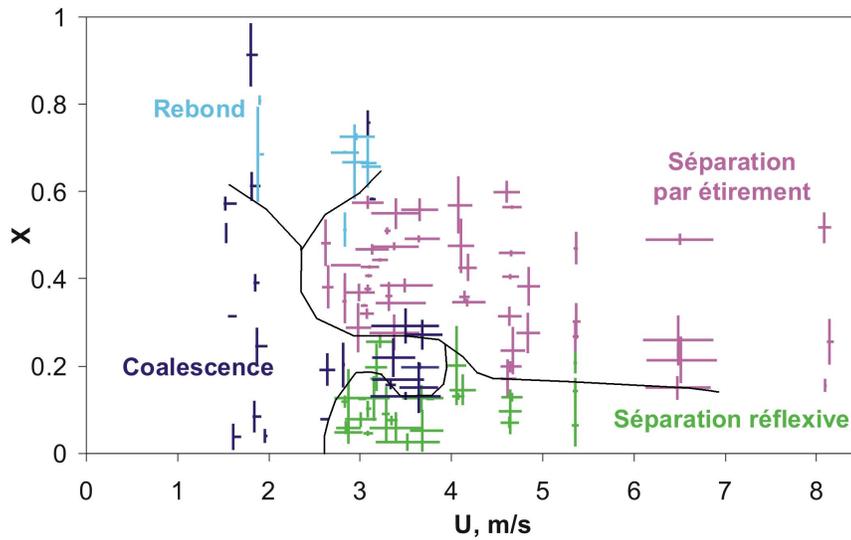


FIGURE 3.9 – Nomogramme(X, U) obtenu pour les collisions à trois gouttes. Les gouttes ont un diamètre de $375\mu\text{m}$ environ et elles sont composées d’une solution aqueuse de glycérol à 40%. Le paramètre d’impact moyen X est encadré par X_{GC} et X_{CD} . De même la vitesse relative U est tracée avec $2U_{GC}$ et $2U_{CD}$. Les quatre régimes (rebond, coalescence, séparation réflexive et séparation par étirement) sont visibles. En comparant ces résultats à ceux de la Fig. 3.10, on s’aperçoit que les collisions à deux et à trois gouttes sont semblables.

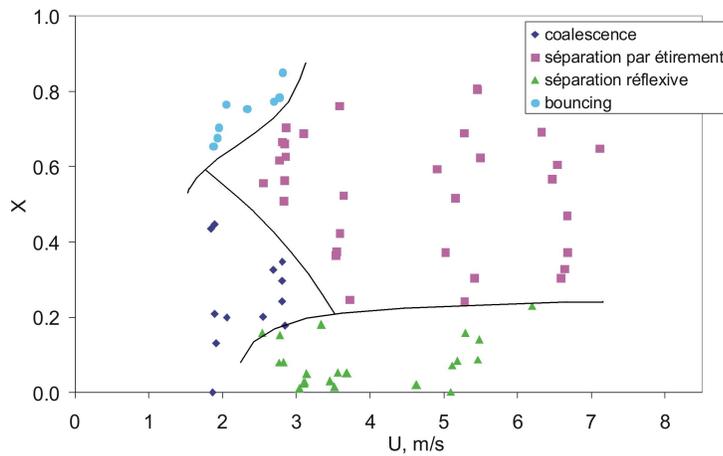


FIGURE 3.10 – Nomogramme(X, U) obtenu pour les collisions binaires de gouttes de glycérol à 40% ayant un diamètre de $375\mu\text{m}$ environ. Les quatre régimes (rebond, coalescence, séparation réflexive et séparation par étirement) sont visibles. La similarité avec les collisions à trois gouttes est frappante.

De la comparaison des Fig. 3.9 et 3.10, nous déduisons que les collisions à trois gouttes ayant une configuration centri-symétrique sont analogues aux collisions binaires. Les limites de fragmentation restent du même ordre. On note toutefois, que pour les collisions excentrées, le paramètre d'impact critique X_{cr} des collisions à trois gouttes est plus important. Nous en déduisons que l'application de ce type de configuration à l'encapsulation liquide n'est pas toujours avantageuse. Les limites de fragmentation semblent être peu modifiées alors que l'effort d'alignement des trois trains de gouttes devient important. Ayant pour objectif l'encapsulation totale d'une goutte dans une coque liquide, nous préférons donc à ce type de collisions, les collisions binaires présentées dans le chapitre précédent. Si l'on souhaite cependant connaître la répartition des deux phases pour les fragmentations des collisions frontales, cette nouvelle configuration, qui rétablit en partie la symétrie de la collision, devrait s'avérer utile.

Conclusion sur l'encapsulation par collision de gouttes

Nous avons vu dans cette première partie que la collision binaire de gouttes de liquides immiscibles permet d'obtenir l'encapsulation d'une goutte aqueuse par un film d'huile de façon contrôlée.

En effet, pour les collisions frontales, on sait prédire comment varie la vitesse limite d'encapsulation totale (U_c) avec les paramètres pertinents de l'impact à savoir la taille des gouttes, la viscosité de l'huile et celle de la solution aqueuse. Ce résultat est obtenu en considérant qu'une telle collision correspond à la relaxation du complexe formé par l'impact et qui peut être appréhendée comme l'oscillation amortie d'une goutte enrobée. L'amplitude de cette oscillation comparée au critère de Rayleigh permet d'obtenir un seuil de fragmentation. L'accord entre l'ensemble de nos données expérimentales ainsi que celles de Chen et Chen [Chen 06] et la loi d'échelle proposée est satisfaisant. Dans le cas des collisions excentrées, nous avons montré que l'efficacité d'encapsulation était une fonction du paramètre d'impact uniquement. Cela signifie, qu'indépendamment de la vitesse relative des gouttes et des viscosités des liquides mis en jeu, il est possible de déterminer la quantité d'huile encapsulant l'eau en ajustant simplement le paramètre d'impact de la collision. La simplicité de ce résultat rend ce procédé très attractif pour de nombreuses applications.

Cependant, nous nous sommes heurtés aux difficultés induites par l'asymétrie des deux gouttes et qui se répercute notamment sur les trajectoires relatives des phases organiques et aqueuses après l'impact. Comme nous l'avons montré, il n'est pas chose aisée que de prédire, dans le cas d'une fragmentation, où se trouve l'eau. Pour les collisions frontales, celle-ci peut se retrouver tantôt du côté duquel elle est arrivée, tantôt du côté opposé ou bien encore la goutte d'eau peut se couper en deux gouttelettes. De même, les collisions excentrées peuvent ou non entraîner, via la rupture du ligament liquide reliant les deux gouttes, la formation de gouttelettes satellites dont la composition peut varier allant de l'huile pure à de l'eau enrobée par de l'huile dans des proportions variables. Afin de pallier à ce problème, nous avons envisagé la possibilité de rétablir la symétrie du procédé en

considérant des collisions à trois gouttes où la goutte d'eau serait encadrée par deux gouttes d'huile. Malheureusement, faute de temps, cette étude est restée à l'état préliminaire et les expériences n'ont été faites que pour trois gouttes d'un seul et même liquide. Il semblerait que cette configuration déplace la limite de fragmentation vers les vitesses plus élevées. Cette différence n'est pourtant pas suffisante pour compenser les difficultés pratiques liées à l'alignement des trois trains de gouttes. En fait, nous retiendrons de ce type de collisions que leur avantage principal est de rétablir la symétrie du problème et par conséquent d'obtenir un comportement symétrique de la goutte d'eau.

Deuxième partie

Particules hydrophobes aux interfaces

Chapitre 4

Particules hydrophobes aux interfaces : état de l'art

Sommaire

4.1 Généralités sur les particules hydrophobes	124
4.1.1 Usage des particules hydrophobes	124
4.1.2 Zoologie des particules hydrophobes	126
4.2 Caractéristiques de nos particules hydrophobes	128
4.2.1 Les particules idéales	128
4.2.2 Les particules réelles : silanisation et mesure de l'hydrophobicité	129
4.2.3 Les particules réelles : tamisage et polydispersité	133
4.3 Radeau compact de particules	136
4.3.1 De la particule au radeau : préparation des surfaces	136
4.3.2 Mesure expérimentale de la densité surfacique d'un radeau	139
4.3.3 Importance de la densité surfacique	141

La seconde partie de ma thèse, réalisée en collaboration avec Anne-Laure Biance, est consacrée aux interfaces "chargées" soit des interfaces air/ liquide recouvertes d'une monocouche de particules hydrophobes. La mise en contact d'une interface "nue" avec une interface "chargée" est un deuxième exemple de réalisation pratique de coalescence d'interfaces asymétriques.

En effet, dans un cas comme dans l'autre, nous nous intéressons à la possibilité d'encapsuler une goutte. Dès lors, on retrouve, dans ces deux sujets d'études, les problématiques liées à l'efficacité de ce procédé ainsi qu'à sa robustesse mais aussi à toutes les questions soulevées par les impacts entre objets ayant des interfaces asymétriques comme par exemple, la déformation maximale subie. C'est donc avec cette trame de fond que nous abordons cette partie qui s'organise en trois chapitres. Tout d'abord, une introduction aux particules hydrophobes aux interfaces présentant le contexte de notre étude, les propriétés de nos particules. Le second chapitre traite de la caractérisation et de la modélisation des monocouches de particules vues comme des "membranes" flottant à la surface de l'eau et nous assure notamment de la reproductibilité de ce type de couverture. Enfin, dans le dernier chapitre, on montre qu'une modélisation de ces interfaces comme des milieux continus présente des limites évidentes : le caractère morcelé de ces couvertures ne peut être ignoré dans un grand nombre de situations. Nous caractérisons notamment la robustesse de ces interfaces au cours d'expériences d'impact pour lesquelles la brutale augmentation de surface met à mal la connectivité de la couverture.

4.1 Généralités sur les particules hydrophobes

Dans cette partie, on se propose de donner une vue d'ensemble de l'usage actuel des particules aux interfaces, les applications courantes et les idées prometteuses. La liste ne se veut pas exhaustive mais a pour but de décrire le contexte général de notre travail. Dans une seconde partie, la diversité des particules mises en jeu est abordée. Là encore, la présentation bien qu'incomplète a le mérite de montrer l'étendu de ce champ de recherche qui va bien au-delà des particules très simples que nous utilisons dans notre étude et qui seront décrites dans la section suivante.

4.1.1 Usage des particules hydrophobes

L'idée d'utiliser des particules afin de stabiliser des émulsions a été développée il y a plus d'un siècle par Ramsden et Pickering dans leurs travaux respectifs [Ramsden 03] et [Pickering 07]. Dans ce type d'émulsion, les surfactants sont remplacés par des particules qui, localisées aux interfaces entre les deux phases leur confèrent une très bonne stabilité. Depuis, les analogies et les différences entre surfactants et particules ont été beaucoup discutées [Binks 02] et les applications se sont multipliées.

Les particules aux interfaces sont désormais prisées pour la stabilisation des mousses mais aussi pour l'élaboration d'*eau sèche*, *dry water* en anglais [Binks 06], [Fornny 07] ou encore [Hasenzahl 05]. Ce terme désigne un assemblage de gouttelettes encapsulées par des particules se comportant comme une poudre et pouvant contenir jusqu'à 98% en masse de liquide. Bien que cette combinaison de particules et de liquide soit connue et brevetée depuis plusieurs décennies [Brunner 69], elle connaît depuis peu un regain d'intérêt qu'elle doit notamment aux nouvelles applications envisagées telles que le stockage de liquides, l'utilisation catalytique ou encore le piégeage du dioxyde de carbone [Fornny 07].

Qu'il s'agisse d'émulsions, de mousses, d'eau sèche, les propriétés des interfaces chargées de particules soulèvent encore de nombreuses questions. Les influences respectives de la densité en particules, de leur taille, de leur angle de contact, de leur polydispersité sont autant de sujets mal compris pourtant essentiels au bon usage de ces particules.

Récemment est apparu un autre type d'application des particules aux interfaces. Il ne s'agit plus de stabiliser deux phases l'une par rapport à l'autre mais d'isoler une petite quantité de liquide du substrat sur lequel elle repose : on parle, en français, de *gouttes enrobées* qui deviennent en anglais, des "*liquid marbles*" [Aussillous 01] et [Aussillous 02]. De telles gouttes sont en mouillage nul quelque soit le solide sur lequel elles se trouvent et permettent ainsi un transport sans perte d'une petite quantité de liquide. Parmi les nombreuses applications envisagées, nous pouvons citer l'utilisation de ces gouttes comme micro-réacteurs remplaçant parfois avantageusement la micro-fluidique classique et les "*lab on the chip*". Dans de tels projets, il est indispensable de pouvoir manipuler ces gouttes de façon contrôlée ce qui a entraîné le développement de plusieurs types d'enrobages [McEleney 09] et [Gao 07] ainsi que de techniques permettant de les déplacer [Bormashenko 08] ou de les ouvrir et les fermer [McHale 07]. Elles offrent aussi un type d'encapsulation très prometteur : en bloquant le liquide tout en permettant les échanges avec l'atmosphère ambiante, elles peuvent être utilisées pour détecter certains gaz [Tian 10]. Flottant à la surface d'un liquide, elles permettent de déceler toute pollution qui affecte la tension de surface [Bormashenko 09a] ou elles peuvent encore être utilisées comme intermédiaires pour former des capsules vides qui représentent de nouvelles formes de conditionnement pour l'industrie pharmaceutique.

Les propriétés mécaniques de ces "*liquid marbles*" ont été étudiées [Aussillous 02] et [Aussillous 06] tout comme celles des monocouches de particules aux interfaces [Vella 04] [Yeung 07] [Vella 07] [Cicuta 09] [Monteux 07a] [Monteux 07b] [Subramaniam 06a] [Kralchevsky 05]. Malheureusement, la plupart de ces travaux ont été menés sans tenir compte de l'importance de la densité en particules. Or Lagubeau a récemment démontré [Lagubeau 10] l'importance de ce paramètre pour de nombreuses propriétés sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir par la suite. C'est donc à

la lumière de ces dernières recherches que l'on se propose, dans les deux autres chapitres de cette partie, de caractériser les propriétés mécaniques de monocouches de particules et d'en évaluer la robustesse mécanique.

4.1.2 Zoologie des particules hydrophobes

Après avoir montré la richesse des applications impliquant la présence de particules aux interfaces, nous souhaitons souligner la diversité des particules elles-mêmes et ce, afin de replacer notre étude dans un contexte bien plus vaste.

Les caractéristiques des particules utilisées aux interfaces : taille, densité, forme, hydrophobicité sont très variables. Afin de fixer les idées, nous donnons ici quelques ordres de grandeur. En assimilant ces particules à des sphères, leurs diamètres varient de quelques nanomètres [Aussillous 02] à plusieurs centaines de micromètres [Lagubeau 10]. Leur nature est elle aussi très variable. Il peut s'agir de particules prises directement dans la vie végétale comme les lycopodes, spores de champignon très rugueux et poreux mesurant environ $30\mu\text{m}$ [Aussillous 02] visibles sur la Fig. 4.1, ou de particules très sophistiquées élaborées à partir de synthèses complexes [Perro 05]. Des schémas présentant les grands types de particules ainsi que des photographies de certaines particules extraits de la référence [Perro 05] sont montrés sur les Fig. 4.2 et 4.3. Pouvant être formées à partir de matériaux aussi diverse que le polystyrène, le verre ou le cuivre, leur densité varie de 1 à 9 [McEleney 09]. Enfin, notons qu'il est courant d'appliquer un traitement chimique de silanisation à ces particules afin de les rendre plus ou moins hydrophobes [Kulkarni 08]. Avec l'eau, les angles de contact typiques sont alors compris entre 90° et 150° .

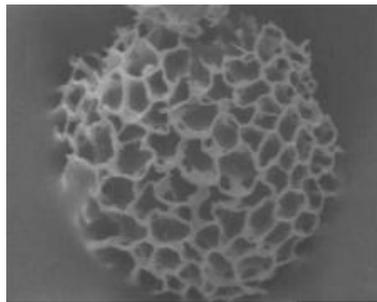


FIGURE 4.1 – Image d'un lycopode obtenue par microscopie électronique. Le diamètre est de l'ordre de $30\mu\text{m}$.

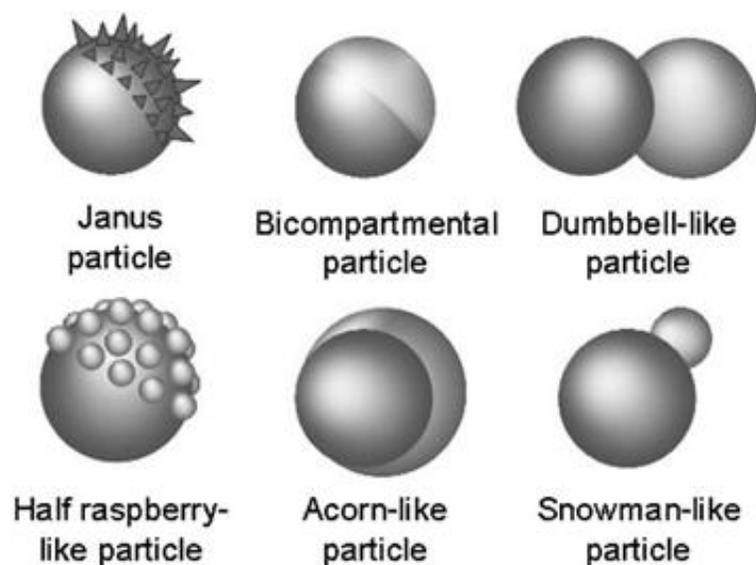


FIGURE 4.2 – Schémas de différents types de particules qui peuvent être synthétisées avec les méthodes actuelles. Extrait de [Perro 05].

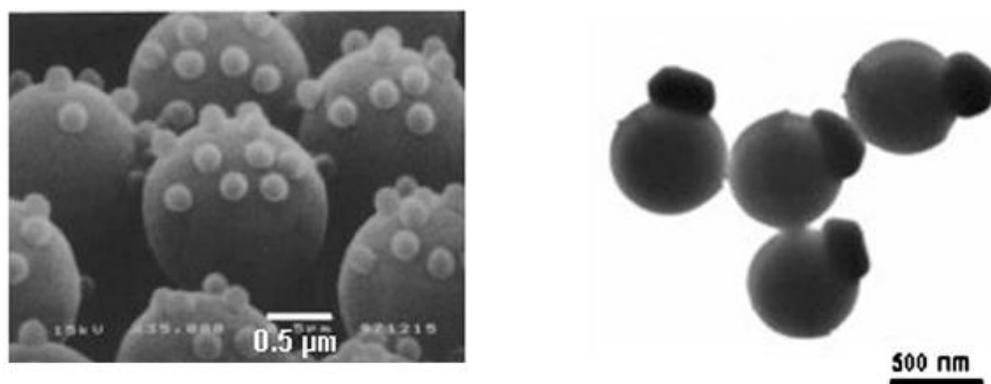


FIGURE 4.3 – Photographies de particules issues de [Perro 05]. À gauche, image de particules à la forme de framboises obtenue par microscopie à balayage électronique. La synthèse réalisée par Fujimoto et al. [Fujimoto 99] implique une réaction entre des billes d'acrylique de $2\mu\text{m}$ de diamètre et des billes de latex de 200nm . À droite, des particules en forme de bonhomme de neige formées à partir du démoillage de demi-capsules d'or recouvrant des demi-sphères de silice, précurseurs des particules. Cette synthèse a été faite par Lu et al. [Lu 03].

4.2 Caractéristiques de nos particules hydrophobes

Dans cette section, on se focalise sur les caractéristiques des particules que nous avons utilisées pour nos expériences. On présente tout d'abord le système modèle des "particules idéales" que nous cherchions à approcher avant de décrire nos particules réelles. On discute notamment de leur hydrophobicité et de leur polydispersité. Nous verrons par la suite que ces propriétés influent grandement sur la robustesse mécanique des monocouches de particules aux interfaces.

4.2.1 Les particules idéales

Idéalement, les particules sont sphériques, monodisperses et disponibles avec plusieurs diamètres. De même, l'angle de contact qu'elle forme avec l'eau doit être unique (pas d'hystérésis) et ajustable entre 90° et 180° . Dans le système modèle, les particules ont une densité égale à celle de l'eau.

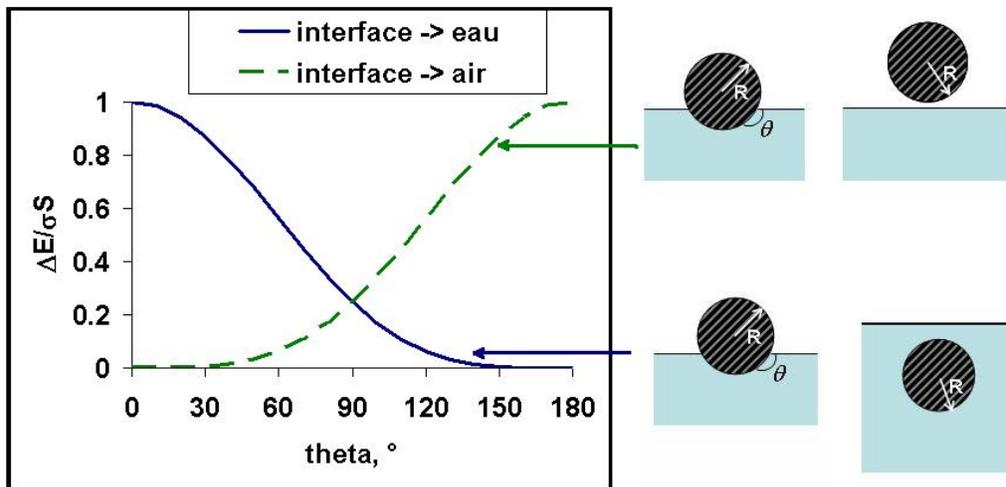


FIGURE 4.4 – Énergie nécessaire au déplacement d'une particule depuis l'interface vers une des deux phases normalisée par σS où S représente la surface de la particule. Quelque soit l'angle de contact, on constate qu'il est énergétiquement favorable de placer les particules aux interfaces. Nous ne tenons ici pas compte des effets du poids de la particule.

Sous ces conditions, on peut calculer l'énergie nécessaire pour arracher une particule de rayon R d'une interface liquide-air dont la tension de surface est σ . En notant θ l'angle de contact entre le liquide et la particule, il vient une énergie :

$$\Delta E = -\pi R^2 \sigma (1 \pm \cos(\theta))^2$$

le signe $+$ s'applique au cas où la particule est arrachée de l'interface vers l'air et le signe $-$ correspond au cas où la particule se retrouve immergée dans le liquide. Sur la Fig. 4.4, on a tracé

ΔE normalisé par $\sigma 4\pi R^2$ en fonction de θ . On y voit que l'énergie nécessaire au déplacement d'une particule depuis l'interface vers une des deux phases air ou liquide est toujours positive. D'un point de vue énergétique, il est donc préférable, quelque soit l'angle de contact, que les particules se placent à l'interface.

4.2.2 Les particules réelles : silanisation et mesure de l'hydrophobicité

Nos particules sont des billes de silice de densité $2500\text{kg}/\text{m}^3$. Par conséquent, sans aucun traitement chimique, elles sont hydrophiles et pour leur permettre de flotter à l'interface eau/air, il nous faut les rendre hydrophobes. Pour cela, nous réalisons une silanisation [de Gennes 04]. Le protocole que nous utilisons est le suivant : nettoyage et oxydation des particules dans une solution "Piranha" fraîchement préparée et composée d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (3 volumes d'acide pour 1 de peroxyde). Les particules sont agitées et cette opération se poursuit tant que le dégagement gazeux est important. Les particules sont ensuite soigneusement rincées avec de l'hydroxyde de sodium puis avec de l'eau et séchées sur plaque chauffante. On procède alors à la silanisation à proprement parlé. Dans un récipient sec et silanisé contenant du toluène, on introduit les particules et l'agent de silanisation. Afin de varier l'angle de contact, nous avons pris soit du diméthylchlorosilane (DMCS) soit du perfluorosilane. Pour fixer les idées, les proportions utilisées sont : 10 g de particules pour 10 gouttes de perfluorosilane dans 10mL de solvant. Dans le cas du DMCS, les particules m'ont gentiment été fournies par Anne-Laure Biance, le nom des lots correspondants commence alors par AL. L'hydrophobicité de ces particules a été ajustée via le temps de réaction. En effet, par ajout d'éthanol (ou d'eau) , il est possible de stopper la réaction avant que celle-ci ne soit terminée. La couche d'alkyl greffée est alors moins dense et l'hydrophobicité devient plus faible. Notons par ailleurs qu'il existe d'autres stratégies pour varier l'intensité d'une silanisation [Kulkarni 08].

Une fois le traitement chimique réalisé, nous avons estimé son efficacité en mesurant l'angle de contact entre les particules et l'eau. Deux approches complémentaires ont été choisies. La première consiste à déposer une particule à la surface d'une goutte d'eau afin de photographier sa position à l'interface. Le dispositif expérimental que nous utilisons ainsi que les images typiques que nous enregistrons sont montrés sur la Fig. 4.5.

Il nous suffit alors de mesurer l'angle que fait l'interface avec la particule pour obtenir l'angle de contact cherché. On remarque qu'avec cette méthode, on ne tient pas compte de la poussée d'Archimède et du poids qui s'exercent sur les particules. Cependant, du fait de leur petite taille (diamètre d'environ $100\mu\text{m}$), cette approximation semble justifiée. En effet, en supposant que

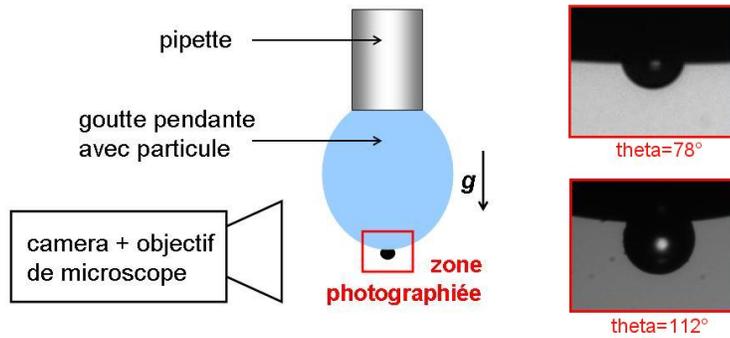


FIGURE 4.5 – À gauche, dispositif expérimental permettant de photographier une particule à l’interface air/eau. La particule est déposée sur une goutte pendante et se positionne à l’apex sous l’effet de la gravité. Une caméra munie d’un objectif de microscope permet de visualiser la particule à l’interface. À droite, deux exemples typiques d’images obtenues pour $\theta < 90^\circ$ et $\theta > 90^\circ$.

l’interface eau/air se trouve proche de l’équateur de la particule, les forces capillaires sont de l’ordre de : $F_c \approx \pi d \sigma$ alors que les forces de pesanteur peuvent être approchées par : $F_g \approx \pi/6 d^3 g (\rho_s - \rho_l)$ avec d le diamètre d’une particule, σ la tension de surface de l’eau, g la gravité et ρ_s et ρ_l les densités respectives de la silice et de l’eau. Les applications numériques avec $d=100\mu\text{m}$ donnent : $F_c \approx 20\mu\text{N}$ et $F_g \approx 0.01\mu\text{N}$ soit $\frac{F_c}{F_g} \approx 2000$. Pour chaque lot de particules, on mesure environ 20 angles impliquant 10 particules. La valeur de θ est prise égale à la moyenne de ces données. L’écart type est de l’ordre de 5° . En appliquant ce procédé à tous les lots, on obtient les valeurs présentées dans les premières colonnes de la table 4.1.

Lot de particules	Méthode directe : Photographie		Méthode indirecte : Imprégnation Poreux
	θ°	$\Delta\theta^\circ$	θ°
Particules perfluorosilanisées	112	4	?
AL104	97	3	104
AL85	78	4	85
AL79	66	4	79
AL98	61	5	<90

TABLE 4.1 – Estimation de l’hydrophobicité de nos particules selon deux méthodes distinctes : photographie et imprégnation de poreux. On remarque que les valeurs déduites des photographies (entre l’angle d’équilibre et l’angle de reculée étant donnée la géométrie) sont systématiquement plus faibles d’une dizaine de degrés par rapport à celles calculées à partir de l’ascension capillaire (angle d’avancée). Cette observation peut s’interpréter grâce à l’hystérésis de l’angle de contact.

L'autre méthode utilisée pour estimer l'hydrophobicité de nos particules permet non seulement de surmonter les difficultés dues à leur petite taille mais en tire partie. Le principe est basé sur une approche d'ensemble et a été développé par Anne-Laure Bianco. Comme illustré sur la Fig. 4.6, les particules (de masse totale M) sont rassemblées et tassées dans un tube où elles forment une zone poreuse (de volume V). Le tube est obturé par une petite grille laissant passer l'eau mais pas les particules. Celui-ci est alors placé verticalement dans un récipient contenant de l'eau et la hauteur d'équilibre est relevée. Connaissant M , V et la géométrie des particules, il est possible de définir les caractéristiques géométrique du poreux. Il suffit alors d'étudier l'ascension capillaire dans ce dernier pour déduire l'angle cherché.

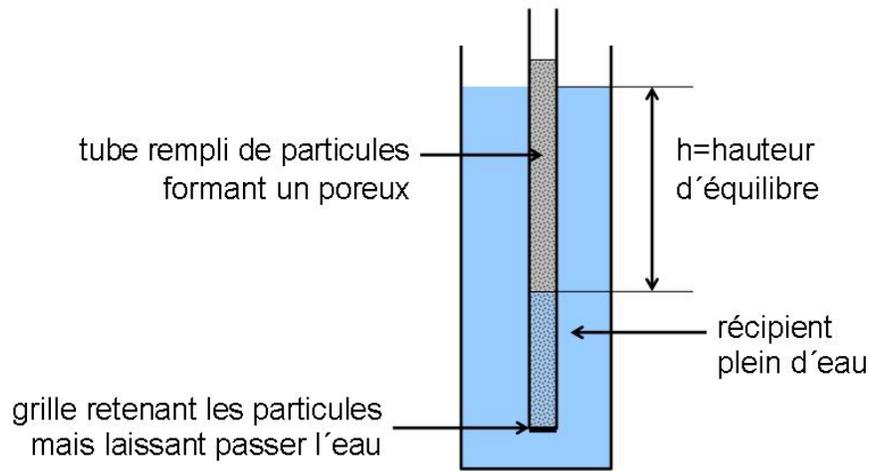


FIGURE 4.6 – Dispositif expérimental permettant d'estimer l'angle de contact des particules en se basant sur l'ascension capillaire dans un poreux. Une fois les particules rassemblées dans un tube, ce dernier est plongé dans un récipient plein d'eau. Le fond du tube est bouché par une grille retenant les particules et laissant passer l'eau. La hauteur d'équilibre permet d'estimer l'angle de contact moyen.

A partir de la hauteur d'équilibre notée h , nous déduisons l'angle de contact moyen des particules en suivant le calcul exposé ci-dessous. Le problème est traité par analogie avec la loi de Jurin.

- **Caractérisation du poreux**

On note Σ la surface spécifique du poreux qui s'exprime en $m^2.kg^{-1}$. Le poreux étant constitué de N particules de surface $s = \pi d^2$ et de masse $m = \pi/6 d^3 \rho_s$, il vient :

$$\Sigma = \frac{Ns}{Nm} = \frac{6}{\rho_s d}$$

Connaissant le volume V du poreux et sa masse M , on peut estimer ϕ sa fraction de vide par unité de volume ainsi que sa surface spécifique par unité de volume Σ_v .

$$\phi = 1 - \frac{M}{V\rho_s} \quad \Sigma_v = \frac{M}{V} \frac{6}{\rho_s d} \quad (4.1)$$

- **Analogie avec la loi de Jurin**

On note S la section du poreux et on considère une petite variation de la hauteur d'eau dh autour de sa valeur d'équilibre h . Cette variation entraîne une variation d'énergie capillaire notée dE_c et une variation d'énergie potentielle de pesanteur notée dE_g . dE_c s'écrit comme le produit de la surface supplémentaire couverte d'eau $\Sigma_v S dh$ avec l'énergie par unité de surface correspondant au mouillage $\sigma_{SL} - \sigma_{SG}$ d'où, à l'aide de la loi de Young-Dupré :

$$dE_c = \Sigma_v S dh (\sigma \cos(\theta))$$

En écrivant que la masse d'eau supplémentaire vaut $\rho_l S \phi dh$, on a de plus :

$$dE_g = \rho_l S \phi dh gh$$

À l'équilibre, $dE_c + dE_g = 0$, et on obtient :

$$h = \frac{\Sigma_v \sigma \cos(\theta)}{\rho_l \phi g} \quad (4.2)$$

Avec l'équation (4.1), on en déduit la relation :

$$h = \frac{M}{V} \frac{6}{\rho_s d} \frac{\sigma \cos(\theta)}{\left(1 - \frac{M}{V \rho_s}\right) \rho_l g} \quad (4.3)$$

De cette façon, nous obtenons les valeurs de θ rassemblées dans la deuxième partie de la table 4.1. Plusieurs remarques peuvent être faites à propos de cette mesure. Tout d'abord, il peut être difficile de repérer précisément la hauteur d'équilibre à cause de la cinétique d'imprégnation qui est très lente à la fin (évolution en $t^{1/2}$). La mesure est donc faite après plusieurs jours. À cela, s'ajoute le problème de la valeur de h . En effet, comme h varie en $\cos\theta/d$, on a des hauteurs d'équilibre très grandes pour les petites particules. Un poreux formé par 27g de particules de $30\mu\text{m}$ de diamètre occupant un volume de 17cm^3 donne, si θ vaut 115° une hauteur d'équilibre de plus de 1.5m. Nous avons essayé de surmonter ce problème en imposant une pression à l'entrée du tube contenant les particules. Malheureusement, pour les petites particules, il arrive que la pression soit trop forte et que le poreux se fragmente laissant naître des brèches où l'eau s'engouffre. Cette remarque nous amène à la dernière difficulté rencontrée : l'existence d'un chemin (pore) plus large que prévu fausse le résultat en donnant une valeur d'équilibre bien trop faible ce qui sous estime θ .

Les réserves évoquées à propos de chacune de ces deux méthodes d'estimation de θ ne permettent cependant pas d'expliquer les écarts visibles sur la table 4.1. Nous pensons que ces différences sont dues à l'hystérésis de l'angle de contact. Dans le cas où la particule pend sous une goutte, on mesure plutôt un angle compris entre l'angle d'équilibre et l'angle de reculée (la gravité tend à détacher

la particule en direction de l'air). Au contraire, lorsqu'on regarde progresser l'eau dans le poreux de particules, il s'agit de l'angle d'avancée. Ceci justifie le fait que les angles obtenus à partir des photographies sont toujours plus petits que ceux déduits de l'ascension capillaire. Nous aurons par la suite l'occasion de revenir sur cette notion d'hystérésis d'angle de contact.

4.2.3 Les particules réelles : tamisage et polydispersité

Souhaitant étudier l'effet du diamètre des particules sur les propriétés des monocouches aux interfaces, nous disposons de billes de verre de diamètre variable compris entre $20\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$. Des particules plus petites deviennent plus difficiles à manipuler (agrégats gênant la formation de monocouches homogènes, problème de visualisation, nécessité d'une protection respiratoire) alors que des particules plus grosses ne sont pas adaptées aux applications envisagées. Après un traitement chimique commun qui permet d'obtenir le même angle de contact sur toutes les particules tout en s'affranchissant de la reproductibilité de la silanisation, nous avons séparé ces particules selon leur taille. Pour cela, nous utilisons une tamiseuse équipée de tamis de différentes mailles. Ce procédé dure plusieurs heures à la suite desquelles la monodispersité des particules est évaluée. Tant que le résultat n'est pas satisfaisant, on recommence l'opération.

Grâce à une camera équipée d'un objectif à fort grossissement, nous photographions un grand nombre de particules (un millier environ). Les photographies sont ensuite analysées sous ImageJ afin d'obtenir le diamètre des billes. Un histogramme est construit et un fit gaussien est proposé. Les résultats typiques sont ceux de la Fig. 4.7.

La table 4.2 regroupe les caractéristiques des lots. Le nom de ceux-ci correspond à la maille en μm des tamis utilisés.

Comme on le voit dans la dernière colonne de la table 4.2 certains lots présentent une légère polydispersité. Le cas le plus important - dont la distribution est montrée sur la Fig. 4.8 - est celui du lot 80-90. La différence d'amplitude des deux distributions gaussiennes nous permet néanmoins de traiter ces lots comme monodisperses.

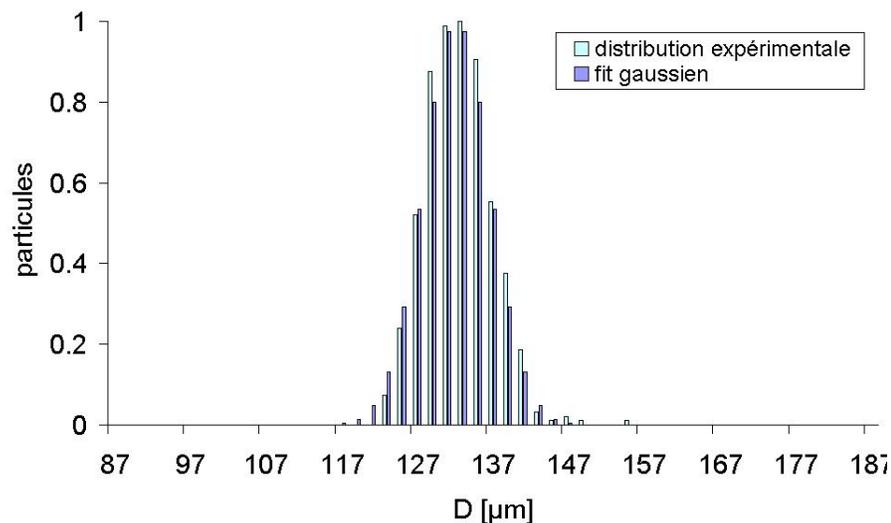


FIGURE 4.7 – Distribution normalisée en taille des particules du lot 125-140. Les résultats expérimentaux obtenus sur environ 600 particules peuvent être représentés de façon satisfaisante par une gaussienne centrée en $D = 134\mu\text{m}$ ayant un écart type $\sigma = 4.5\mu\text{m}$.

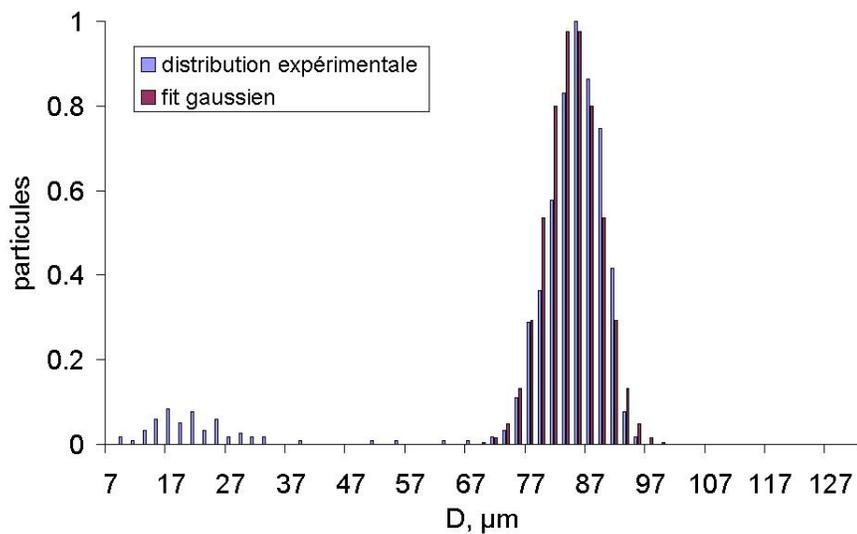


FIGURE 4.8 – Distribution normalisée en taille des particules du lot 80-90. Les mesures montrent un pic principal qui peut être reproduit correctement par une gaussienne centrée en $D = 86\mu\text{m}$ ayant un écart type $\sigma = 4.5\mu\text{m}$. Le second pic contient 60 particules sur un total de 695 particules et correspond à des particules et poussières de taille comprise entre $10\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m}$. Comme ce pic secondaire représente moins de 10% des particules en nombre, nous décidons de l'ignorer par la suite.

Lot de particules	D diamètre μm	σ écart type μm	nombre de particules utilisées	Polydispersité
25-38	32	4	1064	non
38-40	30	7	2084	non
40-45	43	5.5	1357	non
75-80	80	3	777	49 particules avec $D \in [10\mu\text{m } 50\mu\text{m}]$
80-90	86	4.5	695	60 particules avec $D \in [10\mu\text{m } 40\mu\text{m}]$
90-125	95	7	761	non
125-140	134	4.5	579	22 particules avec $D \in [10\mu\text{m } 50\mu\text{m}]$
140-150	146	4.5	369	23 particules avec $D \in [15\mu\text{m } 55\mu\text{m}]$
150-240	159	11	598	21 particules avec $D \in [15\mu\text{m } 55\mu\text{m}]$

TABLE 4.2 – Distributions des lots de particules obtenus à partir de l'analyse de photographies contenant plusieurs centaines de particules. Un fit gaussien est proposé. Le nombre de petites particules et poussières (de taille comprise entre $10\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$) est suffisamment faible pour que nous les négligions.

Nous retiendrons donc de cette section que nos particules hydrophobes s'approchent assez bien du système modèle. Il reste cependant des différences notamment dans leur distribution en taille et leur hydrophobicité. En effet, il est impossible d'obtenir une parfaite monodispersité. L'écart type mesuré est néanmoins toujours inférieur à 10%.

L'autre écart au système modèle réside dans l'angle de contact. D'une part parce que celui-ci n'a pas pu être varié au delà de 112° : angle de reculée maximal obtenu pour une silanisation complète avec du perfluorosilane. D'autre part, parce que nos particules présentent un hystérésis de l'angle de contact. Nos deux méthodes de caractérisation mesurant l'angle de reculée et d'avancée montrent une différence de l'ordre de 10° . Cet aspect est important pour la suite.

4.3 Radeau compact de particules

Nos particules sont désormais parfaitement caractérisées : forme, densité, taille et angle de contact, si bien que nous nous intéressons ici aux radeaux compacts qu'elles peuvent former à la surface d'un liquide. Nous commençons par définir le terme radeau compact et donnons l'origine microscopique de ces assemblages entre particules. Nous introduisons ensuite la densité surfacique en particules ϕ , paramètre essentiel pour décrire ces radeaux et proposons une première méthode qui permet d'obtenir une mesure expérimentale de cette grandeur. Enfin, nous soulignons l'importance de ce taux de couverture à la lumière des travaux de Lagubeau [Lagubeau 10].

4.3.1 De la particule au radeau : préparation des surfaces

Il existe des forces d'interaction d'origine capillaire entre les particules qui font que lorsqu'elles sont placées aux interfaces ces dernières se regroupent spontanément en radeaux plus ou moins compacts [Monteux 07b]. Le poids de ces particules bien que faible devant les forces capillaires suffit à déformer le ménisque et crée ainsi des interactions de portée κ^{-1} , la longueur capillaire. Nous supposons ici que les particules ne sont ni chargées ni polarisées et qu'elles n'ont pas d'interactions supplémentaires d'origine électrostatique.

Il en résulte que les radeaux qui se forment spontanément aux interfaces ont une densité surfacique en particules bien déterminée et qui est propre à chaque type de particules considéré. Ici, comme dans toute la suite de ce document, nous définissons la densité surfacique de particules comme le rapport de la surface occupée par les particules par la surface d'interface correspondante. Nous notons ϕ cette densité surfacique.

La valeur "naturelle" de ϕ peut-être augmentée en forçant des particules supplémentaires à s'insérer dans les trous du radeau.

Une méthode utilisée pour se faire, consiste à rouler une goutte enrobée sur une surface recouverte de particules [Lagubeau 10]. Il se forme alors un radeau unique couvrant toute la goutte. La densité surfacique de ce dernier est ajustée via la longueur de roulage. Plus la goutte est roulée et plus ϕ augmente. Comme nous le verrons par la suite, sa valeur de saturation dépend des propriétés des particules.

S'il l'on travaille avec des interfaces dont la taille caractéristique est supérieure à la longueur capillaire, les gouttes enrobées se transforment en crêpes gravitaires. Pour de tels objets, la valeur de ϕ obtenu après roulage peut-être de nouveau ajusté en aspirant ou en injectant de l'eau dans la crêpe. À chaque fois que nos expériences font intervenir des crêpes enrobées, leur densité surfacique a été contrôlée par ce procédé.

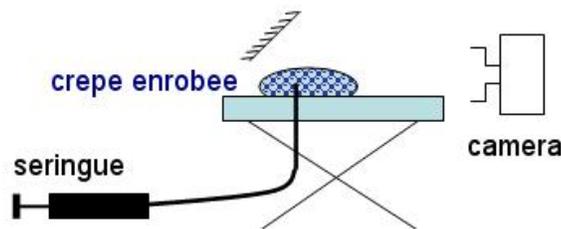


FIGURE 4.9 – Schéma du dispositif expérimental permettant d'ajuster la densité surfacique en particules en modifiant le volume enrobé tout en gardant le nombre de particules constant. La goutte enrobée est perfusée par une seringue, on suit son allure avec une caméra.

En pratique, la crêpe s'enrobe tout d'abord en roulant sur une surface couverte de particules libres. Elle est ensuite transférée sur une plaque horizontale munie d'une seringue afin d'ajuster le volume d'eau contenu à nombre de particules donné. Ce dispositif est schématisé sur la Fig. 4.9. Nous avons également installé une caméra et un miroir afin de suivre l'allure de la goutte enrobée. Les photographies correspondant aux phases d'aspiration et d'injection sont présentées sur les Fig. 4.10 et 4.11. Ces images rappellent celles obtenues dans [Monteux 07b]

Au voisinage de la transition de "jamming" qui marque le passage entre une couverture non compacte et une couverture contrainte, la crêpe enrobée "s'affaisse". Ce comportement peut être repéré assez précisément par le suivi du diamètre ou de la surface de la goutte en fonction de son volume. Les courbes extraites des photographies de la Fig. 4.10 sont présentées sur la Fig. 4.12. On y voit qu'au moment où les trous disparaissent de la face supérieure, le diamètre présente un minimum local. L'évolution de la surface de la goutte laisse quant à elle apparaître une rupture de pente. Tant que la densité surfacique en particule n'est pas compacte, tout se passe comme si la goutte n'était pas enrobée. Au seuil de jamming, la face supérieure de la crêpe est contrainte et il devient difficile de réduire sa surface. À la manière d'un accordéon, la face latérale encaisse les

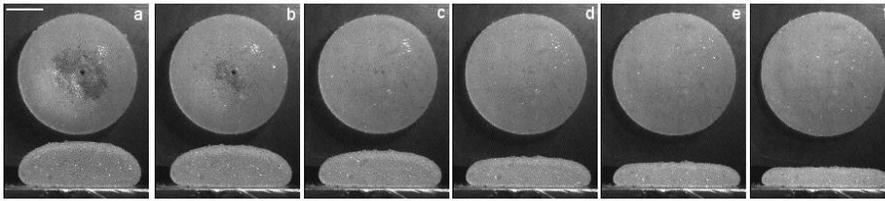


FIGURE 4.10 – Vue de dessus (en haut) et de côté (en bas) d'une crêpe enrobée "perfusée", la barre blanche représente 1mm. L'eau est peu à peu aspirée. On observe dans un premier temps, la disparition des trous présents dans la couverture de particules (a, b) et ce jusqu'à la transition de "jamming" (c). Dans une seconde phase, la face supérieure de la goutte dont la densité surfacique ne semble pas varier descend progressivement (d, e, f). Les déformations sont alors encaissées par la face latérale de la goutte. Le volume maximal de la goutte est de l'ordre de 500mm^3 , entre deux photographies, on retire 50mm^3 .

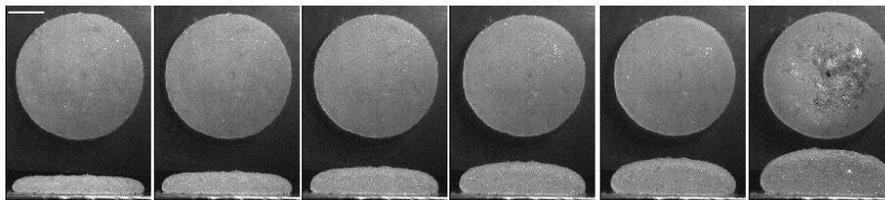


FIGURE 4.11 – Une fois le liquide aspiré, celui-ci est réinjecté dans la crêpe enrobée via la même seringue. Ici encore on photographie simultanément la goutte de dessus (en haut) et de côté (en bas) et la barre blanche représente 1mm. On observe alors une évolution très similaire à celle que l'on obtiendrait en déroulant les photographies obtenues par aspiration du liquide dans le sens antichronologique. Tout d'abord, la face supérieure de la goutte remonte progressivement alors que sa densité surfacique semble constante. Les variations de forme se situent au niveau de la courbure latérale et du diamètre de la goutte. Si plus de liquide est injecté, il finit par apparaître des trous dans la couverture de la face supérieure. Le volume maximal de la goutte est de l'ordre de 500mm^3 , entre deux photographies, on injecte 50mm^3 .

déformations : le diamètre augmente alors que la surface diminue de moins en moins vite.

A la vue des Fig. 4.10 et 4.11, la manoeuvre apparaît réversible mais ce n'est en réalité pas le cas. En effet, si on suit l'évolution du diamètre de la goutte sur un cycle d'aspiration-injection, on s'aperçoit qu'elle présente un hystérésis. Curieusement, comme on le voit sur la Fig. 4.13, ce n'est pas le cas de la hauteur de la goutte. Il convient ici de souligner que la crêpe a été "dégonflée" bien en deça du volume minimal de 150mm^3 figurant sur la Fig. 4.13. De ce fait, le diamètre mesuré pour 150mm^3 est déjà dans l'hystérésis.

On interprète ce phénomène par le fait que les principales déformations subies par la goutte enrobée au-delà d'une certaine densité surfacique de l'ordre de celle du "jamming" se situent sur sa face latérale. Par conséquent, on s'attend à ce que la densité surfacique de la face supérieure reste quasiment constante pendant tout le régime durant lequel les réorganisations entre grains sont

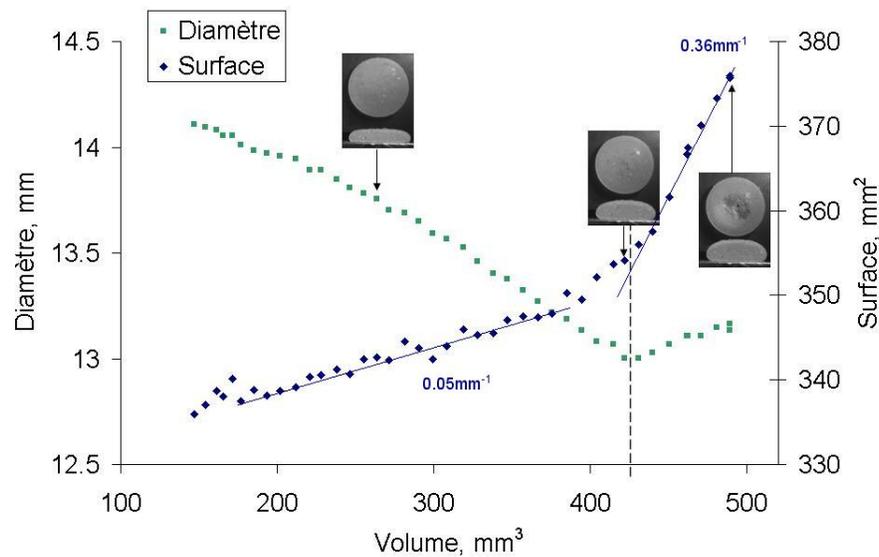


FIGURE 4.12 – Évolution du diamètre de la goutte enrobée et de sa surface en fonction du volume de liquide. Ces courbes correspondent à l’aspiration du liquide. On relève que la disparition des trous dans la couverture qui peut être associée à la transition du jamming correspond à un minimum local du diamètre ainsi qu’à une rupture de pente de la surface de la goutte (de 0.36mm^{-1} à 0.05mm^{-1}).

principalement confinées sur la face latérale. Notons que cet hystérésis entre injection et aspiration de liquide dans une goutte enrobée a déjà été reporté par [Monteux 07b]. Dans ces travaux, la différence de pression observée est attribuée aux réarrangements entre particules.

Par la suite, on se placera toujours à la transition d’affaissement de la crêpe. Comme de toutes façons, au delà de ce seuil, les déformations sont encaissées par les faces latérales, la face supérieure a un état que l’on peut considérer comme constant.

Pour fixer les idées, notons enfin que dans le cas de particules sphériques et monodisperses, la densité surfacique maximale pouvant être obtenue en gardant toutes les particules dans le même plan, correspond à un arrangement hexagonal compact et vaut : $\phi_{hc} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0.91$.

4.3.2 Mesure expérimentale de la densité surfacique d’un radeau

Nous avons choisi ici de mesurer la distance moyenne entre particules sur des clichés de nos interfaces. De cette distance, connaissant le diamètre de nos particules, il est possible d’obtenir la densité surfacique.

Du fait du grossissement des photographies, la mesure de la distance entre particules, d^* , n’est possible que pour certains lots. La méthode utilisée consiste à faire une transformée de Fourier des clichés sous le logiciel ImageJ et de relever les valeurs correspondantes. Les lots de particules étant

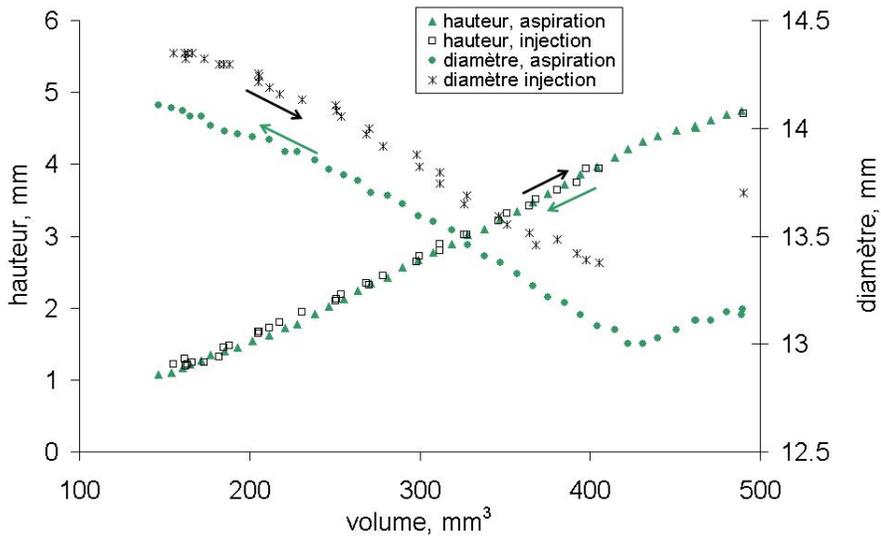


FIGURE 4.13 – Évolution du diamètre et de la hauteur d’une goutte enrobée en fonction du volume de liquide. Les symboles pleins correspondent à l’aspiration du liquide, les symboles vides, à l’injection. Le diamètre qui reflète les déformations subies par la face latérales montre un hystérésis. Ce n’est pas le cas de la hauteur de la goutte qui suit la tension de surface effective générée par la couverture compacte. Enfin notons que nos données s’arrêtent pour un volume de l’ordre de 150 mm³. Dans l’expérience, la crêpe a été dégonflée en deçà de ce volume et c’est pourquoi les diamètres mesurés pour 150 mm³ ne sont pas égaux.

quasi-monodisperses, il est possible d’observer des zones "cristallines" où la structure hexagonale compacte est visible. L’exécution d’une transformée de Fourier sur une telle zone donne logiquement six points. Lorsque le degré de cristallisation est moindre, on obtient plutôt un cercle. C’est toujours le cas si on prend en compte toute la surface de la crêpe : aucune direction n’est privilégiée à cette échelle. Notons de plus que pour chaque lot nous réalisons au moins dix transformées de Fourier à partir de dix crêpes enrobées.

La fig. 4.14 montre une photographie typique de l’interface ainsi que quelques transformées de Fourier correspondantes.

Nous avons tracé sur la Fig. 4.15 les diamètres de particules obtenus lors de la caractérisation des lots (d) en fonction des distances inter particules fournies par les transformées de Fourier (d^*). Tous les points se situent sous la première bissectrice ce qui signifie que de telles interfaces ont une densité surfacique supérieure à celle du jamming.

Pour aller plus loin, on exprime la densité surfacique, ϕ , en fonction du rapport d^*/d . Comme on le voit sur la Fig. 4.16 :

$$\phi = \frac{\frac{\pi d^2}{8} - \frac{3S}{2}}{\frac{\sqrt{3}d^{*2}}{4}} \tag{4.4}$$

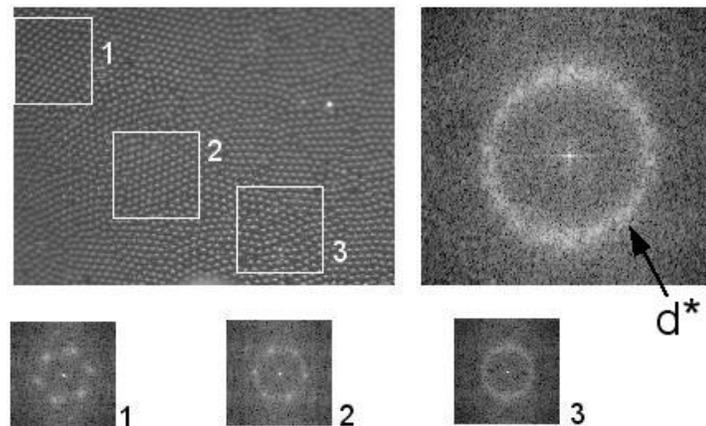


FIGURE 4.14 – En haut à gauche une photographie représentative de la surface supérieure de la crêpe enrobée. Les particules appartiennent au lot 125-140. À droite, la transformée de Fourier réalisée sur l'ensemble de cette image. On y voit un cercle régulier dont le rayon correspond à la distance moyenne entre particules. En bas et de gauche à droite, les résultats obtenus en faisant les transformées de Fourier sur chacun des trois cadres numérotés de 1 à 3. La signature de l'arrangement compact hexagonal est bien visible pour 1 et 2.

où S désigne l'aire de chevauchement entre deux particules, en rouge sur la Fig. 4.16.

Comme l'angle θ_1 de la Fig. 4.16 vaut : $\theta_1 = \arccos(\frac{d^*}{d})$, il vient :

$$S = \frac{d^2}{2} \left(\arccos\left(\frac{d^*}{d}\right) - \frac{d^*}{d} \sin\left(\arccos\left(\frac{d^*}{d}\right)\right) \right) \quad (4.5)$$

En appliquant les expressions (4.4) et (4.5) avec les valeurs trouvées expérimentalement pour d^*/d , on obtient que d^*/d est compris entre 0.89 et 0.96 avec une moyenne autour de 0.92. Les densités surfaciques associées sont comprises entre 0.95 et 0.99 avec une moyenne à 0.975. On remarque aussi que la dispersion des données est assez faible. On note que tous les rapports d^*/d sont inférieurs à 1 c'est-à-dire que ces surfaces sont toujours au-dessus du jamming. Enfin, comme d^*/d reste supérieur à $\sqrt{3}/2$, l'aire de "chevauchement" entre particules se limite aux zones rouges de la Fig. 4.16 ce qui valide nos calculs a posteriori.

4.3.3 Importance de la densité surfacique

L'effet de la densité surfacique de la monocouche ou du radeau sur ses propriétés a été assez peu étudié et c'est à Lagubeau [Lagubeau 10] que l'on doit les travaux les plus complets sur ce sujet. On reprend ici brièvement son analyse que l'on peut résumer ainsi. En dessous d'une densité surfacique limite ϕ_{lim} , proche de la densité maximale permise en gardant les particules dans le même plan, les interfaces air/eau se comportent *en statique*, comme si elles ne contenaient pas de particules. Par exemple des gouttes restent sphériques [Aussillous 06]. Si la densité surfacique dépasse ϕ_{lim} , les

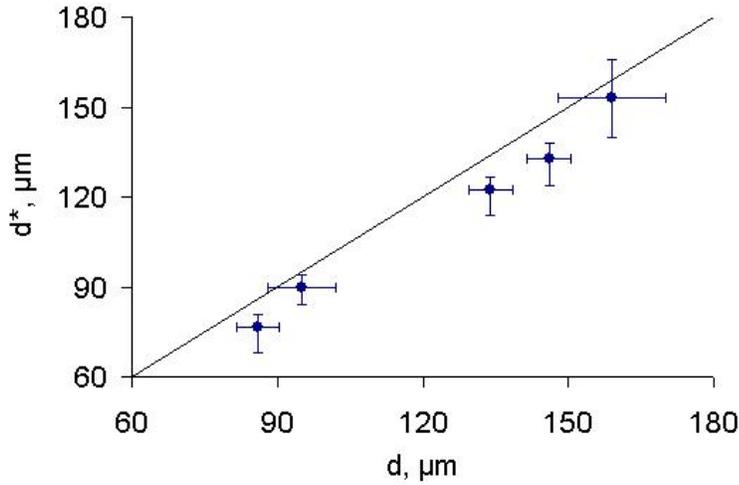


FIGURE 4.15 – Distance inter particule d^* en fonction du diamètre des particules d pour des crêpes réalisées avec les lots suivants : 80-90, 90-125, 125-140, 140-150 et 150-240. Les barres d'erreur font état de la dispersion des mesures. On remarque que tous les points se trouvent en dessous de la première bissectrice ce qui indique que nous avons des densités surfaciques supérieures à celle d'une couche hexagonale compacte valant 0.906 environ. Ceci n'est possible que si les particules ne sont pas toutes exactement dans le même plan.

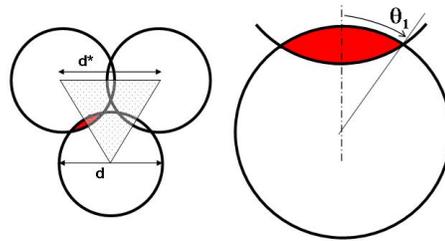


FIGURE 4.16 – À gauche : schéma d'une vue de dessus de trois particules de diamètre d , séparées d'une distance d^* telle que $d > d^*$.

objets qu'ils s'agissent de bulles ou de gouttes enrobées, montrent des propriétés différentes. Il est notamment possible d'observer des formes de gouttes particulières, qui ne correspondent pas à celles que l'on obtiendrait si l'interface avait une énergie de surface. Là encore, le lecteur peut se reporter aux références [Subramaniam 06b], [Monteux 07b], [Kam 99].

Plus quantitativement, Lagubeau a mesuré la force s'exerçant sur une fibre se déplaçant dans une monocouche de particules de densité surfacique variable : Fig. 4.17. Au dessous d'une densité seuil, aucune force n'est mesurable et tout se passe comme s'il n'y avait pas de particules. Ensuite la force croît exponentiellement avec la densité surfacique et ce jusque vers $\phi \approx 0.9$. Au delà, la force sature à sa valeur maximale quelque soit la densité surfacique. À la lumière de ce travail, on peut donc interpréter la différence de comportement *statique* des interfaces chargées comme une conséquence

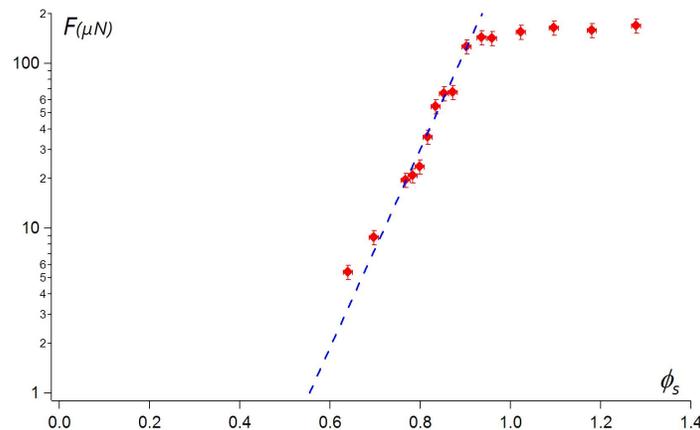


FIGURE 4.17 – Représentation semi-logarithmique de la force subie par une fibre se déplaçant dans une monocouche de particules en fonction de sa densité surfacique. Les particules hydrophobes sont des billes de verre silanisées situées à l’interface eau/air. Figure extraite de [Lagubeau 10].

des contacts entre grains qui permettent de bloquer les particules le long d’une interface comportant des courbures macroscopiques ne correspondant plus à celles données par la loi de Laplace. En effet, si la courbure microscopique de chacun des ménisques reliant les particules obéit toujours à la loi de Laplace, elle ne correspond plus à la courbure macroscopique observée et qui est due au réseau de forces dans la couverture de particules contraintes. Afin de décrire cette interface à l’échelle macroscopique, il faut alors faire appel à une tension de surface effective qui prend en compte la pression entre grains. Cette analyse est partagée par Kam et Rossen [Kam 99] qui attribuent les anomalies de pression capillaires de bulles enrobées aux ménisques microscopiques situés entre les particules.

Les effets *dynamiques* de la densité surfacique de ces interfaces ont aussi été étudiés par Lagubeau. A notre connaissance, les autres travaux de la littérature traitant des propriétés dynamiques des monocouches de particules ne prennent pas en compte ce paramètre essentiel. Lagubeau étudie ce problème via les oscillations d’une goutte enrobée. Il mesure la viscosité de surface de la monocouche à partir de la largeur du pic de résonance. La Fig. 4.18 montre l’évolution de la viscosité effective de la goutte en fonction de sa densité surfacique en particules. On observe ici aussi que jusque vers $\phi_{lim} \approx 0.9$, la viscosité effective de la goutte est comparable à celle d’une goutte non enrobée. Au delà, elle croît fortement avec ϕ laissant penser que l’ensemble des frottements entre grains est de plus en plus dissipatif.

En guise de conclusion, nous soulignons la nécessité de maîtriser non seulement les propriétés individuelles des particules mais aussi la densité surfacique des monocouches étudiées. La méthode

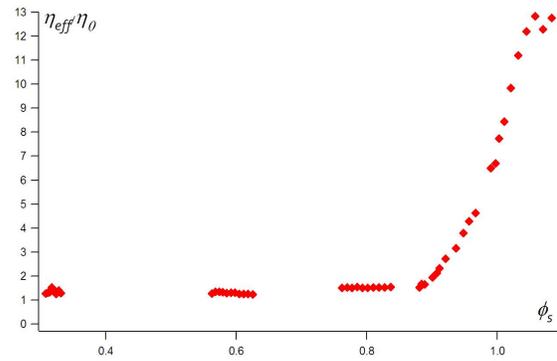


FIGURE 4.18 – Figure extraite de [Lagubeau 10]. Évolution du rapport entre la viscosité effective de la goutte enrobée η_{eff} et la viscosité du liquide qui la compose η_0 en fonction de la densité surfacique de particules.

de préparation des crêpes enrobées présentée ci-dessus donne des résultats encourageant. En effet, les mesures de densité surfacique par transformée de Fourier sont très proches d'une interface à une autre. Pour aller plus loin, nous présentons dans le chapitre suivant une méthode basée sur la propagation des ondes capillaires et qui permet de caractériser les propriétés dynamiques des interfaces que nous utilisons.

Chapitre 5

Caractéristiques d'une monocouche de particules : analogie avec une membrane

Sommaire

5.1	L'expérience	146
5.1.1	Les lots étudiés	146
5.1.2	Dispositif expérimental	148
5.1.3	Traitement des données	148
5.2	Modèle théorique	150
5.2.1	Équation de propagation	150
5.2.2	Discussion du modèle	151
5.2.3	Module de courbure B	152
5.3	Confrontation entre expériences et théorie	157
5.3.1	Lots monodisperses : effet de la taille des particules	157
5.3.2	Effet de la polydispersité	159
5.3.3	Effet de l'angle de contact	164
5.4	Discussion sur la densité surfacique	166
5.4.1	Tension de surface effective et reproductibilité	166
5.4.2	Modification de la densité dans le cas dynamique	168
5.4.3	Cas des particules peu hydrophobes	169

La première fonction de ce chapitre consiste à caractériser les monocouches de particules et plus précisément à évaluer leurs propriétés dynamiques en fonction de paramètres tels que la taille des particules, leur angle de contact ou encore leur polydispersité. À cela, s'ajoute une utilité majeure : nous assurer via la reproductibilité de nos résultats de notre faculté à contrôler la densité surfacique de grains qui, comme nous l'avons vu précédemment, a souvent été oubliée dans la littérature alors qu'elle joue un rôle essentiel.

5.1 L'expérience

Nous présentons ici l'expérience à proprement parlée. Nous justifions tout d'abord le choix des lots de particules étudiés et décrivons le dispositif permettant l'étude des ondes capillaires. Nous terminons avec la façon dont sont extraites, à partir de nos films, les relations de dispersions expérimentales des ondes.

5.1.1 Les lots étudiés

L'étude des ondes capillaires se fait sur des crêpes préparées par la méthode explicitée dans l'état de l'art et confinées dans des récipients de dimensions typiques 2cm par 3cm.

Ces crêpes sont enrobées par des particules prises dans les lots figurant dans la table 5.1. Des mélanges entre lots ont aussi été considérés. Ils figurent également dans la table 5.1. Pour un angle de contact donné, nous avons donc varié non seulement le diamètre des particules mais aussi leur polydispersité. De même à distribution en taille égale, nous avons regardé l'influence de leur hydrophobicité via leur angle de contact.

Particules enrobantes	D diamètre μm	σ écart type μm	θ °
25-38	32	4	112
40-45	43	5.5	112
80-90	86	4.5	112
90-125	95	7	112
125-140	134	4.5	112
140-150	146	4.5	112
150-240	159	11	112
AL105	60		97
AL85	60		78
mélange	lots et proportion		θ °
mélange 10	140-150 et 25-38 (1 :2)		112
mélange 11	140-150 et 75-80 (1 :2)		112
mélange 12	75-80 et 25-38 (1 :2)		112
mélange 13	140-150 et 25-38 (1 :4509)		112
mélange 15	75-80 et 25-38 (1 :488)		112

TABLE 5.1 – Propriétés des particules utilisées pour l'étude de la propagation des ondes capillaires dans des interfaces composites avec des densités surfaciques supérieures à celles du jamming.

Une fois les crêpes préparées nous étudions la propagation des ondes capillaires via le dispositif expérimental présenté au paragraphe suivant.

5.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous utilisons est schématisé sur la Fig. 5.1. Il comprend une crêpe enrobée, une lame vibrante et une camera rapide permettant l'acquisition de films. La crêpe est préparée selon le protocole décrit précédemment. Afin d'éviter que cette dernière "n'échappe" à la lame vibrante, elle est confinée dans un petit récipient de taille centrimétrique. Les parois de cette boîte sont découpées pour qu'elles ne perturbent pas le visionnage des ondes. Une lame en verre recouverte d'un film de paraffine est attachée à un pot vibrant et reproduit donc les oscillations de ce dernier. La présence d'un film de paraffine permet d'assurer un angle de contact proche de 90° avec la surface et donc de s'affranchir de la formation d'un ménisque important entre la crêpe et la lame et qui a pour effet d'encaisser sans les transmettre les oscillations de la lame. L'angle d'avancée sur la paraffine vaut 102° , l'angle de reculée 85° .

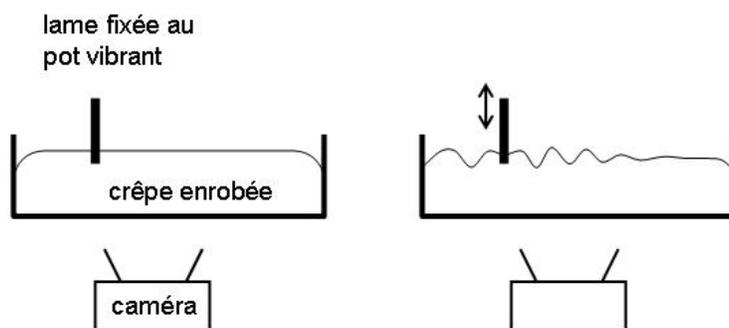


FIGURE 5.1 – Dispositif expérimental permettant l'étude de la propagation des ondes capillaires à la surface d'une crêpe enrobée. La crêpe est confinée dans un récipient rectangulaire de 2cm par 3cm environ. La lame est fixée à un pot vibrant dont elle transmet les oscillations. Une camera rapide enregistre une vue de coté de la crêpe et permet ainsi de suivre la propagation des ondes. À gauche le système est au repos, à droite les ondes sont générées.

5.1.3 Traitement des données

Grâce à la caméra rapide, nous enregistrons des films à 900 images par seconde. Ces films sont composés d'une succession de photographies semblables à celle de la Fig. 5.2. On y voit, les ondes capillaires se propager à la surface de la crêpe (partie blanche). La lame vibrante est visible à gauche et la zone noire correspond à l'air ambiant.

La fréquence de vibration de la lame f étant connue avec précision, nous avons choisi de déterminer la célérité des ondes c à partir de leur longueur d'onde λ : $c = f\lambda$. La longueur d'onde est quant



FIGURE 5.2 – Photographie typique de notre expérience. À gauche, la lame oscillante, la partie supérieure de la photographie (sombre) et la partie inférieure (claire) correspondent respectivement à l'air ambiant et à la crêpe enrobée. L'interface est parcourue par des ondes capillaires de la gauche vers la droite le long de l'axe z . Leur amplitude décroît du fait de la dissipation. La fréquence d'oscillation de la lame f vaut 400Hz, le lot de particule utilisé est 140-150.

à elle mesurée sur un diagramme spatio-temporel obtenu grâce au logiciel ImageJ. Un exemple est montré sur la Fig. 5.3.

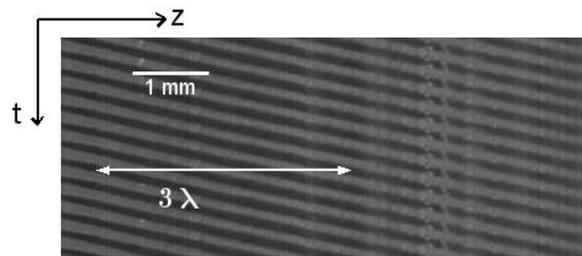


FIGURE 5.3 – Diagramme spatio-temporel typique obtenu avec le logiciel ImageJ à partir du film. Le temps se déroule verticalement du haut vers le bas (la périodicité temporelle est visible le long d'un axe vertical). Horizontalement, on se déplace dans l'espace et ce, le long d'une ligne autour de laquelle oscille l'interface : c'est là que l'on mesure la périodicité spatiale cherchée. Sur cet exemple, la fréquence d'oscillation est 400Hz et les particules appartiennent au lot 140-150.

Avec chaque lot, on répète cette opération pour différentes fréquences d'excitation allant de 100Hz à 1000Hz. Nous ne pouvons aller au delà de ces deux limites : les fréquences plus basses produisent des longueurs d'ondes qui deviennent comparable avec la taille de notre récipient quant aux fréquences plus élevées, l'amplitude des oscillations n'est pas suffisantes pour que ces dernières soient observables à l'interface.

Enfin, notons qu'en faisant plusieurs diagrammes spatio-temporels le long d'une ligne verticale à des distances variables de la lame, on peut estimer en chaque point l'amplitude des oscillations et en déduire la dissipation. Ceci est présenté dans la Fig. 5.4.

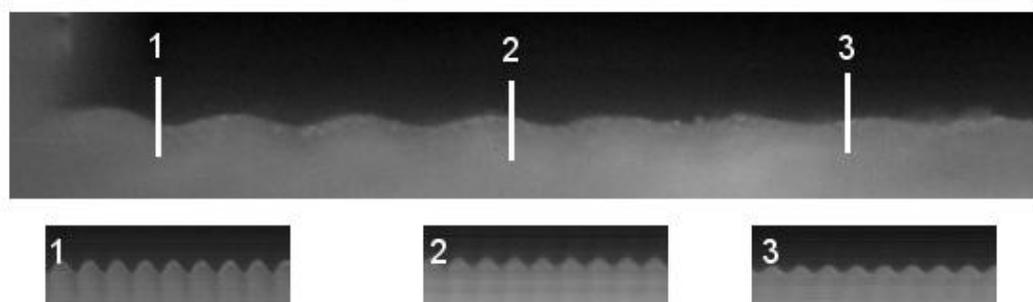


FIGURE 5.4 – Estimation de la dissipation : l'amplitude des oscillations peut être évaluée en plusieurs points. Ceci rend compte de l'amortissement. Des diagrammes spatio-temporels sont effectués le long de chacun des trois segments dessinés sur la photographie du haut. Les résultats sont montrés en dessous. Pour chaque diagramme spatio-temporel, le temps se déroule horizontalement de la gauche vers la droite.

5.2 Modèle théorique

Dans cette partie, on cherche à comparer les relations de dispersions obtenues expérimentalement à un modèle théorique dans lequel l'interface a une certaine inertie (celle des particules), un module de compression (tension de surface) et une rigidité de courbure. De cette comparaison, on déduit les propriétés des monocouches compactes de particules. On estime aussi la reproductibilité de la préparation des surfaces.

5.2.1 Équation de propagation

On se place ici dans le cas où le fluide a une profondeur infinie. Nous aurons l'occasion de justifier ceci par la suite. L'équation de propagation des ondes de surface, en absence de particules, est donnée par [Guyon 91] :

$$c^2 = \frac{g}{k} \left(1 + \frac{\sigma k^2}{\rho g} \right) \quad (5.1)$$

avec c la célérité des ondes, k le module du vecteur d'onde, σ la tension de surface du fluide et ρ sa densité.

À cette équation (5.1), il faut rajouter d'une part, la contribution élastique de la rigidité de courbure de l'interface, et d'autre part, une correction due à l'inertie des particules. La rigidité de courbure de l'interface, que l'on retrouve dans le dernier terme du membre de droite de l'équation de propagation modifiée (5.2), s'écrit [Landau a] :

$$\rho c^2 = Bk^3$$

avec B le module de élastique courbure. On discutera son expression dans le paragraphe suivant. Le terme tenant compte de l'inertie des particules correspond quant à lui au second terme du membre de

gauche de l'équation de propagation modifiée (5.2) où on désigne par ρ_0 la densité de la monocouche de particules et par a son épaisseur moyenne.

$$c^2 \left(1 + \frac{\rho_0}{\rho} ak \right) = \frac{g}{k} \left(1 + \frac{\sigma k^2}{\rho g} + B \frac{k^4}{\rho g} \right) \quad (5.2)$$

5.2.2 Discussion du modèle

Nous revenons ici brièvement sur l'hypothèse de profondeur infinie dans laquelle nous nous sommes placés. Pour la gamme des modules des vecteurs d'onde sondée, on note que si $h=5\text{mm}$ - ce qui correspond à la profondeur de nos crêpes - $th(kh) \approx 1$. Notre hypothèse est donc justifiée.

En comparant l'importance relative des termes du membre de droite l'équation de propagation modifiée (5.2), il est possible de mettre en évidence différents régimes selon la gamme de module de vecteur d'onde sondée.

Tout d'abord, si l'on regarde le terme de gauche de l'équation de propagation modifiée (5.2), il apparaît que l'inertie des particules a pour effet de diminuer la célérité des particules et ce, d'autant plus que k est grand. Plus précisément, cette contribution est importante dès que :

$$k > \frac{\rho}{\rho_0 a} = \frac{3\rho}{2\pi\rho_s \phi a}$$

En considérant que la densité surfacique en particules ϕ est de l'ordre 0.9, il vient pour les plus petites particules étudiées (diamètre de $32\mu\text{m}$) $k > 31000\text{m}^{-1}$ et pour les plus grosses particules (diamètre de $159\mu\text{m}$) $k > 4000\text{m}^{-1}$. Comme la gamme de vecteurs d'ondes sondée s'étend de 1000m^{-1} à 12000m^{-1} environ, cet effet sera essentiellement visible pour les grosses particules et aux grands vecteurs d'onde. L'inertie des particules n'est donc en général pas négligeable par rapport à l'inertie du fluide.

Ensuite, il existe une limite capillaire qui a lieu pour :

$$k > \kappa = \sqrt{\rho g / \sigma} \approx 400\text{m}^{-1}$$

Dans la pratique, on ne sonde que des vecteurs d'onde supérieurs à 1000m^{-1} si bien que l'on est toujours dans le régime capillaire. Le premier terme du membre de gauche de l'équation (5.2) est donc négligeable.

Une autre transition a lieu lorsque la contribution du rappel élastique de la membrane devient de l'ordre de celle du terme capillaire. Ceci s'écrit :

$$k > \sqrt{\sigma / B}$$

soit en explicitant B avec l'expression (5.9) que nous utilisons dans la suite

$$kd > 2.4$$

Cela fournit : $k > 37500m^{-1}$ pour les plus petites particules utilisées et $k > 7500m^{-1}$ pour les plus grosses. Cet effet sera donc d'autant plus visible que le nombre d'onde est élevé et que les particules sont grandes.

La dernière coupure provient du caractère granulaire de l'interface : notre modélisation continue n'a en effet plus lieu d'être dès que la longueur d'onde est de l'ordre de quelques diamètres de particules. Ceci impose :

$$kd > 2\pi$$

Pour les plus grosses particules utilisées, kd est de l'ordre de 2 et la modélisation continue de l'interface atteint ses limites de validité.

5.2.3 Module de courbure B

Le module élastique de courbure associé à des particules aux interfaces a été étudié dans la littérature. Notons que ce module élastique correspond à une approche tridimensionnelle du problème qui tient compte notamment des modes de déformation hors du plan. Par ailleurs, il a également été proposé de caractériser les propriétés mécaniques de ces interfaces chargées en les assimilant à une membrane continue caractérisée par son module d'Young [Vella 04]. Dans ce cas, l'approche est bidimensionnelle et seules les compressions ou dilatations sont considérées. La pertinence de ces deux modules élastiques est discutée dans [Yeung 07] et [Vella 07]. Ces deux analyses ne sont pas opposées et, dans une certaine mesure, une correspondance entre les deux grandeurs peut-être établie [Lagubeau 10]. De notre point de vue, nos expériences seront mieux représentées en considérant les modes de déformation de courbure. De plus, le caractère discret des grains et le fait qu'il n'y en ait qu'une monocouche ne nous paraît pas compatible avec un modèle de membrane homogène et isotrope. Pour cela, nous choisissons d'utiliser un module élastique de courbure.

Présentation de deux modèles

Les deux modèles suivants proposent de déterminer le module élastique de courbure en fonction des propriétés des particules. Kralchevsky et al. [Kralchevsky 05] proposent une expression analytique approchée alors que Aveyard et al. [Aveyard 03] présentent des résultats numériques. Dans les deux cas, le principe est le même : on exprime l'énergie libre d'une interface courbée contenant la monocouche de particules et on identifie le module cherché en calculant les variations de l'énergie

libre en fonction de la courbure de l'interface. Nous ne nous intéressons ici qu'aux monocouches compactes c'est-à-dire dont la densité surfacique est celle du "jamming" : $\pi/2\sqrt{3}$

Nous présentons tout d'abord l'approche de Krachelvsky et al. [Kralchevsky 05].

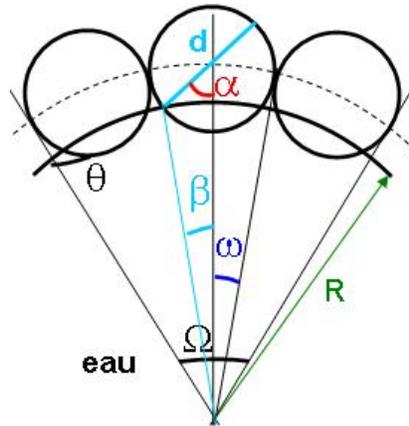


FIGURE 5.5 – Schéma représentant une interface liquide vapeur couverte d'une monocouche compacte de particules de diamètre d et d'angle de contact θ .

Si l'on considère la portion d'interface d'aire $A = \Omega R^2$ schématisée sur la Fig. 5.5, il vient pour l'énergie interfaciale :

$$W = (A - 2\pi R^2 (1 - \cos(\beta)) N_p) \sigma_{12} + \pi/2d^2 (1 - \cos(\alpha)) N_p \sigma_{1p} + \pi/2d^2 (1 + \cos(\alpha)) N_p \sigma_{2p} \quad (5.3)$$

avec N_p le nombre de particules dans A , σ_{12} la tension interfaciale entre la phase 1 (liquide) et la phase 2 (air), σ_{1p} la tension interfaciale entre le liquide et la particule et enfin σ_{2p} la tension interfaciale entre l'air et la particule.

Les trois termes du membre de droite sont associés (de gauche à droite, respectivement) aux trois contributions suivantes :

- l'énergie de surface associée à l'interface eau/air
- l'énergie de surface due à la partie mouillée de chaque particule
- l'énergie de surface de la partie non mouillée de chaque particule

On remarque qu'en utilisant la loi de Young-Dupré et en notant θ l'angle de contact entre le liquide et les particules, les deux derniers termes peuvent se mettre sous la forme :

$$\pi/2d^2 (1 - \cos(\alpha)) N_p \sigma_{1p} + \pi/2d^2 (1 + \cos(\alpha)) N_p \sigma_{2p} = -\pi/2d^2 N_p \sigma_{12} \cos(\theta) \cos(\alpha) + \pi/2d^2 N_p (\sigma_{1p} + \sigma_{2p}) \quad (5.4)$$

Comme nous le verrons par la suite, les termes indépendants de R ne contribuent pas au module de courbure. L'écriture proposée en (5.4) permet donc de réduire les deux derniers termes de l'équation (5.3) à : $-\pi/2d^2 N_p \sigma_{12} \cos(\theta) \cos(\alpha)$

Kralchevsky et al. utilisent ensuite le fait que $\alpha = \theta - \omega$, $\omega \ll 1$ et que $\epsilon = d/2R \ll 1$ pour développer au premier ordre l'expression (5.3). Il identifie alors le moment de courbure interfaciale M à :

$$M = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial W}{\partial H} \right)_{\tilde{\alpha}} = \left(\frac{\partial(W/A)}{\partial H} \right)_{\tilde{\alpha}} \quad (5.5)$$

où $H = 1/R$ est la courbure de l'interface et $\tilde{\alpha} = dA/A$ est la dilatation de l'interface.

Le calcul se poursuit en exprimant $\cos(\alpha)$ et $\sin(\alpha)$ à l'aide de développements limités autour de θ et faisant intervenir ϵ .

Dans son calcul, Kralchevsky impose que le nombre de particules N_p à l'interface est fixe. Ce n'est pas l'hypothèse d'Aveyard, qui, dans sa résolution numérique, suppose que les particules restent au "jamming". En conséquence, sur une sphère de rayon R , le nombre de particules est donné par au premier ordre en R par [Aveyard 03] :

$$n_p = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{2R}{d} + \cos(\theta) \right)^2 \quad (5.6)$$

Dans son calcul numérique, Aveyard prend en compte les variations de R dues au volume de liquide déplacé par les particules.

Le module élastique, B , s'identifie à partir de la théorie de Helfrich [Seifert 97] à l'aide de :

$$M = M_0 + 4BH \quad (5.7)$$

où $B = B_c + 1/2\tilde{B}_c$, B_c est le module de courbure et \tilde{B}_c le module de torsion.

Finalement, Kralchevsky obtient¹ :

$$B = \frac{1}{8} \sigma_{12} d^2 \left(\frac{3}{4} \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \sin^4(\theta) + 5\cos^2(\theta) - 25/12 \right) \quad (5.8)$$

Quelques remarques peuvent être faites à propos de ce modèle.

La première remarque vient du fait que l'expression de B est symétrique autour de $\theta=90^\circ$. Cette propriété se retrouve par de simples considérations géométriques. En effet, la Fig. 5.6 permet de visualiser la similarité entre une interface chargée de particules dont l'angle de contact est θ et une même interface chargée de particules dont l'angle de contact est $\pi - \theta$.

La seconde remarque concerne les valeurs négatives prises par le module élastique de courbure exprimé par l'équation (5.8) et ce, pour des angles proches de 90° . Ce point surprenant est certainement lié à l'hypothèse d'un nombre de particules fixes. En effet, Kralchevsky et al. ont fixé à la fois l'aire de l'interface liquide/vapeur A et le nombre de particules N_p qu'elle contient. Or, si

1. Dans [Kralchevsky 05], on lit "-7/8" au lieu de "-25/12" mais il semblerait qu'une erreur se soit glissée dans le calcul

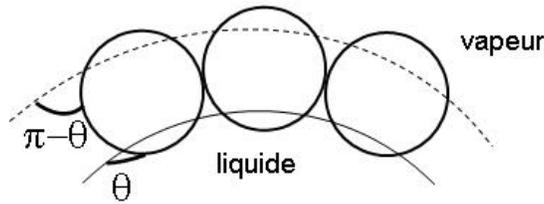


FIGURE 5.6 – Schéma représentant une interface courbée (trait plein) chargée de particules dont l'angle de contact est θ . La ligne pointillée correspond à la position que prendrait l'interface si ces particules avaient un angle de contact de $\pi - \theta$. La similarité des deux situations est cohérente avec le fait que B est symétrique par rapport à $\theta=90^\circ$.

l'on se réfère à la Fig. 5.5, ces deux conditions ne sont possibles que si on permet la variation de la densité surfacique de particules. En effet, si on réduit R sans changer ϕ , N_p , le nombre de particules contenues dans A , va augmenter. Au contraire, si R diminue, N_p devrait augmenter. Or tout le calcul précédent est effectué pour $\phi = \phi_{jamming}$. Cette contradiction pourrait être à l'origine des valeurs négatives obtenues pour B .

On peut comparer ces résultats avec ceux de Aveyard et al. [Aveyard 03] qui prennent en compte les variations du nombre de particules avec la courbure $1/R$ de l'interface (équation 5.6)

Aucune expression analytique n'est donnée dans [Aveyard 03] mais un tableau de valeurs est fourni. Les principaux paramètres variés sont : le diamètre des particules d , la tension de surface du liquide σ , et l'angle de contact des particules avec le liquide θ . La tension de ligne est aussi prise en compte. Nous avons choisi de la négliger dans notre étude du fait de la taille de nos particules et de leur forme sphérique, non rugueuse [Amirfazli 04]. Les données ainsi obtenues sont toutes positives. On retrouve également la variation du module avec d^2 .

L'évolution du module élastique avec l'angle de contact θ n'est pas explicitée sous forme analytique. Seules quatre valeurs sont données et qui correspondent aux quatre angles de contact suivant : 30° , 50° , 60° et 70° . Elles montrent la même tendance que pour le modèle de Krachelvsky à savoir que B augmente lorsque θ s'éloigne de 90° . Il n'est par contre pas possible de juger de l'existence éventuelle de valeurs négatives autour de $\theta=90^\circ$ (la valeur de B la plus faible est encore positive).

Afin de comparer les deux modèles précédents, on a tracé sur la Fig. 5.7, les valeurs de Aveyard et al. en fonction des valeurs fournies par l'expression (5.8) de Kralchevsky et al.

La Fig. 5.7 nous permet d'affirmer que les deux approches ne sont pas en très bon accord. Une ordonnée à l'origine reflète l'existence de valeurs négatives de B pour l'approche de Kralchevsky et la pente de la relation affine qui lie les deux modèles n'est pas égale à 1. Les deux approches ne donnent donc pas la même évolution de B avec θ .

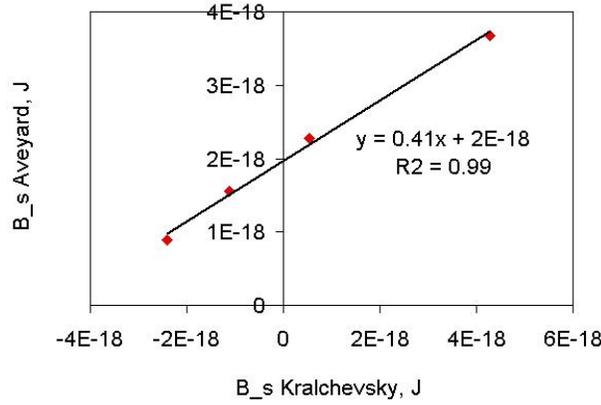


FIGURE 5.7 – Comparaison des modèles de Aveyard [Aveyard 03] et de Kralchevsky [Kralchevsky 05] donné par l'équation (5.8). On remarque tout d'abord la relation linéaire entre ces valeurs. On voit également que les valeurs fournies par l'expression (5.8) sont toujours plus faibles que celles obtenues dans [Aveyard 03]. La pente de la droite n'est pas égale à 1 ce qui signifie que les préfacteurs ne sont pas identiques dans les deux modèles. Les ordres de grandeur restent cependant les mêmes. Enfin, on note que la constante à l'origine est bien plus faible avec l'équation (5.8) ce qui entraîne l'existence de valeurs négatives de B autour de $\theta=90^\circ$.

Synthèse sur le module élastique B

Ces deux calculs qui ne diffèrent a priori que par le fait que N_p est fixe ou non résultent cependant vers deux modules de courbure ayant des propriétés communes :

- B varie comme d^2
- B est symétrique par rapport à $\theta=90^\circ$ et atteint un minimum à $\theta=90^\circ$

Nous proposons alors une nouvelle expression de B (5.9) obtenue en développant, comme dans [Kralchevsky 05], l'énergie libre utilisée par Aveyard en fonction de ϵ . Ces calculs sont présentés en annexe. L'expression (5.9) s'écrit pour $\theta > 90^\circ$:

$$B = \frac{\pi}{16\sqrt{3}}\sigma d^2 \left(\cos^2\theta - \cos^3\theta - \frac{1}{2}\cos\theta\sin^2\theta \right) \quad (5.9)$$

et pour $\theta < 90^\circ$:

$$B = \frac{\pi}{16\sqrt{3}}\sigma d^2 \left(\cos^2\theta + \cos^3\theta + \frac{1}{2}\cos\theta\sin^2\theta \right) \quad (5.10)$$

L'accord entre les valeurs données par l'expression (5.10) et celles obtenues par les calculs numériques présentés dans [Aveyard 03] est bon comme le montre le graphique de gauche de la Fig. 5.8. Sur le graphique de droite, on retrouve la symétrie de B avec θ . En outre, la valeur associée à $\theta=90^\circ$ est très proche de 0.

Dans toute la suite de ce document B_{theo} réfère donc à cette relation (équation (5.9)) que l'on note aussi par souci de concision :

$$B \approx \sigma_{12}f(\theta)d^2 \quad (5.11)$$

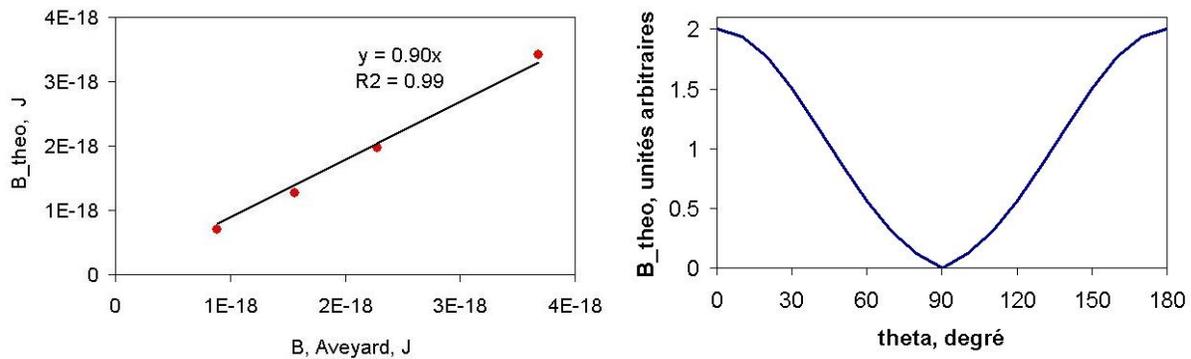


FIGURE 5.8 – À gauche : comparaison de l’expression analytique (5.9) avec les valeurs fournies par les calculs numériques de [Aveyard 03]. L’accord est bon : ordonnée à l’origine nulle et pente égale à 0.89. À droite, variation de B_{theo} en fonction de θ .

Enfin, il est important de signaler qu’aucun de ces calculs ne prend en compte l’hystérésis de l’angle de contact. Or, comme nous le verrons par la suite, il est légitime d’envisager qu’une partie des effets de la variation de courbure de l’interface est encaissée par cet hystérésis. Autrement dit, les particules vont répondre aux déformations de l’interface liquide/vapeur via deux mécanismes. Tout d’abord et dans une certaine mesure, la ligne de contact particule/interface va encaisser sans se déplacer et ce grâce à l’hystérésis de l’angle de contact, une partie des déformations. Puis lorsque ceci ne sera plus suffisant, le mécanisme décrit par Aveyard et Kralchevsky prendra le relais : la ligne de contact se déplacera par rapport à sa position de référence (position correspondant à une interface liquide/vapeur plane) afin de satisfaire les conditions de mouillage au niveau des particules. L’importance relative de la contribution de l’hystérésis de l’angle de contact est difficile à estimer mais il est utile de la garder en tête.

5.3 Confrontation entre expériences et théorie

5.3.1 Lots monodisperses : effet de la taille des particules

Dans un premier temps, nous avons filmé les ondes capillaires à la surface de l’eau en absence de particules. En utilisant la relation (5.1), il est possible d’ajuster la valeur de σ afin de retrouver la relation de dispersion expérimentale. Le meilleur ajustement, visible sur la Fig. 5.9, correspond à $\sigma = 74 \text{ mN/m}$ ce qui est très proche de la valeur attendue (72 mN/m).

L’accord entre le modèle et l’expérience étant satisfaisant pour l’eau pure, nous avons ensuite ajouté les particules. Pour chaque lot, les surfaces sont soigneusement préparées selon le protocole décrit précédemment. Nous avons alors cherché le meilleur ajustement des relations de dispersions

expérimentales par le modèle théorique (équation 5.2) en laissant varier la tension de surface effective σ_{eff} et le module élastique B .

Nous présentons sur la Fig. 5.9 les résultats obtenus pour les lots 25-38 ($d=32\mu\text{m}$) et 150-240 ($d=159\mu\text{m}$). On remarque immédiatement que les tensions de surface effectives σ_{eff} utilisées dans les ajustements sont de l'ordre 56mN/m, donc bien inférieures à la tension de surface de l'eau seule. Cette différence peut-être vue comme la signature de l'état de jamming [Monteux 07b] [Lagubeau 10].

On retrouve de plus toutes les caractéristiques du modèle dans les relations de dispersions expérimentales. Tout d'abord, il apparaît que le caractère élastique des interfaces chargées est d'autant plus prononcé que le vecteur d'onde est grand. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer les ajustements faits pour le lot 150-240 avec $B=0$ et $B=470\text{pN.m}$. On y voit que la courbe pointillée (pas d'élasticité) tout comme la courbe en trait plein (élasticité) sont satisfaisantes pour des vecteurs d'ondes inférieurs à 5000m^{-1} . Au delà, seul l'ajustement prenant en compte l'élasticité permet d'obtenir un bon accord entre l'expérience et la théorie. D'autre part, on remarque que cet effet diminue avec la taille des particules : la relation de dispersion expérimentale des particules du lot 25-38 est en très bon accord avec l'ajustement théorique obtenu en fixant B à 0. Ces deux observations correspondent au fait que le terme de rappel élastique est important pour $k > \sqrt{\sigma/B}$ et que B varie comme d^2 , d étant le diamètre des particules. Enfin, l'effet de l'inertie est d'autant plus important que les particules sont grosses et que les vecteurs d'ondes sont élevés. La comparaison de la célérité des ondes pour l'eau et pour l'interface chargée de particules du lot 25-38 montre que les ondes sont ralenties par la présence des particules. Comme prévu par le modèle, l'écart entre les vitesses de propagation augmente avec le vecteur d'onde. Quand à l'influence de la taille des particules sur l'importance relative de l'inertie pour la propagation des ondes, les résultats obtenus avec les lots 25-38 et 150-240 sont aussi en accord avec la théorie : plus les particules sont grosses et plus les ondes sont freinées.

Ayant réalisé ces ajustements pour chacun des lots monodisperses étudiés, nous avons tracé sur la Fig. 5.10, les valeurs expérimentales des modules élastiques en fonction des valeurs théoriques. Les valeurs théoriques ont été calculées à partir de l'expression (5.9). Les valeurs expérimentales sont celles donnant le meilleur ajustement des relations de dispersions expérimentales (où la tension de surface effective est aussi ajustée). On observe un accord satisfaisant entre l'expérience et la théorie. L'angle de contact des particules étant le même pour chaque lot, on en déduit, en tenant compte de l'incertitude de nos estimations, que le module expérimental B_{exp} est en bon accord avec le module théorique B_{theo} donné par l'équation (5.9). Avec ce résultat, on vérifie donc que le module B_{exp} varie comme B_{theo} et par conséquent comme d^2 où d est le diamètre des particules. L'accord n'est cependant pas quantitatif puisque nous relevons un préfacteur de 3.9.

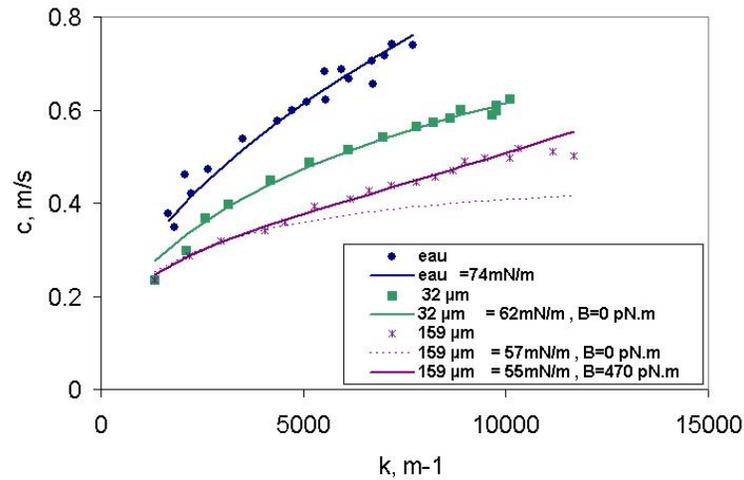


FIGURE 5.9 – Relations de dispersions expérimentales et ajustements théoriques pour de l'eau seule, une interface chargée de particules du lot 25-38 et une interface chargée de particules du lot 150-240. Plusieurs commentaires peuvent être faits. Concernant les valeurs des tensions de surface donnant le meilleur ajustement, on reconnaît pour l'eau seule une valeur très proche de celle attendue (74mN/m pour 72mN/m) et pour les interfaces chargées de particules, une valeur bien inférieure (environ 56mN/m), signature de l'état condensé de la monocouche compacte. D'autre part, on retrouve par l'expérience, les grands points du modèle théorique : le rappel élastique est d'autant plus fort que les particules sont grosses et que le vecteur d'onde est élevé ; l'inertie des particules a pour effet de diminuer la célérité des ondes et ce d'autant plus que les particules sont grosses et que le vecteur d'onde est élevé.

5.3.2 Effet de la polydispersité

On s'intéresse désormais à l'effet de la polydispersité sur la propagation des ondes, l'idée étant de se rapprocher des poudres commerciales ordinaires qui ont une large distribution en taille.

Deux types de mélange sont étudiés : les mélanges à stœchiométrie équilibrée (mélanges 10 ; 11 et 12) avec une grosse particule pour deux petites et les mélanges déséquilibrés (mélanges 13 et 15) pour lesquels les petites particules sont largement dominantes (rapport de 400 à 4000 au moins, table 5.1). La distribution des petites et des grosses particules sur l'interface ne laisse pas apparaître de "tri" c'est-à-dire de zones importantes ne comprenant que des petites particules ou que des grosses particules. Les ajustements sont réalisés comme précédemment : la tension de surface effective ainsi que le module élastique sont variés et la méthode des moindres carrés est appliquée afin d'obtenir le meilleur accord entre courbe théorique et points expérimentaux. Notons toutefois que pour tenir compte de l'inertie des particules correctement, l'épaisseur de la "membrane", a qui vaut : $a = 2/3\phi d$ pour les lots monodisperses, est remplacée par :

$$a = \frac{2}{3}\phi \left(d_{grosse} * \frac{N_{grosse}d_{grosse}^2}{N_{grosse}d_{grosse}^2 + N_{petite}d_{petite}^2} + d_{petite} * \frac{N_{petite}d_{petite}^2}{N_{grosse}d_{grosse}^2 + N_{petite}d_{petite}^2} \right) \quad (5.12)$$

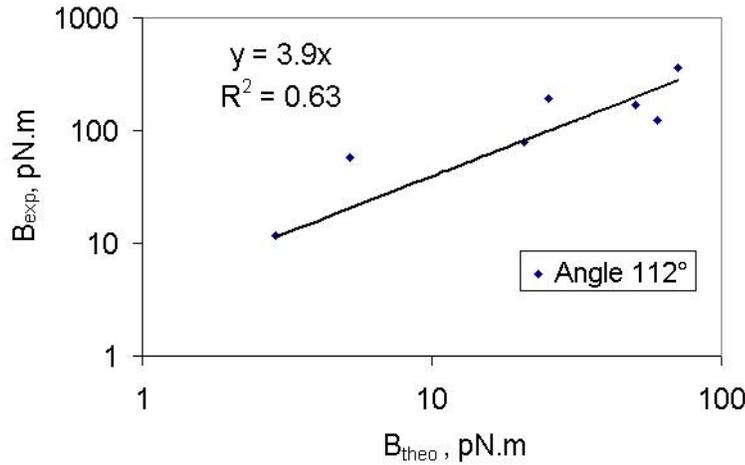


FIGURE 5.10 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales du module élastique B pour les lots de particules monodisperses. Les valeurs expérimentales proviennent des ajustements alors que les valeurs expérimentales sont calculées avec (5.9). Si l'on prend en compte l'incertitude de nos estimations (dispersions des mesures expérimentales, préparation des surfaces) l'accord est correct, on note cependant un préfacteur de 4.

Afin de mieux visualiser la dépendance du module de courbure trouvé B_{exp} avec d le diamètre des particules nous introduisons le diamètre efficace d_{eff} défini par :

$$d_{eff} = \frac{1}{2.2} \sqrt{\frac{B_{exp}}{\sigma f(\theta)}} \quad (5.13)$$

où $f(\theta)$ est définie par les équations (équations (5.9), (5.10) et (5.11)) et σ est prise égale à 56mN/m, valeur que nous justifierons par la suite. Le facteur numérique 1/2.2 qui provient de la pente reliant B_{exp} et B_{theo} a été déterminé grâce aux données des lots monodisperses de façon à ramener la pente entre d_{eff} et d à 1 dans ce cas. Nous vérifions sur le graphique de gauche de la Fig. 5.11 que l'accord entre d_{eff} et d est satisfaisant compte tenu des limites de l'expérience.

Nous traçons alors sur le graphique de droite de la Fig. 5.11 la variation de d_{eff} avec d pour l'ensemble des lots. Pour les lots monodisperses d correspond bien sûr au diamètre des particules.

En revanche, lorsque le lot est polydisperse nous avons plusieurs possibilités pour d . Nous remarquons alors que l'on peut séparer les mélanges en deux grandes familles :

- les lots équilibrés pour lesquels le meilleur accord entre d_{eff} et d est obtenu en prenant $d_{grosse} < d < d_{petite} + d_{grosse}$ (d_{grosse} désigne le diamètre des grosses particules, d_{petite} celui des petites). C'est le cas des mélanges 10 ; 11 et 12 pour lesquels nous avons tracé des traits pleins horizontaux tels que $d_{grosse} < d < d_{petite} + d_{grosse}$.
- les lots déséquilibrés pour lesquels le meilleur accord entre d_{eff} et d est obtenu en prenant le diamètre des petites particules. Ce sont les mélanges 13 et 15 pour lesquels nous avons tracé

des traits pointillés tels que $d_{petite} < d < d_{grosse}$.

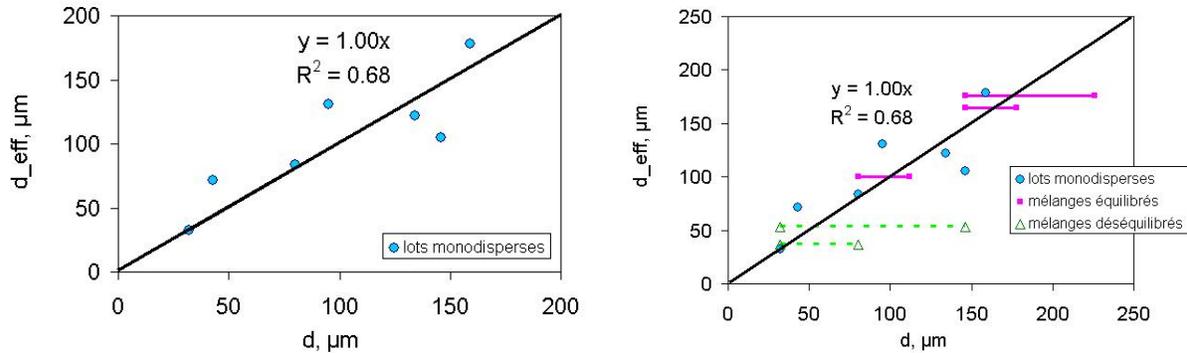


FIGURE 5.11 – À gauche comparaison des valeurs de d_{eff} avec d le diamètre des particules pour les seuls lots monodisperses. À droite, les données des lots polydisperses sont ajoutées. Ces derniers se séparent en deux familles : les lots dits équilibrés pour lesquels $d_{grosse} < d_{eff} < d_{petite} + d_{grosse}$ (traits pleins) et les lots dits déséquilibrés pour lesquels $d_{eff} \approx d_{petite}$ (les traits pointillés correspondent à $d_{petite} < d_{eff} < d_{grosse}$).

De façon étonnante, et si l'on prend en compte la dispersion de nos données, le diamètre effectif d_{eff} se trouve toujours être voisin de l'un des deux diamètres des particules qui composent le mélange. Pour les mélanges déséquilibrés, tout se passe comme si il n'y avait que les particules majoritaires. Les particules minoritaires jouent le rôle de défauts ponctuels et leur présence ne se répercute pas sensiblement sur la propagation des ondes. Pour les mélanges équilibrés, le diamètre effectif est toujours très proche de celui des grosses particules. En fait, on observe plutôt $d_{grosse} < d_{eff} < d_{petite} + d_{grosse}$ mais compte tenu des limites de notre expérience, nous ne pouvons pas aller au delà de cet encadrement. Et, de façon plus surprenante, les petites particules pourtant plus nombreuses ne semblent pas être impliquées dans la propagation de l'onde de surface.

Nous interprétons ce phénomène à la lumière des travaux de Voivret et al., illustrés par la Fig. 5.12 extraite de [Voivret 09]. Dans un milieu granulaire bidimensionnel polydisperse, les chaînes de force sont principalement supportées par les grosses particules. Les petites particules étant en grande partie exclues de ce réseau, leur influence sur les propriétés dynamiques de ces milieux est faible.

Plus précisément, nous pouvons dire qu'il existe probablement un seuil de percolation. Lorsque le rapport en nombre entre les grosses et les petites particules d'un mélange ne permet pas la percolation, il ne se forme pas de réseau de forces excluant la majorité des petites particules. Le module de courbure de l'interface est alors celui d'une monocouche de petites particules. Les grosses particules restent isolées les unes des autres. C'est ce que nous observons avec les mélanges déséquilibrés pour lesquels il y a au minimum 480 petites particules pour une grosse. À l'inverse, s'il y a suffisamment de grosses particules pour que la percolation se fasse, les petites particules contribuent moins au

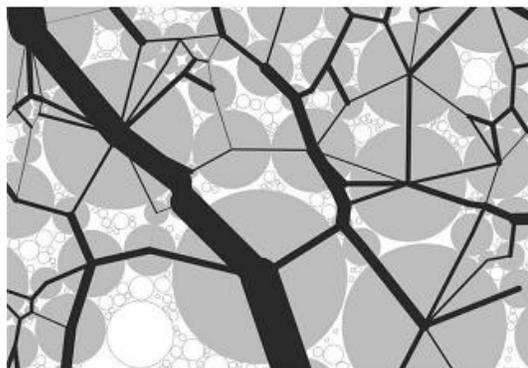


FIGURE 5.12 – Schéma issu de [Voivret 09]. Les traits noirs représentent le réseau de force dans un milieu granulaire bidimensionnel et polydisperse. Plus le trait est épais et plus la force est grande. Les particules qui apparaissent en grisé participent à ce réseaux contrairement aux particules blanches qui n'y contribuent pas. On remarque que les chaînes de force passent principalement pas les particules les plus grosses, les plus petites en sont en grande partie exclues.

réseau de forces et le module de courbure d'une telle interface est voisin de celui d'une monocouche compacte de grosses particules. C'est le cas des mélanges équilibrés. Le seuil de percolation doit donc se trouver, pour les mélanges envisagés, entre ces deux stœchiométries (mélanges équilibré et déséquilibré).

Si on veut aller plus loin, il faut estimer ce seuil de percolation. Pour cela on se propose de calculer la densité surfacique en grosses particules dans un mélange bidisperse et de la comparer à un seuil bien choisi. Le premier seuil auquel nous pouvons penser est le seuil de percolation d'un réseau hexagonal. La transition se fait lorsque la proportion de sites occupés atteint 0.5 [Lagues 03]. Cependant, du fait du caractère bidisperse de notre mélange, la structure en nids d'abeilles a été perdue si bien que cette approximation devient grossière. Pour tenir compte de l'aspect aléatoire de notre réseau, on considère la densité surfacique de "random loose packing" [Meyer 10]. En première approximation, on peut dire qu'au dessus de la densité de random loose packing, RLP ($\phi_{RLP} \approx 0.77$), il y a un réseau de grosses particules par lequel les chaînes de force peuvent se propager et ce, sans que les petites particules soient mises à contribution. En dessous de ce seuil, il est nécessaire qu'une partie du réseau de chaînes de force passe par des petites particules. Ce seuil est lui aussi discutable puisque le RLP a été défini ici comme un réseau de particules dans lequel chaque particule est en contact avec au moins trois voisines. On peut penser que pour le réseau de chaînes de forces 1 ou 2 contacts sont suffisants. Une autre façon de prendre en compte l'aspect aléatoire du réseau est de considérer la transition de percolation dans un réseau bidimensionnel de Voronoi [Winterfeld 81] et [Bollobas 05]. Dans ce cas, la probabilité seuil vaut 0.5.

Calculons maintenant la densité surfacique de nos mélanges en grosses particules. Si d_{grosse} ,

d_{petite} , N_{grosse} , N_{petite} représentent respectivement le diamètre des grosses et des petites particules ainsi que le nombre des grosses et petites particules, il vient :

$$\phi_{grosse} = \frac{N_{grosse}d_{grosse}^2}{N_{grosse}d_{grosse}^2 + N_{petite}d_{petite}^2}\phi \quad (5.14)$$

Les applications numériques de nos mélanges sont réunies dans la table 5.2.

lot	ϕ_{grosse}	lot	ϕ_{grosse}
mélange 10	0.87	mélange 13	0.004
mélange 11	0.59		
mélange 12	0.72	mélange 15	0.012

TABLE 5.2 – Valeurs de ϕ_{grosse} calculées pour nos mélanges.

On remarque que les proportions de nos mélanges ne sont pas très bien choisies puisque nous n'avons aucune mesure entre $\phi_{grosse} \approx 0.01$ et $\phi_{grosse} \approx 0.6$. On retrouve cependant bien les deux familles de mélanges décrites précédemment. Les mélanges pour lesquels $\phi_{grosse} \ll 0.5$ ont un module élastique identique à celui d'une monocouche de petites particules. Pour les autres mélanges, tels que $\phi_{grosse} > 0.5$, il y a percolation des grosses particules qui constituent un réseau par lequel passent les chaînes de forces. Le module élastique reste alors proche de celui d'une monocouche de grosses particules ou de celui d'une monocouche de particules de diamètre égal à la somme des diamètres des particules qui le composent à savoir $d_{grosse} + d_{petite}$.

Avec les proportions de nos mélanges, il apparaît que les seuils de percolation proposés ci-dessus sont plutôt en bon accord avec les observations expérimentales.

Il convient d'ajouter à cette discussion, une remarque concernant la position relative des particules vis à vis de l'interface liquide/vapeur en fonction de leur taille et qui modifie légèrement ϕ_{grosse} . En effet, quelque soit leur diamètre, les particules vont se placer à l'interface de façon à satisfaire l'angle de contact liquide/particule (on néglige ici les effets d'hystérésis de θ). Ainsi l'équateur d'une particule se trouve à une distance $h = \frac{d}{2}\cos(\pi - \theta)$ où d est le diamètre des particules. Les petites particules ne sont donc pas dans le même plan que les grosses. Comme on le voit sur la Fig. 5.13, pour une interface plane dont la densité surfacique est celle du jamming, une fois projetée sur l'interface la distance minimale séparant les centres des grosses et des petites particules n'est plus : $l = 1/2(d_{petite} + d_{grosse})$ mais : $l^* = 1/2\sqrt{(d_{petite} + d_{grosse})^2 - \cos^2(\pi - \theta)(d_{grosse} - d_{petite})^2}$. Dans le cas du mélange contenant des particules de diamètre $146\mu\text{m}$ et $32\mu\text{m}$, on arrive en prenant $\theta = 112^\circ$ à

$l=178\mu\text{m}$ et $l^*=173\mu\text{m}$. On peut alors associer un diamètre corrigé aux petites particules qui tiennent compte de cette configuration géométrique (les grosses particules conservent leur diamètre) et dans la situation précédente, on obtient un diamètre corrigé de $27\mu\text{m}$ (au lieu de $32\mu\text{m}$). La polydispersité est donc renforcée par le fait que les centres des particules d'un lot polydisperse couvrant une interface ne sont pas dans le même plan.

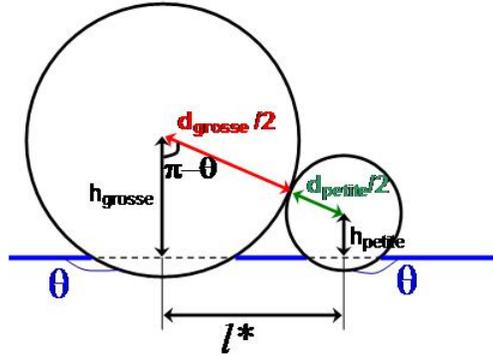


FIGURE 5.13 – Schéma représentant deux particules de taille différente positionnées sur une interface plane liquide/vapeur de façon à satisfaire les conditions de mouillage. Une fois projetée le long de l'interface la distance centre à centre l^* est inférieure à la demi-somme de leur diamètre l .

Si on refait les applications numériques en remplaçant les diamètres des petites particules par les diamètres corrigés, on obtient pour ϕ_{grosse}^* les valeurs de la table 5.3. Les ordres de grandeur sont les mêmes, cet effet n'est donc pas déterminant. Il se pourrait par contre que ces gênes stériques entraînent une sorte de couplage entre les grosses et les petites particules conférant à l'interface un module élastique de courbure pour lequel $d_{eff} \approx d_{petite} + d_{grosse}$ plutôt que $d_{eff} \approx d_{grosse}$.

lot	ϕ_{grosse}^*	lot	ϕ_{grosse}^*
mélange 10	0.89	mélange 13	0.006
mélange 11	0.60		
mélange 12	0.74	mélange 15	0.013

TABLE 5.3 – Valeurs de ϕ_{grosse} calculées pour nos mélanges en corrigeant le diamètre des petites particules afin de tenir compte du fait qu'elles ne sont pas dans le même plan que les grosses.

5.3.3 Effet de l'angle de contact

L'effet de l'angle de contact est très difficile à évaluer à partir de nos résultats. En effet, du fait des limites de la silanisation ($\theta_{max} \approx 120^\circ$) nous n'avons que peu de valeurs de θ permettant d'obtenir

des interfaces compactes de densité supérieure à celle du jamming ($\theta_{min} \approx 90^\circ$).

Sur les trois points que nous avons et qui correspondent à $\theta=112^\circ$; $\theta=97^\circ$ et $\theta=78^\circ$, il faut signaler que le résultat associé aux particules les moins hydrophobes est très incertain. En effet, lors de la préparation de la surface nous avons pu observer qu'une partie des particules coule dès que l'on cherche à augmenter ϕ au delà du jamming. Lorsqu'on retire de l'eau à la crêpe enrobée, au lieu d'apercevoir des rides sur la partie supérieure de la crêpe, ou plus simplement un comportement plastique de l'interface face à de petites déformations, on remarque que la hauteur de la crêpe diminue comme si elle n'était pas enrobée : des particules quittent l'interface. Il est donc fort possible que le module élastique que nous obtenons pour ce lot ne soit pas celui d'une monocouche compacte mais celui d'une couche non dense assez proche du jamming.

La Fig. 5.14 présente l'ensemble de nos résultats dont ceux concernant l'effet de l'angle de contact sur le module élastique expérimentale et théorique. Les points associés aux particules les moins hydrophobes semblent montrer un moins bon accord entre la théorie et l'expérience. On peut interpréter cette légère tendance par le fait que ces particules ne sont pas suffisamment hydrophobes pour rester à l'interface lorsque que ϕ est augmenté au delà du jamming. Par conséquent, on n'obtient pas de monocouche ayant une densité comparable avec celle que permettent les autres lots. Le modèle théorique proposé n'est donc plus pertinent quand $\theta < 90^\circ$ car il est impossible d'avoir une monocouche compacte.

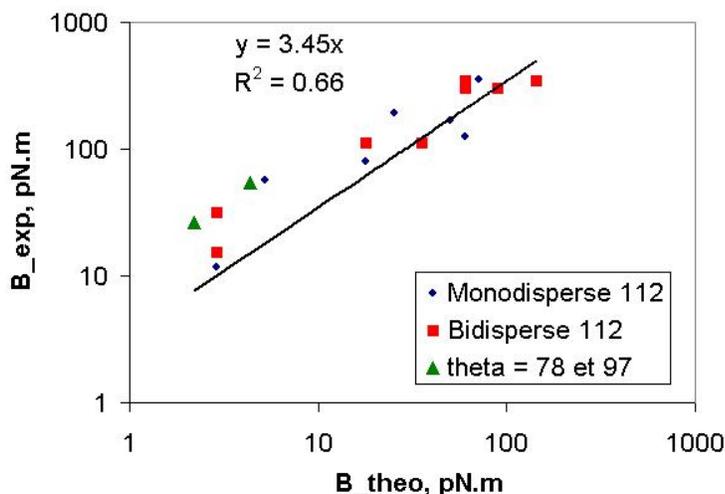


FIGURE 5.14 – Comparaison des valeurs théorique et expérimentale du module élastique B pour l'ensemble de nos expériences comprenant différentes valeurs de θ . Malheureusement, le nombre de données n'est pas suffisant pour obtenir une tendance. Il semble que les valeurs expérimentale et théorique associées aux particules moins hydrophobes sont en moins bon accord que les particules pour lesquelles $\theta=112^\circ$. Nous pensons que ceci pourrait être du au fait que les particules ne sont pas assez hydrophobes pour rester à l'interface alors que ϕ est augmenté au delà du jamming. Les particules coulent si bien que la monocouche n'est jamais compacte, le module élastique est par conséquent différent [Kralchevsky 05] et [Aveyard 03].

Finalement, nous tenons à souligner de nouveau que le nombre de valeurs de θ étudié ne permet pas de conclure quant à l'évolution du module élastique avec ce paramètre. Cette limitation est d'autant plus regrettable qu'il serait aussi intéressant d'estimer le rôle joué par l'hystérésis de l'angle de contact pour de tels systèmes.

5.4 Discussion sur la densité surfacique

5.4.1 Tension de surface effective et reproductibilité

Pour chaque lot, les ajustements entre relations de dispersion théorique et expérimentales ont nécessité l'introduction d'une tension de surface *effective* que l'on note σ_{eff} . Comme nous l'avons déjà signalé cette tension de surface effective est différente de la tension de surface de l'eau seule. Bien que chaque ménisque eau/air présent sur la goutte enrobée obéisse à la loi de Laplace, cette dernière ne peut être vérifiée à l'échelle de la goutte qu'en introduisant ce σ_{eff} . Autrement dit, la courbure macroscopique que prend la goutte et qui résulte en partie des chaînes de forces entre particules et donc de la densité surfacique de l'enrobage est différente de celle qu'elle prendrait en l'absence de particules. Ce phénomène est connu et a déjà été étudié notamment par Monteux

et al. [Monteux 07b], Bormashenko et al. [Bormashenko 09b] ou encore Lagubeau [Lagubeau 10]. Comme la valeur utilisée pour σ_{eff} reflète indirectement la densité surfacique en particules, le fait que, comme le montre la Fig. 5.15, σ_{eff} soit toujours du même ordre, nous assure que la préparation des surfaces est assez bien reproductible.

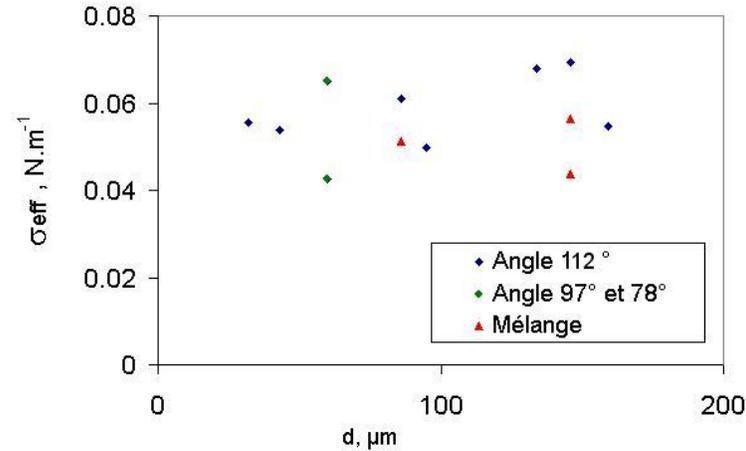


FIGURE 5.15 – Valeurs de la tension de surface effective obtenues pour chacun des lots en fonction du diamètre des particules en μm . On voit que toutes les valeurs de σ_{eff} se situent autour de $56 mN/m$, le maximum vaut $69 mN/m$ et le minimum est à $43 mN/m$ ce qui signifie que la préparation des surfaces est assez reproductible. Le fait que σ_{eff} soit toujours inférieure à $74 mN/m$, la tension d’une crêpe sans particules nous confirme que nous sommes à des densités surfaciques supérieures à celle du jamming.

Pour aller plus loin, nous cherchons à estimer, à partir de ces valeurs de σ_{eff} et à l’aide des résultats de Lagubeau [Lagubeau 10], Fig. 5.16, la densité surfacique en particules des interfaces étudiées ici. Notons que le liquide utilisé est de l’eau, la tension de surface sans particules est donc la même que dans notre étude. Pour $\sigma_{eff} \approx 56 mN/m$, on trouve $\phi \approx 0.92$. Les valeurs extrêmes de σ_{eff} , à savoir $43 mN/m$ et $69 mN/m$ donnent respectivement les ϕ suivants : 0.95 et 0.91 .

Ces valeurs comprises entre 0.91 et 0.95 sont sensiblement inférieures à celle que nous avons obtenue dans le chapitre état de l’art : $\phi = 0.975$.

Nous tentons d’expliquer cet écart dans le paragraphe suivant.

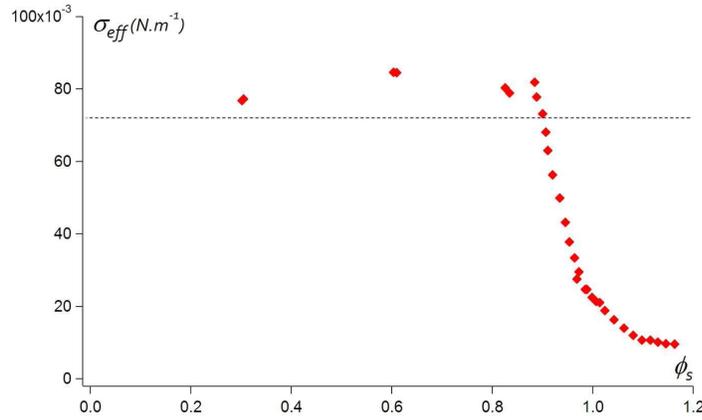


FIGURE 5.16 – Figure extraite de [Lagubeau 10] et représentant l'évolution de la tension de surface effective d'une goutte enrobée σ_{eff} en fonction de la densité surfacique de particules ϕ . Pour $\sigma_{eff} \approx 56\text{mN/m}$, on lit $\phi \approx 0.92$.

5.4.2 Modification de la densité dans le cas dynamique

Influence de l'amplitude des ondes

On se propose ici d'expliquer la différence entre la densité surfacique obtenue :

- (i) à partir des estimations de σ_{eff} données par les relations de dispersion des ondes ainsi que l'utilisation des résultats de [Lagubeau 10],
- (ii) et celle obtenue pour des crêpes au repos, à partir des transformées de Fourier faites directement sur des photographies.

En comparant ces deux situations sans plus de précautions nous avons mis sur le même plan les propriétés dynamique et statique des crêpes. Or, du fait des oscillations de la surface autour de sa position d'équilibre, l'aire accessible par les particules se trouve augmentée et ϕ diminue. Cet effet est d'autant plus important que l'amplitude des ondes est grande devant la longueur d'onde.

On peut écrire que l'accroissement relatif de surface causé par la propagation d'ondes rectilignes d'amplitude A et de longueur d'onde λ vaut :

$$\frac{S^*}{S} = \frac{L^*}{L} = 1 + \frac{A^2\pi^2}{\lambda^2}$$

Les longueurs L et L^* sont schématisées sur la Fig. 5.17 pour plus de clarté, dans toute la suite les grandeurs * désignent le cas dynamique.

En se référant aux images typiques de propagation, A/λ est de l'ordre de 0.06. Avec une telle valeur, il vient $\frac{S^*}{S} \approx 1.03$. Sachant de plus que nous avons estimé $\phi=0.975$ avec les transformées de Fourier, on obtient : $\phi^*=0.94$.

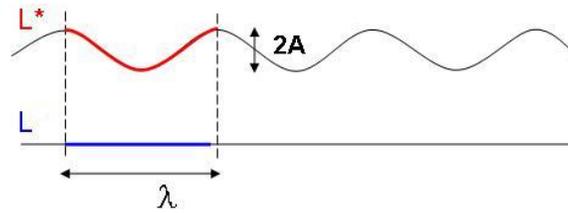


FIGURE 5.17 – Schéma montrant l'accroissement de la surface disponible pour les particules lorsque la surface oscille autour de sa position d'équilibre.

Nous concluons donc, qu'en tenant compte de l'accroissement de surface dû aux ondes capillaires, la densité de surface estimée à partir des transformées de Fourier donne une valeur de 0.94, en bon accord avec une tension de surface effective de l'ordre de 56mN/m.

5.4.3 Cas des particules peu hydrophobes

La discussion précédente concernait les particules ayant un angle de contact de 112° . Nous avons plusieurs raisons de penser que le comportement des particules moins hydrophobes ($\theta \approx 90^\circ$) est différent. Comme déjà mentionné, nous pensons que les particules dont l'angle de contact est proche de 90° ne forment pas de monocouche compacte, la densité surfacique en particules sature avant le jamming. Dès que de telles particules sont contraintes, c'est-à-dire à partir du "random close packing", une partie d'entre elles coule car les forces capillaires ne sont plus suffisantes pour les maintenir à l'interface.

Les observations qui accréditent cette affirmation sont les suivantes :

- lors de la préparation de la crêpe enrobée par le lot AL85, nous n'avons pas observé les signatures du jamming que l'on retrouve pour tous les lots avec $\theta=112^\circ$. L'aspiration du liquide enrobé n'entraîne pas l'apparition de rides, ni même de comportement plastique. Une partie des particules coule puisqu'on les retrouve dans le liquide.
- de façon plus quantitatives, la valeur de σ_{eff} permettant d'ajuster la relation de dispersion théorique aux résultats expérimentaux vaut 65mN/m. Cette valeur est plus proche de celle de l'eau pure que la plupart des valeurs obtenues pour les autres lots de particules. De même, pour ce lot, l'accord entre les modules élastiques expérimental et théorique n'est pas bon.
- enfin, les travaux de Lagubeau [Lagubeau 10] vont dans le même sens. Nous reproduisons sur la Fig. 5.18 l'évolution de la densité surfacique (ρ_s) des grains de cuivre dont l'angle de contact est estimé à $85^\circ \pm 5^\circ$, en fonction de la distance parcourue par la goutte au cours de l'opération d'enrobage. Cette densité sature autour de $\rho_s=0.69 \text{ mg/mm}^2$. En prenant les valeurs fournies dans [Lagubeau 10] ($r=75\mu\text{m}$ et $\rho_c=8900\text{kg/m}^3$) et en écrivant que $\phi = \frac{\rho_s}{4/3r\rho_c}$, on trouve

que $\phi=0.77$. On est donc bien en dessous de la valeur du jamming, environ 0.91. Une courbe équivalente obtenue pour des grains plus hydrophobes (lycopodes avec $\theta \approx 145^\circ$) est présentée dans [Lagubeau 10]. La saturation de la densité surfacique se fait pour $\phi \approx 1 > \phi_{jamming}$.

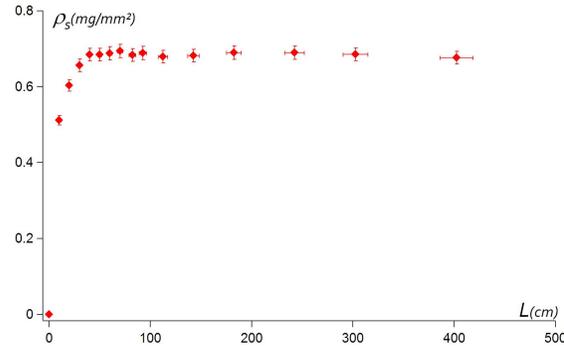


FIGURE 5.18 – Évolution de la masse de cuivre capturée par unité de surface en fonction de la distance parcourue par la goutte. On observe une saturation de cette grandeur ϕ_s autour de $0.69 \text{ mg}/\text{mm}^2$. Cette valeur correspond à une densité surfacique $\phi=0.77$ bien inférieure à celle d'une monocouche compacte. Les particules de cuivre ont un angle de contact de $85^\circ \pm 5^\circ$. Les forces capillaires deviennent insuffisantes pour maintenir les grains sur l'interface alors qu'ils sont contraints.

Remarque sur la dissipation

Après s'être intéressé à l'influence des particules sur la célérité des ondes capillaires, il est légitime de vouloir quantifier leurs effets dissipatifs. Autrement dit, comment s'amortissent les ondes capillaires en présence et en absence de particules ?

Pour estimer la dissipation, nous traçons l'atténuation de l'amplitude des ondes en fonction de la distance parcourue le long de l'interface. Idéalement, nous devrions travailler à longueur d'onde (λ) fixée mais, dans la pratique, nous contrôlons la fréquence d'excitation. Pour pallier à cette difficulté, nous avons étudié la dépendance de λ en fonction de f , la fréquence d'excitation. Nous obtenons les résultats de la Fig. 5.19. À fréquence donnée, la longueur d'onde associée varie très peu avec la taille des particules. Nous considérons donc par la suite, que pour les interfaces chargées de particules, il suffit de se placer à f constante pour que λ le soit. Par contre, du fait de l'inertie de ces dernières, les longueurs observées sont toujours plus faibles que celles de l'eau pure. Nous avons donc choisi de regarder, pour les surfaces chargées, la dissipation des ondes capillaires produites à partir de 400Hz et, pour l'eau pure celle des ondes générées à 600Hz. Dans les deux cas, on reste bien autour de $\lambda \approx 1.1\text{mm}$.

Les mesures de l'amplitude des ondes en fonction de la distance, réalisées pour l'ensemble des lots monodisperses ainsi que pour le cas de l'eau seule, sont présentées sur la Fig. 5.20. L'amplitude

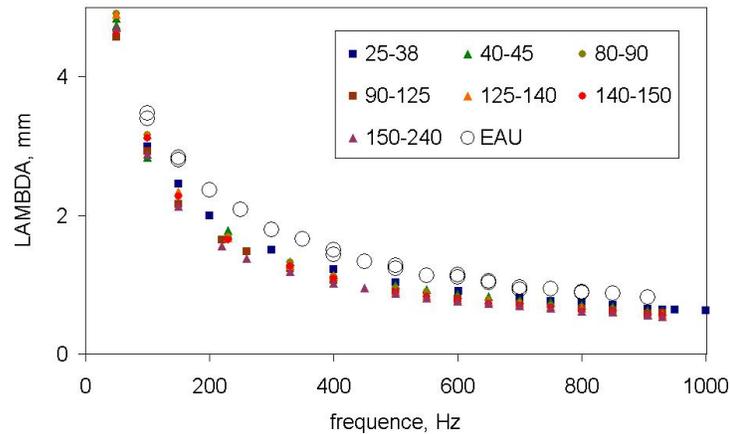


FIGURE 5.19 – Évolution de la longueur d’onde λ avec la fréquence d’excitation f pour les surfaces chargées de particules monodisperses et pour l’eau pure. Pour travailler à λ constant, on peut, par exemple, comparer pour l’eau pure les ondes générées à 600Hz et pour les interfaces avec particules, celles produites à 400Hz. Dans les deux cas, on a bien $\lambda \approx 1.1\text{mm}$.

est normalisée par l’amplitude maximale observée pour chaque crête et la distance parcourue le long de l’interface est exprimée en longueur d’onde. Dans le cas de l’eau, nous avons fait figurer à la fois les résultats obtenus à λ fixée c’est-à-dire pour $f=600\text{Hz}$ et ceux des ondes à 400Hz. Toutes les courbes se trouvent très proches les unes des autres. La dissipation obtenue pour de l’eau à $\lambda=1.1\text{mm}$ est du même ordre que celle que nous observons avec les particules. Il ne semble pas ressortir de tendance quant à l’influence de la taille des particules.

Il est important de préciser que ces mesures sont entachées d’incertitude. Les sources d’incertitudes sont nombreuses :

- le manque de résolution spatiale pour les faibles amplitudes. Au delà d’une distance de l’ordre de λ , l’amplitude typique des ondes est de l’ordre de 5 pixels. Les barres d’erreurs correspondant à ± 0.5 pixels sont représentées pour les mesures de l’eau à 600Hz. Celles-ci sont de l’ordre de la dispersion des points.
- la façon dont les ondes sont générées. Une lame est introduite dans le liquide qui crée un ménisque dont le mode de dissipation est complexe. En effet, lorsqu’on trace l’amplitude des ondes en fonction de la distance, la décroissance n’est pas exponentielle même dans le cas de l’eau pure. Ce mode d’excitation augmente donc aussi la dispersion de nos résultats sur la dissipation.

Cependant, nos résultats nous permettent de conclure que la dissipation surfacique est très petite devant la dissipation en volume, car aucun effet des particules n’est observé. Comme la dissipation

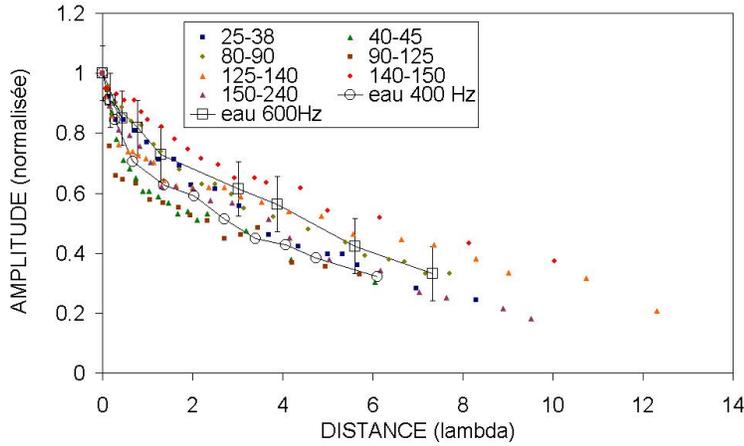


FIGURE 5.20 – Atténuation de l’amplitude des ondes pour différentes tailles de particules ainsi que pour l’eau pure. Les ondes ont une longueur d’onde voisine de 1.1mm. L’amplitude est normalisée par sa valeur maximale pour chaque crêpe. La distance parcourue sur l’interface est exprimée en longueur d’ondes. La dispersion des points due aux incertitudes expérimentales (barres d’erreur) ne permet pas de voir de différences entre ces situations.

en volume s’écrit [Landau b] :

$$E = \mu \left(\frac{V}{h} \right)^2 \Omega \tau \quad (5.15)$$

où h est l’épaisseur de la couche limite qui a eu le temps de se développer dans le fluide, Ω et τ le volume et le temps d’intégration, respectivement. On en déduit que l’amplitude de l’onde sera divisée par 2 au bout d’un temps t donné par : $t = \frac{\ln(2)\rho}{2\mu k^2}$. Avec nos données, en prenant par exemple les particules du lot 125-140, l’application numérique donne une distance $l = 4.4\lambda$. Cet ordre de grandeur est cohérent avec les valeurs mesurées par l’expérience, Fig. 5.20.

À ce stade, on peut se demander s’il existe, dans la gamme des longueurs d’ondes étudiées une “longueur de coupure”. En d’autres termes, les particules pourraient agir comme un filtre passe-bas et la dissipation surfacique pourraient devenir importante au delà d’un certain seuil en longueur d’onde (ou en fréquence). Pour répondre à cette question, nous avons tracé pour un même lot de particules l’évolution de l’amplitude des ondes avec la distance exprimée en longueur d’onde et ce, pour différentes fréquences. Les résultats sont présentés sur la Fig. 5.21. On y voit, qu’en tenant compte de la dispersion causée par les incertitudes sur nos mesures (amplitude connue à ± 0.5 pixel), tous les points se rassemblent autour d’une même courbe. Dans la gamme étudiée, l’atténuation des ondes restent la même quelque soit la fréquence (ou la longueur d’onde).

Finalement, ni la présence des particules et encore moins les variations de leur taille n’entraînent de modification importante dans l’atténuation des ondes capillaires. Pour une interface chargée d’un lot de particules donné, et dans la limite de résolution de notre dispositif expérimental, on ne décèle

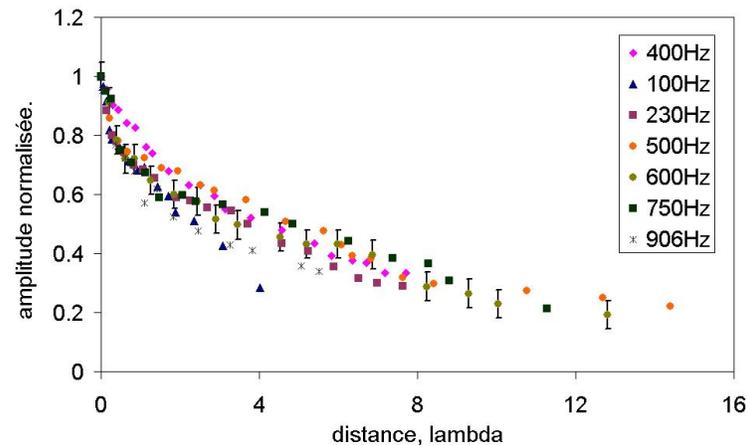


FIGURE 5.21 – Évolution de l’atténuation des ondes en fonction de la distance exprimée en longueur d’onde pour différentes fréquences. Le lot étudié est 80-90. Aucun changement n’est identifiable dans la gamme explorée et compte tenu de l’incertitude de nos mesures (± 0.5 pixel).

pas de fréquence de coupure dans la gamme étudiée (de 100Hz à 1000Hz).

Conclusion

Nous avons montré, notamment grâce aux estimations de tension de surface effective, que la préparation de nos surfaces était reproductible. Au delà de ce point essentiel, nous avons proposé un test des propriétés mécaniques de l’interface ainsi qu’un modèle théorique qui explique et rend compte des mesures expérimentales. L’équation de propagation des ondes classiques est modifiée pour tenir compte de l’inertie des particules et du module de rigidité de courbure de l’interface chargée. Le module de courbure théorique, qui varie avec le diamètre des particules au carré, est en bon accord avec les résultats expérimentaux. L’influence de la polydispersité est aussi interprétée à l’aide d’un modèle de percolation.

Malgré ces résultats positifs, de nombreuses questions restent sans réponse à ce jour. Le module a été dérivé pour une monocouche compacte (c’est-à-dire pour $\phi_{jamming}$) alors que nous travaillons à des densités surfaciques supérieures. Quelle est l’influence sur le module élastique de la densité surfacique de la monocouche lorsque celle-ci est contrainte au delà du jamming ? Comment la décrire formellement ? Quelles sont les conséquences du “chevauchement” des particules sur la courbure macroscopique de l’interface et sur les ménisques microscopiques ? L’hystérésis de l’angle de contact a aussi été négligé pour établir l’expression du module élastique. Est-ce légitime ? Quelle est la part des déformations (courbure) de l’interface qui est encaissée par cet hystérésis relativement à celle qui induit le déplacement des lignes de contact sur les particules ?

Chapitre 6

Expériences d'impacts et résistance à la coalescence

Sommaire

6.1	Quelques modèles pour appréhender la robustesse de ces interfaces . . .	177
6.1.1	Les plots fixes : modèles de Reyssat [Reyssat 08], [Callies-Reyssat 07] et Bartolo et Moulinet [Bartolo 06], [Moulinet 07]	178
6.1.2	Les plots mobiles : modèle d'Aussillous [Aussillous 02], [Aussillous 06] . . .	180
6.2	Gouttes enrobées sur solide	182
6.2.1	Protocole expérimental et régimes observés	182
6.2.2	Seuil goutte posée/rebonds	187
6.2.3	Le régime du rebond	192
6.2.4	Coefficient de restitution : effet de la densité surfacique en particules	194
6.2.5	Seuil rebond/empalement	196
6.2.6	Interprétation	201
6.3	Gouttes nues sur crêpes enrobées	205
6.3.1	Protocole expérimental et régimes observés	205
6.3.2	Influence de la taille des particules	209
6.3.3	Influence de la taille des gouttes	213
6.3.4	Interprétation	214
6.4	Gouttes enrobées sur piscine d'eau	219
6.4.1	Protocole et régimes	219
6.4.2	Résultats et interprétation	220
6.5	Gouttes enrobées sur crêpes enrobées	222
6.5.1	Protocole et régimes	223

6.5.2 Résultats et interprétation 223

Dans ce chapitre, nous cherchons à comprendre comment une couche de particules hydrophobes déposée sur une interface air/liquide peut empêcher la coalescence de cette interface avec une autre interface air/liquide. Pour cela, on se propose de sonder la robustesse des gouttes ou crêpes enrobées à travers des expériences d'impacts. Différentes configurations sont envisagées : impacts d'une petite goutte protégée par une monocouche de particules sur une surface solide, sur un bain liquide lui-même recouvert (ou non) d'une monocouche de particules. Nous retrouvons donc à nouveau la thématique de collisions de gouttes asymétriques puisque les différentes situations envisagées mettent en jeu soit un contraste de taille entre les deux objets soit un contraste dans la nature même des interfaces. Par conséquent, la plupart des résultats que nous présentons ici correspondent à des seuils de coalescence/rupture ainsi qu'à des mesures de déformations maximales puisque celles-ci nous permettent de sonder l'extension de surface et d'interpréter lesdits seuils.

Après l'introduction des différents modèles, plots fixes [Reyssat 08], [Callies-Reyssat 07], [Bartolo 06] et [Moulinet 07] et plots mobiles [Aussillous 02] et [Aussillous 06], nous discutons les résultats obtenus pour chaque type d'impact. De manière à progresser graduellement dans la complexité du problème, nous traitons tout d'abord des impacts entre une interface molle et une interface dure puis, entre deux interfaces molles. En se basant sur les modèles cités, on propose pour chaque configuration, de nouvelles interprétations permettant d'expliquer les résultats expérimentaux.

6.1 Quelques modèles pour appréhender la robustesse de ces interfaces

Pour obtenir une goutte d'eau en mouillage nul à température ambiante, on peut soit l'enrober de particules hydrophobes afin de l'isoler de son environnement, soit recourir à une surface superhydrophobe microstructurée. Dans le premier cas, l'interface eau/air est isolée du substrat par les particules, dans l'autre cas ce sont les microplots de la surface (fixes) qui l'empêchent d'entrer en contact avec le "fond" où elle s'empalerait.

C'est par le modèle "des plots fixes" qui prédit cette limite d'empalement que nous commençons cette discussion. Nous verrons ensuite ce qu'il en est du modèle "des plots mobiles" utilisé pour la rupture des gouttes enrobées.

6.1.1 Les plots fixes : modèles de Reyssat [Reyssat 08], [Callies-Reyssat 07] et Bartolo et Moulinet [Bartolo 06], [Moulinet 07]

On considère ici des surfaces superhydrophobes composées de microplots. Ces plots fixes forment un réseau de pas p . La hauteur des plots est notée h , leur rayon est r et la distance entre plots l . Une goutte déposée sur une telle surface se trouve généralement dans un état dit de Cassie-Baxter [Cassie 44] encore appelé "fakir" mais celle-ci peut passer en état dit de Wenzel [Wenzel 36] : la goutte est alors empalée sur les plots de la surface.

Le mécanisme d'empalement proposé est le suivant : du fait de la pression qui règne au sein de la goutte, l'interface air/liquide reposant sur les plots se bombe comme illustré sur la Fig. 6.1, tirée de [Reyssat 08]. Si cette courbure devient trop importante, le liquide touche le fond de la surface et la goutte envahie la surface se retrouvant dans un état dit de Wenzel.

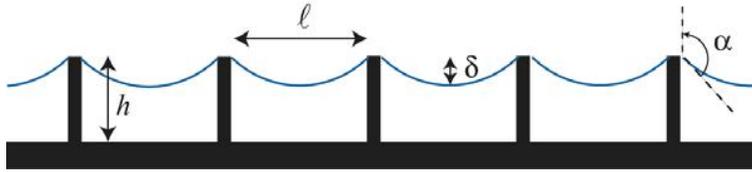


FIGURE 6.1 – Figure extraite de [Reyssat 08]. Schéma de l'interface eau/air d'une goutte en état dit de Cassie-Baxter sur une surface microstructurée formée par un réseau de plots fixes de pas p . Notations utilisées : l distance entre plots, h hauteur des plots, δ distance entre le bas de l'interface et le sommet des micropiliers et α l'angle entre la verticale et la tangente à l'interface au niveau d'un pilier.

La force de pression subie par l'interface libre air/liquide vaut par cellule d'aire A :

$$F_p = PA(1 - \phi) \tag{6.1}$$

avec P la pression dans la goutte (l'origine de celle-ci peut-être variable, pression de Laplace ou encore pression cinétique) et ϕ la surface occupée par les plots pour une cellule d'aire A .

Cette force est équilibrée par F_c , la force capillaire autour des piliers de rayon r . Celle-ci s'écrit :

$$F_c = N_p 2\pi\sigma r \cos\theta \tag{6.2}$$

avec N_p le nombre de piliers par cellule d'aire A , σ la tension de surface du liquide et θ l'angle de contact entre le liquide et le solide qui compose la surface super hydrophobe. Sachant que $N_p = A\phi/\pi r^2$, il vient pour l'équilibre $F_p + F_c = 0$:

$$P = \frac{2\phi}{1 - \phi} \frac{\sigma}{r} |\cos\theta| \tag{6.3}$$

Comme r le rayon des plots est très petit devant p le pas du réseau, on peut écrire :

$$\frac{2\phi}{1 - \phi} \approx 2 \frac{r^2}{p^2}$$

En estimant, comme le montre la Fig. 6.2, qu'à la limite du contact entre l'interface et le fond de la structure hydrophobe, on a :

$$|\cos\theta| \approx \frac{h}{2r}$$

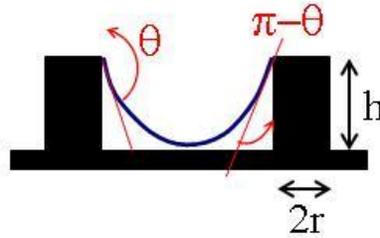


FIGURE 6.2 – Estimation de θ au seuil de la coalescence en fonction de h et r . Figure adaptée de [Bartolo 06].

Il vient que la pression d'empalement d'une goutte sur une surface à plots fixes est proportionnelle à :

$$P \approx \frac{\sigma h}{p^2} \quad (6.4)$$

Dans [Bartolo 06], un second mécanisme de transition entre les états Wenzel et Cassie Baxter est proposé. En effet, il est possible que l'angle α de la Fig. 6.1 atteigne la valeur de l'angle d'avancée θ_a du liquide sur le solide que constitue les micropiliers. Dans ce cas, la ligne de contact glisse le long des plots et la partie bombée de l'interface finit par toucher le fond. Ce second mécanisme correspond à :

$$P = \frac{2\phi}{1-\phi} \frac{\sigma}{r} |\cos\theta_a| = \sigma \frac{r}{p^2} |\cos\theta_a| \quad (6.5)$$

Ces deux mécanismes se retrouvent sur les résultats de la Fig. 6.3 issue de [Bartolo 06]. La pression seuil d'empalement de gouttes lors d'un impact sur une surface super hydrophobe à plots fixes ou lors de l'évaporation ou de la compression d'une goutte sur une telle surface y est reportée. Si l'on suit la limite rebond total et empalement, on y voit en effet deux régimes. Dans le premier régime la pression seuil varie linéairement avec la hauteur des plots h ce qui correspond à l'équation (6.4). Sur la seconde partie de la courbe, la pression limite sature. Cette évolution est attribuée au mécanisme où la ligne de contact glisse le long des plots et donne ainsi l'équation (6.5).

Les résultats de Reyssat sont très semblables. On retrouve sur la Fig. 6.4 un graphique extrait de [Callies-Reyssat 07] vérifiant la loi d'échelle (6.4). Le second mécanisme pour lequel la ligne de contact glisse le long des plots (relation 6.4) n'est cependant pas observé. Dans ce cas, les surfaces superhydrophobes sont faites de silicium téflonné et non de PDMS. Ces deux matériaux ne présentent ni la même rigidité ni le même angle de contact. De plus, la gravure sur silicium utilisée par Reyssat

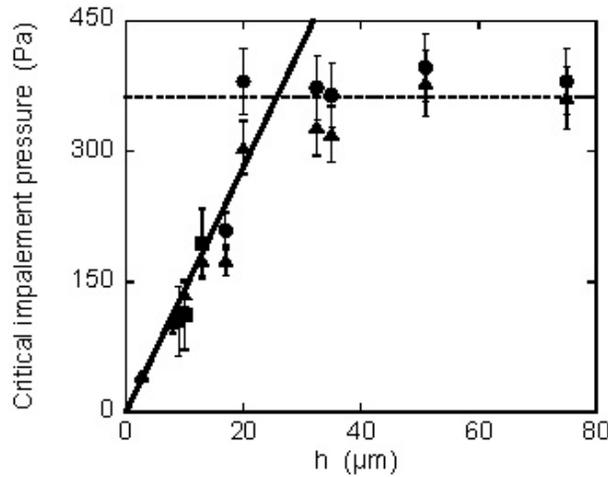


FIGURE 6.3 – Figure extraite de [Bartolo 06]. Des gouttes sont en contact (évaporation : cercle, compression : carré ou impact : triangle) avec une surface superhydrophobe constituée de plots de hauteur h . On voit ici l'évolution de la pression dans la goutte à la frontière entre les 3 différents régimes observés : le rebond, l'empalement et la goutte posée. Sur une première partie de la courbe, la pression d'empalement croît linéairement avec h . Cela correspond au mécanisme de transition pour lequel l'interface bombée reposant sur le sommet des piliers touche le fond et on a $\rho V^2 \approx \frac{\sigma h}{p^2}$. La seconde partie de la courbe montre une saturation qui est une conséquence du glissement de la ligne de contact le long des plots. La loi d'échelle observée est alors : $P = \frac{2\phi}{1-\phi} \frac{\sigma}{r} |\cos\theta_a|$ avec θ_a l'angle d'avancée du liquide sur le substrat.

donne certainement des arrêtes plus acérées que la réticulation du PDMS choisie par Bartolo et al. La ligne de contact va donc pouvoir s'ancrer au niveau de ces arrêtes plus vives (canthotaxie).

Nous concluons donc que le mécanisme pour lequel l'interface bombée entre en contact avec le fond de la surface est souvent satisfaisant. Le seuil d'empalement s'écrit alors comme :

$$P \approx \frac{\sigma h}{p^2} \quad \text{ou} \quad P \approx \frac{\sigma h}{l^2}$$

Il est aussi important de noter que la pression seuil suit cette même loi (équation 6.4) qu'il s'agisse d'expériences *dynamiques* comme les impacts ou *statiques* telle que l'évaporation d'une goutte. Ceci vient, à notre avis, du caractère fixe des plots qui ne peuvent pas être advectés par l'écoulement de la goutte dans les expériences dynamiques.

6.1.2 Les plots mobiles : modèle d'Aussillous [Aussillous 02], [Aussillous 06]

Ce paragraphe traite de gouttes enrobées et plus précisément de leur robustesse face à un accroissement de surface d'origine variable : i) écrasement d'une goutte par une presse ou ii) déformation d'une goutte subissant un impact. Les particules sont des grains de lycopodes silanisés ou de la poudre de silice nanométrique silanisée.

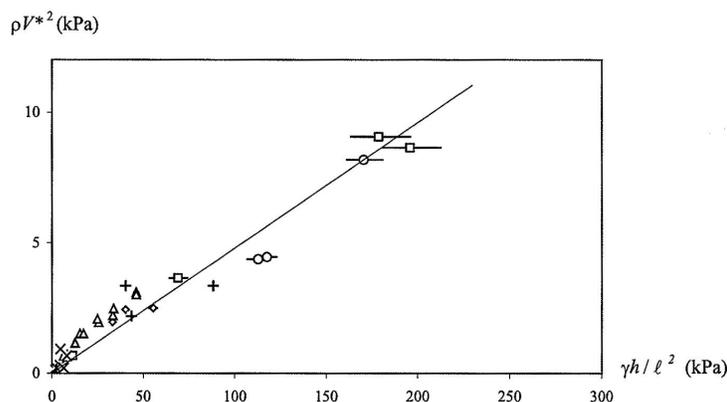


FIGURE 6.4 – Figure extraite de [Callies-Reyssat 07]. Suite à des expériences d'impacts de gouttes sur des surfaces super hydrophobes, la pression cinétique d'empalement est relevée. Elle est reportée sur ce graphique en fonction de $\sigma h / l^2$ où h représente la hauteur des micropiliers et l la distance entre ces derniers. La loi d'échelle proposée $P \approx \frac{\sigma h}{l^2}$ est en bon accord avec les expériences. Contrairement aux travaux de Bartolo et al., on n'observe pas de saturation de la pression limite.

• Expérience de presse en régime quasi-statique

Les expériences de presse consistent à placer une goutte enrobée entre deux plaques horizontales que l'on rapproche progressivement l'une de l'autre. Cette manoeuvre a pour effet d'aplatir la goutte qui, initialement sphérique, prend la forme d'une crêpe et voit sa surface augmenter. Cette déformation se poursuit jusqu'à ce que l'enrobage de la goutte cède entraînant le mouillage des plaques par le liquide. Aussillous montre dans ses travaux [Aussillous 02] et [Aussillous 06] que la limite de robustesse des gouttes enrobées correspond à un accroissement de surface constant de l'ordre de 25%. Plus précisément, en notant $\xi = R_{max} - R_0$ la différence entre le rayon maximal que peut prendre la crêpe R_{max} et le rayon de la goutte non déformée R_0 , elle trouve que la déformation maximale pour les gouttes vaut : $\xi / R_0 = 0.38 \pm 0.15$. Ce résultat s'interprète par le fait qu'un accroissement de surface de la goutte enrobée entraîne la formation d'un trou dans sa couverture. Lorsque le trou est assez gros, le liquide entre en contact avec le substrat : c'est la rupture.

• Impact : expérience dynamique

Ici, il s'agit de comparer la robustesse *dynamique* de ces gouttes (via les impact) à la robustesse *statique* (qui correspond à la presse). Des gouttes enrobées sont alors lâchées de différentes hauteurs sur un substrat solide. Partant des résultats de Chandra et Avedesian [Chandra 91], Aussillous estime le diamètre maximal pris par les gouttes enrobées en fonction de leur nombre de Weber. Il est alors possible de relever, comme pour les expériences de presse, la valeur de ξ au seuil de rupture des gouttes enrobées. On retrouve dans [Aussillous 02] et [Aussillous 06] que la limite de robustesse des gouttes correspond à un accroissement de surface constant et l'interprétation proposée est la même

que précédemment : l'ouverture d'un trou de taille suffisante dans la couverture des gouttes permet au liquide de toucher le substrat provoquant son écoulement. Si l'on compare le seuil obtenu pour les impacts $\xi/R_0 \approx 0.67$ au cas de la presse ($\xi/R_0 \approx 0.38$), on remarque un écart important allant quasiment du simple au double.

Les écarts observés entre les expériences quasi-statique et dynamique soulèvent différentes questions. En particulier, peut-on considérer que les particules à l'interface sont des plots mobiles advectés par les déformations subies par la goutte ? Comment cet aspect modifie-t-il le seuil de rupture ? De plus, quelle est l'influence de la densité surfacique de particules - paramètre clé pour de nombreuses propriétés de la surface [Lagubeau 10] - sur ce seuil ? Enfin, peut-on imaginer un mécanisme microscopique quantitatif qui permette de rendre compte de ces observations ? Si l'hypothèse du trou critique est validée, quelle est alors sa taille ?

Dans la suite de ce chapitre, nous cherchons à donner des réponses à ces questions notamment en réalisant des expériences d'impact de gouttes sur différents substrats solide ou liquide.

6.2 Gouttes enrobées sur solide

Nous présentons ici des impacts de gouttes enrobées (interface molle) sur un solide (interface dure) comme réalisées par Aussillous, [Aussillous 02], [Aussillous 06].

6.2.1 Protocole expérimental et régimes observés

Protocole expérimental

Dans un premier temps, on réalise l'enrobage d'une goutte par des particules hydrophobes en la faisant rouler sur ces grains. Lorsque celle-ci est couverte d'une monocouche dense en particules, on la transfère sur une plateforme à partir de laquelle on provoque sa chute. La hauteur de cette plateforme peut-être variée de façon à ajuster la vitesse d'impact. Une première camera rapide permet de filmer la progression de la goutte dans le plan vertical, une seconde camera rapide donne accès, via un miroir placé au dessus du solide à une vue de dessus.

Les schémas de ce protocole et du dispositif expérimental sont visibles sur la Fig. 6.5.

Ces expériences sont délicates à réaliser. Tout d'abord, l'inclinaison de la plateforme fait que les gouttes enrobées ne tombent pas tout à fait verticalement. La vitesse d'impact a une petite composante horizontale. Comme cette composante est en partie restituée lors des rebonds, il arrive que les gouttes ne restent pas exactement dans le plan focal. D'autre part, comme déjà mentionné, la méthode utilisée pour enrober les gouttes de particules qui est rapide et efficace, ne permet pas

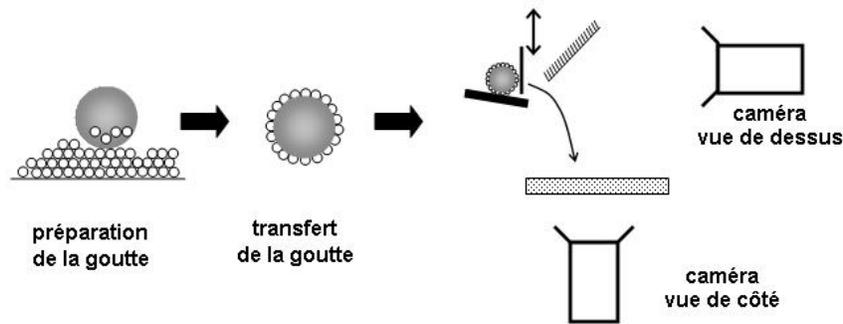


FIGURE 6.5 – Protocole et dispositif expérimental : la goutte est enrobée en roulant au contact de particules hydrophobes. Lorsqu’une monocouche compacte est obtenue, la goutte est transférée sur une rampe de lancement. La levée de la trappe provoque la chute de la goutte. L’impact est filmé par deux caméras rapides synchronisées ce qui nous permet d’obtenir une vue de côté ainsi qu’une vue de dessus. Pour la vue de dessus nous avons recours à un miroir orienté à 45° et placé au dessus de la zone d’impact.

de contrôler la densité surfacique précisément.

Grâce aux films que nous enregistrons, nous avons accès à la vitesse d’impact V , et au diamètre de la goutte enrobée D (mesuré après enrobage) ainsi qu’à la déformation maximale de la goutte.

Les paramètres variés dans notre étude sont les suivants : D , V , la taille des particules (diamètre d) et enfin la nature du solide sur lequel se produit l’impact.

Surface	Angle d’avancée degrés	Angle de reculée degrés
paraffine	102 ± 6	85 ± 5
verre	11 ± 8	0

TABLE 6.1 – Angles de contact entre les surfaces étudiées et l’eau.

Les diamètres sont compris entre 1mm et 4mm environ. D’un point de vue pratique, il est en effet difficile de produire, d’enrober et de manipuler des gouttes plus petites. De plus, pour de telles gouttes le rapport entre diamètre des particules et diamètre de la goutte elle-même est de l’ordre de 10% et nous considérons que nous sommes alors à la limite du domaine des gouttes enrobées. La taille maximale correspond à la limite capillaire. Les vitesses varient entre 0.8m/s et 0.01m/s. Les vitesses les plus faibles ne sont pas obtenues après une chute libre depuis la plateforme mais après rebond. Bien que nous ayons aussi travaillé avec les lots 25-38, 75-80, 125-140 et 150-240, la plupart des expériences ont été réalisées avec des particules du lot 90-125. Sauf, mention contraire, les résultats présentés pour les impacts de gouttes enrobées sur solide sont obtenus avec ces dernières. Enfin,

deux types de surface sont considérées. Une surface hydrophobe constituée d'une plaque de verre couverte d'un film de paraffine. Une surface hydrophile obtenue après passage au plasma (azote-oxygène) d'une plaque de verre. Les angles de contact de l'eau avec ces solides ont été mesurés et sont présentés dans la table 6.1.

Régimes observés

On distingue trois régimes :

- la "goutte posée". La goutte se déforme au contact du solide mais il n'y a pas mouillage de ce dernier. Lorsque la goutte relaxe, elle ne décolle pas du solide, il n'y a pas de rebond. Un exemple est donné sur la Fig. 6.6. Sur les photographies de cette figure, comme sur celles des Fig. 6.7 et 6.8, le solide est recouvert de paraffine.

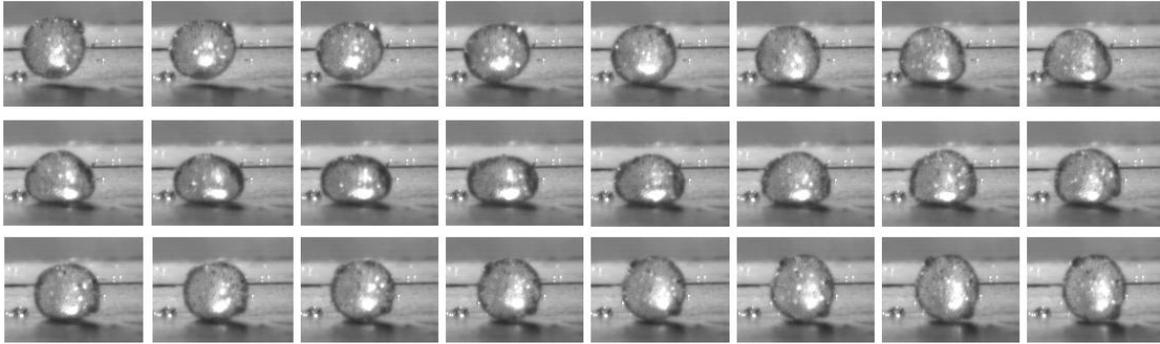


FIGURE 6.6 – Série de photographies d'une goutte enrobée dans le régime "goutte posée". L'intervalle de temps entre deux images est de 1.1ms. On mesure $V=0.06\text{m/s}$ et $D=2.60\text{mm}$.

- le rebond. Après impact avec le solide, la goutte décolle de ce dernier. À aucun moment il n'y a contact entre le liquide et le solide, les particules les isolant l'un de l'autre. Les photographies de la Fig. 6.7 correspondant à un même rebond vue de côté et de vue de dessus, illustrent ces propos.
- l'empalement. Lors de la déformation de la goutte par le choc, la couverture en particule est rompue, le liquide mouille le solide et la goutte est empalée. C'est ce que l'on observe sur la Fig. 6.8.

Ces trois régimes ont été observés par Bartolo et al. [Bartolo 06] ainsi que par Reyssat [Reyssat 08] dans le cas des plots fixes : impact d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe composée d'un réseau de micropiliers. Dans le cas des plots mobiles, seuls les régimes d'empalement et de rebond ont été observés : Aussillous [Aussillous 02] ne décrit pas le régime de la goutte posée.

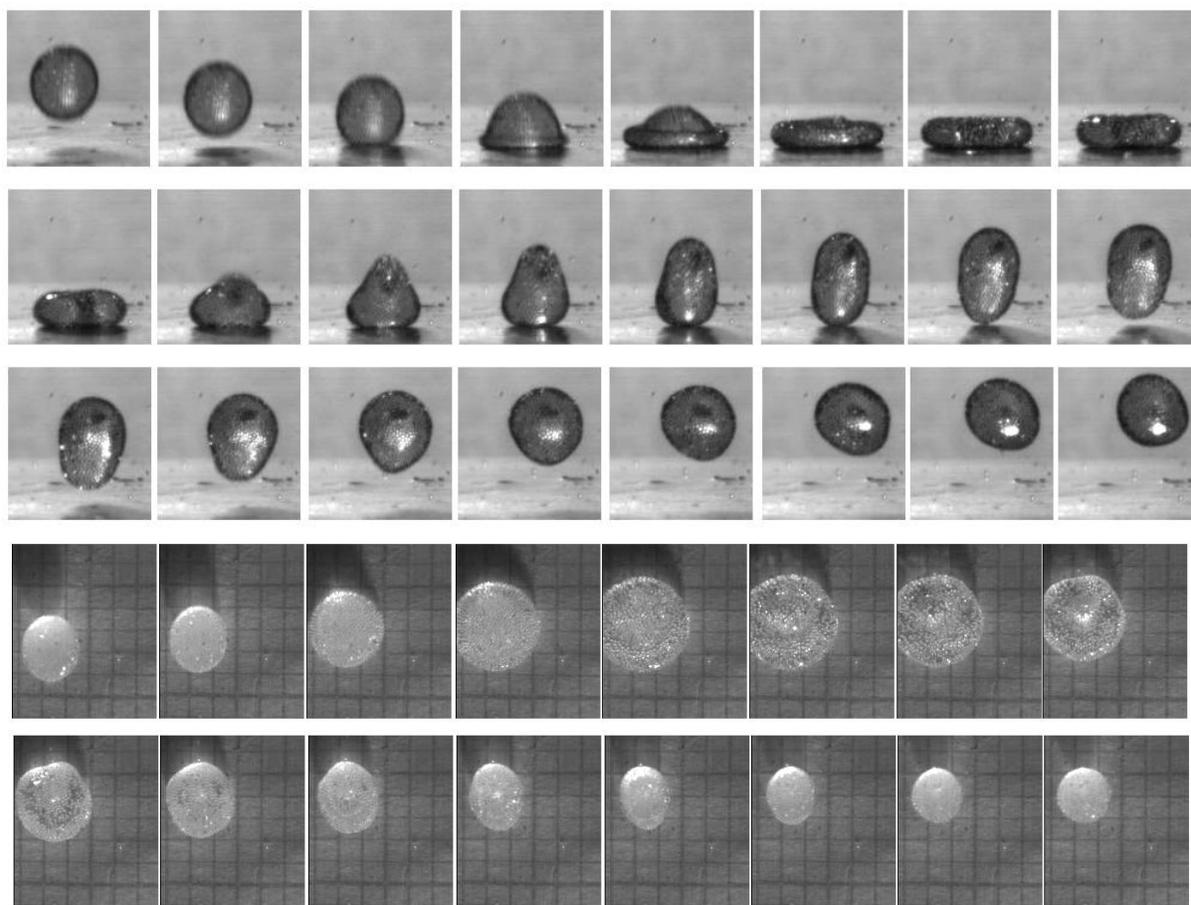


FIGURE 6.7 – Deux séries de photographies d’une même goutte enrobée qui rebondit. Dans la première série, l’intervalle de temps entre deux images est de 1.1ms. Dans la vue de dessus, il vaut 2.0ms. On mesure $V=0.47\text{m/s}$ et $D=2.64\text{mm}$.

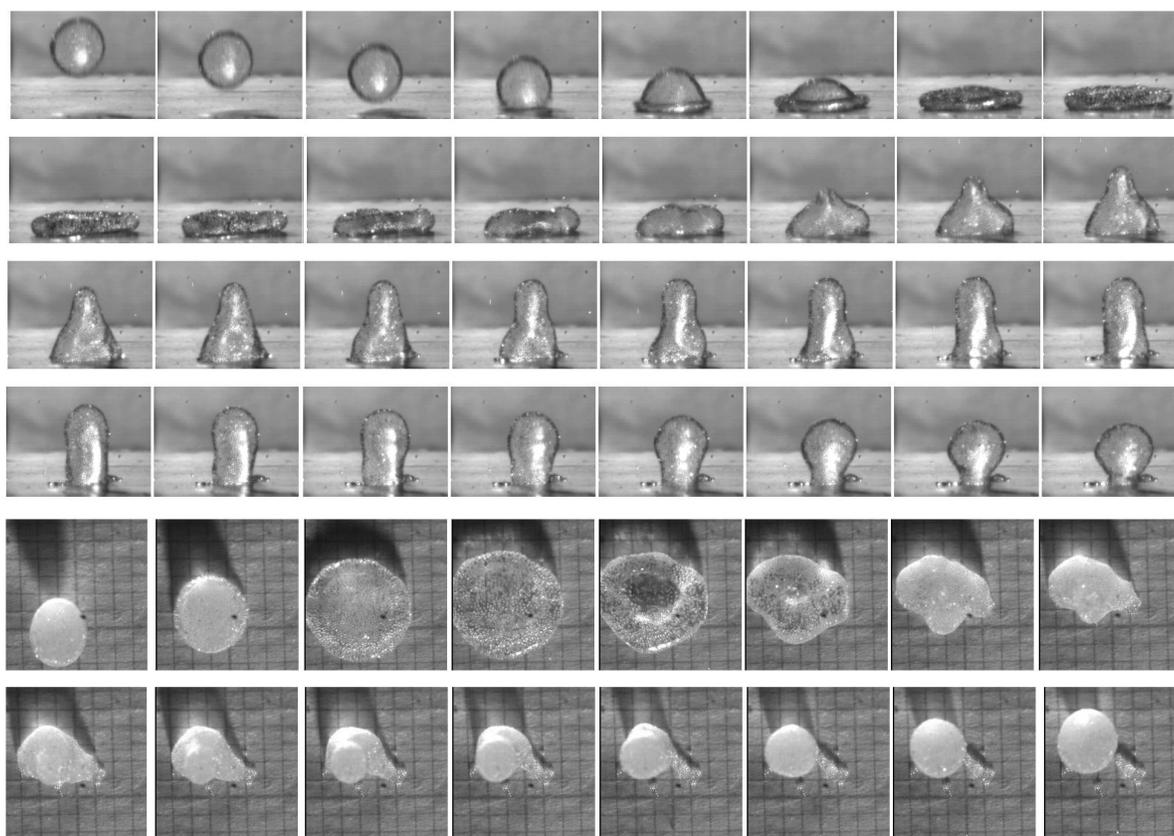


FIGURE 6.8 – Deux séries de photographies d'une même goutte enrobée s'empalant sur le solide. Dans la première série, l'intervalle de temps entre deux images est de 1.1ms. Dans la vue de dessus, il vaut 1.0ms. On mesure $V=0.62\text{m/s}$ et $D=3.25\text{mm}$.

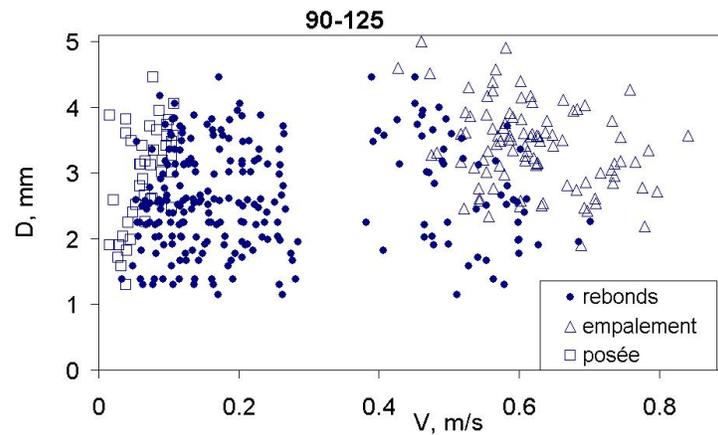


FIGURE 6.9 – Diagramme (D, V) obtenu pour une goutte enrobée de particule 90-125 et un solide couvert de paraffine. On distingue 3 régions que l'on peut associer aux 3 régimes. À faible V et grand D , on trouve plutôt les gouttes posées. Si V augmente, on passe dans le régime du rebond avant de franchir un second seuil pour atteindre l'empalement. Cette seconde transition (rebond-empalement) est elle aussi fonction de la taille des gouttes enrobées. Pour $D < 4$ mm, la vitesse seuil diminue lorsque le D augmente. Au delà, la tendance s'inverse.

Pour un lot de particules donné et un solide donné, l'incidence de ces trois régimes peut être représentée sous forme d'un diagramme (D, V) . Comme on le voit sur la Fig. 6.9 obtenue pour le lot 90-125 sur de la paraffine, à faible vitesse et grand diamètre, on trouve plutôt les gouttes posées. Si on augmente la vitesse, on passe dans le régime du rebond avant de franchir un second seuil pour atteindre l'empalement. Cette seconde transition (rebond-empalement) est, elle aussi, fonction de la taille des gouttes enrobées. Pour les diamètres inférieurs à 3 mm environ, la vitesse seuil diminue lorsque le diamètre augmente. Au delà, la tendance s'inverse.

6.2.2 Seuil goutte posée/rebonds

Nous commençons par décrire les résultats expérimentaux et notamment l'influence des trois paramètres suivants : diamètre de la goutte D , nature du solide et diamètre des particules d , sur le seuil goutte posée/rebond. Deux modèles sont ensuite proposés et discutés.

Influence du diamètre de la goutte

On voit sur la Fig. 6.10 la transition entre les régimes goutte posée et rebond pour des gouttes enrobées de particules 90-125 arrivant sur un solide couvert d'un film de paraffine. La vitesse seuil est de l'ordre de 0.1 m/s et augmente avec le diamètre de la goutte et ce, tant que celui reste inférieur à 4 mm environ. On a également fait figurer la courbe $We=1$ car nous utilisons par la suite le fait

que la transition correspond au régime des petites déformations ce qui se vérifie ici puisque le seuil se situe toujours en dessous de cette courbe.

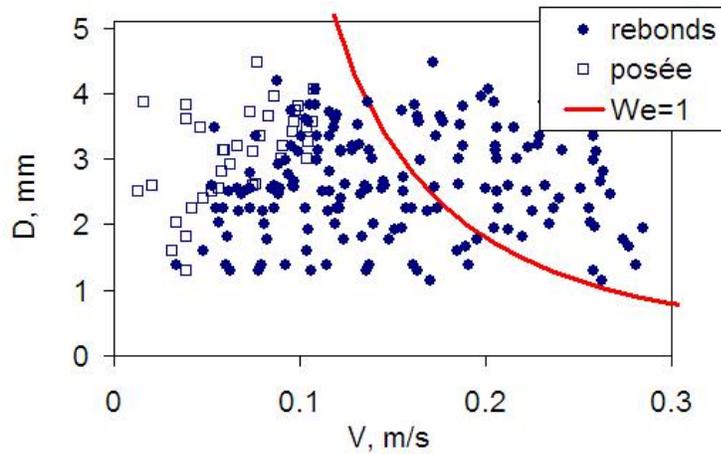


FIGURE 6.10 – Transition goutte posée - rebond. Le solide est recouvert d'un film de paraffine. La vitesse seuil augmente avec le diamètre de la goutte et ce tant que celui reste inférieur à 4 mm environ. La courbe rouge marque la limite $We=1$.

Influence de la nature du solide

Afin d'estimer l'influence du solide sur le seuil posée-rebond, nous avons réalisé pour un lot de particules donné (90-125) une succession d'impacts sur le film de paraffine puis une succession d'impacts sur le verre hydrophile. Nous comparons les deux situations dans la Fig. 6.11 en traçant sur le même diagramme les résultats obtenus dans chaque cas. On ne distingue pas de modification du seuil et on en conclut logiquement que le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface n'est pas pertinent ici. Cette conclusion était prévisible puisqu'à tout instant le liquide enrobé est isolé du solide.

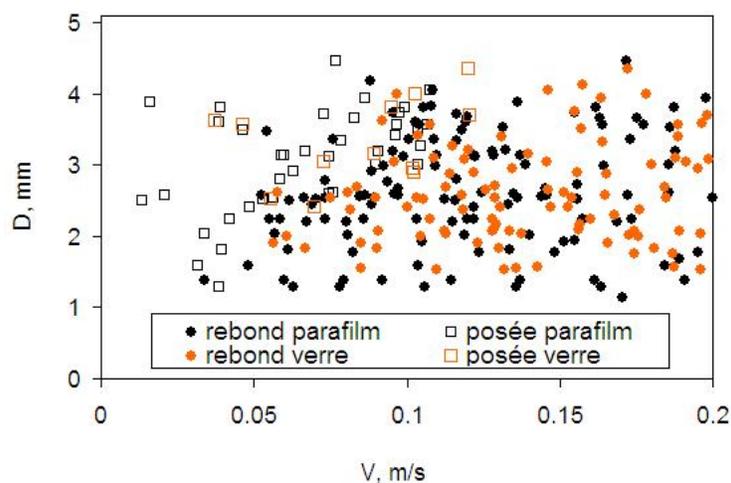


FIGURE 6.11 – Comparaison des seuils goutte posée/rebond pour deux solides différents. Les symboles noirs correspondent à de la paraffine, en orange, il s'agit du verre hydrophile. On ne distingue aucune différence significative.

Influence de la taille des particules

Cette discussion est malheureusement délicate avec l'étendu de nos données expérimentales. À la vue de la Fig. 6.12, nous pouvons seulement dire que ce seuil conserve la même allure et le même ordre de grandeur quelque soit le diamètre des particules utilisées.

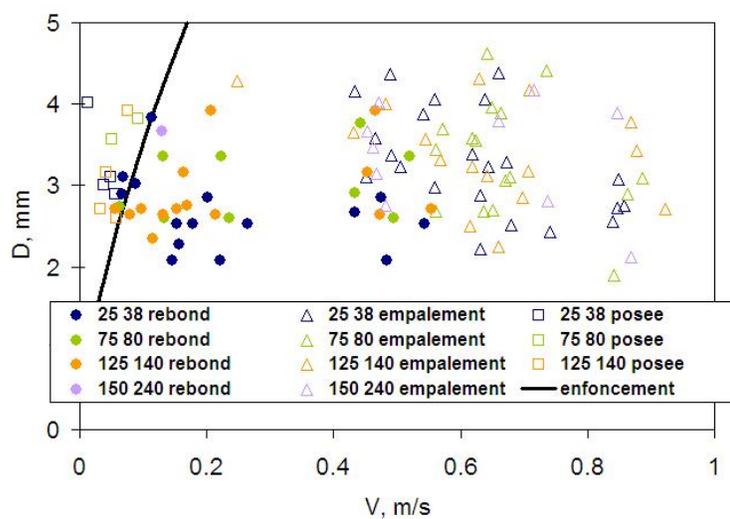


FIGURE 6.12 – Différents régimes observés qualitativement pour un même solide (paraffine) et différentes tailles de particules.

Interprétation

Nous proposons des éléments d'interprétation basés sur la friction entre grains et solide. Lorsque l'énergie cinétique de la goutte est supérieure à la dissipation, il y a rebond, dans le cas contraire, la goutte reste posée. La dissipation peut s'écrire comme le travail des forces tangentielles à la surface sur la longueur caractéristique des déformations prise égale à $D/2$ (ou D est le diamètre de la goutte). En s'appuyant sur une approche de type Coulomb, on estime que la force tangentielle est proportionnelle à la force verticale via le coefficient de friction μ . En première approximation, nous identifions la force verticale au poids de la goutte (Mg). On en déduit la vitesse seuil V_1 :

$$V_1 \approx \sqrt{2\mu g D}$$

En prenant $\mu=0.001\text{mPa.s}$, l'accord n'est pas quantitatif. Afin d'obtenir des valeurs correspondant aux résultats expérimentaux, il faut changer le facteur numérique. On a tracé sur la Fig. 6.13 la courbe

$$V_1 \approx 0.5\sqrt{\mu g D} \quad (6.6)$$

Cette courbe désignée comme le modèle "frottement". Si l'allure de la transition est grossièrement reproduite pour les gouttes de diamètre inférieur à 4mm, l'évolution en $D^{1/2}$ n'est toutefois pas très satisfaisant. À cela s'ajoute le fait que le facteur numérique doit être corrigé d'un facteur 0.75.

Le fait qu'on ne mesure pas de différence entre le verre et le film de paraffine ne permet pas d'exclure définitivement cette analyse car les coefficients de friction sont du même ordre dans les deux cas (verre-paraffine et verre-verre).

Une seconde interprétation est envisagée. Lors de l'impact la goutte se déforme. Comme les paramètres du régime "goutte" posée correspondent à des bas nombre de Weber et bas nombre de Reynolds, on fait l'hypothèse que toute l'énergie cinétique est convertie en énergie de surface. Ensuite, à la manière d'un ressort [Okumura 03], [Biance 04], elle restitue la moitié de cette énergie sous forme d'énergie cinétique de translation. L'autre moitié correspond aux oscillations. Pour que la goutte décolle, il faut que l'énergie cinétique de translation soit supérieure au travail des forces gravitaires. Si on note δ la hauteur d'enfoncement de la goutte sous son propre poids, le critère se formule ainsi :

$$V_2 \approx 2\sqrt{\delta g} \quad (6.7)$$

avec V_2 la vitesse seuil. Nous utilisons ensuite la théorie du contact statique [Aussillous 02], pour écrire : $\delta = \frac{1}{24} \frac{\rho g D^3}{\sigma}$. Finalement le seuil correspond à :

$$V_2 \approx \sqrt{\frac{\rho g^2 D^3}{6\sigma}} \quad (6.8)$$

Cette limite que nous appelons "enfoucement" (équation 6.8) est tracée sur les Fig. 6.13 et 6.12. L'accord est assez bon qu'il s'agisse de l'exposant de D ou du facteur numérique, ou de l'indépendance en taille de particules. On peut toutefois envisager de raffiner cette approche pour tenir compte du poids des particules. On associe aux gouttes enrobées une densité effective telle que :

$$\rho_{eff} = \frac{\pi/6D^3\rho + 2/3\pi d\rho_{part}\phi D^2}{\pi/6D^3} \quad (6.9)$$

Si l'on introduit la correction (6.9) dans l'équation (6.8), on obtient la troisième vitesse seuil :

$$V_3 \approx \sqrt{\rho_{eff} \frac{g^2 D^3}{6\sigma}} \quad (6.10)$$

Cette limite est tracée sur la Fig. 6.13 sous le nom de "enfoucement rho-eff". C'est cette équation (relation 6.10) qui semble le mieux représenter l'expérience. Notons tout de même que cette correction est du second ordre et que c'est une interprétation en terme d'énergie restituée qui semble être la plus convaincante puisque le modèle "enfoucement" (relation 6.8) est lui aussi assez bon.

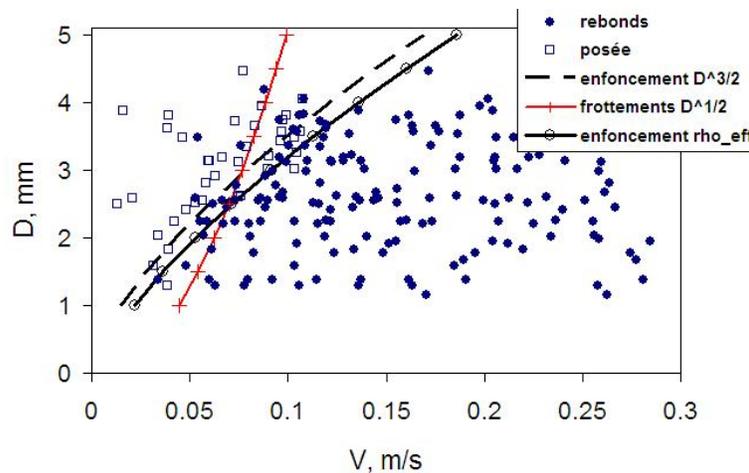


FIGURE 6.13

Enfin, notons que cet accord est satisfaisant pour les gouttes dont le diamètre est inférieur à 4mm environ. Au delà de cette taille, il semble que la vitesse seuil évolue différemment. Nous interprétons cela comme une transition capillaire-gravitaire : ces gouttes deviennent trop grosses et perdent leur capacité à rebondir [Biance 04].

Pour estimer la longueur capillaire des gouttes enrobées, il est nécessaire d'apporter deux corrections par rapport au cas classique d'une goutte sans particules. Pour commencer, il faut tenir compte la masse des grains. Pour cela, nous remplaçons ρ par ρ_{eff} . Il est également nécessaire de substituer la tension de surface de l'eau par une tension de surface effective. À la lumière des résultats obtenus avec la propagation des ondes capillaires, nous choisissons de prendre $\sigma_{eff} = 56 \text{ mN/m}$. On obtient

ainsi une longueur capillaire $\kappa^{-1}=4.4\text{mm}$. Cette valeur numérique est en bon accord avec les observations : des gouttes de diamètre supérieur à 4mm , du même ordre de grandeur que $2\kappa^{-1}=4.4\text{mm}$ ne rebondissent pas.

6.2.3 Le régime du rebond

Nous discutons ici les caractéristiques du rebond. Dans un premier temps, nous comparons les temps de contact obtenus pour des gouttes enrobées et pour des gouttes non enrobées. Nous nous intéressons ensuite au coefficient de restitution des gouttes enrobées et plus précisément à l'effet de la densité en particules sur celui-ci.

Temps de contact

L'objectif de cette étude est de comparer le temps de contact d'une goutte en mouillage nul sans particules à celui d'une goutte enrobée.

Sur la Fig. 6.14, on peut suivre l'évolution du temps de contact T_c en fonction du diamètre de la goutte. Afin de s'affranchir des variations de T_c avec V , nous avons sélectionné trois plages de vitesses ($0.12\text{m/s}<V<0.14\text{m/s}$; $0.25\text{m/s}<V<0.27\text{m/s}$ et $0.45\text{m/s}<V<0.47\text{m/s}$). Le temps de contact varie comme D^α avec α un exposant proche de 1.5. En pratique, on mesure $1.38<\alpha<1.62$.

Le temps de contact des gouttes qui rebondissent en caléfaction a été étudié par Watchers [Watchers 66] et Richard [Richard 02]. Ce dernier varie comme $D^{1.5}$. Cette dépendance s'explique par le fait qu'un rebond de goutte se compose d'une phase de compression suivie d'une phase de relaxation similaires à celles qui se succèdent au cours d'une oscillation. En réalité, cela correspond plutôt à une fraction d'oscillation de l'ordre de $1/2$ à $3/4$ d'oscillation. La période d'oscillation d'une goutte varie comme :

$$T_{osc} \approx \sqrt{\frac{\rho D^3}{\sigma}} \quad (6.11)$$

On en déduit que l'exposant α voisin de 1.5 est en bon accord avec cette interprétation.

Nous avons ensuite tracé l'évolution du temps de contact en fonction de la vitesse pour différentes tailles de gouttes. On retrouve sur la Fig. 6.15 le fait que T_c est d'autant plus grand que la goutte est grosse. D'autre part, pour une taille de goutte donnée on distingue deux domaines. Dans le domaine des grandes vitesses, T_c est indépendant de V ce qui est en accord avec les travaux de Biance [Biance 04] et de Richard [Richard 00]. En réalité, T_c diminue très faiblement avec V . Dans le domaine des faibles vitesses, T_c augmente lorsque V diminue. Ce phénomène aussi, peut être expliqué grâce à l'analogie entre impact et oscillation. En effet, aux faibles vitesses la période d'oscillation de la goutte qui donne accès à son temps de contact doit être modifiée pour tenir compte du fait que la

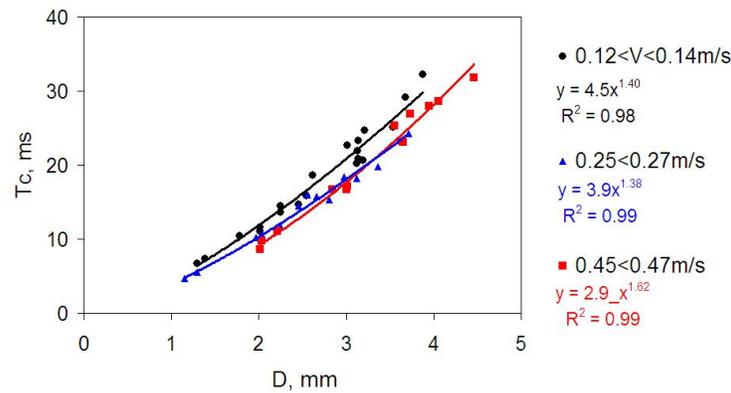


FIGURE 6.14 – Variation du temps de contact T_c des gouttes enrobées en fonction de leur diamètre D . La surface du solide est couverte de paraffine.

goutte touche le solide. Il faut alors plutôt considérer la fréquence d'oscillation d'une goutte posée. Comme cette dernière est plus faible que celle d'une goutte libre, on retrouve l'augmentation T_c .

Enfin, les ordres grandeurs que nous obtenons sont très similaires à ceux relevés par Bianco [Bianco 04] pour les gouttes en caléfaction. Dans le cas de la caléfaction, et pour une goutte de 2mm de diamètre, T_c vaut respectivement 11ms et 9ms pour $V=0.2\text{m/s}$ et $V=1.3\text{m/s}$. Pour une goutte enrobée de même taille, on mesure dans la même gamme de vitesses : $8.7\text{ms} < T_c < 10.9\text{ms}$.

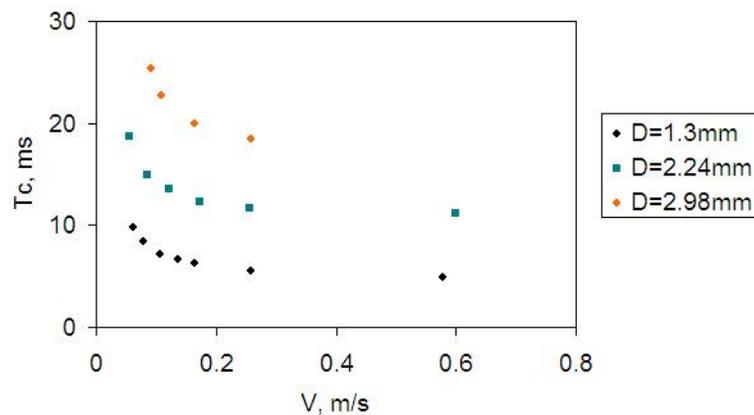


FIGURE 6.15 – Variation du temps de contact T_c des gouttes enrobées en fonction de leur vitesse V . À diamètre fixé, on observe deux régimes : aux vitesses élevées, T_c est constant alors qu'aux faibles vitesses, T_c augmente lorsque V diminue.

Nous retiendrons de cette partie, qu'en première approximation, la présence des particules sur les gouttes enrobées n'affecte pas leur temps de contact.

6.2.4 Coefficient de restitution : effet de la densité surfacique en particules

Ici, nous nous intéressons à l'influence de la densité surfacique en particules sur le coefficient de restitution à proprement parlé mais à l'effet de la densité surfacique en particules ϕ sur ce dernier.

Dans toute la suite, les particules sont inchangées et proviennent du lot 90-125 et le solide est recouvert de paraffine. Afin d'isoler l'effet de la densité de la couverture de ceux du diamètre de la goutte et de sa vitesse, nous travaillons à taille de goutte fixée et traçons Q le coefficient de restitution en fonction de V la vitesse d'impact.

Le coefficient de restitution est défini comme le rapport des vitesses V^* et V du centre de gravité de la goutte prises respectivement après et avant le rebond. Le schéma de la Fig. 6.16 permet de préciser cette définition.

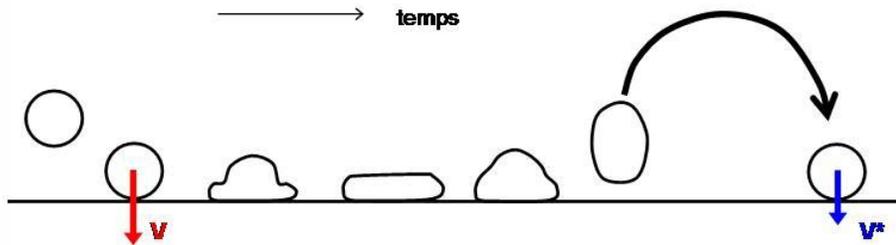


FIGURE 6.16 – Définition de V et V^* les vitesses du centre de gravité de la goutte juste avant le rebond et après celui-ci. Le coefficient de restitution est $Q = V^*/V$.

Nous avons séparé les gouttes enrobées en deux grandes familles. Celles qui restent sphériques et pour lesquelles $\phi \approx \phi_{jamming}$ et celles que nous appelons ici "dégonflées" et pour lesquelles il y a manifestement un excès de particules puisque la goutte développe des rides et des plis. Cette discrimination se fait à partir de photographies telles que celles que l'on reproduit sur la Fig. 6.17. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de développer un moyen de caractériser de façon quantitative la densité surfacique en particules des gouttes dégonflées.

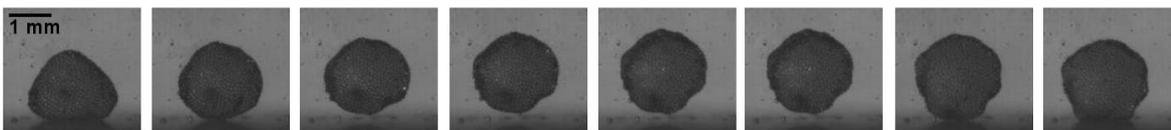


FIGURE 6.17 – Photographies typiques d'une goutte enrobée "dégonflée" qui rebondit suite à l'impact. L'intervalle de temps entre deux images est 2.67ms. On remarque que la goutte n'est pas sphérique, sa surface est plissée.

Les résultats présentés jusqu'à présent ne concernent que les gouttes pour laquelle la couverture en particules est proche du jamming. Nous introduisons donc à présent les données obtenues pour

des gouttes dégonflées.

Sur la Fig. 6.18, on peut voir l'évolution du coefficient de restitution Q en fonction de la vitesse d'impact V pour trois tailles de gouttes $D=2\text{mm}$, $D=2.5\text{mm}$ et $D=3\text{mm}$. Pour chaque taille de goutte nous faisons figurer sur le graphique de gauche de la Fig. 6.18, les résultats de gouttes "normales" c'est à dire pour lesquelles $\phi \approx \phi_{jamming}$ et ceux de gouttes "dégonflées" telles que $\phi \gg \phi_{jamming}$. Nous avons reproduit sur le graphique de droite de la Fig. 6.18 les données précédentes correspondant au seul cas $D=2.5\text{mm}$.

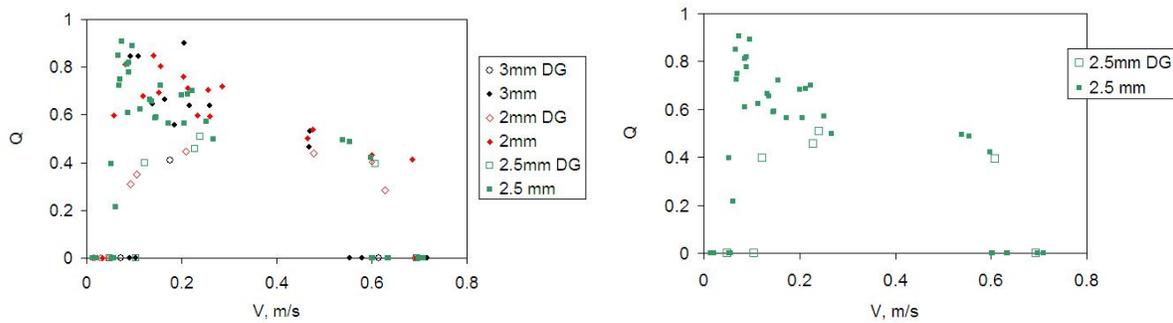


FIGURE 6.18 – À gauche : coefficients de restitution de gouttes gonflées et dégonflées en fonction de la vitesse. Trois tailles de gouttes sont représentées $D=2\text{mm}$, $D=2.5\text{mm}$ et $D=3\text{mm}$. Les données se distribuent autour de deux courbes qui trient les gouttes gonflées des gouttes dégonflées. Ces dernières présentent des coefficients de restitution plus faibles et nous attribuons cet effet à l'effondrement de la tension de surface avec l'augmentation de ϕ au delà du jamming. À droite : seuls les résultats de $D=3\text{mm}$ apparaissent, la transition goutte posée/rebond est déplacée vers les grandes vitesses pour les gouttes qui sont dégonflées.

On remarque sur ces deux graphiques que les points se regroupent autour de deux courbes principales. La première d'entre elles réunit toutes les données des gouttes non dégonflées. Son allure est très similaire à ce qui est observée en absence de particules [Richard 00]. Aux grandes vitesses, les coefficients nuls signifient qu'il y a empalement alors qu'aux faibles vitesses ils correspondent au régime goutte posée. La seconde courbe est constituée des données des gouttes dégonflées. Nous observons plusieurs choses : tout d'abord, la courbe correspondant aux gouttes dégonflées est systématiquement en dessous des gouttes au jamming. En outre, le seuil en vitesse de la transition goutte posée/rebond est augmenté si la goutte est dégonflée. Enfin, pour les grandes vitesses, soit des vitesses supérieures à 0.4m/s , les coefficients de restitution des gouttes dégonflées ou non sont du même ordre de grandeur.

Ces résultats peuvent s'interpréter qualitativement en considérant tout d'abord la baisse de tension de surface effective mentionnée dans le chapitre précédent et dans la littérature [Monteux 07b], [Lagubeau 10]. L'enfoncement δ du contact statique ($\delta = \frac{1}{24} \frac{\rho g D^3}{\sigma}$) est bien augmenté lorsque la tension de surface diminue. Malheureusement, cette comparaison reste qualitative puisque nous n'avons pas mesuré la tension de surface effective des gouttes au delà de $\phi_{jamming}$. Il a également été montré

que plus la densité surfacique augmente au delà du jamming et plus la goutte acquiert un caractère solide. Sa viscosité augmente et ce d'autant plus que le taux de déformation est petit. Ainsi, plus la goutte est dégonflée et plus il faudra une grosse déformation pour lui permettre de retrouver son caractère liquide et donc l'effet ressort qui lui permet de rebondir.

Il est intéressant de noter que les décalages sur le coefficient de restitution entre gouttes gonflées ou non ne se retrouvent pas dans les autres caractéristiques du rebond : ni le temps de contact ni l'extension maximale de la goutte prise au cours de l'impact (discutée en annexe 2) ne semblent affectés par la fraction surfacique en particules. Ces deux grandeurs (D_{max}/D et T_c) reflètent probablement les propriétés de la goutte étalée. Cette dernière présentant une surface bien plus grande que sous sa forme statique, sa densité surfacique passe sous le jamming. Les résultats observés rejoignent alors ceux que l'on observerait pour des gouttes classiques en mouillage nul.

6.2.5 Seuil rebond/empalement

Cette partie s'organise comme celle traitant du seuil goutte posée/rebond. Nous présentons tout d'abord les résultats expérimentaux concernant le seuil rebond/empalement. Nous proposons ensuite des éléments d'interprétation qui puisse rendre compte des observations expérimentales.

Influence du diamètre de la goutte

L'influence du diamètre de la goutte n'est pas monotone. Comme on le voit sur la Fig. 6.19, obtenue pour des particules 90-125 sur du verre hydrophile, on peut distinguer deux domaines. Tant que $D < 4$ mm environ, la vitesse seuil augmente lorsque D diminue. Pour des gouttes plus grosses, cette tendance s'inverse. Ainsi, par analogie avec la transition goutte posée/rebond, nous attribuons ceci à un changement de forme de la goutte : les gouttes dont le rayon est supérieur à la longueur capillaire ($D/2 > \kappa^{-1} \approx 2.2$ mm) sont dans le régime gravitaire et ne sont plus rondes. Ce sont des crêpes et elles ne peuvent plus être vues comme des petits ressorts [Okumura 03] et [Biance 04].

On remarque également que le seuil rebond/empalement est moins net que le seuil posée/rebond. La transition rebond/empalement qui se produit lorsque l'isolement entre le liquide et le solide n'est plus assuré par les particules est certainement plus sensible à ϕ . Or comme nous l'avons signalé, ce paramètre est difficile à contrôler dans nos expériences.

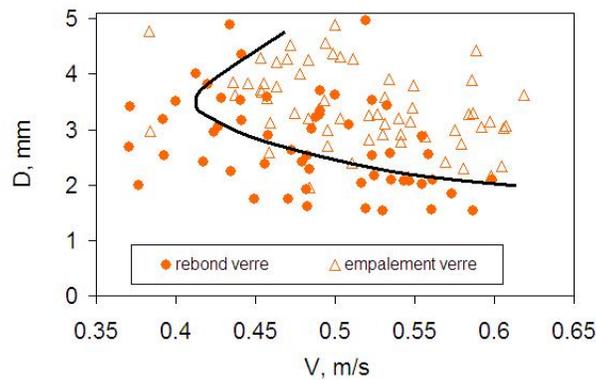


FIGURE 6.19 – Transition rebond/empalement (D, V) obtenue sur du verre hydrophile. On distingue deux domaines dont la limite correspond à $D/2 \approx \kappa^{-1} = 2.2 \text{ mm}$. On remarque également que le seuil est moins net que pour goutte posée/rebond. La ligne est un guide pour les yeux.

Influence de la nature du substrat

Lorsque le solide hydrophobe est remplacé par le solide hydrophile, toutes choses égales par ailleurs, on note deux modifications.

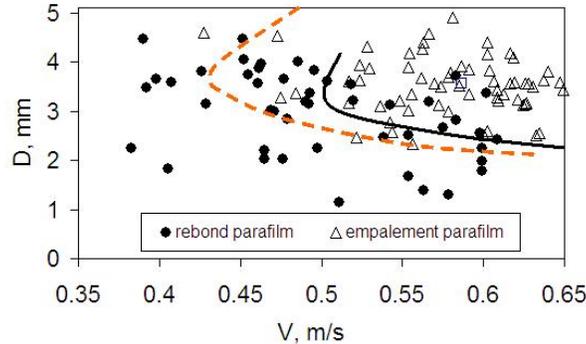


FIGURE 6.20 – Transition rebond/empalement (D, V) obtenue sur un solide couvert d'un film de paraffine. La ligne pointillée orange qui permet de guider les yeux reproduit le seuil observé pour le verre hydrophile. La ligne noire qui correspond à la transition sur la paraffine se situe à des vitesses plus élevées. On note également que la répartition des deux régimes empalement et rebond autour de cette limite est moins nette avec la paraffine.

La première correspond à une légère diminution de la vitesse seuil. En effet, nous avons reproduit sur la Fig. 6.20 la transition établie pour le verre (pointillé orange) ainsi que celle obtenue avec le film de paraffine (ligne noire continue). Il apparaît que les vitesses seuils sont un peu plus élevées sur la paraffine comme mentionné par Aussillous [Aussillous 02] qui observe que sur le téflon ou la surface super hydrophobe, les vitesses d'empalement sont 5 fois plus grandes que sur le verre hydrophile ou le métal. Dans notre cas, la différence est plus petite, on peut estimer qu'il n'y a qu'un facteur 1.2.

Ceci peut être dû aux frottements entre particules et solide. Pour les combinaisons particules/solides à grand coefficient de frottement, le seuil augmente car la dissipation augmente. Pour le verre/verre ou le verre/paraffine, ces coefficients sont du même ordre et la modification du seuil est faible. Dans les expériences de Aussillous, les particules étudiées sont des lycopodes. Comme ces derniers sont très rugueux, il est possible que l'effet des frottements devienne important et explique en partie ces observations.

L'interprétation de Aussillous est différente : les gouttes sont dans le régime des grandes déformations si bien qu'elles exposent leur surface au substrat. Les substrats non mouillants permettent donc un rebond bien au delà des substrats mouillants. Aussillous note également que la robustesse d'une même goutte sur ces différents substrats dépend plutôt de l'angle de recul que de celui d'avancée. Ces observations sont en accord avec la possibilité qu'il existe des micro contacts ponctuels, comme détaillés dans le paragraphe suivant.

L'autre point que l'on peut souligner, concerne la netteté de la transition. Dans le cas du verre hydrophile, les points sont légèrement plus dispersés que pour la paraffine. À la cause que nous avons évoquée pour expliquer cette dispersion (ϕ), on peut ajouter la suivante : il se peut que de très petits contacts ponctuels entre le liquide et le solide se produisent dans le cas de la paraffine sans entraîner l'empalement. En effet, le solide étant plutôt hydrophobe (angle de recul à 85° à comparer à 0° pour le verre hydrophile), il est possible que l'amorce de décollage de la goutte suffise à obtenir le démouillage sauvant ainsi la goutte d'un empalement certain si le solide eut été hydrophile. Cette hypothèse est justifiée par les photographies de la Fig. 6.21. On y voit que la goutte mouille partiellement le solide avant de s'en détacher et de décoller. Dans ce cas, le résultat de l'impact est comptabilisé comme un empalement. Si le contact ponctuel est plus petit ou s'il démouille plus rapidement, on ne le détecte pas sur les images et le résultat de l'impact est enregistré comme un rebond. Ce phénomène peut donc expliquer d'une part l'accroissement de la dispersion des données sur un solide hydrophobe et d'autre part le fait que la vitesse seuil se trouve diminuée sur un solide hydrophile.

Influence de la taille des particules

Nos résultats, visibles sur la Fig. 6.12 sont insuffisants pour observer une tendance et tirer des conclusions. On a simplement l'impression que pour les lots 25-38, 75-80 et 125-140, la robustesse des gouttes augmente avec la taille des particules alors que pour le lot 150-240, elle diminue. Il semble de plus que l'influence de la taille des particules soit plutôt faible : il n'y a pas d'énormes différences entre les lots étudiés.

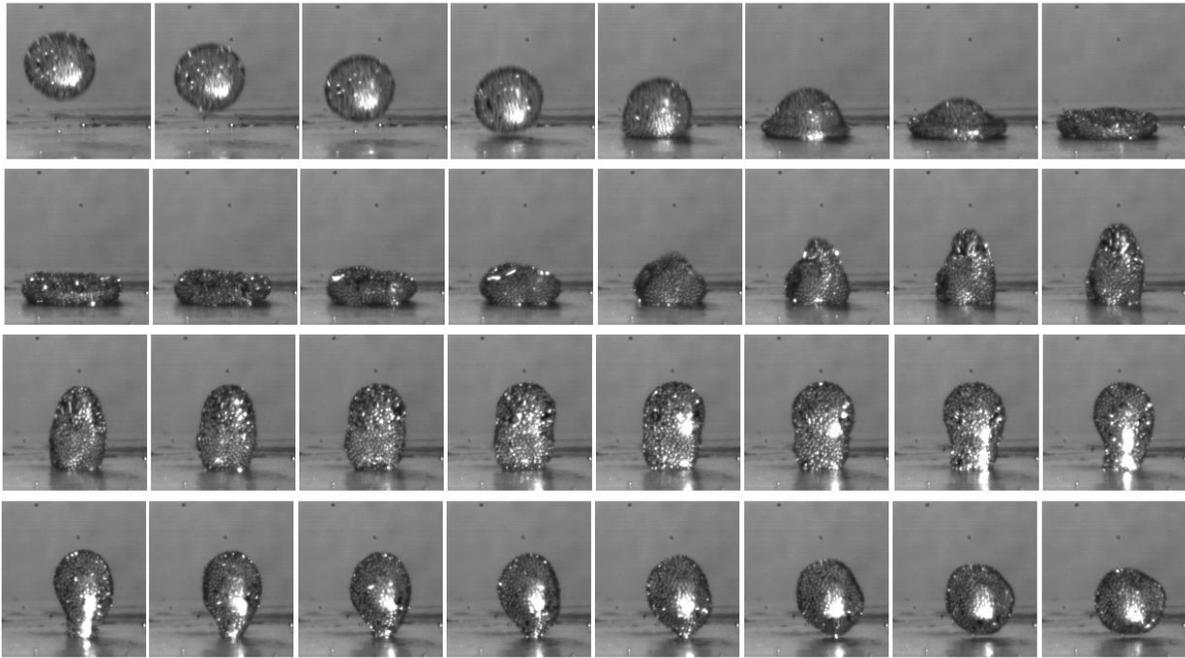


FIGURE 6.21 – Série de photographies d'un impact entre une goutte enrobée par des particules du lot 150-240 et un solide couvert de paraffine. On mesure $D=3.14\text{mm}$ $V=0.47\text{m/s}$, l'intervalle de temps entre deux images successives est 1.1ms. On observe que la goutte décolle du solide alors qu'il y a eu mouillage sur plusieurs ms. Cet impact a été comptabilisé comme un empalement. On comprend cependant que si le contact liquide/solide est plus petit ou plus bref, il devient difficile à déceler et l'impact peut être assimilé à un rebond. Ceci génère donc une dispersion des données et explique le fait que la vitesse seuil entre rebond et empalement soit fonction de l'angle de reculée avec le solide.

Aussillous observe [Aussillous 02] que la vitesse seuil diminue avec la taille des particules. Les particules qu'elle compare sont des lycopodes, très rugueux, non monodisperses, de diamètre moyen $20\mu\text{m}$ et des billes de silice silanisées d'environ 10nm de diamètre et qui s'agrègent sous forme d'amas plus gros. Leur rapport de taille est donc de l'ordre de 100 si on suppose que les amas sont 20 fois plus gros que les particules. L'effet mesuré sur la vitesse correspond quant à lui à un facteur 3 seulement.

L'extension maximale, un critère quantitatif?

Comme nous l'avons présenté dans le modèle des plots mobiles [Aussillous 02], la robustesse des gouttes enrobées subissant un impact correspond à une limite d'extension maximale de ces dernières. Autrement dit, si la goutte n'est que peu déformée, elle reste protégée par les particules. Si par contre elle atteint une extension maximale supérieure à une extension critique ($D_{max}/D \approx 1.67$ dans [Aussillous 02]), elle s'empale.

A la lumière de cette observation nous avons remplacé les figures représentant la prévalence

des régimes en fonction de (D, V) par le graphe de la Fig. 6.22. On y observe que le seuil rebond/empalement correspond assez bien à D_{max}/D constant où D_{max} représente le diamètre maximal de la goutte au cours de l'impact. Les ordres de grandeur sont du même ordre que pour Aussillous : pour le verre hydrophile $D_{max}/D \approx 1.62$ alors que pour le solide couvert de paraffine $D_{max}/D \approx 1.72$.

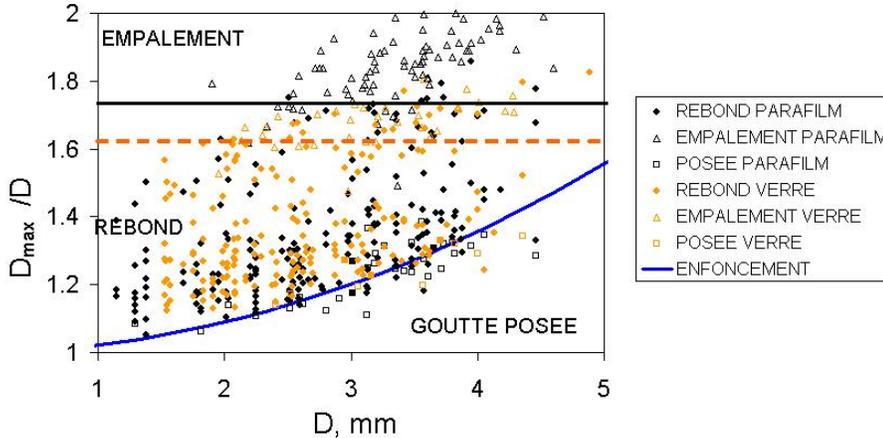


FIGURE 6.22 – Évolution de D_{max}/D en fonction de D pour du verre hydrophile et de la paraffine. On observe que le seuil rebond/empalement correspond à une extension maximale critique de goutte. On estime $D_{max}/D \approx 1.62$ ou $D_{max}/D \approx 1.72$ selon le solide. Ces résultats sont en accord avec ceux de [Aussillous 02] pour lesquels la transition se fait à $D_{max}/D \approx 1.67$. D'autre part, la courbe de notre modèle "enfacement" (équation 6.8) est en bon accord avec l'expérience.

Ce graphique nous permet aussi de revenir brièvement sur le seuil posée/rebond et l'interprétation "enfacement" que nous avons développé (équation 6.8). Avec ce modèle la vitesse seuil vaut : $V_2 \approx \sqrt{\frac{\rho g^2 D^3}{6\sigma}}$. Si on admet pour l'instant que $D_{max}/D \approx 1 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{24}We}$ (ce point est discuté en annexe 2), on en déduit, en combinant ces deux relations, qu'au seuil goutte posée/rebond : $D \approx 2\sqrt{\frac{24\sigma}{5\rho}}\sqrt{\frac{D_{max}}{D} - 1} \approx 10\sqrt{\frac{D_{max}}{D} - 1}$. En ajustant le coefficient numérique, l'accord est bon. C'est ce que représente la courbe bleue "enfacement" de la Fig. 6.22, le coefficient 10 a alors été remplacé par 6.7.

Ce critère d'extension maximale peut être reformulé pour donner l'expression de V_4 , la vitesse seuil de la transition rebond/empalement du modèle des plots mobiles de Aussillous.

Pour se faire, on exprime l'amplitude des déformations subies par la goutte lors de l'impact en fonction du nombre de Weber. Cette étude, réalisée en annexe 2, donne :

$$\frac{D_{max} - D}{D} \approx We^{1/2} \quad (6.12)$$

Ainsi, il vient que le seuil rebond/empalement correspond à :

$$V_4 = A \frac{\sigma^{1/2}}{\rho D} \quad (6.13)$$

avec A une constante adimensionnée.

Nous avons tracé cette limite sur la Fig. 6.23 en ajustant A dans le cas du lot 90-125 et du verre hydrophile (transition plus nette). Le modèle plots mobiles est en bon accord avec l'expérience mais il reste à expliquer l'existence de cette extension critique.

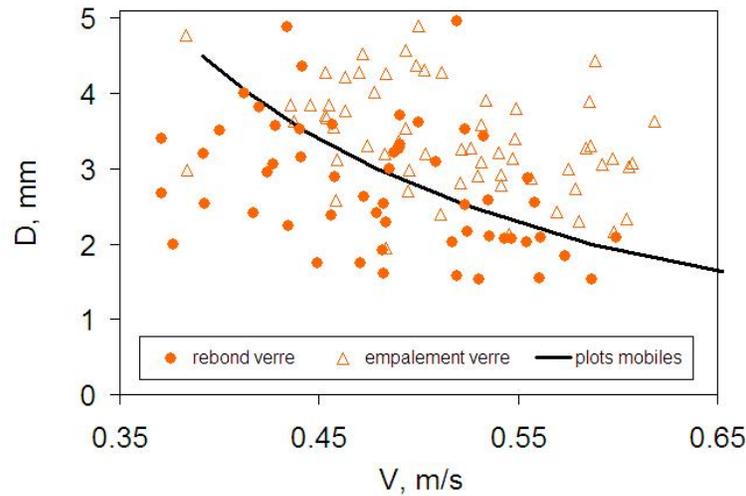


FIGURE 6.23 – Transition rebond/empalement en fonction de (D, V) pour des particules 90-125 sur du verre hydrophile. La courbe noire correspond à la limite de l'équation (6.13) avec $A=0.83$. Elle correspond bien aux observations expérimentales.

6.2.6 Interprétation

Nous reprenons ici l'étude du seuil rebond/empalement et plus précisément l'interprétation des résultats expérimentaux décrits ci-dessus. Nous proposons un mécanisme microscopique permettant notamment de justifier le seuil d'extension critique de la goutte.

Retour sur le modèle des plots mobiles, (6.1.2)

Nous avons déjà mentionné et observé que la transition rebond - empalement est associée à une extension maximale critique de la goutte. Cette extension maximale est interprétée comme la signature de l'ouverture d'un trou de taille suffisante pour rompre la protection des particules. On souhaite en savoir plus sur ce trou ? S'agit-il d'un trou unique, de plusieurs trous ? Quelle est la taille critique de cette ouverture ? Dépend-elle de la nature hydrophile ou hydrophobe du substrat ? Quelle

est l'influence de la taille des particules sur la forme du ou des trous, sur la taille critique conduisant à l'empalement ? C'est ce à quoi nous tentons de répondre en confrontant dans la synthèse le cas limite du modèle plots migrants élaboré ci-dessous aux résultats expérimentaux.

Modèle des plots migrants

Le modèle plots migrants a pour but de prendre en compte les mouvements des particules hydrophobes advectées à l'interface. Il correspond au cas limite où toutes les particules s'éloignent les unes des autres lors de l'extension de la goutte. Elles se comportent comme une multitude de micro flotteurs advectés par les écoulements de surface. L'autre situation limite correspond à l'ouverture d'un "trou unique" dans la couverture. Tous les cas intermédiaires pour lesquels les particules migrent par îlots de tailles variables peuvent bien sur exister.

Dans le modèle des plots migrants, on suppose qu'à tout instant, la couverture de particules forme un réseau de micropiliers de hauteur $h \approx d$ et de pas $p \approx \frac{D_{max}d}{D}$ (d désigne le diamètre des particules, D_{max} le diamètre correspondant à l'extension maximale de la goutte et D son diamètre en absence de déformations). Le pas p est défini comme la distance centre à centre entre deux plots. L'évaluation de p est très grossière et s'obtient en considérant que la surface d'une demie goutte non déformée ($1/2\pi D^2$) contient $n^2 = 2D^2\phi^2/d^2$ particules. Cette surface va s'étendre pour atteindre $\pi/4D_{max}^2$ si bien que le pas du réseau vaut : $p^2 = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\phi^2} \frac{D_{max}^2 d^2}{D^2}$.

Pour définir un critère de transition, une possibilité consiste à dire qu'il existe une taille de trou critique. Autrement dit, dès que $l^2 = (p - d)^2$ atteint une certaine valeur, le liquide entre en contact avec le solide et il y a empalement. Comme nous observons que ceci se produit principalement lorsque la goutte est très proche de son extension maximale, nous faisons l'hypothèse suivante : la taille du trou critique n'est ni fonction de V (la vitesse d'étalement de la goutte est nulle pour $D=D_{max}$) ni fonction de D (la surface d'interaction entre goutte et solide a perdu la marque du diamètre initiale de la goutte pour $D=D_{max}$). Ainsi, pour un lot de particules donné et un solide donné, la taille du trou critique est constante. On appelle S_c cette taille critique.

Comme on a toujours $\frac{D_{max}-D}{D} \approx We^{1/2}$, et que $l^2 \approx d^2 We$, on obtient une vitesse seuil telle que :

$$V_5 \approx \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D} \frac{\sqrt{S_c}}{d}} \quad (6.14)$$

On retrouve la variation de V avec $D^{-1/2}$ ce qui est satisfaisant. On remarque d'autre part que l'existence du terme $\frac{\sqrt{S_c}}{d}$ permet d'introduire une dépendance en taille de particules non triviale qui pourrait correspondre à ce que l'on observe expérimentalement. Il rend aussi possible la considération du caractère plus ou moins hydrophile du solide.

Synthèse

Nous avons proposé le modèle des plots migrants qui correspond au cas limite où chaque particule bouge indépendamment de ses voisines. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi le seuil correspond à une extension maximale critique de la goutte. Il donne une expression de la vitesse seuil en fonction du diamètre de la goutte qui est en bon accord avec l'expérience. L'évolution du seuil avec la taille des particules n'est pas triviale puisqu'elle dépend du terme $\frac{\sqrt{S_c}}{d}$.

L'autre cas limite où les particules se déplacent de façon à obtenir un "trou unique", donne quant à lui un seuil en vitesse tel que :

$$V_6 \approx \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D}} \sqrt{S_t} \quad (6.15)$$

avec S_t la surface critique du trou unique. La dépendance en taille de particules se trouve uniquement dans la taille critique du trou unique S_t . On retrouve, une fois de plus la variation de la vitesse seuil avec $D^{-1/2}$.

Dans l'état actuel des modèles, il n'est donc pas possible de trancher entre ces deux cas limites. La dépendance de S_t et S_c avec d devrait permettre de progresser. Dans la pratique, il semble que tous les cas intermédiaires où les particules bougent par îlots de taille plus ou moins grande soient possibles en fonction de la nature des particules. Ceci explique également pourquoi la dépendance en d n'est pas très nette. Ces îlots ont une certaine mobilité qui doit dépendre de leur taille, de leur densité, des frottements avec le solide ou encore de la façon dont ils sont ancrés et peuvent être advectés par différentes actions telles que l'écoulement de fluide sous la particule ou la gravité. L'existence de ces régimes intermédiaires peut être visualisée sur la Fig. 6.24. On y voit trois gouttes enrobées par différents lots de particules (de gauche à droite 25-38, 75-80 et 125-140) à deux instants proches de l'extension maximale (première ligne $t=4.4\text{ms}$, seconde ligne $t=6.4\text{ms}$). Nous avons pris soin de prendre des gouttes de diamètre et de vitesse comparables ($D=3.2\text{mm}\pm 0.1\text{mm}$ et $V=0.65\text{m/s}\pm 0.3\text{m/s}$). On a l'impression que plus les particules sont grosses et plus on se rapproche du cas plots migrants. Pour les petites particules, on observe plutôt des îlots.

La notion de mobilité des particules ou des îlots permet aussi de comprendre pourquoi les seuils d'extension maximale obtenus par Aussillous [Aussillous 02] diffèrent entre les expériences de presse et celles d'impacts. Dans le cas de la presse, les particules sont en contact avec le solide sur les deux faces supérieure et inférieure de la crêpe. Les frottements solide/grains réduisent considérablement leur mobilité par rapport à la configuration d'un impact. On imagine également que dans le cas dynamique les écoulements de fluide à la surface de la goutte vont permettre aux particules d'être mieux advectées que dans le cas quasi statique.

Enfin, qu'il s'agisse du modèle des plots migrants ou de celui des îlots migrants, la transition

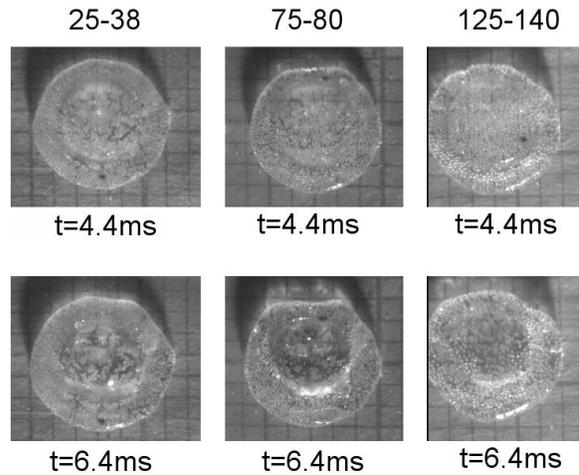


FIGURE 6.24 – Vues de dessus de gouttes enrobées lors d'un impact avec un solide couvert de paraffine. De gauche à droite, les lots utilisées sont 25-38, 75-80 et 125-140. Le diamètre et la vitesse de chacune de ces gouttes valent respectivement : $D=3.2\text{mm}$ et $V=0.64\text{m/s}$; $D=3.1\text{mm}$ et $V=0.68\text{m/s}$; $D=3.2\text{mm}$ et $V=0.62\text{m/s}$. Les gouttes sont proches de l'extension maximale. Sur la première ligne $t=4.4\text{ms}$ et sur la seconde $t=6.4\text{ms}$. Il semble que plus les particules sont grosses et plus on se rapproche des plots migrants (trous multiples). Pour les plus petites particules, on a plutôt des îlots migrants.

d'empalement va être très sensible à la densité surfacique de défauts dans la couverture. En effet, il est évident qu'il existe dans le réseau de particules ou d'îlots des défauts et il est probable que ce sont ces derniers qui vont jouer le rôle de point de nucléation pour l'empalement. Si on se limite ici au seul cas des plots migrants, alors, on peut penser que plus les particules sont petites et plus la densité surfacique de trous est élevée et, par conséquent, plus la densité de défauts est grande. Cet aspect contribue certainement à rendre les gouttes enrobées de petites particules moins résistance que celles qui le sont par des grosses. Il permet également de comprendre pourquoi la transition empalement/rebond obtenue expérimentalement n'est pas très nette. La densité de défaut se distribue autour d'une valeur moyenne mais n'est pas reproductible d'une goutte à une autre.

Nous essayons maintenant de surmonter les difficultés rencontrées avec les impacts de gouttes enrobées sur solide en proposant de nouvelles configurations d'impacts. Afin de réduire la dispersion statistique que cause la distribution surfacique de défaut dans la couverture, nous envisageons de recourir non plus à des gouttes enrobées mais à des crêpes gravitaires et enrobées. Comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents, cela nous permet de contrôler la densité surfacique en particules de façon satisfaisante. Cependant, la principale limite du système précédent vient du fait que les gouttes enrobées sont très déformées par l'impact. Il est alors délicat de remonter à la forme du ou des trous qui se développent dans la couverture ainsi que leur taille critique. Pour limiter

les déformations de l'interface chargée de particules, nous proposons des configurations d'impacts sans interface dure (sans solide). Cela va nous permettre, dans certains cas, d'exprimer la longueur caractéristique associée aux extensions maximales, D_{max} , à l'aide du diamètre de la goutte D et de la longueur capillaire κ^{-1} . En s'affranchissant de l'influence du solide sur la taille du trou critique (nature hydrophile ou hydrophobe du solide) nous étudierons la dépendance de cette taille avec celles des particules de façon plus précise. Enfin, il sera possible d'étudier l'interaction de deux objets enrobés d'une couche compacte de particules. Comment le seuil de coalescence est-il modifié ? Peut-on interpréter ce dernier à l'aide de l'existence d'une taille de trou critique ?

6.3 Gouttes nues sur crêpes enrobées

Nous traitons ici des impacts de gouttes nues sur des crêpes gravitaires enrobées de particules. L'idée est toujours de sonder la robustesse des interfaces chargées de particules en travaillant avec des mesures propres aux expériences d'impacts : seuil, déformation maximale.

6.3.1 Protocole expérimental et régimes observés

La préparation de la crêpe se fait selon la méthode décrite dans le chapitre d'état de l'art. Après avoir préparée une crêpe de densité surfacique proche de 0.95, nous laissons tomber des gouttes de diamètres variables D à des vitesses variables V sur ces dernières. L'impact est suivi par un jeu de deux caméras rapides, l'une fournit une vue de côté dont on extrait V et D et l'autre une vue de dessus qui nous permet d'obtenir des informations sur le mouvement des particules ainsi que sur l'extension maximale subie par la goutte.

Les gouttes tombent directement d'une seringue dont la hauteur est ajustable et qui est reliée à un pousse-seringue. Un schéma du dispositif expérimental est en Fig. 6.25.

Nous avons étudié tout les lots de particules dont l'angle de contact vaut 112° et dont les caractéristiques sont présentés dans la table 4.2. Afin de nous rapprocher le plus possible d'une poudre commerciale, c'est-à-dire présentant une large distribution en tailles de particules, nous avons également travaillé avec quelques mélanges de ces lots dont la composition est visible sur la table 6.2.

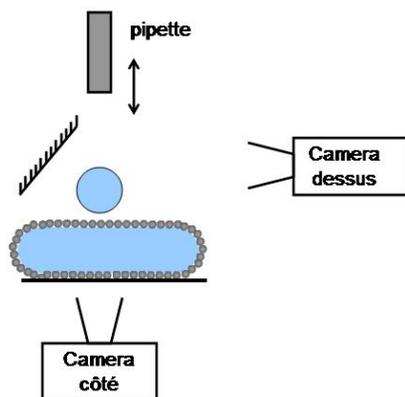


FIGURE 6.25 – Schéma du dispositif expérimental utilisée pour l'étude d'impacts de gouttes nues sur des crêpes enrobées.

Mélanges	lot 25-38	lot 75-80	lot 140-150
bidisperses	$d=32 \pm \mu\text{m}$	$d=80 \pm 3\mu\text{m}$	$d=146 \pm 4.5\mu\text{m}$
Mélange 1	2	0	1
Mélange 2	0	2	1
Mélange 3	2	1	0
Mélange 4	20	0	1

TABLE 6.2 – Stœchiométrie des mélanges étudiés pour les impacts de gouttes nues sur crêpes enrobées.

Pour ces expériences d'impacts nous distinguons deux régimes : la coalescence et la non-coalescence. Dans le régime de coalescence, la goutte nue brise l'interface enrobée et se vide dans la crêpe. Au contraire, s'il y a non-coalescence la goutte reste posée à la surface de la crêpe. Ces deux types d'évènements sont illustrés sur les Fig. 6.26, 6.27 6.28 et 6.29.

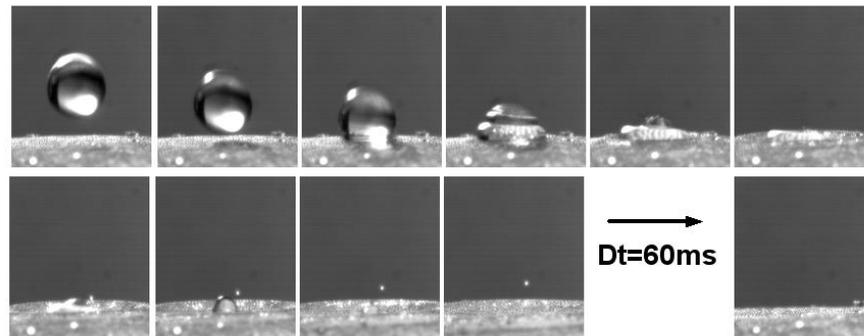


FIGURE 6.26 – Vue de côté d'un impact d'une goutte nue sur une crêpe enrobée de particules 140-150. La goutte a un diamètre de $2.55\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$, sa vitesse vaut 0.60m/s . L'intervalle de temps entre deux images successives vaut 1.1ms sauf pour les deux dernières photographies. Sous l'impact la goutte et la crêpe se déforiment. La goutte fusionne avec la crêpe, il y a coalescence.

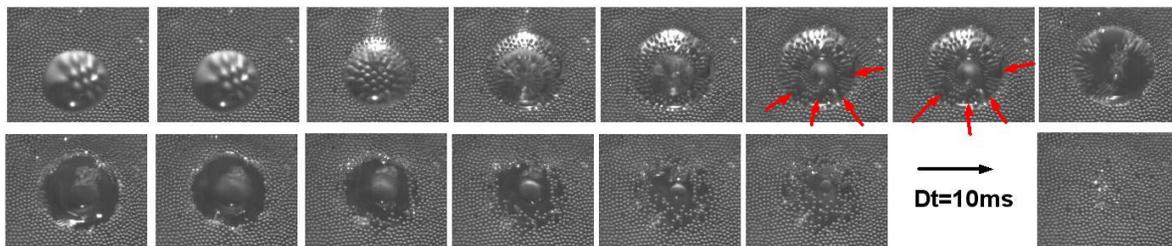


FIGURE 6.27 – Vue de dessus de l'impact montré sur la Fig. 6.26. Sauf pour les deux dernières images, l'intervalle de temps séparant deux images consécutives vaut $667\ \mu\text{m}$. La goutte fusionne avec la crêpe enrobée lorsqu'elle est proche de son extension maximale. On discerne à travers la goutte les particules de la crêpe enrobée. On voit alors qu'il se forme des trous à la périphérie de la goutte (flèches rouges). L'un deux permet aux deux interfaces liquide/vapeur de se toucher ce qui entraîne la coalescence.

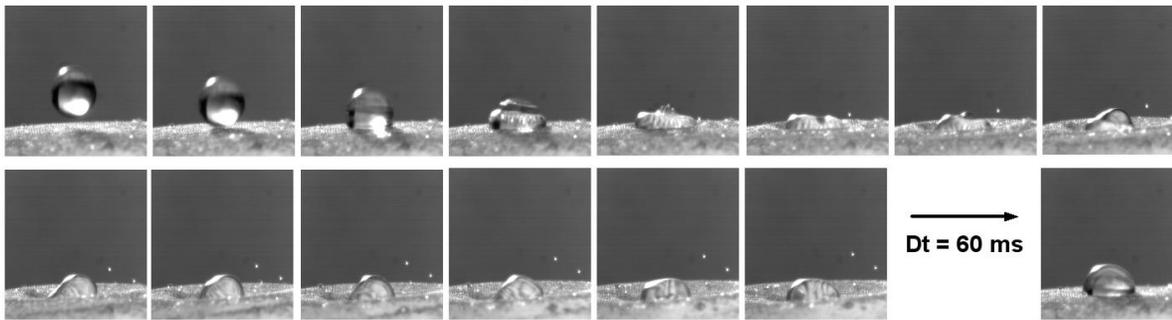


FIGURE 6.28 – Vue de côté d'un impact d'une goutte nue sur une crêpe enrobée de particules 140-150. La goutte a un diamètre de $2.55\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$, sa vitesse vaut 0.44m/s . L'intervalle de temps entre deux images successives vaut 1.1ms sauf pour les deux dernières photographies. Sous l'impact la goutte et la crêpe se déforiment sans entraîner leur fusion. La goutte reste posée sur la crêpe enrobée : il n'y a pas coalescence.

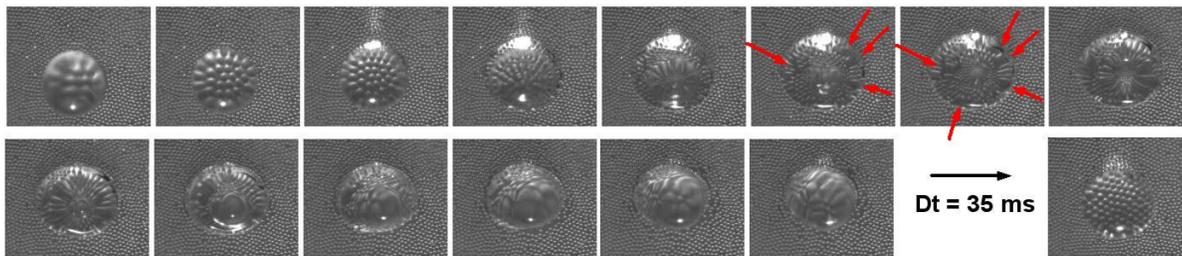


FIGURE 6.29 – Vue de dessus de l'impact figurant sur la Fig. 6.28. L'intervalle de temps séparant deux images consécutives vaut $667\ \mu\text{m}$ sauf pour les deux dernières images. La goutte s'étale sur la crêpe enrobée créant des trous dans la couverture de particules. Ces trous sont visibles à travers la goutte, à sa périphérie aux instants proches de l'extension maximale (flèches rouges). Ils ne causent cependant pas la coalescence. En effet, la goutte se rétracte progressivement sans fusionner avec la crêpe. Enfin, on note que la goutte reste ancrée sur la crêpe à l'endroit de l'impact, elle ne rebondit pas, ne roule pas.

A la différence de ce qui était observé sur un solide, lorsqu'il y a non coalescence, la goutte ne rebondit jamais. On pourrait attribuer cela au fait que la crêpe étant molle, une grande partie de l'énergie cinétique de la goutte lui est transférée lors du choc. Cette énergie n'étant pas re-transférée à la goutte, cette dernière ne peut alors plus décoller. En réalité, cette hypothèse n'est pas suffisante. Comme on le voit sur la Fig. 6.30, si la goutte est remplacée par une bille de verre, cette dernière rebondit sur la crêpe enrobée. Or, non seulement la goutte ne rebondit pas mais elle reste ancrée à l'endroit où elle est tombée. Dans le cas où elle ne fusionne pas, on observe que pendant qu'elle se rétracte (c'est-à-dire juste après l'extension maximale), la surface de la crêpe enrobée suit, dans le voisinage immédiat de la goutte, ce mouvement de rétraction.

On peut donc expliquer l'ancrage de la goutte d'eau sur la crêpe en disant que toutes les particules

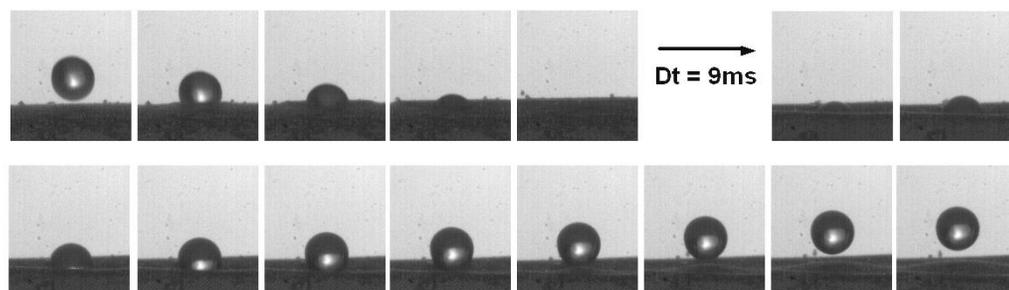


FIGURE 6.30 – Impact d’une bille de verre de masse 4.8 mg et de diamètre 1.6mm sur une crêpe enrobée de particules du lot 125-140. L’intervalle de temps entre deux images successives est de 1ms. On observe que la bille rebondit ! Contrairement à une goutte d’eau, elle ne reste pas ancrée sur l’interface chargée.

avec lesquelles elle est rentrée en contact sont désormais adsorbées à sa surface. Comme nous l’avons schématisé sur la Fig. 6.31, les particules se trouvant sous la goutte sont donc "partagées" par deux interfaces : celle de la crêpe et celle de la goutte. Par conséquent, la goutte est fixée à la crêpe et ne peut pas rouler. Ce type de phénomène a été reporté dans la littérature [Ashby 04], [Stancik 04] et [Horozov 05]. Pour ne pas détruire la monocouche de particules, il faut qu’à tout instant le mouvement de leurs interfaces communes soit le même.

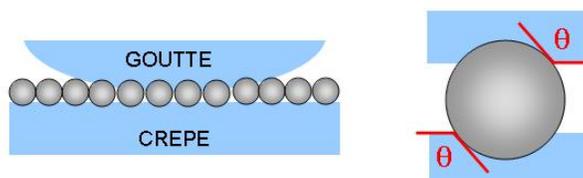


FIGURE 6.31 – Schéma de la jonction opérée par les particules hydrophobes entre l’interface air/liquide de la crêpe enrobée et celle de la goutte. À droite, nous montrons comment une particule d’angle de contact θ satisfait alors aux conditions de mouillage.

6.3.2 Influence de la taille des particules

Dans cette partie, nous mesurons l’influence de la taille des particules sur la transition entre le régime de coalescence et celui de non-coalescence. Nous nous intéressons dans un premier temps au cas des lots monodisperses. Puis, dans un second temps, nous considérons quelques mélanges bidisperses de stoechiométrie variable.

Lots monodisperses

Afin de s'affranchir des effets de la taille des gouttes, nous travaillons à diamètre de goutte donné. En pratique, nous avons $2.45\text{mm} < D < 2.60\text{mm}$. Ces gouttes sont suffisamment petites pour arriver sur la crêpe sans osciller. Les lots étudiés sont 25-38, 38-40, 40-45, 75-80, 90-125, 125-140, 140-150 et 150-240. Pour chaque lot de particules, une série d'impacts est réalisée afin de déterminer le plus finement possible la transition.

Il convient à ce stade de souligner que les transitions ne sont pas toujours très franches. Dans la plupart du temps, la dernière vitesse correspondant à la coalescence est plus élevée que la première vitesse relevée dans le régime de non coalescence. Il arrive cependant que l'on note des inversions. Dans ce cas, la plage de vitesse concernée est toujours inférieure à 0.04m/s , plutôt de l'ordre de 0.02m/s . Quelque soit la situation, les seuils de transition sont toujours encadrés entre la vitesse de non coalescence la plus élevée et la vitesse de coalescence la plus faible.

Sur la Fig. 6.32, nous avons tracé la vitesse de transition (son encadrement) en fonction de la taille des particules. La taille des particules est prise comme étant égale au diamètre moyen avec une incertitude égale à l'écart type relevé dans la distribution.

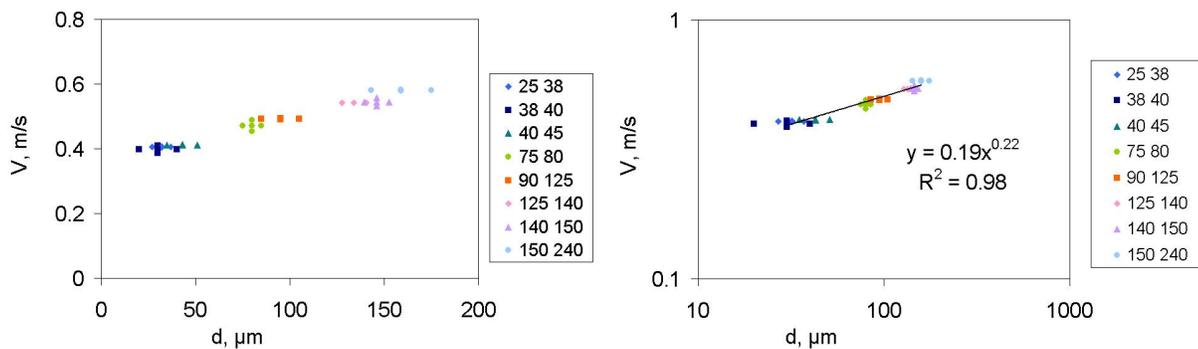


FIGURE 6.32 – Variation de la transition coalescence/non coalescence pour des impacts de goutte de 2.5mm de diamètre environ en fonction de la taille des particules qui enrobent les crêpes. Plus les particules sont grosses et plus les vitesses seuil sont grandes : les crêpes sont plus résistantes si les particules sont grosses. À gauche, l'échelle logarithmique nous permet d'observer qu'au seuil V varie comme $d^{0.22}$ où d est le diamètre des particules.

De façon plus quantitative, nous observons sur le graphique de gauche de la Fig. 6.32 qui reproduit les données précédentes avec une échelle logarithmique, que la vitesse seuil varie comme $d^{0.22}$ où d est le diamètre des particules.

La question se pose désormais de savoir comment le seuil est modifié si le lot devient polydisperse.

Lots bidisperses

Pour comprendre l'influence de la polydispersité des particules sur la robustesse des crêpes, nous avons réalisé quelques mélanges de nos lots monodisperses dans des proportions variables. La composition de ces derniers est donnée dans la table 6.2, l'allure typique de ces interfaces est comparée avec celle des interfaces monodisperses sur la Fig. 6.33.

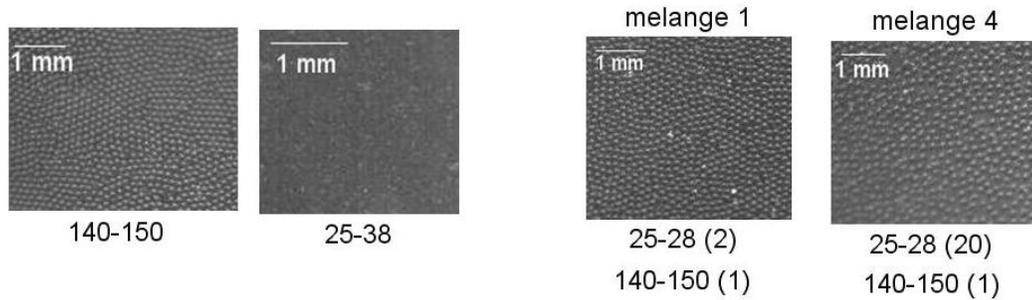


FIGURE 6.33 – À gauche, vue de dessus de crêpes enrobées par des particules du lot 140-150 (à gauche) et des particules du lot 25-38 (à droite). Première photographie à droite, le mélange composé d'1 grosse particule (140-150) pour 2 petites (25-38). Les petites particules ne modifient pas grandement l'allure de la monocouche. Dernière photographie à droite, le mélange est composé d'1 grosse particule (140-150) pour 20 petites (25-38). Les petites particules sont bien visibles, elles occupent une surface comparable à celle qu'occupent les grosses.

Comme pour les mélanges étudiés avec les ondes capillaires, on peut associer à chacun d'entre eux une densité surfacique de grosses particules ϕ_{grosse} telle que définie au chapitre précédent traitant de la propagation des ondes capillaires.

$$\phi_{grosse} = \frac{N_{grosse} d_{grosse}^2}{N_{grosse} d_{grosse}^2 + N_{petite} d_{petite}^2} \phi \quad (6.16)$$

Les valeurs de ϕ_{grosse} correspondant à nos mélanges et calculées pour $\phi=0.95$ sont regroupées dans la table 6.3.

Mélanges bidisperses	lot 25-38 d=32 ± μm	lot 75-80 d=80 ± 3 μm	lot 140-150 d=146 ± 4.5 μm	ϕ_{grosse}
Mélange 1	2	0	1	0.87
Mélange 2	0	2	1	0.59
Mélange 3	2	1	0	0.72
Mélange 4	20	0	1	0.48

TABLE 6.3 – Caractéristiques des mélanges étudiés pour les impacts de gouttes nues sur crêpes enrobées.

On relève ensuite pour chaque type de crêpe l'ensemble des vitesses pour lesquelles la coalescence est observée et l'ensemble des vitesses pour lesquelles la goutte ne fusionne pas. Deux types de comportements sont observés :

- la transition reste assez nette et la valeur seuil de la vitesse correspond à celle que l'on obtient pour une monocouche ne contenant que les petites particules du mélange. C'est le cas des mélanges 2 et 4 pour lesquels on calcule $\phi_{grosse}=0.59$ et $\phi_{grosse}=0.48$ respectivement. La Fig. 6.34 illustre ce propos.
- la transition devient très diffuse, s'étalant entre les deux transitions correspondant aux deux tailles de particules constituant le mélange. C'est ce que l'on voit sur la Fig. 6.35. Sont concernés les mélanges 1 et 3 pour lesquels $\phi_{grosse}=0.87$ et $\phi_{grosse}=0.72$ respectivement.

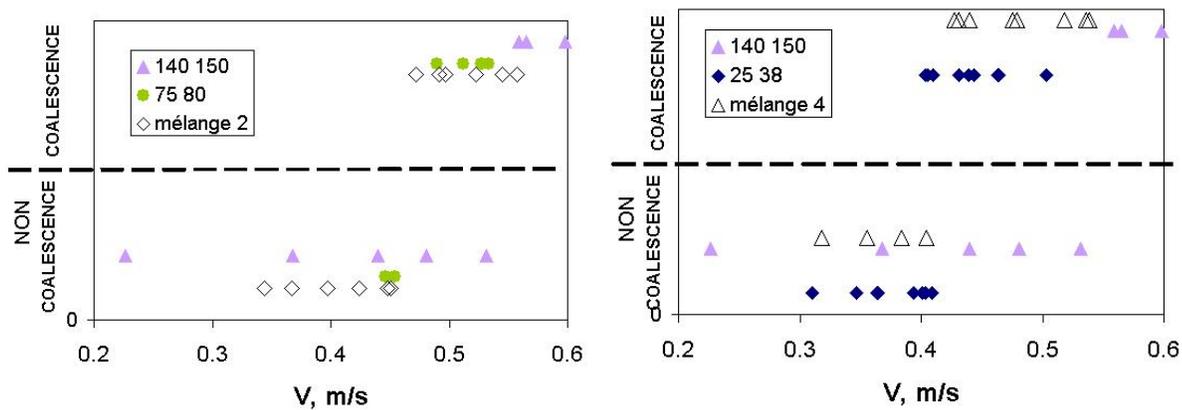


FIGURE 6.34 – Pour les mélanges 2 et 4, la transition reste nette et correspond à celle que l'on observe pour les petites particules de chaque mélange. La densité surfacique en grosses particules vaut respectivement $\phi_{grosse}=0.59$ et $\phi_{grosse}=0.48$.

Comme pour les mélanges étudiés avec les ondes capillaires, ce résultat peut s'interpréter en terme de percolation des grosses particules. Dans le cas des petits ϕ_{grosse} soit $\phi_{grosse} < 0.59$, il n'y a pas percolation des grosses particules si bien qu'elles ne peuvent pas renforcer la robustesse de la monocouche. Tout se passe alors comme si on n'avait que des petites particules.

Dans le cas des grands ϕ_{grosse} soit $\phi_{grosse} > 0.7$, il y a percolation des grosses particules qui forment un réseau de chaînes de forces. Il arrive alors que les grosses particules empêchent la coalescence. Contrairement au cas des ondes capillaires se propageant le long d'une interface chargée, on ne retrouve pas le comportement des grosses particules seules. Cela peut s'expliquer par le fait que l'impact déforme l'interface plus fortement que la propagation des ondes capillaires. Cette déformation de surface entraîne une diminution de la densité surfacique en particules. Pour tenir compte de cet effet, on peut envisager d'utiliser dans la formule (6.16), un ϕ plus faible que 0.95, c'est-à-dire

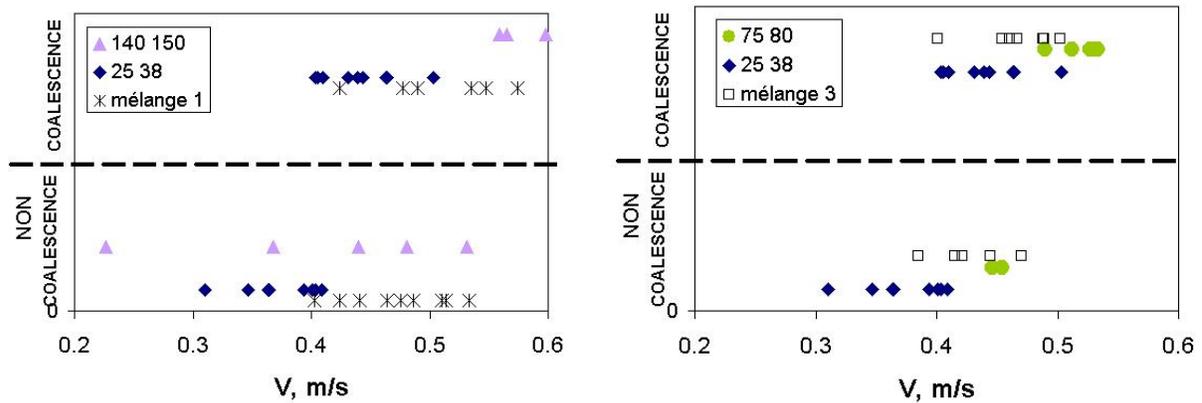


FIGURE 6.35 – Pour les mélanges 2 et 4, la transition devient très floue et s'étale entre les deux vitesses seuils correspondant aux deux tailles de particules mises en jeu. La densité surfacique en grosses particules vaut respectivement $\phi_{grosse}=0.87$ et $\phi_{grosse}=0.72$.

la densité surfacique de la crêpe non déformée.

Compte tenu des remarques précédentes, ce seuil de percolation est compatible avec celui que nous trouvons pour les ondes capillaires et qui correspondait en première approche au seuil de "random loose packing" [Meyer 10] ou à celui d'un réseau bidimensionnel de Voronoi [Winterfeld 81]. En effet, pour les impacts nous avons une transition vers : $0.59 < \phi_{grosse} < 0.72$. Pour les ondes, on observait : $0.11 < \phi_{grosse} < 0.59$.

Nous concluons que l'influence de la taille des particules sur la robustesse des interfaces couvertes de particules est bien mesurable. Elle est univoque pour le cas de particules monodisperses : l'interface est d'autant plus résistante que les particules sont grosses. Si la couverture est polydispersée cette dépendance est plus complexe et peut s'interpréter en terme de percolation. Lorsque les grosses particules sont assez nombreuses pour former un réseau, alors elles peuvent conférer à la crêpe une résistance supplémentaire, comparable à celles qu'elles produisent lorsqu'elles sont seules.

6.3.3 Influence de la taille des gouttes

Dans cette partie, nous mesurons l'influence la taille des gouttes sur la transition entre le régime de coalescence et celui de non-coalescence. Afin de s'affranchir des effets de la taille des particules, nous travaillons à lot de particule donné. En pratique, nous nous sommes limités à deux lots de particules : le lot 125-140 et le lot 150-240. Pour chaque lot, le diamètre de la goutte est varié entre 2.2mm et 3.6 mm environ. Pour chaque taille de goutte, une série d'impacts est réalisée afin de déterminer le plus finement possible la transition coalescence/non coalescence.

Comme nous relevons que les grosses gouttes ($D > 3\text{mm}$) oscillent légèrement quand elles arrivent

sur la crêpe, nous mesurons toujours la vitesse du centre de gravité et pas celle du bas de la goutte.

Nos résultats sont présentés sur la Fig. 6.36. Les deux graphiques contiennent les mêmes données et seul le type d'échelle change. Les barres d'erreurs ne figurent pas sur ces graphiques mais sont de l'ordre de $\pm 0.02\text{m/s}$. Que ce soit pour le lot 125-140 ou 150-240, on note une évolution similaire. Pour $D < 3\text{mm}$ environ, la vitesse seuil diminue lorsque D augmente. Sur le graphique en échelle logarithmique V varie avec D selon une loi de puissance dont l'exposant est proche de -1. Au delà, c'est-à-dire pour le dernier point où $D > 3\text{mm}$, la vitesse seuil augmente. Nous attribuons cela au fait que la goutte devient suffisamment molle par rapport à la crêpe pour que son extension maximale ne soit plus principalement déterminée par les déformations de la crêpe. L'extension maximale de ces gouttes est discutée dans l'annexe 3.

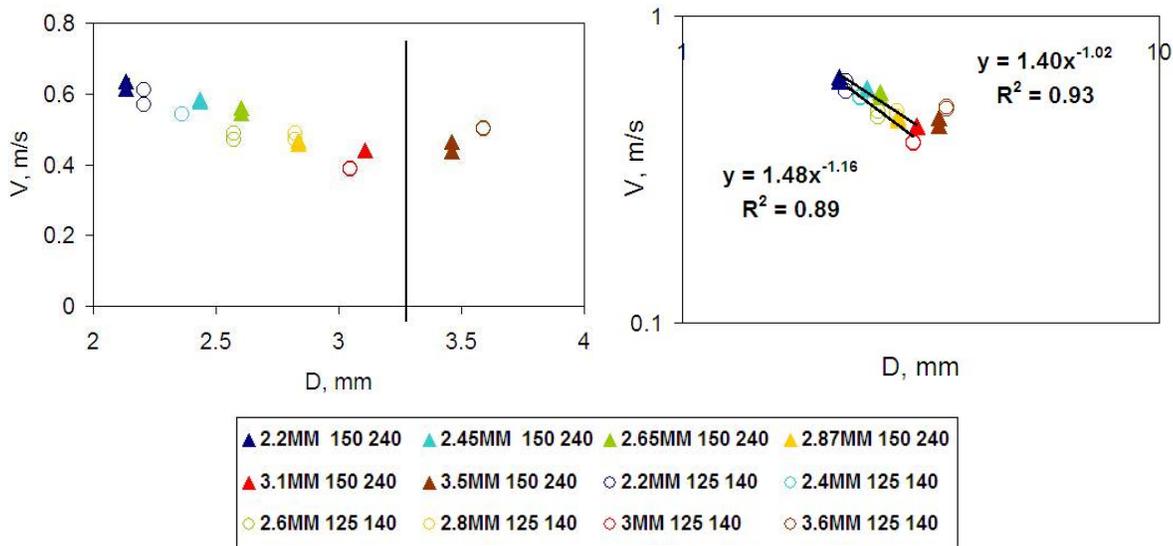


FIGURE 6.36 – Variation de la vitesse seuil en fonction du diamètre de la goutte. Symboles vides : lot 125-140, symboles pleins lot 150-240. À gauche en échelle linéaire, à droite en échelle logarithmique. Les courbes ont des allures similaires. Pour $D < 3\text{mm}$, V décroît avec D selon une loi de puissance avec un exposant de l'ordre de -1. Pour $D > 3\text{mm}$, V croît avec D : nous pensons que la goutte devient assez molle pour qu'à même vitesse d'impact, la crêpe soit moins sollicitée que par les petites gouttes ($D < 3\text{mm}$).

6.3.4 Interprétation

Notre approche est énergétique et consiste à équilibrer l'énergie cinétique de la goutte avec l'énergie de surface nécessaire pour créer des trous dans l'interface enrobée. La viscosité est donc toujours négligée. En notant ΔS la surface du trou, le bilan énergétique donne :

$$\frac{\pi}{12} \rho D^3 V^2 = \sigma \Delta S \tag{6.17}$$

Les discussions qui suivent portent donc essentiellement sur deux points. La forme du trou qui se forme dans la monocouche et le critère de taille appliqué à ce trou pour qu'il cause la coalescence. Chacune des hypothèses élaborées ci-dessous est testée sur l'ensemble de nos données c'est-à-dire sur toutes les expériences comprenant toutes les tailles de goutte et tous les lots monodisperses. À cela s'ajoutent des résultats que nous avons obtenus avant d'avoir un bon tamisage de nos particules. Pour ces données, nous calculons le $\phi_{grosses}$ associé à leur distribution. S'il est inférieur à 0.59, nous relevons la vitesse seuil mesurée que nous associons aux particules de plus petites tailles.

Trou central

Ici, nous supposons qu'il s'ouvre un trou sous la goutte, central et circulaire de surface ΔS_1 telle que :

$$\Delta S_1 = \pi e^2 \quad (6.18)$$

Le rayon e du trou qui conduit à la coalescence est pris égal à \sqrt{Dd} , D est le diamètre de la goutte et d celui des particules. Cette expression de e_1 découle de l'argument géométrique simple schématisé sur la Fig. 6.37 : le bas de la goutte non déformée touche l'interface de la crêpe non protégée.

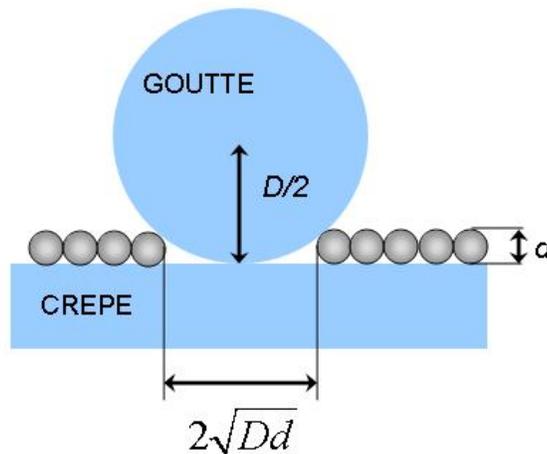


FIGURE 6.37 – Schéma de l'ouverture du trou critique dans l'hypothèse du trou central. On estime le rayon de ce trou par des considérations géométriques : $e_1 = \sqrt{Dd}$.

Avec ces deux hypothèses (trou central circulaire et rayon critique du trou en \sqrt{Dd}), on arrive à l'expression de la vitesse seuil suivante :

$$V_5 = 2\sqrt{\frac{3\sigma}{\rho}}d^{1/2}D^{-1} \approx 3.4\sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}d^{1/2}D^{-1} \quad (6.19)$$

Cette expression (décrite par l'équation (6.19)) est testée sur la Fig. 6.38. On y voit que l'accord avec l'expérience est moyen. En effet, si l'on retrouve bien l'exposant -1 pour la variation de V avec

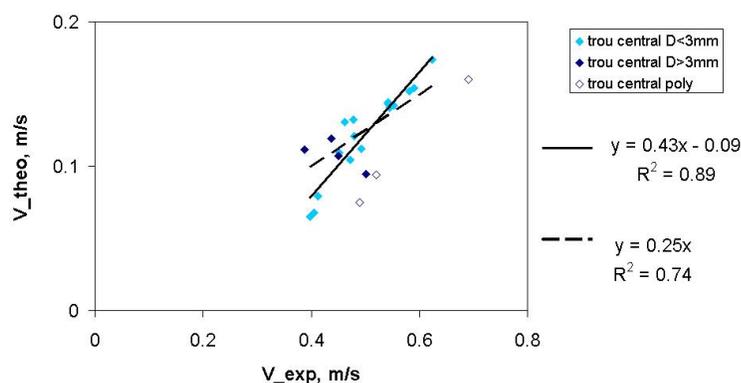


FIGURE 6.38 – Comparaison entre la vitesse seuil théorique obtenue par le modèle "trou central" et les valeurs relevées expérimentalement. Les ajustements sont effectués sur les seuls points obtenus pour les gouttes dont $D < 3\text{mm}$ et dans le cas des lots monodisperses. Si l'on force l'ordonnée à l'origine à 0, l'accord entre modèle et expérience n'est pas très bon.

D , l'exposant proche de -0.25 mesuré pour d est ici remplacé par -0.5 . Les deux ajustements de la Fig. 6.38 sont faits pour les lots monodisperses seuls avec $D < 3\text{mm}$. Si l'on force la constante à l'origine à 0, on ne rend plus compte des résultats expérimentaux.

Ceci est certainement dû à nos hypothèses. Le choix de la taille critique du trou est contestable puisqu'on observe sur les films que la goutte se déforme assez. D'autre part, nous y voyons que les trous s'ouvrent plutôt sur la périphérie de la goutte. Ces deux points nous amènent à développer des corrections.

Trou en couronne

La première correction que nous apportons concerne la forme du trou. Comme nous venons de le signaler, les films montrent que les lacunes en particules se développent, logiquement, sur la périphérie de la goutte. En effet, les particules se trouvant au contact de la goutte vont se retrouver prises en "sandwich" entre deux interfaces celle de la crêpe sur laquelle elles se trouvaient initialement et celle de la goutte impactant. On imagine assez facilement que ces particules vont essayer de suivre à la fois le mouvement de la goutte et celui de la crêpe. Dans les zones où le contraste de vitesse entre le mouvement de la goutte et celui de la crêpe est faible, il ne se crée pas de trous. C'est ce que l'on attend au centre de la goutte qui s'enfonce perpendiculairement à la surface de la crêpe. Par contre les écoulements qui se développent à la surface de la goutte lorsqu'elle s'étale ou se rétracte, sont quasiment parallèle à l'interface de la crêpe. Les particules de la crêpe vont être en partie entraînées par la goutte et des trous vont apparaître sur sa partie périphérique.

Cette discussion nous amène à considérer que le trou va prendre une forme de couronne et à

reformuler ΔS sous la forme de $\Delta S_2 = \pi D_{max} e_2$. Nous gardons dans un premier temps la même expression de la largeur critique de trou d'où $e_2 = \sqrt{Dd}$. Il nous faut ensuite expliciter D_{max} . L'extension maximale de ces gouttes est présentée dans l'annexe traitant des déformations sous impacts asymétriques. Nous utilisons ici le résultat de cette étude et renvoyons le lecteur à cette partie pour plus de détails. On admet donc de plus : $D_{max} = 1.25D$.

La vitesse seuil qui dérive de ces deux hypothèses s'écrit :

$$V_6 = 2\sqrt{\frac{3.75\sigma}{\rho}} d^{1/4} D^{-3/4} \approx 3.9\sqrt{\frac{\sigma}{\rho D}} \frac{d^{1/4}}{D^{1/4}} \quad (6.20)$$

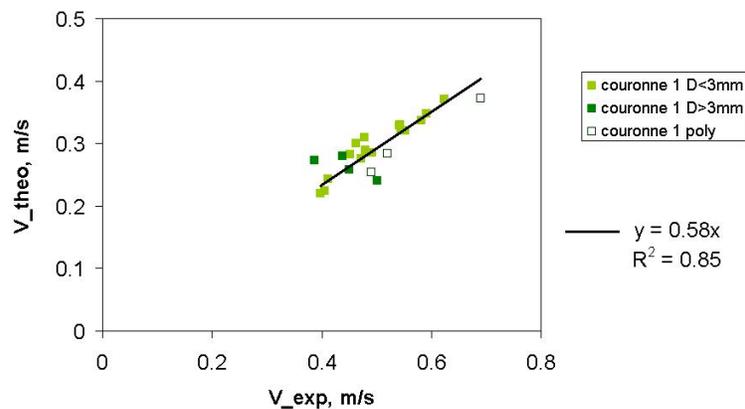


FIGURE 6.39 – Comparaison entre la vitesse seuil théorique obtenue par le modèle "trou couronne" avec $e \approx \sqrt{Dd}$ (relation (6.20)) et les valeurs relevées expérimentalement. L'ajustement est réalisé sur l'ensemble des points pour lesquels $D < 3\text{mm}$.

Cette expression (relation (6.20)) est comparé aux résultats expérimentaux sur la Fig. 6.39. Elle rend bien compte de la dépendance en taille de particules ($d^{0.22}$) mais un peu moins bien de celle en diamètre de goutte ($D^{-3/4}$ au lieu de D^{-1} environ) L'accord est meilleur que pour le trou central mais la taille choisie pour la largeur critique de la couronne est discutable. En effet, proche de l'extension maximale de la goutte, cette dernière n'est plus sphérique ; on peut donc envisager de remplacer le diamètre D par une autre longueur caractéristique de notre problème.

Dans cette approche, nous n'avons pas tenu compte du régime gravitaire de la crêpe enrobée. Or, dès qu'il y a contact entre la goutte et la crêpe, les particules connectent ces deux interfaces. Il est donc envisageable de remplacer D le diamètre de la goutte par son équivalent pour la crêpe c'est à dire la longueur capillaire $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$. C'est cette échelle capillaire qui intervient dans l'épaisseur de la crêpe et étant donné l'amplitude des déformations causées par la goutte (annexe 3), il est sensé que cette dernière soit ajoutée à notre modèle.

En remplaçant donc D par κ^{-1} dans l'expression $e_2 = \sqrt{d\kappa^{-1}}$, nous déduisons une nouvelle

expression de la vitesse au seuil :

$$V_7 = 2\sqrt{\frac{3.75\sigma}{\rho}\kappa^{-1/4}d^{1/4}D^{-1}} \approx 3.9\sqrt{\frac{\sigma}{\rho D}\frac{d^{1/4}\kappa^{-1/4}}{D^{1/2}}} \quad (6.21)$$

Cette troisième expression (relation (6.21)) est finalement confrontée aux résultats expérimentaux sur la Fig. 6.40. L'accord entre l'expérience et la théorie est satisfaisant, l'ajustement effectué sur l'ensemble des points pour lesquels $D < 3\text{mm}$ est bon et comparable à celui obtenu avec la relation (6.20). En réalité seule la dépendance en D est un peu meilleure : l'exposant -1 donné par la relation (6.21) se rapproche un peu plus de valeurs expérimentales (-1.16 et -1.02) que l'exposant -3/4 donné par la relation (6.20).

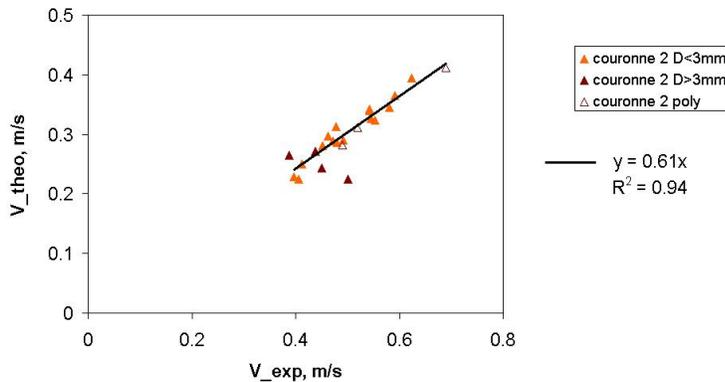


FIGURE 6.40 – Comparaison entre la vitesse seuil théorique obtenue par le modèle "trou couronne" avec $e \approx \sqrt{\kappa^{-1}d}$ (relation (6.21)) et les valeurs relevées expérimentalement. L'ajustement est très bon. Ce dernier prend en compte toutes les expériences avec des lots monodisperses et polydisperses tels que $D < 3\text{mm}$.

Synthèse

Comme on le voit sur la Fig. 6.41, les expressions (6.20) et (6.21) qui correspondent au trou en couronne sont de loin plus satisfaisantes que celle du trou central (6.19) ce qui est en accord avec les observations expérimentales. Des deux expressions de la taille de trou critique, $e \approx \sqrt{\kappa^{-1}d}$ semble un peu meilleure, l'exposant -1 (au lieu de -3/4) étant plus proche de l'exposant expérimental (nous mesurons -1.16 et -1.02). Là aussi, il n'y a rien d'étonnant puisque la goutte est suffisamment déformée pour que son interface soit connectée à celle de la crête gravitaire via les particules hydrophobes. On remarque par ailleurs que les valeurs prédites sont presque deux fois plus élevées que celles mesurées. Cela signifie que notre analyse surestime la taille du trou qu'il est nécessaire d'ouvrir pour que la goutte fusionne. Cette différence est très logique. Nous avons considéré que le trou devait s'ouvrir sur l'ensemble de la périphérie de la goutte. En réalité, il suffit qu'une fraction de couronne soit vide de particules pour que la goutte fusionne. Si l'on prend une fraction arbitraire

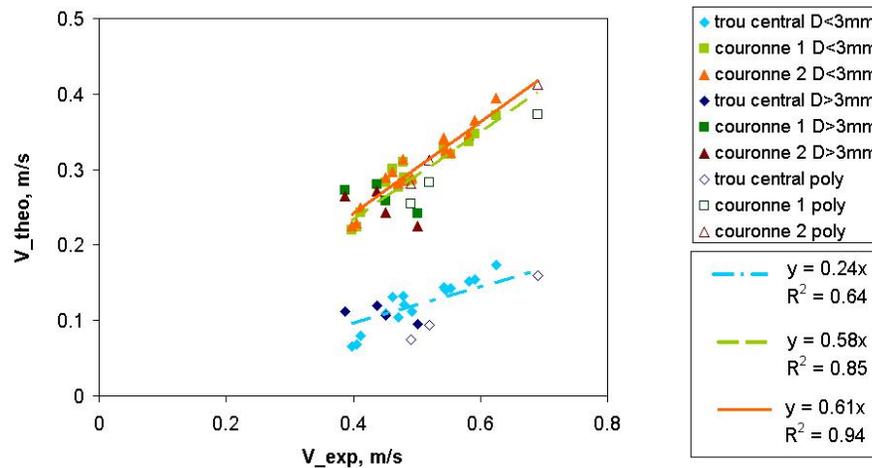


FIGURE 6.41 – Comparaison des trois expressions (6.19), (6.20) et (6.21) avec l'expérience. Pour chaque courbe, l'ajustement est fait sur l'ensemble des points pour lesquels $D < 3\text{mm}$ et en forçant l'ordonnée à l'origine à 0. Les analyses "trou en couronne" ((6.20) et (6.21)) sont très similaires et apparaissent bien meilleures en accord avec les observations expérimentales.

de $1/4$, alors nous retrouvons un coefficient numérique de 1. Ainsi, bien que nous n'ayons pas pu expliciter très précisément la forme du trou (fraction de couronne qui se développe autour d'un défaut) ni la taille de trou critique ($\sqrt{d\kappa^{-1}}$ n'est qu'une approximation grossière), cette approche (équation (6.21)) fournit à la fois les bonnes variations de V avec d et D ($d^{1/4}$ et D^{-1}) et des ordres de grandeur tout à fait cohérent avec l'expérience. Enfin, il est important de noter que les résultats de nos expériences ne permettent pas d'aller plus loin dans la description des mécanismes de protection d'interface mis en jeu par les objets enrobés.

6.4 Gouttes enrobées sur piscine d'eau

Nous nous intéressons désormais au cas inverse des gouttes nues sur crêpes enrobées : nous considérons les impacts de gouttes enrobées sur de l'eau. Ici l'eau est de profondeur infinie à l'échelle des gouttes (une dizaine de centimètres pour des gouttes millimétriques). Après une brève description du protocole expérimental, nous présentons nos résultats et proposons une interprétation.

6.4.1 Protocole et régimes

Le protocole expérimental est très similaire à celui des impacts de gouttes enrobées sur solide. La goutte est enrobée avant d'être transférée sur une rampe de lancement de hauteur ajustable depuis laquelle on la laisse tomber. Le solide est remplacé par un récipient contenant de l'eau. L'impact

est enregistré par deux caméras rapides suivant deux directions. La vue latérale permet de mesurer la vitesse et le diamètre de la goutte alors que la vue de dessous fournit des informations sur le comportement des particules. Ce protocole est schématisé sur la Fig. 6.42.

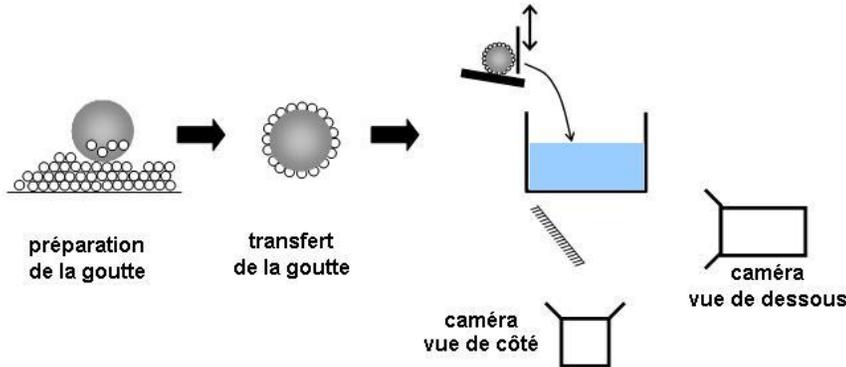


FIGURE 6.42 – La goutte est enrobée puis transférée sur la plateforme à partir de laquelle on provoque sa chute. La hauteur de chute est ajustable ce qui nous permet de faire varier la vitesse de la goutte. L'impact est suivi par deux caméras. L'une d'entre elle enregistre une vue de côté et donne accès à V et D . L'autre permet d'observer le comportement de l'enrobage.

Pour ce type d'impacts, nous avons fait varier à la fois le diamètre des particules d et celui de la goutte D . Pour d nous sommes restés dans la limite des lots monodispersés suivants : 25-38, 75-80, 90-125, 125-140 et 150-240. Le diamètre de la goutte est quant à lui varié entre 2mm et 4.5mm environ.

Les régimes observés sont similaires à ceux que produisent les impacts de gouttes nues sur crêpes enrobées : la coalescence et la non coalescence mais ici, les résultats obtenus sont très dispersés.

6.4.2 Résultats et interprétation

Les seuils mesurés sont différents de ceux obtenus pour des impacts de gouttes d'eau sur crêpes enrobées. En effet, la dispersion des données est si grande qu'il devient très délicat de dessiner une frontière entre la coalescence et la non coalescence comme illustré sur la Fig. 6.43.

Nous proposons plusieurs pistes permettant d'expliquer ce manque de reproductibilité. Tout d'abord, la densité surfacique en particules est délicate à contrôler ici. Il est fort probable que certaines de nos gouttes soient plus enrobées que d'autres. Or, nous l'avons désormais mentionné à plusieurs reprises, les propriétés mécaniques des interfaces chargées sont fonction de ce paramètre. D'autre part, on peut penser que le fait d'arriver sur de l'eau augmente la sensibilité aux défauts par rapport à un impact sur un solide. Il est bien sûr impossible de reproduire la densité de défaut

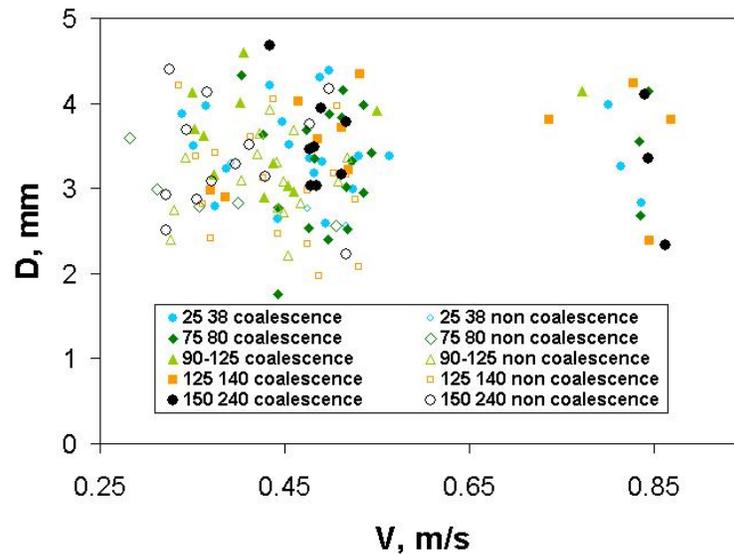


FIGURE 6.43 – Répartition (D, V) des deux régimes obtenus pour des impacts de gouttes enrobées sur de l'eau. Les lots de particules utilisés sont 25-38, 75-80, 90-125, 125-140 et 150-240. Les transitions entre coalescence et non coalescence deviennent difficiles à tracer. On note toutefois que la robustesse des gouttes enrobées semble augmenter avec la taille des particules mises en jeu. La dépendance de la vitesse seuil avec le diamètre de la goutte enrobée n'est pas appréciable avec nos résultats.

et leurs arrangements d'une goutte à l'autre. En outre, l'observation des films en vue de dessous laisse penser que l'ouverture du trou dans la couverture peut avoir lieu au bord ou au centre de la goutte. Pour illustrer nos propos, nous présentons deux exemples de coalescence filmées par dessous dans la Fig. 6.44. Plusieurs mécanismes de rupture coexistent probablement (trou central et trou en couronne) et la frontière entre coalescence et non coalescence n'est pas nette.

Avant de conclure, nous souhaitons faire deux remarques supplémentaires. Tout d'abord, les vitesses seuils restent du même ordre de grandeur que pour les impacts de gouttes nues sur des crêpes enrobées. Par exemple, pour une goutte de 3mm de diamètre environ et des particules du lot 150-240, on estime que la transition se produit entre 0.43m/s et 0.48m/s. Pour les impacts de gouttes nues sur crêpes enrobées, avec les mêmes particules et pour une goutte de diamètre 3.1mm nous mesurons 0.44m/s. D'autre part, on retrouve le fait que la goutte enrobée reste ancrée sur la surface et qu'elle ne roule pas. Une trace de cette connexion est visible dans la mesure finale du diamètre de la goutte lorsque celle-ci ne fusionne pas puisqu'on a alors systématiquement $D_{final} = D_{max}$. La série de photographies de la Fig. 6.45 illustre ces propos. Un autre indice est fourni par le visionnage des films en vue de côté. Comme le laisse à penser les photographies de la Fig. 6.46, la ligne de contact entre la goutte enrobée et l'eau du récipient s'ancre à la limite de leur surface de contact. Elle ne bouge alors plus de cette position ce qui génère une forme finale de goutte non sphérique.

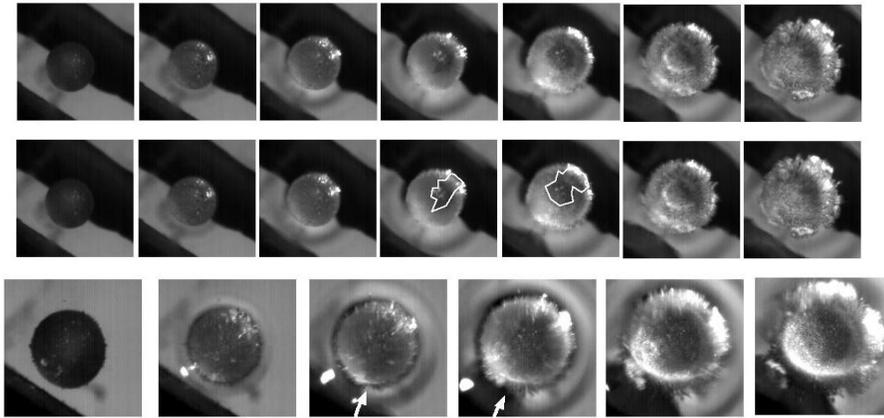


FIGURE 6.44 – Deux exemples d’ouverture de trou pour des gouttes enrobées de particules 90-125. Les deux premières séries de photographies sont identiques, nous avons simplement dessiné sur la seconde le contour du trou que l’on peut distinguer. Ce dernier semble plutôt central. La dernière série de photographie semble indiquer que le trou s’ouvre sur la périphérie. Nous avons signalé avec des flèches l’endroit à partir duquel la coalescence semble se produire. Les gouttes ont des diamètres de 3.5mm environ et des vitesses de l’ordre de 0.55m/s. Dans tous les cas l’intervalle de temps séparant deux images consécutives vaut 1.1ms.

Alors que les impacts de gouttes nues sur des crêpes enrobées nous ont permis de proposer des hypothèses concernant les mécanismes microscopiques de coalescence, les expériences mettant en jeu la configuration opposée, c’est-à-dire une goutte enrobée sur un bain d’eau ne permettent pas de donner de nouveaux éléments d’interprétation. Elles nous semblent cependant révéler la multiplicité des mécanismes de coalescence potentiel puisque les trous peuvent s’ouvrir sous toute la surface de la goutte. En outre, le rôle important joué par les défauts de la couverture peuvent expliquer l’étalement de la transition entre coalescence et non coalescence. Enfin, ces impacts permettent de confirmer la jonction qui s’établit entre une interface enrobée et une interface nue et ce, dès lors qu’il y a contact entre elles. Cette union est due aux particules hydrophobes qui satisfont les conditions de mouillage à chacun de leur pôle, Fig. 6.31. Seule la partie équatoriale reste sèche et évite la coalescence [Ashby 04], [Stancik 04] et [Horozov 05].

6.5 Gouttes enrobées sur crêpes enrobées

Cette dernière situation fait office de synthèse : nous sondons ici la capacité des particules à protéger de la coalescence lorsque les deux interfaces sont enrobées.

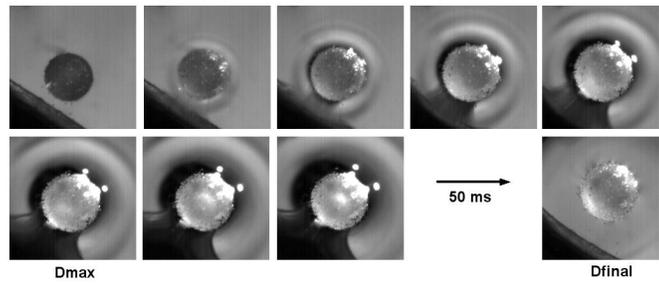


FIGURE 6.45 – Vue de dessus d’une goutte enrobée de particules 90-125 tombant dans de l’eau. On observe que le diamètre mesuré lors de l’extension maximale (D_{max} , première photographie de la seconde ligne) est égale au diamètre de la goutte plusieurs ms après l’impact lorsqu’elle est dans son état final statique (D_{final} , dernière photographie prise 50ms avant la précédente). Le diamètre de la goutte vaut 3.3mm et sa vitesse est de 0.43m/s. L’intervalle de temps séparant deux images successives est 1.1ms.

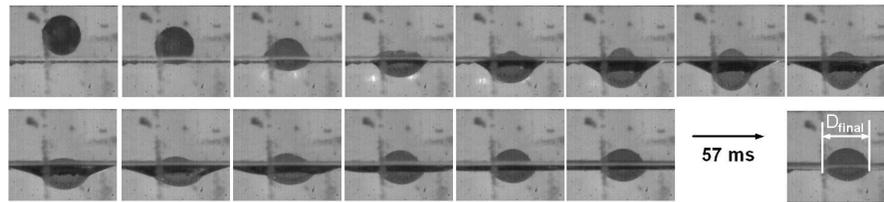


FIGURE 6.46 – Vue de côté d’une goutte enrobée de particules 90-125 tombant dans de l’eau. On observe que la ligne de contact s’ancre à la limite de la zone de contact entre la goutte et l’eau. Les particules connectent les deux interfaces qui ne peuvent alors plus se séparer. La forme finale de la goutte n’est pas sphérique. Le diamètre de la goutte vaut 2.7mm et sa vitesse est de 0.34m/s. L’intervalle de temps séparant deux images successives est 2.2ms.

6.5.1 Protocole et régimes

La préparation des crêpes et des gouttes enrobées est effectuée comme précédemment. Après enrobage, ces dernières sont transférées sur une rampe de lancement à partir de laquelle on provoque leur chute depuis une hauteur ajustable. Les expériences sont toujours suivies par une caméra rapide qui enregistre une vue de côté de chaque impact et donne accès à la vitesse et au diamètre des gouttes.

Pour ces impacts, nous n’avons fait varier que la taille des gouttes et leur vitesse. La taille des particules est gardée constante (lot 90-125).

Les deux régimes observés sont celui de la coalescence et celui de la non coalescence.

6.5.2 Résultats et interprétation

On observe tout d’abord que la frontière entre les deux régimes est assez nette. La dispersion des points est très faible. Nous pensons que le système est moins sensible aux défauts de couverture présents sur la goutte enrobée que lorsque celle-ci arrive sur de l’eau. En effet, lorsqu’ils touchent

directement l'eau, chacun de ces défauts va devenir un point de nucléation potentiel à la coalescence. Au contraire, lorsqu'ils entrent en contact avec la crêpe enrobée, la probabilité que leurs positions coïncident avec des zones dépourvues de particules devient plus faible.

Lors de ces expériences, et lorsqu'il n'y a pas fusion de la goutte et de la crêpe, les deux interfaces chargées de particules ne se fixent pas l'une à l'autre. La goutte ne s'ancre pas sur la limite de sa zone de contact avec la crêpe. Elle garde une forme sphérique et roule sur la crêpe. Les particules ne sont pas partagées par les deux interfaces et n'assurent donc pas la jonction entre les deux objets. Nous avons reproduit une série de photographies sur la Fig. 6.47 sur laquelle ce phénomène est illustré.

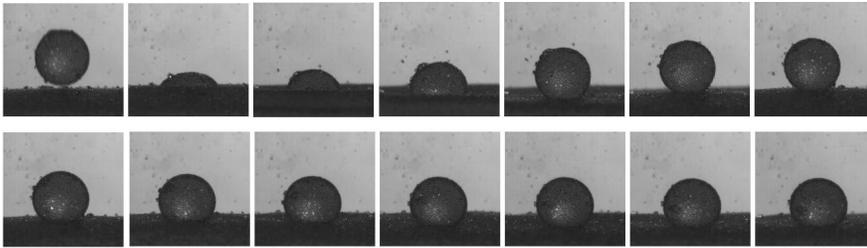


FIGURE 6.47 – Vue de côté d'une goutte enrobée de particules 90-125 tombant sur une crêpe enrobée des mêmes particules. La goutte ne s'ancre pas sur la limite de sa zone de contact avec la crêpe. Elle garde une forme sphérique et roule sur la crêpe. Les particules de la goutte ou de la crêpe ne sont attachées qu'à leur interface propre. Le diamètre de la goutte vaut 2.2mm et sa vitesse est de 0.42m/s. L'intervalle de temps séparant deux images successives est 5.33ms.

Au niveau de l'ordre de grandeur de la vitesse seuil, on remarque que celle-ci est toujours supérieure à celle que l'on observait pour des gouttes nues sur des crêpes enrobées. Il existe, en moyenne, un facteur 1.4 entre ces deux vitesses. Ce résultat illustré sur la Fig. 6.48 où nous présentons à la fois les résultats obtenus pour les gouttes enrobées sur les crêpes enrobées et la vitesse limite donnée par l'équation (6.21) qui concerne la vitesse seuil de coalescence pour une goutte nue sur une crêpe enrobée. La présence des particules sur la goutte améliore la résistance du système lors d'un impact. En effet, entre les deux objets, il y a désormais deux fois plus de particules par unité de surface. Si on garde l'hypothèse du trou en couronne, il faudra ouvrir ce trou deux fois (une fois sur la goutte et une fois sur la crêpe) ce qui fournit un facteur $\sqrt{2} \approx 1.4$ pour la vitesse seuil en très bon accord avec le rapport expérimental. En effet, si l'on ouvre deux trous au lieu d'un, le bilan énergétique que nous avons appliqué au cas des gouttes nues sur crêpes enrobées et qui s'écrit : $\frac{\pi}{12}\rho D^3 V^2 = \sigma \Delta S$ devient : $\frac{\pi}{12}\rho D^3 V^2 = \sigma 2\Delta S$ et, toutes choses égales par ailleurs, on retrouve un facteur $\sqrt{2}$ pour la vitesse seuil.

Revenons quelques instants sur la largeur caractéristique du trou critique. Avec ces expériences,

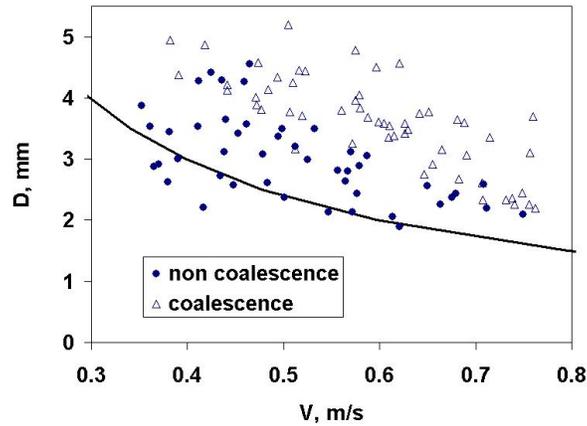


FIGURE 6.48 – Résultats obtenus pour les gouttes enrobées sur les crêpes enrobées ainsi que la vitesse limite prédite par l'équation (6.21) concernant l'impact d'une goutte nue sur une crêpe enrobée. La présence des particules sur la goutte améliore donc la résistance du système lors d'un impact. Il existe, en moyenne, un facteur 1.4 entre ces deux vitesses (on mesure 1.48 pour $D=4\text{mm}$, 1.51 pour $D=3\text{mm}$ et 1.29 pour $D=2\text{mm}$). Cette observation est cohérente avec notre approche énergétique si l'on considère qu'il faut désormais générer l'ouverture de deux trous en couronnes un sur chaque interface chargée.

les deux interfaces ont la possibilité de se déformer différemment l'une de l'autre car elles ne sont plus soudées par les particules intercalées. On peut donc se poser la question de savoir s'il est plus légitime de prendre $e \approx \sqrt{Dd}$ (on fait alors le choix de suivre la courbure de la goutte) ou $e \approx \sqrt{d\kappa^{-1}}$ (on décide de suivre la courbure de la crêpe). Comme $D < \kappa^{-1}$, la largeur qui est atteinte en premier est $e \approx \sqrt{Dd}$ et on peut donc penser que c'est elle qui va servir de seuil. Pour aller plus loin, nous comparons sur la Fig. 6.49, les deux lois d'échelle suivantes :

- loi d'échelle décrite par l'équation (6.20) obtenue pour un trou en couronne dont la largeur critique varie comme $e \approx \sqrt{Dd}$. Nous multiplions l'expression de V_6 par le coefficient numérique suivant $\sqrt{2}/0.58$, le terme en $\sqrt{2}$ tient compte du fait qu'il faut désormais ouvrir deux trous au lieu d'un et le facteur 0.58 était celui qui permettait d'ajuster notre modèle V_6 aux valeurs expérimentales obtenues pour des gouttes nues sur des crêpes enrobées V_{exp} . Ainsi, nous avons :

$$V_8 = \sqrt{2} * V_7 / 0.58 = \frac{1}{0.58} 2 \sqrt{\frac{7.5\sigma}{\rho}} d^{1/4} D^{-3/4} \quad (6.22)$$

- loi d'échelle décrite par l'équation (6.21) obtenue pour un trou en couronne dont la largeur critique varie comme $e \approx \sqrt{\kappa^{-1}d}$. De la même façon, nous multiplions l'expression de V_7 par le coefficient numérique suivant $\sqrt{2}/0.61$. Ceci conduit à :

$$V_9 = \sqrt{2} * V_7 / 0.61 = \frac{1}{0.61} 2 \sqrt{\frac{7.5\sigma}{\rho}} \kappa^{-1/4} d^{1/4} D^{-1} \quad (6.23)$$

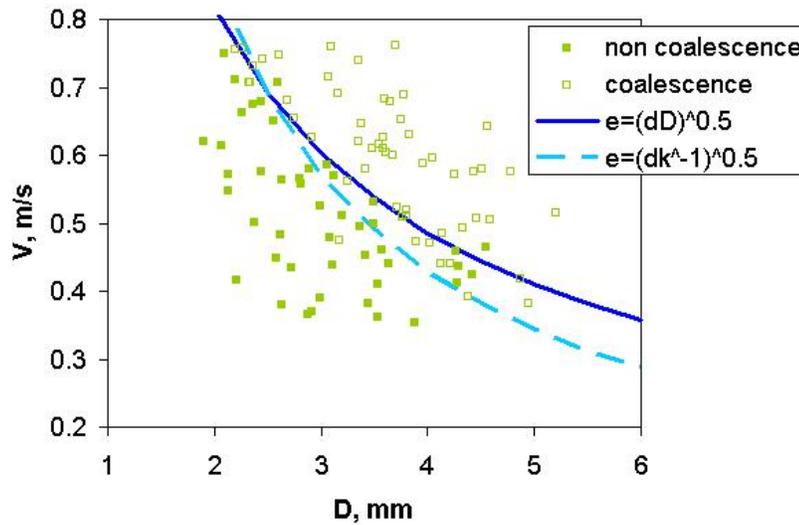


FIGURE 6.49 – Comparaison des modèles (6.22) et (6.23) avec les valeurs expérimentales. Dans les deux cas l'accord est très bon. Les limites de nos expériences ne permettent pas de tirer de conclusion concernant l'expression de la taille du trou critique.

Dans les deux cas, l'accord est très bon, nous sommes ici dans les limites de résolution de notre expérience et il n'est pas possible de tirer une conclusion définitive quant à l'expression de la taille du trou critique.

Conclusion

De ce chapitre nous pouvons tirer les conclusions suivantes. Le seuil de rupture des objets enrobés qui se déforment par impact est étroitement lié à l'extension maximale qu'ils prennent. Dans le cas des impacts de gouttes enrobées sur solide, on observe que la transition entre le rebond et la coalescence s'identifie à une déformation maximale de la goutte [Aussillous 02]. Un mécanisme microscopique de plots "migrants" basé sur l'advection des particules est proposé. Ce cas limite permet de retrouver la correspondance entre seuil de rupture et déformation maximale en invoquant l'ouverture de multiples trous dans la couverture. Lorsque l'un d'entre eux atteint la taille critique, il y a coalescence. Cependant, l'hypothèse que chaque particule se déplace indépendamment de ses voisines est peu probable et on peut imaginer toute une gamme de régimes intermédiaires allant du trou unique à la migration de particules par îlots de tailles variables. Comme nous sommes alors incapable de décrire le nombre de trous ainsi que leur taille critique, ces expériences ne permettent pas d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de protection des interfaces enrobées. Pour pallier à ce problème, nous avons recours à des expériences d'impacts faisant intervenir deux

interfaces déformables sous différentes configurations. Il nous est alors possible de formuler des hypothèses sur la taille et le nombre du (ou des) trou(s) de façon plus précise. Les résultats en découlant sont confrontés à ceux de l'expérience et permettent de sélectionner de probables mécanismes de coalescence. Nous retenons notamment celui de l'ouverture d'un trou en forme de couronne dont la largeur critique est fonction soit, de la taille de la goutte, soit celle de la crêpe gravitaire. Cependant, compte tenu de la nature de nos expériences et des gammes sondées pour chaque paramètre, aucune conclusion définitive ne peut être tirée. Dans tous les cas, il semble que la résistance des monocouches compactes de particules augmente avec la taille de ces dernières. Nous retenons également que les défauts dans la couverture jouent un rôle important puisqu'ils peuvent être vus comme des points critiques de coalescence. Le caractère intrinsèquement statistique qui en découle constitue la principale source d'incertitude dans la détermination des seuils et donc dans l'élaboration de modèles. D'autre part, nous avons pu vérifier de nouveau que la densité surfacique en particules est lui aussi un paramètre clé. Si on veut utiliser les particules hydrophobes comme moyen de protection des interfaces, un soin tout particulier devra être apporté au contrôle de l'enrobage. Enfin, les particules que nous avons testées ayant un angle de contact avec l'eau de 97° , n'ont pas permis, même aux faibles vitesses, d'empêcher la coalescence d'une goutte nue sur une crêpe enrobée. Il serait donc intéressant d'étudier la dépendance des seuils de coalescence et de rupture de ce chapitre en fonction de l'angle de contact.

Conclusion générale

Nous avons montré comment la présence d'interfaces ayant des propriétés différentes - interfaces que nous avons qualifiées d'asymétriques - permet d'observer des situations nouvelles dans des expériences de collisions de goutte. Ces nouveaux régimes sont sources potentielles d'applications prometteuses : l'encapsulation d'un liquide réactif ou curatif par une coque liquide, (pouvant être solidifiée) ou par des particules protectrices empêchant leur coalescence. Dans toute cette thèse, ces objets sont manipulés ou formés dans de l'air. C'est ce qui confère son originalité à notre travail : des résultats similaires ont été observés dans des canaux mettant en jeu des tailles microniques (circuits microfluidiques), cependant dans ce type de géométrie, la phase continue est toujours de l'eau.

Plus précisément, dans le cas des collisions de gouttes de liquides immiscibles, nous avons cherché à quantifier les caractéristiques des objets obtenus. Tout d'abord, nous avons proposé un mécanisme de fragmentation de type Rayleigh et établi une loi d'échelle donnant, pour les collisions frontales, la variation de la vitesse seuil de fragmentation en fonction des propriétés des liquides. L'efficacité de l'encapsulation, à savoir l'épaisseur de la coque liquide, a également été étudiée. Cette étude a amené la conclusion suivante : sous certaines configurations géométriques (collisions très excentrées), la quantité d'huile recouvrant la goutte d'eau est fonction seulement de la géométrie de l'impact. Autrement dit, nous sommes en mesure d'ajuster l'épaisseur du film encapsulant par la seule variation de l'excentricité de la collision, indépendamment de la vitesse d'impact, et de la viscosité des liquides. Pour bien des configurations, la question de la répartition finale des liquides reste entière et problématique. L'étude des écoulements relatifs des deux phases devrait permettre d'apporter des éléments de réponses. Cependant, ce travail est délicat puisqu'il faut superposer aux écoulements classiques causés par les impacts goutte-goutte, à la fois le caractère biphasique du problème et les aspects de mouillage. Pour de telles collisions, compte tenu de la résolution spatiale et temporelle que nécessiterait une mesure de type vélocimétrie par image de particules, l'approche expérimentale ne semble pas être une très bonne stratégie. Une simulation numérique pourrait s'avérer être une alternative de choix mais celle-ci reste à faire. Pour pallier cette difficulté, nous avons proposé de rétablir la symétrie de l'impact pour conserver une répartition équilibrée des liquides. La configu-

ration envisagée qui comprend deux gouttes latérales et une goutte centrale a été testée pour des gouttes d'un même liquide. Les régimes observés, tout comme les seuils de fragmentation, semblent comparables à ceux des collisions binaires de gouttes si bien qu'il paraît envisageable de transposer l'utilisation de liquides immiscibles à cette configuration. L'alignement de trois trains de gouttes s'avérant plus délicat, l'encapsulation binaire pourrait cependant lui être préférée.

L'autre forme d'encapsulation envisagée dans cette thèse, consiste à placer des particules hydrophobes aux interfaces sous forme de monocouche compacte afin d'isoler le liquide de son environnement. On obtient alors une goutte dite " enrobée ". La mobilité d'une goutte unique, ses propriétés interfaciales ou volumiques ont fait l'objet de plusieurs études. Nous apportons ici une contribution concernant leur résistance à la coalescence : en effet, dans un souci applicatif, il nous semble primordial d'être capable de décrire le comportement d'une collection de gouttes enrobées. Peut-on manipuler globalement une telle assemblée de gouttes, peut-elle résister à des contraintes ou le moindre choc déclenche-t-il la coalescence des gouttes enrobées les unes avec les autres ? Pour donner des éléments de réponse, les propriétés mécaniques de ces interfaces composites ont tout d'abord été étudiées via la propagation des ondes capillaires. Il a alors été possible d'attribuer à ces interfaces un module de rigidité de courbure. Toutes choses égales par ailleurs, ce dernier varie comme le diamètre des particules au carré. Ainsi, les petites particules offrent aux interfaces composites une moins bonne résistance aux déformations de courbure que les grosses. Les expériences d'impacts ont permis de tester la résistance des interfaces composites aux déformations non plus de courbure mais de dilatation ou de compression. L'impact des gouttes enrobées sur un solide permet d'associer à une monocouche de particules données un seuil de robustesse correspondant à une déformation maximale critique. Nous interprétons ce seuil à l'aide d'un mécanisme microscopique selon lequel les particules sont transportées par les écoulements de surface. Ces mouvements déclenchent l'ouverture de trous dans la couche de particules qui, atteignant une taille critique, causent la rupture. Nous donnons des éléments de réponse concernant la forme et la taille critique des trous dans certaines configurations, mais la multiplicité des géométries montrent que tous les scénarii sont envisageables depuis la migration individuelle de chaque particule, à l'ouverture de brèches formant des îlots de particules de taille plus ou moins grande. Pour aller plus loin, nous pensons qu'il est nécessaire d'estimer la taille et la forme de ces trous en tenant compte à la fois de la mobilité des particules et de l'amplitude des déformations critiques, mais aussi de la rapidité de ces déformations (taux de déformation).

Ces deux types d'expérience ont permis de souligner l'importance de la densité surfacique en particules pour les propriétés dynamiques de ce type d'interface. À propos de la robustesse des interfaces se dilatant, il est clair que pour atteindre une même taille de trou critique entre parti-

cules, l'amplitude des déformations maximales que la goutte pourra atteindre sera d'autant plus grande que la densité surfacique en particules sera élevée. Cet effet semble évident pour des fractions surfaciques inférieures à la densité compacte. Qu'en est-il pour des empilements dont la fraction surfacique va au-delà et dans quelle mesure les rides et les plis issus du chevauchement des particules dans ces configurations denses constituent un réservoir de surface qui pourra être utilisé ? D'autre part, comment prendre en compte ce chevauchement des particules dans l'expression du module de courbure ?

Enfin, nous avons cherché à préciser comment l'ensemble de ces résultats peut être transposé si des particules non idéales sont utilisées. Tout d'abord, nous donnons des éléments d'interprétation concernant l'influence de la polydispersité de la distribution en taille de particules, d'intérêt majeur si on souhaite utiliser des poudres commerciales à large distribution de taille. Au-dessus d'un certain seuil, les grosses particules forment un réseau par lequel passe la plupart des chaînes de forces. Ces interfaces se comportent alors comme si elles ne contenaient que des grosses particules. Au contraire, en dessous de ce seuil, le rôle des grosses particules est réduit, ces dernières ne modifiant pas sensiblement le module de rigidité de courbure que l'on obtiendrait avec des petites particules seules. Nous n'avons pas pu tester - faute de temps - des mélanges aux proportions optimisées et il nous semble intéressant de continuer à travailler avec ces mélanges de particules polydisperses afin de mieux cerner ce seuil de percolation. D'autre part, nous avons cherché à préciser l'influence de l'angle de contact de ces particules. La prise en compte de ce paramètre - qui joue vraisemblablement un rôle-clé - soulève d'autres interrogations. Quel est le rôle joué par l'hystérésis de l'angle de contact sur de telles interfaces ? Quelle part des déformations cette hystérésis peut-elle encaisser avant que l'interface ne soit forcée à se courber ? Comment l'étudier de façon pratique et le prendre en compte dans les expressions théoriques du module de courbure ?

Annexes

Annexe 1 : Module de courbure

Dans cette annexe, nous présentons les calculs permettant d'obtenir la relation (6.31) du module élastique B d'une interface chargée d'une monocouche compacte de particules hydrophobes.

Afin de dériver B , nous étudions l'énergie de surface associée à une goutte enrobée de particules. Le rayon de la goutte sans particule vaut R , le rayon des particules est noté r et leur angle de contact avec le liquide est θ .

Nous considérons que pour une goutte de courbure donnée, la densité surfacique de particules est égale à la densité du "jamming" correspondant à cette courbure. Autrement dit, nous tenons compte de l'augmentation de $\phi_{jamming}$ avec la courbure de l'interface liquide/vapeur. Ceci nous permet d'exprimer le nombre de particules par goutte comme dans [Aveyard 03] :

$$n_p = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{r} + \cos(\theta) \right)^2 \quad (6.24)$$

Comme nous supposons que $\frac{r}{R} \ll 1$, nous négligeons les variations de R dues au volume de liquide déplacé par les particules. Ainsi, le rayon de l'interface liquide/vapeur est pris égal à R .

Il nous faut ensuite exprimer l'énergie correspondant à la surface d'une telle goutte.

Pour chaque particule adsorbée à l'interface, il y a trois contributions qui correspondent aux trois interfaces mises en jeu à savoir : l'interface liquide(1)/vapeur(2), liquide(1)/particule(p), et vapeur(2)/particule(p).

Pour ces deux dernières les surfaces exposées de la particule adsorbée sont respectivement :

$$S_{1p} = 2\pi r^2 (1 - \cos\alpha) \quad (6.25)$$

$$S_{2p} = 2\pi r^2 (1 + \cos\alpha) \quad (6.26)$$

L'angle α figurant dans ces expressions est explicité sur la Fig. 6.50 tout comme les angles β et ω que nous introduisons par la suite.

Aveyard qui traite de ce problème dans le cadre des émulsions de Pickering [Aveyard 03], considère que les particules sont initialement dans la phase continue. Dans notre cas, cela revient à dire que les particules s'adsorbent à l'interface depuis l'air. Cette hypothèse discutable, est nécessaire ici puisque nous souhaitons comparé nos résultats à ceux de [Aveyard 03]. En remarquant de plus que l'aire de l'interface vapeur/liquide est diminuée de $2\pi R^2 (1 - \cos\beta)$ par particule adsorbée, on peut écrire que l'énergie libre d'adsorption d'une particules est :

$$\Delta_{ads}G = 2\pi r^2 (1 - \cos\alpha) (\sigma_{2p} - \sigma_{1p}) - 2\pi R^2 (1 - \cos\beta) \sigma_{12} \quad (6.27)$$

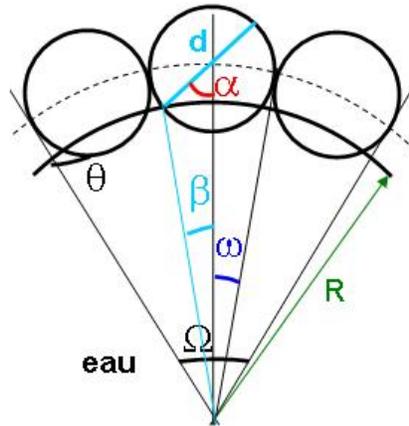


FIGURE 6.50 – Schema représentant une interface liquide vapeur couverte d’une monocouche compacte de particules de diamètre d et d’angle de contact θ .

Les tensions interfaciales des trois interfaces liquide(1)/vapeur(2), liquide(1)/particule(p), et vapeur(2)/particule(p) sont respectivement notées σ_{12} , σ_{1p} et σ_{2p}

En utilisant la relation de Young-Dupré, on peut mettre l’équation (6.27) sous la forme :

$$\Delta_{ads}G = 2\pi r^2 (1 - \cos\alpha) \cos\theta - 2\pi R^2 (1 - \cos\beta) \sigma_{12} \quad (6.28)$$

On utilise ensuite l’hypothèse qu’à tout instant la monocouche de particules adsorbées reste compacte ($\phi \approx \phi_{jamming}$) pour exprimer le nombre de particules adsorbées par goutte. Comme dans [Aveyard 03], il vient :

$$n_p = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{r} + \cos\theta \right)^2 \quad (6.29)$$

On en déduit que l’énergie par unité de surface d’une goutte enrobée d’une monocouche compacte de particules hydrophobes est :

$$W = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{r} + \cos\theta \right)^2 \sigma_{12} \left(1 - 1/2(1 + \cos\beta) + 1/2 \frac{r^2}{R^2} \cos\theta(1 - \cos\alpha) \right) \quad (6.30)$$

Comme dans [Kralchevsky 05], nous développons ensuite cette expression à l’ordre 2 en $\epsilon = r/R$. Pour cela, nous utilisons notamment :

- $\sin\beta \approx \epsilon \sin\alpha$
- $\alpha = \pi - \theta - \omega$ pour $\theta > 90^\circ$ et $\alpha = \theta - \omega$ pour $\theta < 90^\circ$
- $\omega = \epsilon \sin\alpha$

Nous dérivons alors cette expression en fonction de ϵ et identifions les termes d’ordre 1 en ϵ à 4 fois le module élastique de courbure B , [Kralchevsky 05].

Finalement, nous avons :

- pour $\theta > 90^\circ$:

$$B = \frac{\pi}{4\sqrt{3}}\sigma r^2 \left(\cos^2\theta - \cos^3\theta - \frac{1}{2}\cos\theta\sin^2\theta \right) \quad (6.31)$$

- et pour $\theta < 90^\circ$:

$$B = \frac{\pi}{16\sqrt{3}}\sigma d^2 \left(\cos^2\theta + \cos^3\theta + \frac{1}{2}\cos\theta\sin^2\theta \right) \quad (6.32)$$

Les variations de B en fonction de θ (équations (6.31) et (6.32)) sont représentées sur la Fig. 6.51. On retrouve la symétrie par rapport à $\theta=90^\circ$ ainsi que les valeurs proches de 0 pour $\theta=90^\circ$.

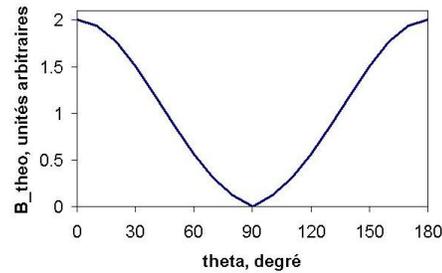


FIGURE 6.51 – Évolution du module élastique de courbure en fonction de θ tel qu'il est donné par l'expression (6.31) pour des particules hydrophobes ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) et par l'expression (6.32) pour des particules hydrophiles ($0^\circ < \theta < 90^\circ$).

Avec les paramètres expérimentaux de [Aveyard 03], les applications numériques obtenues avec 6.32 sont en bon accord avec les valeurs numériques présentées [Aveyard 03] comme le montre la Fig. 6.52.

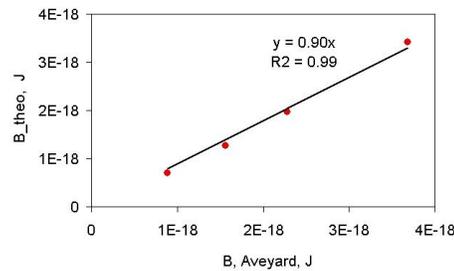


FIGURE 6.52 – Comparaison entre le module élastique de courbure donné par l'équation (6.32) et les valeurs numériques présentées dans [Aveyard 03]. L'accord est bon.

Plusieurs points peuvent être discutés. Nous avons effectué ce calcul en se plaçant sur l'interface liquide/air. Ceci nous a obligé à tenir compte des variations du nombre de particules par unité de surface en fonction de la courbure.

Une autre approche consiste à calculer la courbure (et donc le module de courbure) à partir d'une surface "neutre", surface qui se trouve dans l'épaisseur de la monocouche et qui conserve sa densité surfacique en particules quelque soit la courbure [Aveyard 03]. Cette méthode permet

de s'affranchir de la position initiale des particules (eau ou air) puisqu'il s'agit alors d'un terme constant qui ne contribue pas au module. C'est le calcul numérique qui est fait dans [Aveyard 03].

La différence entre nos applications numériques et les valeurs de Aveyard peuvent donc s'expliquer par cette différente définition de la "surface" qui se courbe : nous avons pris l'interface liquide/eau, Aveyard considère une surface neutre pour laquelle la densité surfacique en particules est indépendante de la courbure.

Annexe 2 : Impacts asymétriques et déformations maximales.

Déformation des gouttes enrobées lors d'un impact avec une surface solide

Cette annexe a pour but de donner un aperçu des amplitudes des déformations subies par la goutte lors d'impacts asymétriques. Certains de ces résultats sont utilisés dans le manuscrit pour dériver des lois d'échelles donnant notamment le seuil entre coalescence et rupture. Nous notons D_{max} le diamètre maximum pris par la goutte déformée au cours de l'impact.

Nous nous intéressons ici à des gouttes enrobées qui, dans leur état non déformé, sont couvertes d'une monocouche de particules compacte ($\phi > \phi_{jamming}$). Dès que ces dernières se déforment, leur surface augmente et comme le nombre de particules piégées sur l'interface est constant, leur couverture devient immédiatement non compacte ($\phi < \phi_{jamming}$).

Or, il a été souvent observé que les propriétés des gouttes ou bulles enrobées ne sont pas modifiées par la présence des particules si celles-ci ne forment pas une monocouche compacte [Lagubeau 10], [Monteux 07b].

Avec ces deux remarques préliminaires en tête, il apparaît donc légitime de confronter les modèles classiques de la littérature concernant les diamètres maximaux des gouttes non enrobées aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Modèles classiques

Le régime des petites déformations

Nous commençons notre analyse par le régime des petites déformations. Typiquement cela correspond à $We < 1$ où We désigne le nombre de Weber. En notant ρ la densité du liquide, σ sa tension de surface, D le diamètre de la goutte et V sa vitesse, ce dernier est défini par : $We = \frac{\rho DV^2}{\sigma}$

Nous introduisons également le nombre de Reynolds : $Re = \frac{\rho DV}{\mu}$ où μ est la viscosité du liquide.

Avec les ordres de grandeur de nos expériences ($2\text{mm} < D < 5\text{mm}$, $0.05\text{m/s} < D < 0.6\text{m/s}$, $\rho = 1000\text{kg.m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3}\text{mPa.s}$), on voit que $Re > 100$ si bien que la dissipation visqueuse peut-être négligée. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans la synthèse.

Sous ces conditions, il paraît légitime d'utiliser la relation donnant la déformation maximale des gouttes aux petites déformations dans la limite inertielle/capillaire [Aussillous 02], [Vincent 07]. Le bilan énergétique traduit le fait que toute l'énergie cinétique est convertie en énergie de surface. En supposant de plus que la goutte prend la forme d'une ellipsoïde comme illustré sur la Fig. 6.53, on

obtient :

$$\frac{D_{max}}{D} \approx 1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{24} We} \quad (6.33)$$

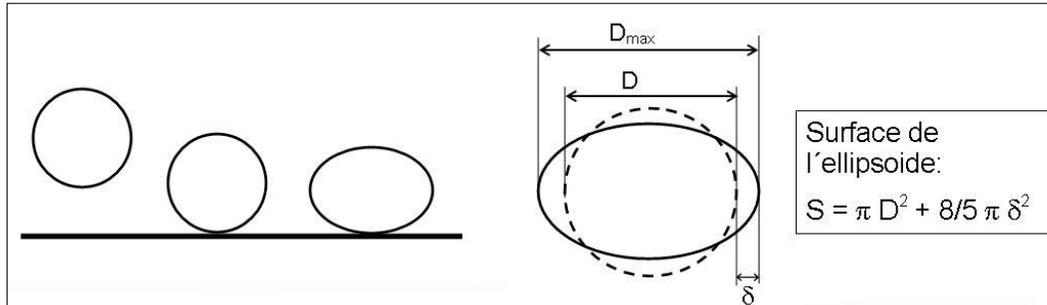


FIGURE 6.53 – Schéma de l'impact d'une goutte de diamètre D dans le régime des petites déformations. Lorsqu'elle atteint son extension maximale, la goutte peut être assimilée à une ellipsoïde dont la surface vaut $S = \pi D^2 + \frac{8}{5} \pi (D_{max} - D)^2$.

Nous avons tracé la relation (6.33) pour $We < 1$ avec pour solide de la paraffine ou du verre hydrophile (courbe "petites déformations"). Sur la Fig. 6.54. L'accord est correct. On note tout de même que les valeurs prédites sont toujours au dessous des valeurs expérimentales.

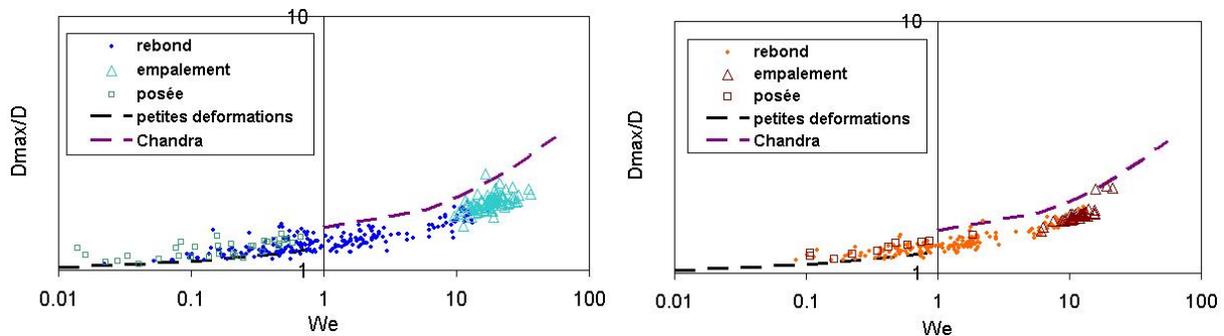


FIGURE 6.54 – Variation de $\frac{D_{max}}{D}$ avec We pour des impacts de gouttes enrobées de particules 90-125 sur un solide couvert de paraffine (à gauche) ou sur du verre hydrophile (à droite). À chaque fois, deux courbes sont tracées qui correspondent pour $We < 1$ et $We > 1$ respectivement aux équations (6.33) et (6.34). L'accord avec les résultats expérimentaux est correct.

Avant de proposer une modification de cette loi (équation (6.33)) qui permet de mieux rendre compte de nos mesures, nous présentons l'approche classique du régime $We > 1$ dans sa limite inertielle-capillaire.

$We > 1$, limite inertielle-capillaire

Une représentation schématique de ce type d'impact est donnée sur la Fig. 6.55.

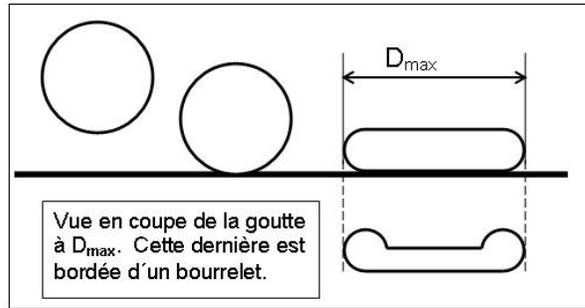


FIGURE 6.55 – Représentation schématique d'un impact dans la limite inertielle capillaire et pour $We > 1$. On considère que la goutte prend la forme d'une crêpe de diamètre D_{max} . En réalité ceci n'est pas tout à fait exact, on observe plutôt un disque bordé d'un bourrelet. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Nous reprenons l'analyse de [Chandra 91]. Il existe aussi un modèle de gravité effective [Clanet 04] mais ce dernier a été invalidé par des analyses théoriques et des simulations numériques [Eggers 10]. La limite des grands Re sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir, nous permet d'écrire :

$$\frac{D_{max}}{D} \approx \sqrt{\frac{1}{6}We + \frac{4}{1 - \cos\theta}} \approx \sqrt{\frac{1}{6}We + 2} \quad (6.34)$$

A cause de la couche de particules hydrophobes, nous considérons le cas de mouillage nul et l'angle θ que fait le liquide avec le solide est pris égal à π .

Nous obtenons ainsi les courbes "Chandra" de la Fig. 6.54. Là aussi, nous remarquons que si l'ordre de grandeur est le bon, il y a un décalage entre nos données et les prévisions théoriques. On voit de plus que ces deux modèles ne se raccordent pas pour $We=1$. Ceci est dû aux hypothèses utilisées pour estimer l'accroissement de surface des gouttes. Dans le cas des petites déformations, la goutte est assimilée à un ellipsoïde alors que dans l'approche de Chandra, la surface de la goutte est prise égale au double de celle d'un disque de diamètre D_{max} ce qui est discutable. De nombreuses expériences ont montré que la goutte prend la forme d'un disque entouré d'un bourrelet important.

Nous proposons maintenant de modifier ces deux modèles (équations (6.33) et (6.34)) afin de prendre en compte les particularités de notre système.

Modèles classiques modifiés

Les particules modifient les propriétés de nos gouttes. Dans les modifications proposées ci-dessous, nous souhaitons tenir compte d'une part du poids des particules et d'autre part de leur effet sur la tension de surface.

Le poids des particules est intégré aux modèles précédents dans le terme de l'énergie cinétique

et ce via une densité effective définie par :

$$\rho_{eff} = \rho + \frac{4d\rho_{part}\phi}{D} \quad (6.35)$$

où d est le diamètre des particules, ϕ leur densité surfacique et ρ_{part} la densité du verre.

Ceci nous permet d'introduire un nombre de Weber modifié que nous notons We^* et qui est défini par :

$$We^* = \frac{\rho_{eff}DV^2}{\sigma} \quad (6.36)$$

Attention, il est important de noter que la tension de surface figurant dans We^* est la tension de surface de l'eau et non la tension de surface effective due à la présence des particules sous forme de monocouche compacte. La modification de la tension de surface ne s'applique en effet que lorsque la densité surfacique en particules est proche du jamming. Ainsi, nous prendrons $\sigma = \sigma_{eff}$ que dans le cas des petites déformations et pour l'évaluation de l'énergie de surface de la goutte non déformée avec le modèle de Chandra.

Petites déformations modifiées

Dans le cas des petites déformations, les modifications proposées ci-dessus conduisent à :

$$\frac{D_{max}}{D} \approx 1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{24} We^* \frac{\sigma}{\sigma_{eff}}} \quad (6.37)$$

Les expériences étant réalisées avec des particules du lot 90-125, nous prenons pour les applications numériques : $d=95\mu\text{m}$, $\phi=0.95$, $\rho_{part}=2500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $\sigma_{eff}=56\text{mN/m}$.

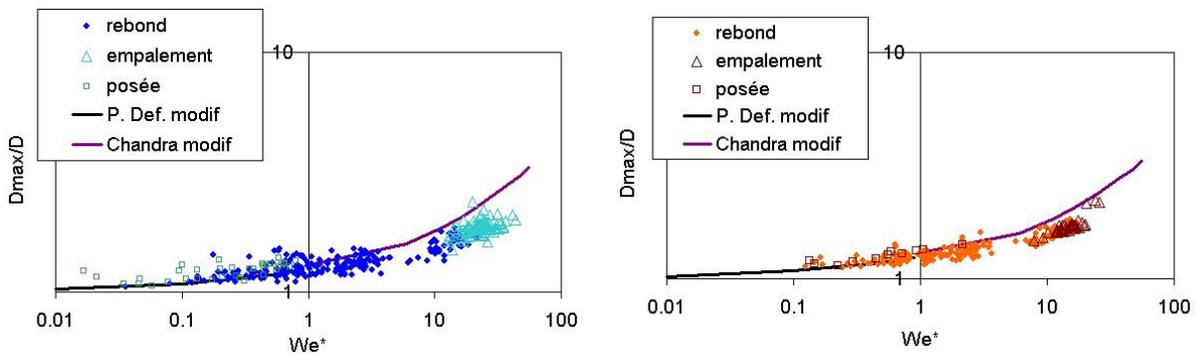


FIGURE 6.56 – Variation de $\frac{D_{max}}{D}$ avec We^* pour des impacts de gouttes enrobées de particules 90-125 sur un solide couvert de paraffine (à gauche) et sur du verre hydrophile (à droite). Deux courbes sont tracées qui correspondent pour $We < 1$ et $We > 1$ respectivement aux équations (6.37) et (6.38). L'accord avec les résultats expérimentaux est très satisfaisant pour les "petites déformations modifiées" et assez bon pour "Chandra modifié".

Nous avons représenté sur la Fig. 6.56 cette nouvelle relation (équation 6.37), courbes "P. def : modif". L'accord est plus satisfaisant et nous en déduisons qu'il semble peut-être opportun de

prendre en compte le poids des particules ainsi que la tension de surface effective pour rendre compte des déformations maximales des gouttes enrobées dans le régime des petites déformations. Nous notons également que la différence entre ces deux approches reste relativement faible.

Chandra modifié

Dans le cas du régime $We^* > 1$ et pour la limite inertielle capillaire, il vient :

$$\frac{D_{max}}{D} \approx \sqrt{\frac{1}{6}We^* + 2\frac{\sigma_{eff}}{\sigma}} \quad (6.38)$$

Les courbes "Chandra modifié" des graphiques de la Fig. 6.56 correspondent à la relation (6.38). On note que les deux approches se raccordent désormais pour $We=1$. Ceci est un hasard et vient de la correction en $\frac{\sigma_{eff}}{\sigma}$. Là encore, il semble que l'accord soit meilleur en tenant compte du poids des particules ainsi que de la tension de surface effective lorsque la monocouche est compacte. Cependant, nous restons plus loin des valeurs expérimentales que pour les petites déformations. Nous expliquons ce décalage dans la synthèse présentée au paragraphe suivant.

Loi d'échelle ? Synthèse

La plupart des études concernant les déformations de gouttes dues aux impacts présentent les résultats sous forme de loi d'échelle. On se pose donc ici la question de savoir si l'on trouve une loi d'échelle.

Pour cela, nous avons tracé $\frac{D_{max}-D}{D}$ en fonction de We . Par souci de simplicité, nous n'avons ici tenu compte ni du poids des particules ni de la modification de la tension de surface lorsque la monocouche est compacte. Nous obtenons les graphiques de la Fig. 6.57. On y voit qu'une loi d'échelle du type :

$$\frac{D_{max}-D}{D} \approx We^{1/2} \quad (6.39)$$

fonctionne assez bien dans la limite de résolution de nos expériences et en considérant que ni le poids des particules ni la tension de surface effective n'ont été pris en compte.

A priori, ceci n'est pas très surprenant puisque les deux lois classiques que nous proposons (équations (6.33) et (6.33)) donnent toutes les deux une variation de $\frac{D_{max}-D}{D}$ comme We à la puissance 1/2.

En réalité, ce n'est pas évident puisque, la déformation maximale de la goutte ne peut généralement pas être obtenue si l'on ne prend pas en compte le nombre de Reynolds [Eggers 10]. Ainsi, pour une étude plus approfondie, il est plus pertinent de tracer l'évolution de $\frac{D_{max}-D}{D} Re^{-1/5}$ en

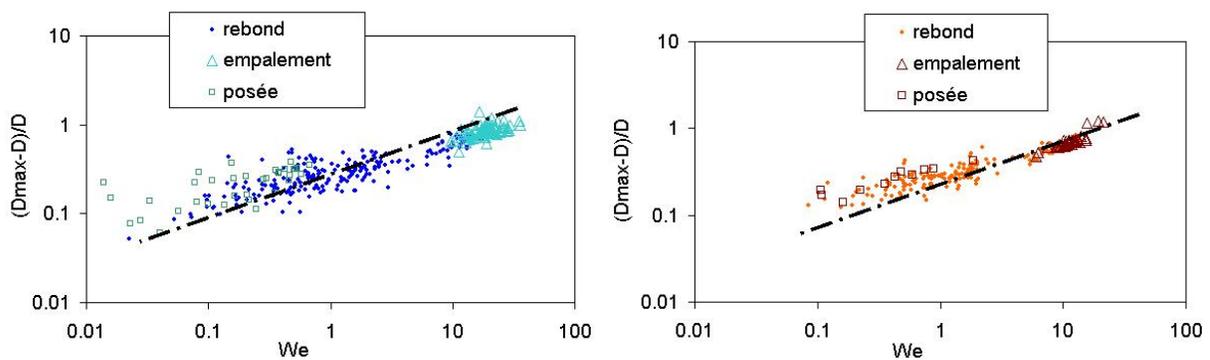


FIGURE 6.57 – Variation de $\frac{D_{max}-D}{D}$ en fonction de We . La ligne pointillée indique une variation en $We^{1/2}$. À gauche, les impacts se font sur de la paraffine, à droite sur du verre.

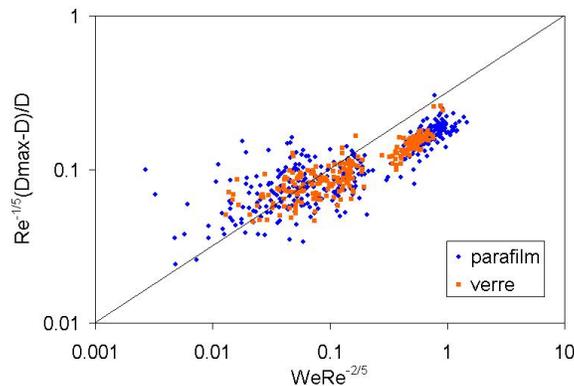


FIGURE 6.58 – Variation de $\frac{D_{max}-D}{D} Re^{-1/5}$ en fonction de $WeRe^{-2/5}$ pour des gouttes enrobées de particules 90-125 sur de la paraffine et du verre hydrophile. On remarque que nous sommes toujours dans un régime tel que $WeRe^{-2/5} < 1$. Ainsi, il est possible de retrouver que $\frac{D_{max}-D}{D}$ varie comme $We^{1/2}$.

fonction d'un nouveau nombre sans dimension égal à $WeRe^{-2/5}$ comme nous l'avons fait sur la Fig. 6.58.

On remarque tout d'abord que tous nos points correspondent à $WeRe^{-2/5} < 1$, ce qui justifie dans une certaine mesure le fait de négliger la viscosité. D'autre part, on retrouve le résultat de la Fig. 6.57 à savoir que $\frac{D_{max}-D}{D}$ varie comme $We^{1/2}$.

Pour conclure, nous dirons que nos expériences sont en bon accord avec le modèle de déformations pris dans la limite inertielle-capillaire (Chandra). Ceci s'explique par le fait que nous travaillons à $WeRe^{-2/5} < 1$ si bien que l'on peut négliger les effets de la viscosité ce qui n'est généralement pas le cas dans ce type de problème. On retrouve par conséquent une variation de $\frac{D_{max}-D}{D}$ proche $We^{1/2}$. Pour aller plus loin, il est possible de modifier les modèles classiques (équations (6.33) et (6.34), Fig. 6.54) afin de tenir compte à la fois du poids des particules et de la tension de surface effective pour les gouttes non encore déformées. Les résultats expérimentaux sont alors assez bien représentés par

les modèles qui en résultent (équations (6.37) et (6.38), Fig. 6.56).

On note enfin que la dispersion de nos données est plus faible dans le cas du verre hydrophile que dans le cas de la paraffine ce qui suggère que les résultats sont affectés par la nature du substrat. L'accord entre modèle et expérience pour $We > 1$ pourrait avoir pour origine une dissipation due aux frottements des particules sur le solide.

Annexe 3 : Impacts asymétriques et déformations maximales.

Gouttes et crêpes

Dans cette annexe, nous nous intéressons aux systèmes faisant intervenir l'impact entre une goutte et une surface molle soit une goutte et une crêpe. Ce type d'impact regroupe les trois cas suivants :

- goutte nue sur crêpe enrobée de particules
- goutte enrobée sur de l'eau (l'eau est contenue dans un récipient de quelques centimètres de largeur et de profondeur)
- goutte enrobée sur crêpe enrobée

Comme nous l'avons vu dans le chapitre concernant les impacts de la seconde partie de ce manuscrit, des trois expériences citées ci-dessus, celle qui permet d'obtenir la meilleure résolution et reproductibilité est celle où une goutte nue tombe sur une crêpe enrobée. Pour cette raison, nous appuierons principalement notre étude sur les résultats expérimentaux qui en découlent.

Le but de ce travail est de mesurer le diamètre maximal des gouttes D_{max} lors de ces impacts et d'identifier les paramètres clés concernant l'extension maximale. Enfin, notons que nous nous contenterons dans cette annexe de remarques qualitatives, aucun modèle n'étant proposé pour rendre compte des observations expérimentales.

Gouttes nues sur crêpes enrobées

De façon très schématique, on peut dresser une analogie entre notre expérience et un système composé de deux ressorts [Okumura 03], [Biance 04]. En effet, juste après impact et lorsqu'il n'y a pas coalescence, on observe que la goutte et la crêpe oscillent et ce, à des fréquences bien différentes. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer le diagramme spatio-temporel de la Fig. 6.59. On mesure typiquement pour une goutte de diamètre $D=2.4\text{mm}$, une fréquence $f_g=125\text{Hz}$. Notons que la fréquence théorique donnée par $f_{theo} = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D^3}}$ dans le cas d'une goutte libre dans l'air vaut $f_{theo}=92\text{Hz}$ pour $D=2.4\text{mm}$. L'augmentation mesurée est certainement une signature de la jonction opérée par les particules entre la goutte et la crêpe. La goutte n'est plus libre, on se rapproche en fait d'une configuration de "goutte posée". En ce qui concerne la crêpe (ici les particules utilisées proviennent du lot 80-90) la fréquence d'oscillation f_c se trouve autour de 18Hz.

On en déduit que la crêpe est plus "molle" que la goutte et qu'elle doit donc encaisser une grande partie des déformations. L'extension maximale de la goutte sera donc limitée par les déformations de la crêpe, elles mêmes régies par les propriétés mécaniques de cette dernière.

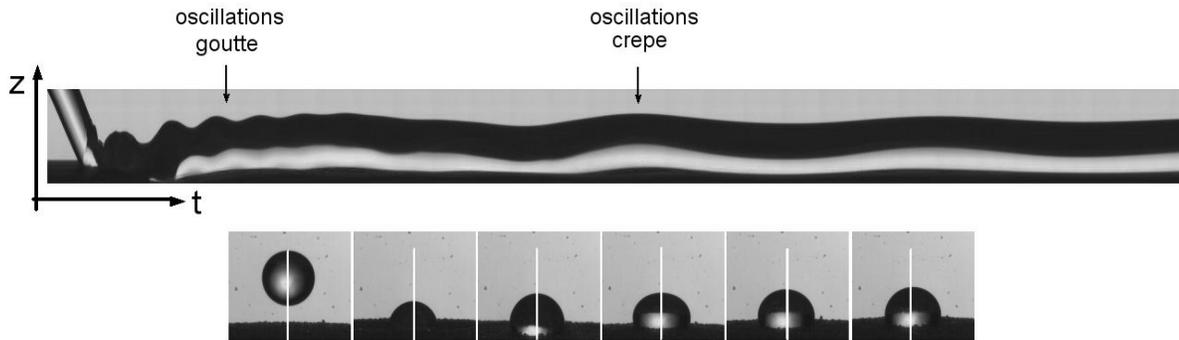


FIGURE 6.59 – En haut, diagramme spacio temporel de l'impact d'une goutte sur une crêpe enrobée. On y voit que les oscillations de la goutte sont bien plus rapides que celles de la crêpe. En bas, quelques photographies de cet impact, le diagramme spacio-temporel a été effectué le long de la ligne blanche.

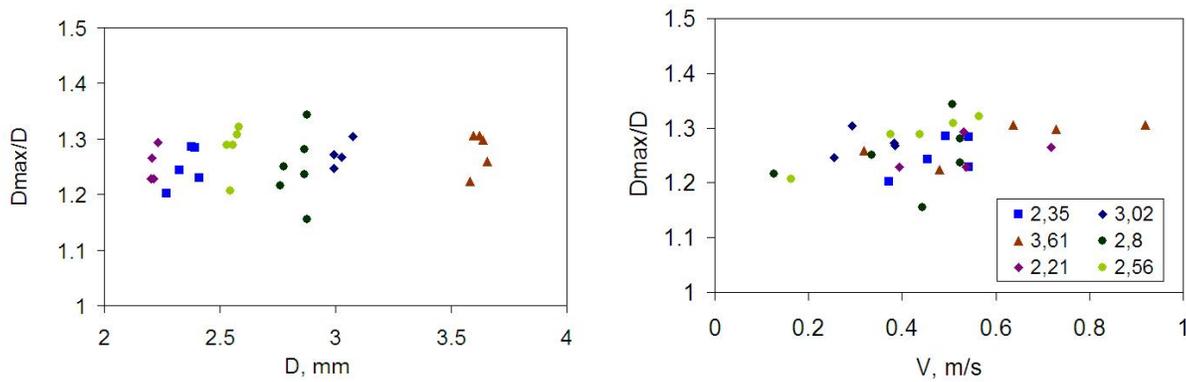


FIGURE 6.60 – Variations de $\frac{D_{max}}{D}$ en fonction, à gauche, de D , le diamètre de la goutte (les vitesses sont comprises entre 0.1m/s et 1m/s) et, à droite, de V , la vitesse d'impact de la goutte (les chiffres de la légende indiquent le diamètre de la goutte en mm). Dans les deux cas la crêpe est enrobée de particules du lot 125-140. Aucun dépendance significative n'est mesurée sur la plage étudiée correspondant à des nombre de Weber compris entre 2 et 14.

Afin de confronter cette idée aux expériences, nous avons tracé sur la Fig. 6.60 les variations de $\frac{D_{max}}{D}$ en fonction du diamètre de la goutte D et de sa vitesse V . La valeur de $\frac{D_{max}}{D}$ est toujours voisine de 1.25 et aucun de ces deux paramètres ne laissent observer une tendance significative dans la gamme étudiée. Pour fixer les idées, cette gamme correspond à des nombres de Weber compris entre 2 et 14. Nous avons mesuré pour les impacts de gouttes enrobées sur solide et sur une même plage de nombre de Weber, une extension maximale comprise entre 1.2 et 1.85. Le comportement des gouttes est donc bien différent et nous en déduisons que dans la gamme des We testée, l'extension maximale d'une goutte nue tombant sur une crêpe enrobée est au premier ordre indépendante de D et V .

On se pose maintenant la question de l'influence de la taille des particules sur cette extension. C'est en effet le seul paramètre que l'on modifie pour la crêpe enrobée. L'évolution de $\frac{D_{max}}{D}$ avec d ,

le diamètre des particules est présentée sur la Fig. 6.61. Les variations $\frac{D_{max}}{D}$ sont faibles puisque l'on a toujours $1.13 < \frac{D_{max}}{D} < 1.29$ mais on note toutefois une légère augmentation avec d . Nous interprétons ceci qualitativement à l'aide des résultats obtenus dans le chapitre "ondes capillaires" de la seconde partie de ce manuscrit. Nous avons trouvé qu'un module de courbure élastique pouvait être associé à ces monocouches denses de particules et qu'il variait comme d^2 . Ainsi, plus les particules sont grosses et plus il coûte de l'énergie pour la déformer. La raideur de la crêpe augmente donc avec la taille des particules et il en résulte une augmentation de l'extension maximale subie par la goutte, dont la raideur reste constante.

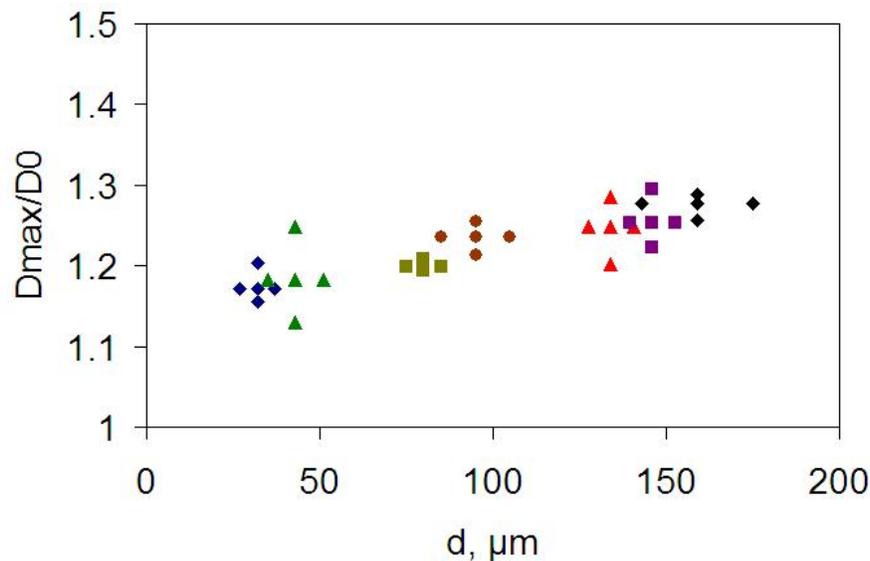


FIGURE 6.61 – Variation de $\frac{D_{max}}{D}$ en fonction du diamètre des particules enrobant la crêpe. Bien que nous n'ayons pas vu de dépendance de $\frac{D_{max}}{D}$ en fonction de D , les données de cette figure ont toutes été obtenues pour $D=2.5\text{mm}$. Si l'extension maximale reste toujours du même ordre de grandeur, on observe que cette dernière croît avec d . Nous pensons que ceci est dû à la rigidité des crêpes enrobées qui est fonction du module élastique de courbure variant lui-même comme d^2 .

Nous passons désormais aux impacts de gouttes enrobées sur de l'eau et de gouttes enrobées sur des crêpes enrobées. Notre objectif est double : d'une part, comparer les ordres de grandeur de l'extension maximale et d'autre part, estimer l'influence relative des particules par rapport aux autres paramètres mis en jeu.

Plus généralement

Gouttes enrobées sur de l'eau

Avant de présenter nos résultats, revenons brièvement sur le dispositif expérimental utilisé pour estimer D_{max} . Celui-ci est reproduit sur la Fig. 6.62. Une caméra enregistre, via un miroir, une vue de dessous de l'impact. Du fait que le chemin optique passe par l'eau, l'extension enregistrée est plus grosse que celle que l'on obtiendrait avec le même réglage en en vue de dessus. Dans un premier temps, nous avons négligé cet effet et utilisé le grossissement donné par notre caméra pour un chemin optique sans eau. Comme la mesure de D est effectuée sur les films en vue de côté, nous avons surestimé la valeur de $\frac{D_{max}}{D}$. Ceci correspond aux mesures effectuées sur les lots suivants : 25-80, 75-80, 125-140 et 150-240.

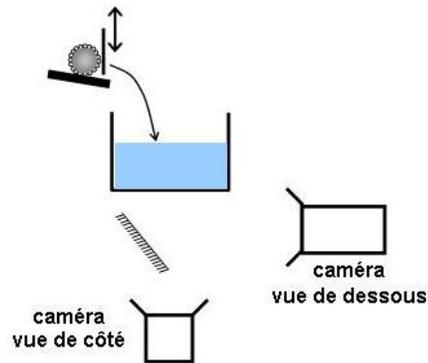


FIGURE 6.62 – Dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'extension maximale des gouttes enrobées suite à un impact avec la surface libre d'un récipient plein d'eau. Le chemin optique allant de la goutte à la caméra enregistrant la vue de dessous passe par l'eau. Pour obtenir le grossissement réel, il faut placer la mire sur cette surface et ne pas enlever l'eau du récipient.

Nous avons ensuite cherché à estimer l'erreur systématique que nous avons introduite. Nous avons repris le même dispositif expérimental mais le grossissement de notre système optique a été mesuré à la surface de l'interface air/eau sur laquelle ont lieu les impacts. Cette opération a été effectuée pour les gouttes enrobées de particules 90-125. Nous obtenons ainsi une valeur de $\frac{D_{max}}{D}$ nettement en dessous des précédentes. Malheureusement, comme le grossissement de la caméra avait été modifié entre ces deux séries de mesures (lots 25-38, 75-80, 125-140 et 150-240 et lot 90-125), nous ne sommes pas en mesure d'appliquer cette correction de façon précise et nous préférons montrer les résultats bruts.

La Fig. 6.63 qui montre l'évolution de $\frac{D_{max}}{D}$ en fonction du diamètre des particules rend compte de ce phénomène. Les lignes pointillées ne sont que des guides pour les yeux. Si on abaisse arbitrai-

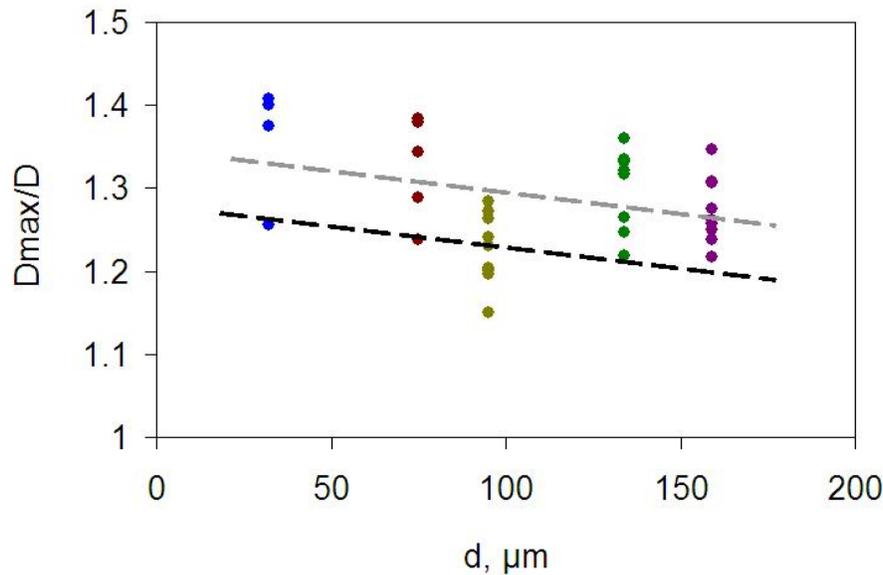


FIGURE 6.63 – Évolution de $\frac{D_{max}}{D}$ en fonction du diamètre des particules de la goutte enrobée. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. Si l'on corrige arbitrairement les mesures effectuées pour les lots 25-38, 75-80, 125-140 et 150-240 afin de prendre en compte le grossissement réel de notre dispositif expérimental (ligne grise déplacée au niveau de la ligne noire), on remarque que l'extension maximale de la goutte est une fonction décroissante de d . Ceci peut s'expliquer par le fait que le module de courbure d'une interface couverte de particules est d'autant plus élevé que les particules sont grosses. Par conséquent, plus les particules sont grosses et moins les gouttes se déforment. Cet effet reste faible puisque les variations de $\frac{D_{max}}{D}$ sont peu importantes. L'ordre de grandeur est le même que pour les gouttes nues sur crêpes enrobées soit 1.23 en moyenne.

rement la ligne grise au niveau de la ligne noire dans le but de prendre en compte le grossissement réel, on observe que $\frac{D_{max}}{D}$ décroît faiblement lorsque d augmente. L'ordre de grandeur ($\frac{D_{max}}{D} \approx 1.23$) est similaire à celui que nous observons pour des gouttes nues sur crêpes enrobées.

Par ailleurs, aucune tendance significative ne peut être mesurée concernant les variations de $\frac{D_{max}}{D}$ avec D ou V .

Nous en déduisons, que dans cette configuration et dans la gamme des diamètres et vitesses sondée, le paramètre qui influe le plus sur l'extension maximale de la goutte est la taille des particules enrobantes. Enfin, la diminution de $\frac{D_{max}}{D}$ avec l'augmentation de d est en accord avec l'interprétation que nous donnions précédemment à savoir que ces impacts permettent de sonder le module de courbure d'une interface chargée de particules et que ce dernier croît avec d^2 . Ainsi plus les particules sont grosses et plus il est difficile de déformer les gouttes qu'elles recouvrent si bien que l'extension maximale est plus faible.

Gouttes enrobées sur crêpes enrobées

Pour les impacts de gouttes enrobées sur les crêpes enrobées, nous n'avons pas varié systématiquement la taille des particules. Nos résultats se bornent donc à démontrer les deux choses suivantes : l'ordre de grandeur de $\frac{D_{max}}{D}$ est le même que pour les autres impacts faisant intervenir deux interfaces molles et des objets de taille différentes. En effet, nous mesurons ici $\frac{D_{max}}{D} \approx 1.24$. De plus, dans la gamme de vitesse et de diamètre balayée, on ne mesure aucune tendance significative concernant l'évolution de cette extension maximale avec l'un de ces paramètres comme illustré sur la Fig 6.64.

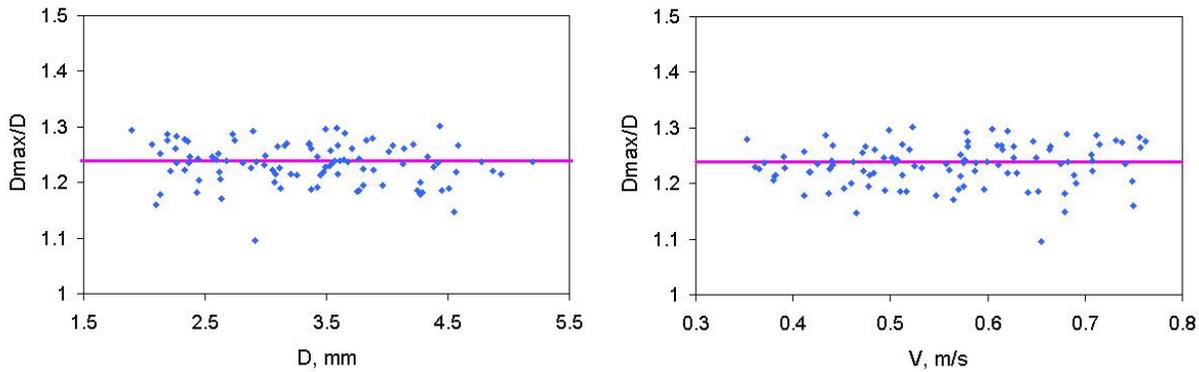


FIGURE 6.64 – Évolution de $\frac{D_{max}}{D}$ en fonction du diamètre de la goutte D et de sa vitesse V pour l'ensemble des expériences d'impact de goutte enrobée sur crêpe enrobée. Les particules utilisées proviennent du lot 90-125. Bien que les données soient dispersées, l'ensemble des points se rassemblent autour d'une valeur moyenne de 1.24. On ne mesure aucune dépendance significative avec D ou V . Le comportement de ces gouttes dans ce type d'impact semble donc tout à fait comparable aux cas exposés ci-dessus.

Conclusion

Pour conclure cette annexe, nous pouvons dire que du fait de la différence de taille entre goutte et crêpe (ou bain d'eau), la plupart des déformations sont encaissées par la crêpe (ou le bain) ce qui limite considérablement l'extension maximale de la goutte. Quelque soit la configuration envisagée et ce, sur toute la gamme de vitesse et de diamètre testée, nous trouvons que $\frac{D_{max}}{D}$ est de l'ordre de 1.25. Ceci justifie le fait que, dans le chapitre consacré aux interfaces asymétriques, nous utilisons $\frac{D_{max}}{D} \approx 1.25$ pour établir les lois d'échelle donnant le seuil à la coalescence. Enfin, l'influence de la taille des particules est décelable. Elle peut s'expliquer par le fait que le module élastique de courbure d'une interface chargée de particules est une fonction croissante de la taille de ces dernières.

Bibliographie

- [Adam 68] J.R. Adam, N.R. Lindblad & C.D. Hendricks. *The collision, coalescence, and disruption of water droplets*. *J. Appl. Phys.*, vol. 39, pages 5173–5180, 1968.
- [Amirfazli 04] A. Amirfazli & A.W. Neumann. *Status of the three-phase line tension*. *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, pages 121–141, 2004.
- [Arkhipov 83] V.A. Arkhipov, I.M. Vasenin & V.F. Trofimov. *Stability of colliding drops of ideal liquid*. translated from *Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.*, vol. 3, pages 95–98, 1983.
- [Ashby 04] N.P. Ashby, B.P. Binks & V.N. Paunov. *Bridging interaction between a water drop stabilised by solid particles and a planar oil-water interface*. *Chem. Commun.*, pages 436–437, 2004.
- [Ashgriz 87] N. Ashgriz & P. Givi. *Binary collision dynamics of fuel droplets*. *Int. J. Haet Fluid Flow*, vol. 8, pages 205–210, 1987.
- [Ashgriz 90] N. Ashgriz & J.Y. Poo. *Coalescence and separation in binary collisions of liquid drops*. *J. Fluid Mech.*, vol. 221, pages 183–204, 1990.
- [Aussillous 01] P. Aussillous & D. Quéré. *Liquid marbles*. *Nature*, vol. 411, no. 6840, pages 924–927, 2001.
- [Aussillous 02] P. Aussillous. *Les gouttes enrobées*. PhD thesis, Thèse de l’Université Paris VI, 2002.
- [Aussillous 06] P. Aussillous & D. Quéré. *Properties of liquid marbles*. *Proc. Royal Soc. A*, vol. 462, no. 2067, pages 973–999, 2006.
- [Aveyard 03] R. Aveyard, J.H. Clint & T.S. Horozov. *Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles : Effects of line tension and monolayer curvature energy*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pages 2398–2409, 2003.

- [Bartolo 06] D. Bartolo, F. Bouamrène, E. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan & S. Moulinet. *Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces*. Europhys. Lett., vol. 74, pages 299–305, 2006.
- [Biance 04] A.-L. Biance. *Gouttes inertielles : de la caléfaction à l'étalement*. PhD thesis, Thèse de l'Université Paris VI, 2004.
- [Binks 02] B.P. Binks. *Particles as surfactants : similarities and differences*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, vol. 7, pages 21–41, 2002.
- [Binks 06] B.P. Binks & R. Murakami. *Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water*. Nature Materials, vol. 5, no. 11, pages 865–869, 2006.
- [Bollobas 05] B. Bollobas & O. Riordan. *The critical probability for random Voronoi percolation in the plane is 1/2*. Probability Theory and Related Fields, vol. 136, no. 3, pages 417–468, 2005.
- [Bormashenko 08] E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Bormashenko, A. Musin & T. Stein. *New Investigations on Ferrofluidics : Ferrofluidic Marbles and Magnetic-Field-Driven Drops on Superhydrophobic Surfaces*. Langmuir, vol. 24, no. 21, pages 12119–12122, 2008.
- [Bormashenko 09a] E. Bormashenko & A. Musin. *Revealing of water surface pollution with liquid marbles*. App. Surf. Sc., vol. 255, pages 6429–6431, 2009.
- [Bormashenko 09b] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman & A. Musin. *Surface tension of liquid marbles*. Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects, vol. 351, pages 78–82, 2009.
- [Bradley 78] S.G. Bradley & C.D. Stow. *Collisions between liquid drops*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, vol. 287, pages 635–678, 1978.
- [Bradley 79] S.G. Bradley & C.D. Stow. *On the production of satellite droplets during collisions between water drops falling in still air*. J. Atmos. Sci., vol. 36, pages 494–500, 1979.
- [Brazier-Smith 72] P.R. Brazier-Smith, S.G. Jennings & J. Latham. *The interaction of falling water drops : coalescence*. Proc. R. Soc. Lond. A, vol. 326, pages 393–408, 1972.
- [Brenn 89] G. Brenn & A. Frohn. *Collision and merging of two equal droplets of propanol*. Exp. in, vol. 7, no. 7, pages 441–446, 1989.

- [Brenn 96] G. Brenn, F. Durst & C. Tropea. *Monodisperse sprays for various purposes, their production and characteristics*. Part. Part. Syst. Charact., vol. 13, pages 179–185, 1996.
- [Brenn 97] G. Brenn & U. Lacknermeier. *Drop formation from a vibrating orifice generator driven by modulated electrical signals*. Phys. of Fluids, vol. 9, no. 12, pages 3658–3669, 1997.
- [Brenn 01] G. Brenn, D. Valkovska & K.D. Danov. *The formation of satellite droplets by unstable binary drop collisions*. Phys. Fluids, vol. 13, no. 9, pages 2463–2477, 2001.
- [Brenn 06] G. Brenn & V. Kolobaric. *Satellite droplet formation by unstable binary drop collisions*. Phys. Fluids, vol. 18, 2006.
- [Brunner 69] H. Brunner, D. Schutte & F.-T. Schmitz. *Predominantly aqueous compositions in a fluffy powdery form approximating powdered solids behaviour and process for doing the same*. Patent, no. DE1467023, 1969.
- [Callies-Reyssat 07] M. Callies-Reyssat. *Splendeur et misère de l'effet lotus*. PhD thesis, Thèse de l'Université Paris VI, 2007.
- [Cassie 44] A.B.D Cassie & S. Baxter. *Wettability of porous surfaces*. Trans. Faraday Soc., vol. 40, pages 546–551, 1944.
- [Chandra 91] S. Chandra & C.T. Avedesian. *On the collision of droplets with a solid surface*. Proc. R. Soc. London A, vol. 432, page 13, 1991.
- [Chen 98] M. Chen, K. Kontomaris & J.B. McLaughlin. *Direct numerical simulation of droplets collisions in a turbulent channel flow. Part I : collision algorithm*. Int. J. Multiphase Flow, vol. 24, page 1079, 1998.
- [Chen 06] R.-H. Chen & C.-T. Chen. *Collision between immiscible drops with large surface tension difference : diesel oil and water*. Exp. Fluids, vol. 41, pages 453–461, 2006.
- [Chen 07] R.-H. Chen. *Diesel-diesel and diesel-ethanol drop collisions*. App. Thermal Eng., vol. 27, pages 604–610, 2007.
- [Cicuta 09] P. Cicuta & D. Vella. *Granular Character of Particle Rafts*. PRL, vol. 102, no. 138302, 2009.
- [Clanet 04] C. Clanet, C. Béguin, D. Richard & D. Quéré. *Maximal deformation of impacting drop*. J. Fluid. Mech., vol. 517, pages 199–208, 2004.

- [Cotton 67] W.R. Cotton & N.R. Gokhale. *Collision, coalescence, and breakup of large water drops in a vertical wind tunnel*. J. Geophys. Res., vol. 72, pages 4041–4049, 1967.
- [Cristini 01] V. Cristini, J. Blawdziewicz & M. Loewenberg. *An adaptive mesh algorithm for evolving surfaces : Simulations of drop breakup and coalescence*. J. Comput. Phys, vol. 168, page 445, 2001.
- [Dai 05] M. Dai & D.P. Schmidt. *Numerical simulation of head-on droplet collision : Effect of viscosity on maximum deformation*. Phys. Fluids, vol. 17, page 041701, 2005.
- [de Gennes 04] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart & D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena : Drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science, 2004.
- [DiPietro 78] N.D. DiPietro, C. Huh & R.G. Cox. *The hydrodynamics of the spreading of one liquid on the surface of another*. J. Fluid Mech., vol. 84, pages 529–549, 1978.
- [Eggers 10] J. Eggers, M.A. Fontelos, C. Josserand & S. Zaleski. *DRop dynamics after impact on a solid wall : Theory and simulations*. Phys. of Fluids, vol. 22, 20010.
- [Estrade 99] J. P. Estrade, H. Carentz, G. Lavergne & Y. Biscos. *Experimental investigation of dynamic binary collision of ethanol droplets : a model for droplet coalescence and bouncing*. Int. J. Heat Fluid Flow, vol. 20, no. 5, pages 186–491, 1999.
- [Forny 07] L. Forny, I. Pezron, K. Saleh, P. Guigon & L. Komunjer. *Storing water in powder form by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles*. Powder Technology, vol. 171, pages 15–24, 2007.
- [Fujimoto 99] K. Fujimoto, K. Nakahama, M. Shidara & H. Kawaguchi. *Preparation of Unsymmetrical Microspheres at the Interfaces*. Langmuir, vol. 15, no. 13, pages 4630–4635, 1999.
- [Gao 05] T.-C. Gao, R.-H. Chen & T.-H. Lin. *Collision between an ethanol drop and a water drop*. Exp. Fluids, vol. 38, pages 731–738, 2005.
- [Gao 07] L.C. Gao & T. McCarthy. *Ionic liquid marbles*. Langmuir, vol. 23, pages 10445–10447, 2007.
- [Gorbachev 35a] S.V Gorbachev & E.R. Mustel. *The lower stability limit of drops upon impact*. Kolloidzeitschrift, vol. 73, pages 20–24, 1935.
- [Gorbachev 35b] S.V Gorbachev & V.M. Nikiforova. *The upper stability limit of drops upon impact*. Kolloidzeitschrift, vol. 73, pages 14–20, 1935.

- [Gotaas 07] C. Gotaas, P. Havelka, H.A. Jakobsen & H.F. Svendsen. *Effect of viscosity on droplet-droplet collision outcome : Experimental study and numerical comparison*. Phys. Fluids, vol. 19, no. 102106, 2007.
- [Gunn 65] R. Gunn. *Collision characteristics of freely falling water drops*. Science, vol. 150, pages 695–701, 1965.
- [Guyon 91] E. Guyon, J-P. Hulin & L. Petit. Hydrodynamique physique. InterEditions/Editions du CNRS, 1991.
- [Hasenzahl 05] S. Hasenzahl, A. Gray, E. Walzer & A. Braunagel. *Dry water for the skin*. SOEFW-J., vol. 131, pages 1–8, 2005.
- [Horozov 05] T.S. Horozov, R. Aveyard & J.H. Clint. *Particle Zips : Vertical Emulsion Films with Particle Monolayers at Their Surfaces*. Langmuir, vol. 21, no. 6, pages 2330–2341, 2005.
- [Huh 75] C. Huh, M. Inoue & S.G. Mason. *Uni-Directional Spreading of One Liquid on The Surface of Another*. The Canadian J. of Chemical Eng., vol. 53, pages 367–371, 1975.
- [Jiang 92] Y.J. Jiang, A. Umemura & C.K. Law. *An experimental investigation on the collision behavior of hydrocarbon droplets*. J. Fluid Mech., vol. 234, page 171, 1992.
- [Kam 99] S.I Kam & W.R Rossen. *Anomalous Capillary Pressure, Stress, and Stability of Solids-Coated Bubbles*. Journal of Colloid and Interface Sci., vol. 213, pages 329–339, 1999.
- [Ko 05] G.H. Ko & H.S. Ryou. *Modeling of droplet collision induced breakup process*. Int. Journal of Multiphase Flow, vol. 31, pages 723–738, 2005.
- [Kralchevsky 05] P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, K.P. Ananthapadmanabhan & A. Lips. *On the Thermodynamics of Particle-Stabilized Emulsions : Curvature Effects and Catastrophic Phase Inversion*. Langmuir, vol. 21, no. 1, pages 50–63, 2005.
- [Kulkarni 08] S.A. Kulkarni, S.B. Ogale & K.P. Vijayamohan. *Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers*. J. Colloid and Interface Sc., vol. 318, pages 372–379, 2008.
- [Lagubeau 10] G. Lagubeau. *Interfaces à grains, et autres situations de mouillage nul*. PhD thesis, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2010.

- [Lagues 03] M. Lagues & A. Lesne. Invariance d'échelle : des changements d'états à la turbulence. Editions Belin, 2003.
- [Landau a] Landau. Landau élasticité.
- [Landau b] Landau. Landau mécanique.
- [Levin 73] Z. Levin, M. Neiburger & L. Rodriguez. *Experimental evaluation of collection and coalescence efficiencies of cloud drops*. J. Atmos. Sci., vol. 30, pages 944–946, 1973.
- [Lu 03] Y. Lu, H. Xiong, X. Jiang, Y. Xia, M.G. Prentiss & G.M. Whitesides. *Asymmetric Dimers Can be Formed by Dewetting Half-Shells of Gold Deposited on the Surfaces of Spherical Oxide Colloids*. J Am. Chem. Soc., vol. 125, pages 12724–12725, 2003.
- [McEleney 09] P. McEleney, G.M. Walker, I.A. Larmour & S.E.J. Bell. *Liquid marble formation using hydrophobic powders*. Chem. Eng. J., vol. 147, pages 373–382, 2009.
- [McHale 07] G. McHale, D.L. Herbertson, S.J. Elliott, N.J. Shirtcliffe & M.I. Newton. *Electrowetting of nonwetting liquids and liquid marbles*. Langmuir, vol. 23, no. 2, pages 918–924, 2007.
- [Meyer 10] S. Meyer, C. Song, Y. Jin, K. Wang & H.A. Makse. *Jamming in two dimensional packing*. Physica A, vol. 389, pages 5137–5144, 2010.
- [Monteux 07a] C. Monteux, E. Jung & G.G. Fuller. *Mechanical Properties and Structure of Particle Coated Interfaces : Influence of Particle Size and Bidisperse 2D Suspensions*. Langmuir, vol. 23, no. 7, pages 3975–3980, 2007.
- [Monteux 07b] C. Monteux, J. Kirkwood, H. Xu, E. Jung & G.G. Fuller. *Determining the mechanical response of particle-laden fluid interfaces using surface pressure isotherms and bulk pressure measurements of droplets*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 9, pages 1–7, 2007.
- [Moulinet 07] S. Moulinet & D. Bartolo. *Life and death of a fakir droplet : Impalement transitions on superhydrophobic surfaces*. Eur. Phys. J. E, vol. 24, pages 251–260, 2007.
- [Munnannur 07] A. Munnannur & R.D. Reitz. *A new predictive model for fragmenting and non-fragmenting binary droplet collisions*. Int. J. Multiphase Flow, vol. 33, pages 873–896, 2007.

- [Nobari 96a] M. R. Nobari & G. Tryggvason. *Numerical simulations of three dimensional drop collisions*. AIAA J., vol. 34, page 750, 1996.
- [Nobari 96b] M.R. Nobari, Y.-J. Jan & G. Tryggvason. *Head-on collision of drops-A numerical investigation*. Phys. Fluids, vol. 8, page 29, 1996.
- [Okumura 03] K. Okumura, F. Chevy, D. Richard, D. Quéré & C. Clanet. *Water spring : A model for bouncing drops*. Europhys. Lett., vol. 62, no. 2, pages 237–243, 2003.
- [Orme 97] M. Orme. *Experiments on droplet collisions, bounce, coalescence and disruption*. Prog. Energy Combust. Sci., vol. 23, page 65, 1997.
- [O'Rourke 80] P.J. O'Rourke & F.V. Bracco. *Modeling of drop interactions in thick sprays and a comparison with experiments*. In Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers 9, pages 101–116, 1980.
- [Pan 05] Y. Pan & K. Suga. *Numerical simulation of binary liquid droplet collisions*. Phys. Fluids, vol. 17, page 082105, 2005.
- [Pan 08] K.L. Pan, C. K. Law, & B. Zhou. *Experimental and mechanistic description of merging and bouncing in head-on binary droplet collision*. J. Appl. Phys., vol. 103, page 064901, 2008.
- [Pan 09] K.-L. Pan & I. V. Roisman. *Note on "Dynamics of inertia dominated binary drop collisions," [Phys. of Fluids 16, 3438 (2004)]*. Phys. Fluids, vol. 21, page 022101, 2009.
- [Pannacci 08] N. Pannacci, H. Bruus, D. Bartolo, I. Etchart, T. Lockhart, Y. Hennequin, H. Willaime & P. Tabeling. *Equilibrium and Nonequilibrium States in Microfluidic Double Emulsions*. Physical Review Letters, vol. 101, no. 164502, 2008.
- [Park 70] R.W. Park. *Behavior of water drops colliding in humid nitrogen*. PhD thesis, Department of Chemical Engineering, The University of Wisconsin, 1970.
- [Perro 05] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine nad E. Bourgeat-Lamic & E. Duguet. *Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles*. J. Mater. Chem., vol. 411, pages 3745–3760, 2005.
- [Pickering 07] S.U. Pickering. *Emsulsions*. J. Chem. Soc., vol. 91, page 2001, 1907.
- [Planchette 10] C. Planchette, E. Lorenceau & G. Brenn. *Liquid encapsulation by binary collisions of liquid drops*. Colloids and Surface A, vol. 365, pages 89–94, 2010.
- [Post 02] S.L. Post & J. Abraham. *Modeling the outcome of drop-drop collisions in Diesel sprays*. Int. J. Multiphase Flow, vol. 28, page 997, 2002.

- [Qian 97] J. Qian & C.K. Law. *Regimes of coalescence and separation in droplet collision*. J. Fluid Mech., vol. 331, pages 59–80, 1997.
- [Rabe 10] C. Rabe, J. Malet & F. Feuillebois. *Experimental investigation of water droplet binary collisions and description of the outcomes with a symmetric Weber number*. Phys. Fluids, vol. 22, page 047101, 2010.
- [Ramsden 03] W. Ramsden. *Separation of Solids in the Surface-layers of Solutions and Suspensions*. Proc. R. Soc. London, vol. 72, page 156, 1903.
- [Rayleigh 45] Lord Rayleigh. *The theory of sound*, vol. 2. Dover, 1945.
- [Reyssat 08] M. Reyssat, J.M. Yeomans & D. Quéré. *Impalement of fakir drops*. 81, vol. 26006, 2008.
- [Richard 00] D. Richard. *Situations de mouillage nul*. PhD thesis, Paris VI, 2000.
- [Richard 02] D. Richard, C. Clanet & D. Quéré. *Contact time of a bouncing drop*. Nature, vol. 811, pages 988–994, 2002.
- [Roisman 04] I.V. Roisman. *Dynamics of inertia dominated binary drop collisions*. Phys. Fluids, vol. 16, no. 9, pages 3438–3449, 2004.
- [Ryley 67] D.J. Ryley & B.N. Bennet-Cowell. *The collision behaviour of steam-borne water drops*. Intl J. Mech. Sci., vol. 9, pages 817–833, 1967.
- [Saroka 00] M. D. Saroka. *Numerical simulation of collision of liquid drops*. PhD thesis, State University of New York at Buffalo, 2000.
- [Seifert 97] U. Seifert. *Configurations of fluid membranes and vesicles*. Advances in Physics, vol. 46, no. 1, pages 13–137, 1997.
- [Stancik 04] E.J. Stancik & G.G. Fuller. *Connect the Drops : Using Solids as Adhesives for Liquids*. Langmuir, vol. 20, no. 12, pages 4805–4808, 2004.
- [Subramaniam 06a] A.B. Subramaniam, M. Abkarian, L. Mahadevan & H.A. Stone. *Mechanics of Interfacial Composite Materials*. Langmuir, vol. 22, no. 24, pages 10204–10208, 2006.
- [Subramaniam 06b] A.B. Subramaniam, M. Abkarian, L. Mahadevan & H.A. Stone. *Non spherical*. Langmuir, vol. 22, no. 24, pages 10204–10208, 2006.
- [Sun 09] Z. Sun, G. Xi & X. Chen. *Mechanism study of deformation and mass transfer for binary droplet collisions with particle method*. Phys. Fluids, vol. 21, page 032106, 2009.

- [Tian 10] J. Tian, T. Arbatan, X. Li & W. Shen. *Liquid marble for gas sensing*. Chem. Commun., vol. 46, pages 4734–4736, 2010.
- [Vella 04] D. Vella, P. Aussillous & L. Mahadevan. *Elasticity of an interfacial particle raft*. Europhys. Lett., vol. 68, no. 2, pages 912–218, 2004.
- [Vella 07] D. Vella & L. Mahadevan. *Reply on the Comment by A. Yeung and K. Moran*. Europhys. Lett., vol. 77, no. 16003, 2007.
- [Vincent 07] F. Vincent, A. Le Goff, G. Lagubeau & D. Quéré. *Bouncing bubbles*. J. of Adhesion, vol. 83, pages 897–906, 2007.
- [Voivret 09] C. Voivret, F. Radjai, J.-Y. Delenne & M.S. El Youssoufi. *Multiscale Force Networks in Highly Polydisperse Granular Media*. PRL, vol. 102, no. 178001, 2009.
- [Watchers 66] L.H.J. Watchers & N.A.J. Westerling. *The heat transfer from a hot wall to impinging water drops in the spheroidal state*. Chem. Eng. Science, vol. 21, pages 1047–1056, 1966.
- [Wenzel 36] R.N. Wenzel. *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Indus. and Eng. Chem., vol. 28, no. 8, pages 988–994, 1936.
- [Willis 00] K. Willis & M. Orme. *Experiments on the dynamics of droplet collisions in a vacuum*. Exp. in Fluids, vol. 29, no. 4, pages 347–358, 2000.
- [Willis 03] K. Willis & M. Orme. *Binary droplet collisions in a vacuum environment : An experimental investigation of the role of viscosity*. Exp. in Fluids, vol. 34, no. 1, pages 28–41, 2003.
- [Winterfeld 81] P.H. Winterfeld, L.E. Scriven & H.T. Davis. *Percolation and conductivity of random two-dimensional composites*. J. Phys. C : Solid State Phys., vol. 14, pages 2361–2376, 1981.
- [Yeung 07] A. Yeung & K. Moran. *Comment on Elasticity of an interfacial particle raft*. Europhys. Lett., vol. 77, no. 16002, 2007.

Résumé

Nous nous intéressons aux collisions de gouttes mettant en jeu des interfaces asymétriques, soit deux gouttes constituées de liquide différent ou des gouttes de taille différente et recouvertes (ou non) d'une couche de particules hydrophobes.

Dans une première partie, on étudie les collisions de gouttes de liquide immiscible. L'asymétrie de tels systèmes repose alors sur le contraste des propriétés des deux liquides. Le résultat de ces collisions est une encapsulation totale d'un liquide par un autre parfois suivie d'une fragmentation. On s'attache à décrire les régimes observés et à établir des lois d'échelle permettant de prédire les limites de fragmentation de l'objet obtenu.

La seconde partie est consacrée aux interfaces couvertes de particules hydrophobes. Pour ces systèmes, l'asymétrie réside à la fois dans la présence des particules sur une interface et pas sur l'autre et dans le contraste de taille entre les objets étudiés. On caractérise tout d'abord les propriétés mécaniques de ces interfaces via la propagation d'ondes de surface : tension de surface effective et module de courbure. Puis, on sonde, dans différentes situations d'impact, la robustesse de ces objets afin d'évaluer la capacité de ces couches particulières à prévenir la coalescence.

Mots-clés : gouttes, impact, coalescence, particules, encapsulation, interfaces asymétriques.

Abstract

We are interested in droplets collisions involving asymmetric interfaces. We consider either two droplets made of different liquids or droplets of different sizes, coated (or not) by a monolayer of hydrophobic particles.

In a first part, collisions of droplets made of immiscible liquids are studied. The asymmetry of such systems rely on the contrast of the two liquids properties. The outcome of those collisions is a full encapsulation of one liquid by the other one which can be followed by a fragmentation. We pay attention to describe the observed regimes and to establish a scaling law to predict the fragmentation limits of the resulting object.

The second part is dedicated to interfaces covered by hydrophobic particles. For those systems, the asymmetry is due to both the interaction of a covered interface with a non covered one and to the size contrast between the studied objects. Studying the propagation of capillary waves, we first characterize the mechanical properties of such interfaces : effective surface tension and modulus of curvature. Further on, we probe, using different impacts configurations, the robustness of those covered objects with the aim of estimating the ability of the particles monolayer to prevent coalescence.

Key-words : drops, impact, coalescence, particles, encapsulation, asymmetric interfaces.