

Influence de la morphologie de surfaces

II.1 INTRODUCTION

Nous avons présenté dans le chapitre précédent la notion de mouillage et proposé une approche qualitative et quantitative pour étudier ce phénomène.

Dans ce chapitre II nous exposons l'influence de la morphologie de surfaces sur le phénomène de mouillage.

II. 2 La non unicité de l'angle de contact

On considère l'expérience schématisée sur la (figure II.1) où l'on dépose une goutte de liquide sur une surface rugueuse.



Figure II. 1 Une goutte que l'on dépose sur une surface solide rugueuse

Deux cas sont possibles pendant l'étalement :

soit le liquide se dépose en épousant le contour de la surface solide (figure II.2)

ou bien le liquide repose sur une partie de la surface solide et sur des éléments environnants de la surface par exemple de l'air (figure II.3).



Figure II. 2 Une goutte sur une surface rugueuse éprouvant la rugosité

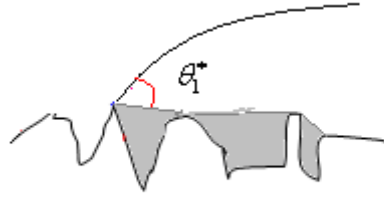


Figure II. 3 Une goutte sur une surface rugueuse reposant sur les sommets des rugosités

Imposons un déplacement infinitésimale dx de la ligne de contact dans le cas où le liquide épouse les rugosités (figure II.4)

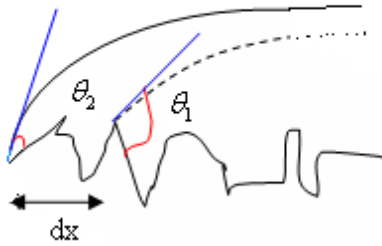


Figure II.4 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact.

L'angle de contact entre la tangente au liquide et la surface solide passe de θ_1 à θ_2 . L'angle contact dépend de la rugosité du matériau considéré.

Pour le liquide se reposant sur les aspérités et sur les éléments environnants l'angle de contact θ_1^* est différent de θ_1 même mesurés au même point, en effet formé entre la tangente au liquide et la surface des éléments piégés. L'angle dépend de l'hétérogénéité chimique de la surface d'un matériau.

Cette analyse faite sur l'angle de contact pour deux points de la surface solide peut être reproduite pour les différents points de cette dernière. Ainsi pour un matériau rugueux on peut mesurer plusieurs angles de contact.

Angles de contact mesurés.

Considérons une goutte posée sur une portion de surface rugueuse d'un matériau. On peut augmenter son volume sans que la limite du film avance (figure II.5.1) mais aussi le contraire est possible (figure II.5.2).

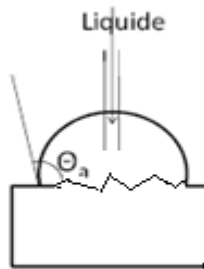


Figure II.5.1 Angles d'avancée d'un liquide

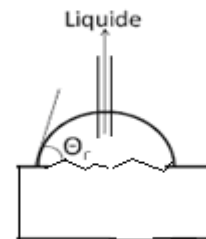


Figure II.5.2 Angle de recul d'un liquide

Il existe un angle θ_a au dessus duquel le liquide commence à avancer vers l'extérieur de la portion de surface de contact avec le support mais aussi un autre angle θ_r en dessous duquel il commence à reculer. Par conséquent les angles de contact mesurés pour un matériau sont compris entre θ_a et θ_r .

II.2.1 L'effet de la rugosité.

Soit un liquide déposé sur une surface lisse d'un matériau (figure II.6) et considérons un déplacement infinitésimal de la ligne de contact.

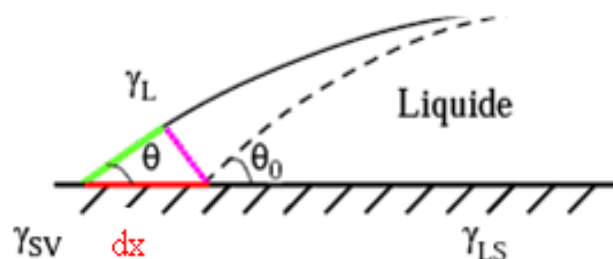


Figure II.6 Déplacement d'une ligne de contact sur une surface lisse

La variation d'énergie libre du système est :

$$\begin{aligned}
dE &= (dE)_{SV} + (dE)_{LS} + (dE)_L \\
&= \gamma_{LS} dS_{LS_1} - \gamma_{SV} dS_{SV_1} + \gamma_{LV} dS_{LV_1} \\
&= dx(\gamma_{LS} - \gamma_{SV}) + dx\gamma_L \cos \theta \quad \text{par unité de longueur (II.1)}
\end{aligned}$$

A l'équilibre $\frac{dE}{dx} = 0 \Rightarrow \cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{LS})}{\gamma_{LV}}$ (II.2) relation de Young définit dans le

cas des surfaces lisses et chimiquement homogènes [6].

Par ailleurs on sait que la surface plane d'un matériau rugueux est supérieure à la surface plane lisse de ce même matériau.

L'aire de la surface plane rugueuse est proportionnelle à celle plane lisse ($A^* = c A$) Avec :

A^* surface plane du matériau rugueux,

A surface plane du matériau lisse.

La constante de proportionnalité c traduit la rugosité du matériau et notons la r du fait de son origine. Ainsi en considérant un déplacement infinitésimal dx de la ligne de contact parallèlement à la surface plane du même matériau mais cette fois ci rugueuse (Figure II.7),

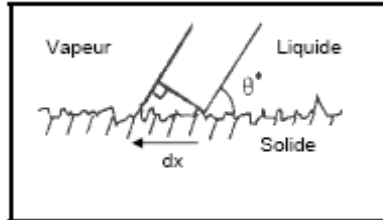


Figure II.7 : Déplacement de la ligne de contact sur une surface rugueuse

La variation d'énergie libre correspondant à l'augmentation des surfaces libres est:

$$dE = dE_{LS} + dE_{SV} + dE_{LV} \quad (II.10)$$

$$= \gamma_{LS} dS_{LS_2} - \gamma_{SV} dS_{SV_2} + \gamma_{LV} dS_{LV_2} \quad (II.11)$$

En tenant compte de la rugosité r du matériau et du nouvel angle de contact θ^* , l'expression de la variation d'énergie libre par unité de longueur du système devient :

$$dE = r(\gamma_{LS} - \gamma_{LV})dx + \gamma_{LV} \cos \theta^* dx \quad (\text{II.12})$$

A l'équilibre du liquide on a

$$\frac{dE}{dx} = r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + \gamma_{lv} \cos \theta^* = 0 \Rightarrow \cos \theta^* = r \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (\text{II.13})$$

Or d'après la relation de Young

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{LS})}{\gamma_{LV}} \quad (\text{II.14})$$

$\Rightarrow \cos \theta^* = r \cos \theta$: Loi Wenzel [5].
 θ : Angle de Young
 θ^* : Angle mesure

Cette relation montre l'effet de la rugosité.

Si l'affinité entre la goutte et le support est importante ou l'attraction entre la goutte et le support ($\theta < 90^\circ$) alors θ^* diminue avec r , si on a le contraire ($\theta > 90^\circ$) alors θ^* augmente avec r .

La relation fait apparaître un angle de contact θ_c critique au-delà duquel le cosinus de l'angle apparent θ^* serait inférieur à -1 . Cet angle critique est donné par la relation $\cos \theta_c = -1/r$ est jamais atteint nous le verrons ci-après.

II.2.2. L'effet de l'hétérogénéité.

Lorsque la surface est composée de deux éléments différents A et B, chacun des matériaux ou éléments est caractérisé par une tension de surface donc un angle de contact propre.

Pour étudier l'effet de l'hétérogénéité, considérons une interface décrite comme une série de zones de compositions et donc d'énergies de surfaces différentes (Figure II.8).



Figure II.8): Exemple de surface hétérogène à deux composantes, A et B.
A représente 1/3 de la surface, B 2/3

Posons une goutte sur la surface hétérogène. Afin de déterminer l'angle de contact apparent sur cette surface mixte, imposons un déplacement infinitésimal de la ligne de contact (II.9).

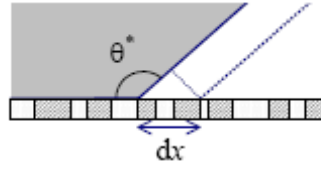


Figure (II.9) Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface mixte.

Si f_A et f_B sont les fractions de la surface occupées par les deux types de matériau, la variation de l'énergie libre dE^* par unité de longueur s'écrit :

$$dE^* = f_A(\gamma_{AL} - \gamma_{AV})dx + f_B(\gamma_{BL} - \gamma_{BV})dx + \gamma \cos \theta^* dx = 0 \quad (II.12)$$

où $\gamma_{AL}, \gamma_{AV}, \gamma_{BL}, \gamma_{BV}$ et γ sont respectivement la tension de surface à l'interface élément A /Liquide, la tension de surface à l'interface élément A /Vapeur, la tension de surface à l'interface élément B /Liquide, la tension de surface à l'interface B /Vapeur et la tension de surface du liquide.

A l'équilibre l'introduction de la relation de Young vue dans l'étude générale des phénomènes de mouillage conduit ainsi à la relation.

$$\cos \theta^* = f_A \cos \theta_A + f_B \cos \theta_B \quad (II.13)$$

θ_A et θ_B : Angles le domaine A ou B

Ce résultat est conforme aux études de l'effet d'hétérogénéité sur l'angle de contact de Cassie et Baxter [7].

La relation se généralise si d'autres éléments viennent s'ajouter aux deux premiers.

L'expérience de Johnson et Dettre [8] montre qu'il n'existe pas un scénario unique pour comprendre l'influence de la rugosité sur les phénomènes de mouillage. On distingue en effet deux comportements selon la valeur de r . A faible rugosité l'angle de contact à l'avancée augmente régulièrement avec r , tandis que l'angle à la reculée décroît. Ceci est compatible avec la loi de Wenzel (en considérant que l'angle de contact à la reculée à rugosité nulle inférieur à 90° , si bien que l'effet de la rugosité est bien de la faire décroître). Puis au-delà d'un seuil en rugosité, les deux angles sautent discontinument à une valeur très élevée ce qui

s'explique par le fait que la surface piège de l'air. A cette rugosité et au delà vers une valeur proche de 160° (Figure II.10).

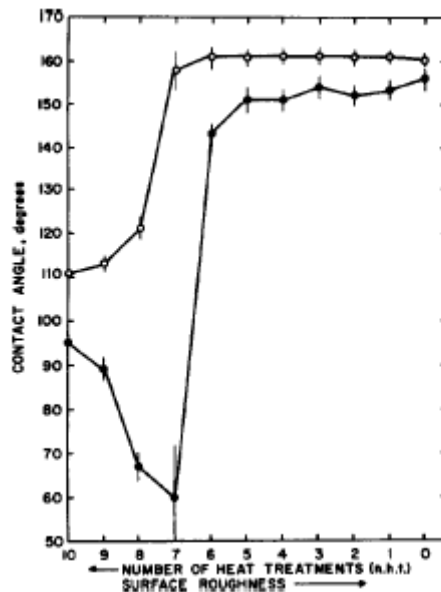


Figure II.10 Évolution des angles d'avancée et de recul en fonction du nombre de (et donc de la rugosité) de la surface, figure tirée de Johnson et Dettre [8].

A différents recuits ou différentes surfaces fabriquées correspond des rugosités différentes on peut avoir nous peut avoir des surfaces de rugosité différentes

L'hystérésis de l'angle de contact, qui est une indication du de gré d'hétérogénéité de l'échantillon solide, décroît alors très fortement, quoi que la rugosité augmente : ce paradoxe est levé si l'on considère que le substrat s'homogénéise dès qu'il est composé majoritairement d'air [9]. J.D.Miller et al ont déterminé la rugosité d'un polymère à l'aide de la microscopie à force atomique que nous allons présenter dans le chapitre III. Ces auteurs ont montré que les propriétés de mouillage de leur polymère dépendent également de la valeur de la rugosité r [10]. Nous pouvons dire que la mesure et l'analyse de l'hystérésis de mouillage permettent d'avoir des informations sur la structure de surface solide. La figure II.11 illustre le comportement théorique de l'angle contacte à l'avancée et à la reculée pour des surfaces qui ont des angles de contact selon la théorie de Young θ_Y inférieur 90° (1) ou supérieur(2) à 90°

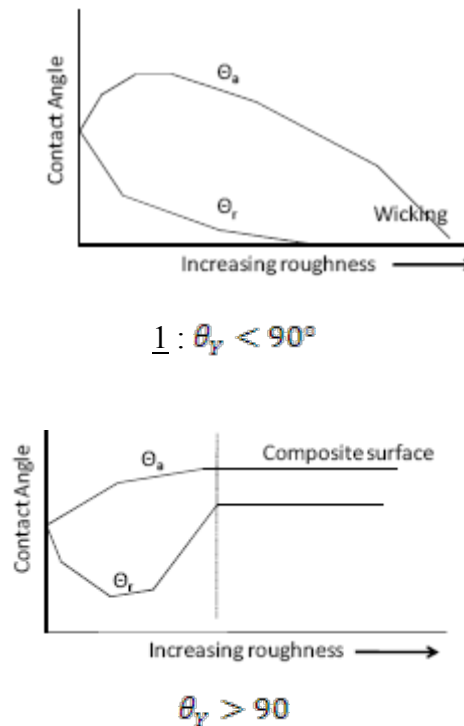


Figure II.11 Comportement théorique des angles avançant et reculant en fonction de la rugosité [11].

II.3. Influence de la morphologie de surface hydrophile ou hydrophobe.

II.3.1. Caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface

La nature hydrophile d'une surface est généralement décrite en termes de mouillabilité avec l'eau en se basant sur l'équation de Young. La surface d'un matériau lisse est considérée hydrophile si l'eau s'étale spontanément sur celle-ci. Ce qui équivaut à obtenir un angle de contact inférieur à 90° ou même proche de zéro (figure II.12). Lorsque l'angle de contact est important (supérieur à 90°), on dira que la surface est hydrophobe (figure II.13).

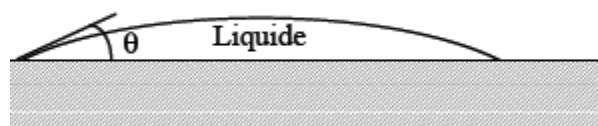


Figure II.12: angle de contact d'un liquide sur une surface hydrophile

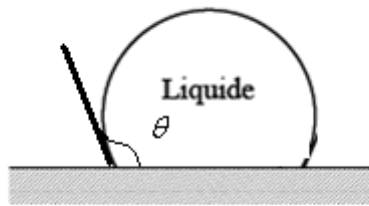


Figure II.13: angle de contact d'un liquide sur une surface hydrophobe

Cependant cette définition contient une convenance plus mathématique plutôt qu'une vraie signification physique et chimique. Or elle devrait pouvoir refléter la situation physique et chimique de l'interface solide/liquide/vapeur dans un sens plus vrai. Vogler du point de vue de la structure et de la réactivité de l'eau sur des surfaces définit des surfaces hydrophobes (angle de contact supérieur à 65°) et des surfaces hydrophiles (angle de contact inférieur 65°) en se basant sur des observations [12]. La définition de Vogler est différente de la définition classique de 90° et reste une discussion continue dans la littérature.

II.3.2. L'influence de la rugosité

II.3.2.1. La super hydrophobie

L'amplification du caractère hydrophobe est le phénomène de la super hydrophobie. Dans les années 60, Zisman a montré que la chimie seule ne permet pas de réaliser des surfaces super-hydrophobes et qu'on ne connaît pas de matériau pour lequel l'angle de contact de l'eau dépasse 125° (environ)[13].

L'observation des surfaces super hydrophobes (angle de contact voisin de 160°) au microscope électronique dévoile un relief très ciselé, aussi bien dans le cas de surfaces naturelles (feuille de ginkgo de la Figure II.14) que sur des surfaces artificielles développées par le groupe de Kao au Japon (Figure II.15). Les plumes d'oiseau ou la textile anti-pluie ont également un aspect découpé.

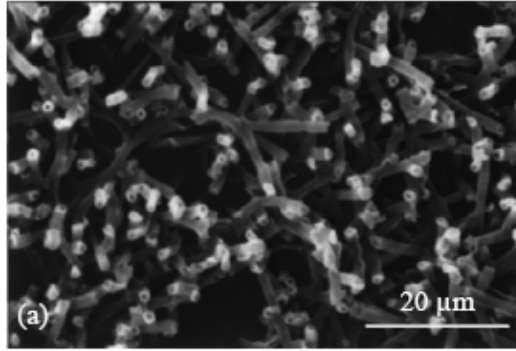


Figure II.14: Feuille de ginkgo biloba observée au MEB. Cliché W. Barthlot [14]

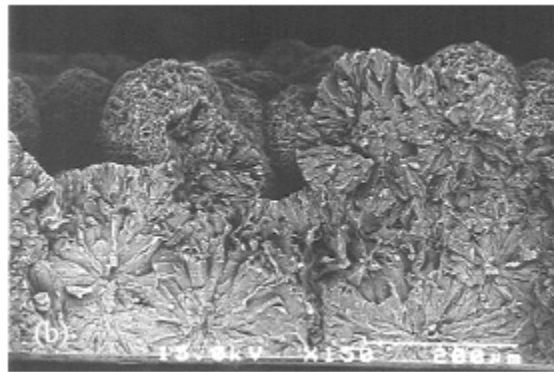


Figure II.15 : Surface super-hydrophobe japonaise. Cliché tiré de Onda et al [15]

A partir de ces observations, les auteurs ont conclu que la rugosité à l'échelle microscopique (paramètre morphologique) de la surface d'un échantillon est un facteur important de la super hydrophobie. Mais la rugosité n'est pas suffisante pour rendre une surface super hydrophobe. En effet la rugosité amplifie le caractère hydrophile ou hydrophobe d'ailleurs Wilhem Berthlott et Christoph Neinhuis dans leurs travaux ont découvert que la capacité d'auto séchage ou hydrophobie est liée à sa micro et nano rugosité [14]. La super hydrophobie résulte d'une combinaison de la physique (rugosité) et de la chimie (hydrophobicité). Ainsi, une texture rend davantage hydrophile (respectivement hydrophobe) une surface hydrophile (respectivement hydrophobe). Dans le dernier cas de l'hydrophobie, les effets des paramètres morphologiques (rugosité et l'hétérogénéité) permettent de rendre compte de l'augmentation de l'angle de contact. Avec l'effet de la rugosité on suppose que la goutte posée épouse la rugosité du solide (état de Wenzel ou état imprégné ou planté (Figure II.16)

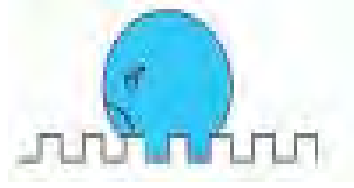


Figure II. 16 L'état de Wenzel, le liquide épouse la surface solide [16]

L'angle de contact apparent θ^* de la goutte est donné selon Wenzel par :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (\text{II.14})$$

Si ce modèle rend bien compte d'une augmentation de l'angle due à la texture ($\theta^* > \theta$) dans le cas hydrophobe ($\theta > 90^\circ$), son application est limitée en effet il prévoit en particulier la possibilité d'induire des transitions vers le sec ($\theta^* = 180^\circ$) pour des surfaces ultra-rugueuses. Or avec l'effet de l'hétérogénéité le liquide risque de ne pas se conformer à un solide pour lequel il n'a pas d'affinité : il reposera plutôt sur les sommets de ses aspérités, en laissant de l'air sous lui (l'état de Cassie [16], ou Fakir Figure (II.17)).



Figure II.17 : L'état de Cassie, le liquide repose sur le sommet des aspérités [17]

En raisonnant sur le cas simple d'une structure crénelée, on voit que la base d'une telle goutte touchera le solide sur la fraction ϕ_s de surface occupée par le sommet des créneaux, et l'air sur la fraction $(1-\phi_s)$. Les angles sur ces deux milieux sont θ et 180° , et l'angle observé sera une moyenne entre ces deux valeurs (qui s'obtient via les cosinus de ces angles, conformément à la relation de Young). On trouve ainsi pour l'angle apparent sur une telle

$$\text{surface composite : } \cos \theta^* = \phi_s \cos \theta - (1 - \phi_s) \quad (\text{II.6})$$

Cette relation est très différente de celle de Wenzel: si elle prévoit également un accroissement de l'angle de contact ($\theta^* > \theta$), on voit que la valeur ultime $\theta^* = 180^\circ$ ne peut être atteinte, à cause de la fraction solide supportant la goutte. A l'inverse, la donnée de l'angle de contact renseigne sur ce que vaut cette fraction solide. Pour comprendre quel est l'état choisi, il est utile de comparer les énergies (de surface) des deux configurations.

On trouve ainsi qu'il existe une valeur θ_c tel que $\cos \theta_c = \frac{\phi_s - 1}{r - \phi_s}$ (II.7) de l'angle (donnée

par l'égalité des deux expressions, de Wenzel et de Cassie) sous laquelle la configuration de Wenzel devrait être la plus stable. Ceci est résumé sur la (Figure II.18) où sont tracées en trait plein les équations de Wenzel et de Cassie, qui devraient ainsi être successivement obéies. La partie pointillée de la droite correspondant à une configuration métastable, l'état Cassie peut être observé dans des cas où l'énergie de l'état de Wenzel correspondant serait plus faible. Les critères de métastabilité entre l'état Fakir et l'état imprégné dépendent du détail de la géométrie [17, 18, 19, 20,21] donc de la morphologie de la surface

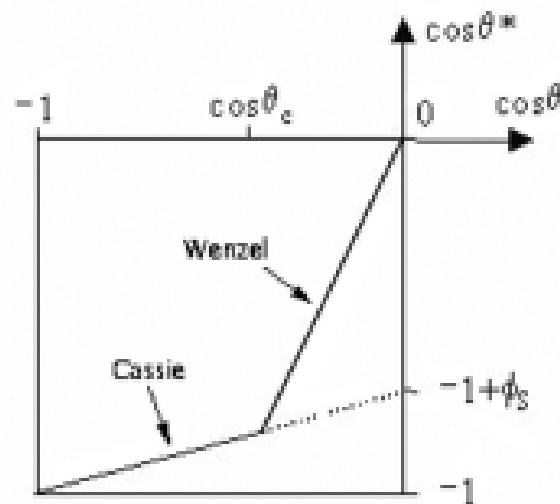


Figure II.18: Somme des états super-hydrophobes [22]

II.4. Conclusion

Nous avons décrit généralement à partir des effets de la rugosité et de l'hétérogénéité l'influence de la morphologie de surface sur l'angle de contact. Par suite nous avons étudié le caractère hydrophile (respectivement hydrophobe) d'une surface dont la définition reste une discussion continue dans la littérature.

Nous avons décrit l'influence de la rugosité comme amplificateur du caractère hydrophobe (super hydrophobie) ou hydrophile des surfaces.

Enfin nous avons développé l'explication physique de la super hydrophobie à travers les effets de la rugosité et de l'hétérogénéité.

Les techniques de mesure des grandeurs qui interviennent dans l'influence de la morphologie dans les phénomènes de mouillage sont importantes dans une étude bibliographique.

Chapitre III : Techniques expérimentales

III.1 INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédant que la rugosité influe sur la mouillabilité. L'angle de contact, grandeur caractéristique du mouillage, dépend des trois tensions à l'interface liquide /vapeur /solde. Ainsi, nous allons dans ce chapitre faire une présentation des techniques de caractérisation de la morphologie de surface. La mouillabilité est évaluée en fonction de la rugosité de surface. Des mesures de rugosité, de tensions interfaciales et /ou d'angle de contact sont donc nécessaires.

III.2 Techniques de caractérisation morphologique d'une surface d'un échantillon

L'étude de la morphologie d'une surface (topographie et de sa rugosité) consiste à définir l'écart entre la surface réelle et une surface idéalement plane. Il faut donc observer la surface et analyser sa forme géométrique.

La microscopie optique ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) fournissent des informations plus qualitatives que quantitatives.

Des techniques de microscopie à champ proche ont été développées et fournissent des informations plus fines sur l'état des surfaces des matériaux [23,24]. Ces techniques parmi lesquelles la microscopie à force atomique (AFM), ont pris une importance de plus en plus grande dans le domaine des nanotechnologies. Cet essor est notamment dû à leur capacité à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. Dans ce travail, nous avons choisi d'exposer le principe de fonctionnement de la MEB et de l'AFM qui sont très utilisées pour l'analyse et le contrôle de la surface des matériaux.

III.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Pour mieux comprendre le principe de fonctionnement de la MEB il nous semble important de faire une analogie entre la microscopie optique et la microscopie électronique.

En microscopie optique, la lumière visible frappe la surface de l'échantillon et la lumière réfléchie ou transmise est analysée par un détecteur, une caméra ou par l'œil humain. En microscopie électronique le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou de rayonnement. L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière conduit à l'émission d'électrons de