

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES PHENOMENES DE MOUILLAGE.....	3
I.1.INTRODUCTION	4
I. 2.Tension de surface.....	4
I.2.1 Origine de la tension de surface.....	6
I.2.2 Facteurs influençant la tension de surface.....	7
I. 2.3 Manifestation de la tension de surface.....	7
I.3 Mouillage.....	9
I.6 Conclusion.....	13
CHAPITRE II : INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACES.....	14
II.1 INTRODUCTION.....	15
II. 2 La non unicité de l'angle de contact.....	15
II.2.1 L'effet de la rugosité.....	17
II.2.2. L'effet de l'hétérogénéité.....	19
II.3. Influence de la morphologie de surface hydrophile ou hydrophobe.....	22
II.3.1. Caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface	22
II.3.2. L'influence de la rugosité.....	23
II.3.2.1. La super hydrophobie	23
II.4. Conclusion	26
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	28
III.1 INTRODUCTION.....	29
III.2 Techniques de caractérisation morphologique d'une surface d'un échantillon.....	29
III.2.Microscope électronique à balayage (MEB).....	29
III.2.1.La microscopie de force atomique.....	35
III. 3 Techniques de mesure de l'angle de contact.....	38
III.3.1 Méthode de la goutte posée.....	38
III.3.2 Technique de Wilhelmy.....	39
III.4 Mesure de la tension de surface d'un liquide.....	40
III.4.1 Méthode de DuNoüy.....	40
III.4.2 Méthode de Wilhelmy.....	42
III.5 Calcul de la tension de surface.....	43
III.6.Conclusion	44

CONCLUSION GENERALE.....	45
BIBLIOGRAPHIE	49

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	4
Figure I.2	5
Figure I.3	6
Figure I.4	7
Figure I.5	8
Figure I.6	9
Figure I.7	9
Figure I.8	10
Figure I.9	11
Figure I.10	11
Figure I.11	12
Figure I.12	12
Figure II.1	15
Figure II.2	15
Figure II.3	16
Figure II.4	16
Figure II.5	17
Figure II.6	17
Figure II.7	18
Figure II.8	19
Figure II.9	20
Figure II.10	21
Figure II.11	22
Figure II.12	22
Figure II.13	23
Figure II.14	24
Figure II.15	24
Figure II.16	25
Figure II.17	25
Figure II.18	26
Figure III.1	30
Figure III.2	34

Figure III.3	36
Figure III.4	37
Figure III.5	38
Figure III.6	39
Figure III.7	40
Figure III.8.....	41
Figure III.9.....	42

INTRODUCTION GENERALE

Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une surface, elle s'étale plus ou moins. Le mouillage est l'étalement de la goutte sur la surface. Les parties superficielles de la goutte qui ne sont pas en contact avec la surface du support, sont entourées d'une phase gazeuse : la vapeur saturante du liquide.

Le phénomène de mouillage trouve des applications potentielles très intéressantes. Les surfaces super hydrophobes, réalisables dans le cadre de la nanotechnologie [1 ,2], offrent des propriétés d'évacuation ou de séchage qui les rendent intéressantes pour bien des applications pratiques comme les revêtements de salles de bain, flacons, vitres, matériaux imperméables. On rêvera d'un pare-brise qui se débarrasserait de lui-même des gouttes de pluies qu'il reçoit, sans nécessiter l'usage d'un essuie-glace.

Dans ce mémoire, nous proposons d'étudier l'influence de la morphologie des surfaces sur le phénomène de mouillage.

Ainsi nous présenterons :

Au chapitre I, une vue générale du phénomène de mouillage.

Au chapitre II, une étude de l'influence de la morphologie de surface sur les phénomènes de mouillage. Nous limiterons notre étude dans le cas du mouillage partiel.

Au chapitre III nous présentons quelques techniques expérimentales de mesure des grandeurs physiques qui interviennent dans l'influence de la morphologie sur le mouillage.

Et enfin, dans la conclusion générale, nous présenterons quelques perspectives de poursuite de ce travail.

Chapitre I : Généralité sur les phénomènes de mouillage

I.1.INTRODUCTION

Toute substance, liquide ou solide à l'équilibre thermodynamique, est entourée de sa vapeur saturante. Le mouillage d'un liquide sur un support dépend d'une grandeur physique appelée tension de surface.

Dans ce chapitre nous allons, après avoir expliqué la notion de tension de surface, faire une étude préventive du phénomène de mouillage.

I. 2.Tension de surface

Pour définir la tension de surface ou énergie de surface, considérons un système hypothétique constitué d'un liquide pur remplissant une boîte parallélépipédique munie d'un couvercle coulissant. La boîte étant pleine, il y a pas de vapeurs saturantes entre sa surface supérieure et le couvercle. Le matériau du couvercle est tel que la tension de surface entre le couvercle et le liquide est nulle (Figure I.1). Le travail nécessaire pour faire glisser le couvercle et augmenter l'aire de l'interface entre le liquide et sa vapeur de dA s'écrit :

$$dW = \gamma dA \quad (I.1)$$

où la constante de proportionnalité γ est appelée tension de surface ou tension superficielle.

On constate par ailleurs, que $\gamma = \frac{dW}{dA} = \frac{d}{dA} (\vec{F} \cdot d\ell)$ a les dimensions d'une énergie par unité de surface (énergie libre) ou encore d'une force (de tension) par unité de longueur.



Figure I.1 le travail pour faire glisser le couvercle et augmenter l'aire de l'interface est γdA [3]

On parle de tension de surface si la surface est considérée comme une surface de division sans épaisseur donc une surface mathématique.

La tension superficielle fait allusion à l'existence d'une phase superficielle. Par exemple en mettant un liquide et un gaz en contact, on peut décrire le système comme étant la somme de trois régions: un liquide homogène, un gaz homogène, et une phase interfaciale.

La désignation tension interfaciale s'explique par le fait qu'elle est définie dans un domaine qui sépare deux phases donc deux surfaces.

Dans le cas d'une goutte d'eau entourée de sa propre vapeur on parle de tension interfaciale γ_{LV} (interface liquide/vapeur). Pour la surface d'un solide entourée d'une phase gazeuse la tension interfaciale est désignée par γ_{SV} (interface solide/vapeur). L'interface solide/liquide la tension interfaciale est notée γ_{SL} .

Notons que la tension interfaciale est définie pour toute surface d'une matière condensée. Elle rend compte de l'énergie nécessaire pour créer de la surface et peut s'exprimer en J/m².

Elle peut également être perçue comme une force par unité de longueur en N/m. Pour le montrer, considérons l'exemple suivant

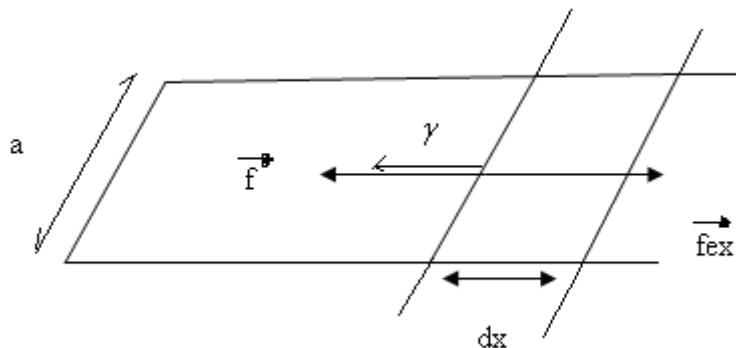


Figure I.2 Interface liquide- gaz

Le travail nécessaire pour augmenter l'aire d'une interface d'une quantité $ds = a dx$ est :

$$\delta w = \vec{f}_{ex} \cdot \vec{dx} = \frac{|\vec{f}|}{a} \cdot a dx = \frac{|\vec{f}|}{a} \cdot ds = \gamma \cdot ds \quad (I.2)$$

Par identification $\gamma = \frac{|\vec{f}|}{a}$ (I.3) donc γ peut s'exprimer en N/m.

La tension de surface est la force de traction agissant sur un élément de surface situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci.

Dans le cas pratique d'un film de savon on a deux interfaces liquide- air :

$$\delta w = 2\gamma ds. \quad (I.4)$$

I.2.1 Origine de la tension de surface

Les phénomènes de tension de surface, également appelés phénomènes capillaires ou interfaciaux trouvent leur origine dans les forces intermoléculaires attractives qui existent dans toutes phases condensées de la matière. Une molécule loin de toute surface a de nombreuses voisines donc une forte énergie d'interaction. Par contre une molécule en surface a moins de voisines, donc moins d'énergie d'interaction (Figure I.3).

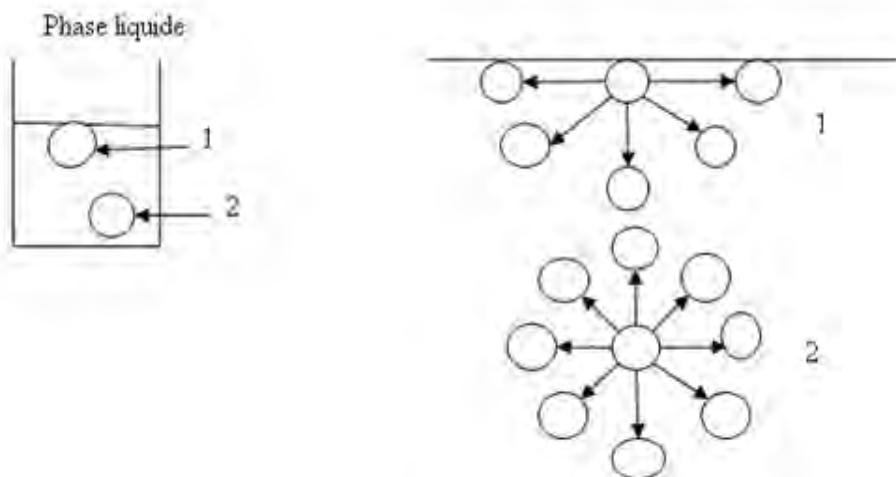


Figure I.3 Comparaison de forces intermoléculaires entre molécules à la surface et au sein du liquide

Tout se passe comme s'il avait fallu casser un certain nombre de liaisons, ce qui revient à fournir de l'énergie au système. Donc créer une interface revient à perdre une partie de l'énergie d'interaction (négative). La tension de surface rend donc compte de l'énergie nécessaire pour créer de la surface et peut s'exprimer en J/m^2 . L'énergie qu'il faut apporter au système pour créer une unité de surface est la tension de surface.

Les solides « durs » à liaisons fortes (ioniques, covalentes, ou métalliques) ont de forte énergie de surface. Ce sont par exemple le verre, la silice, les oxydes métalliques. Par contre les solides à liaisons de plus basse énergie (Van der Waals, liaison hydrogènes) auront des énergies de surface plus faibles. C'est le cas des polymères ou de la paraffine. Par ailleurs il existe des facteurs qui influencent la tension de surface [4].

I.2.2 Facteurs influençant la tension de surface.

De façon générale, une élévation de température entraîne une dilatation des longueurs de liaisons et diminue l'énergie de liaison intermoléculaire, donc elle abaisse la tension de surface. Mais aussi la contamination de la surface par des impuretés présentes dans

l'environnement peut entraîner une modification de la tension de surface en effet les impuretés entrent en interaction avec les molécules de la surface [4].

Notons aussi l'existence des substances qui ont la propriété d'abaisser la tension de surface d'un substrat appelées agents tensioactifs.

I. 2.3 Manifestation de la tension de surface

La tension de surface se manifeste par un saut de pression lorsque l'on traverse une interface courbée. Pour le montrer, on peut calculer la pression qu'il faut appliquer sur le piston d'une seringue pour augmenter une goutte de liquide au bout de son aiguille (Figure I.4)

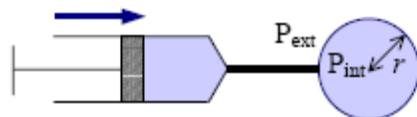


Figure I.4 : Goutte d'eau au bout d'une seringue

Où P_{int} : Pression à l'intérieur de la goutte, P_{ext} : Pression à l'extérieur de la goutte.

On a $\Delta P = P_{int} - P_{ext} > 0$ et d'après le principe des travaux virtuels pour un changement du rayon de la goutte :

- la tension superficielle tend à diminuer le rayon r cela s'explique par les forces d'interactions moléculaires.

$$dW = \gamma ds = \gamma d(4\pi r^2) = 8\pi\gamma r dr \quad (I.5)$$

- le travail du à la différence de pression tend à augmenter r

$$dW' = -(P_{int} - P_{ext}) dV = -\Delta P d\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) = -4\pi r^2 \Delta P dr \quad (I.6)$$

A l'équilibre mécanique on a $dW + dW' = 0 \Rightarrow 8\pi\gamma r dr - \Delta P 4\pi r^2 dr = 0 \quad (I.7)$

$$\text{On en déduit : } P_{int} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{r} \quad (I.8) \quad (\text{Loi de Laplace}).$$

Plus généralement, le théorème de Laplace s'énonce de la manière suivante : l'accroissement de la pression hydrostatique ΔP qui se produit quand on traverse la surface de séparation de deux fluides, est égal au produit de la tension inter faciale entre les deux fluides γ par la courbure de la surface :

$$C = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \quad (I.9)$$

$$\text{C'est à dire : } \Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (I.10)$$

R et R' sont des rayons de courbure de la surface Figure I.5

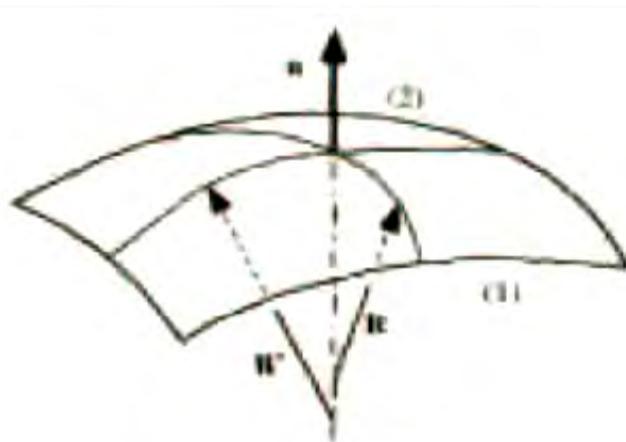


Figure I.5 : Notion de rayon de courbure d'après [4] p. 56.

Cas particuliers :

$$\text{Cylindre : } \frac{1}{R'} \rightarrow 0 ; \quad \Delta P = \frac{\gamma}{R} \quad (\text{I.11})$$

$$\text{Bulle de savon : 2 interfaces ; } \Delta P = \frac{4\gamma}{R} \quad (\text{I.12})$$

I.3 Mouillage

On considère l'expérience de la (figure I.6)

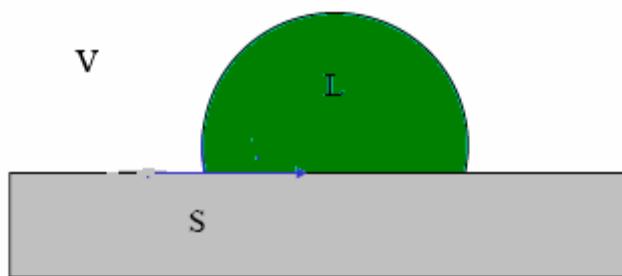


Figure I. 6 Une goutte sur une surface solide

Il existe deux possibilités de comportement pour la goutte : ou bien elle s'étale, ou bien elle se rétracte. Le sens de l'évolution du point triple, front d'évolution du mouvement de la goutte, est donné par le bilan de toutes les forces locales.

Pour expliquer l'évolution de la goutte, considérons le point triple, front d'évolution du mouvement de la goutte. Ce point est un élément de surface où les trois phases sont présentes (Figure I. 7).

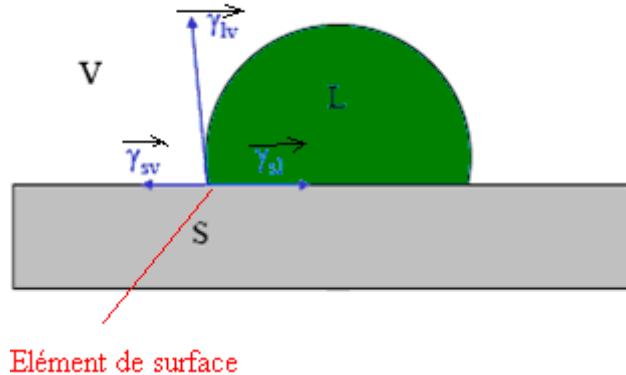


Figure I.7 Une goutte sur une surface solide.

Ainsi la force interfaciale qui s'applique sur le point triple de résulte de trois composantes :

$$\overrightarrow{\gamma_{lv}}, \overrightarrow{\gamma_{sl}} \text{ et } \overrightarrow{\gamma_{sv}}.$$

Toutes les forces qui s'appliquent sur le point triple sont : $\overrightarrow{\gamma_{lv}}, \overrightarrow{\gamma_{sl}}$ et $\overrightarrow{\gamma_{sv}}, \overrightarrow{P}, \text{ et } \overrightarrow{R}$.

\overrightarrow{P} , et \overrightarrow{R} sont respectivement le poids de l'élément de volume correspondant à l'élément de surface et la réaction du support.

Soit \overrightarrow{F} la force résultante de toute ces forces qui s'applique au point triple, projetons la sur les axes horizontal (tangent à l'interface liquide-solide) et vertical (normal à l'interface liquide-solide) : axes des abscisses et des ordonnées.(figure I.8)

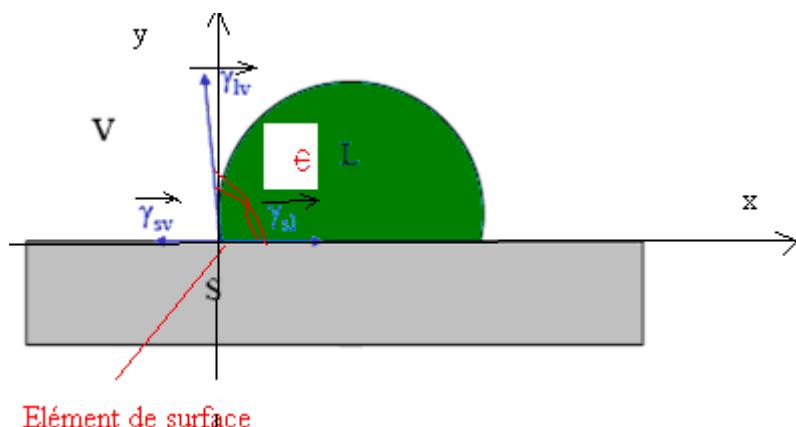


Figure I.8 : Une goutte sur une surface solide.

Suivant l'axe des ordonnées on a :

$$F_y = \gamma_{lv} \sin \theta - P + R \quad (I.13)$$

F_y ne peut être que nulle. En effet, le liquide ne peut ni décoller ni rentrer dans le support.

Suivant l'axe des abscisses on a : $F_x = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta - \gamma_{sv}$ (I.14)

Si F_x est négative, le front se déplace vers l'extérieur de la goutte et le liquide s'étale. Les deux points triples s'éloignent l'un de l'autre (figure I.9).

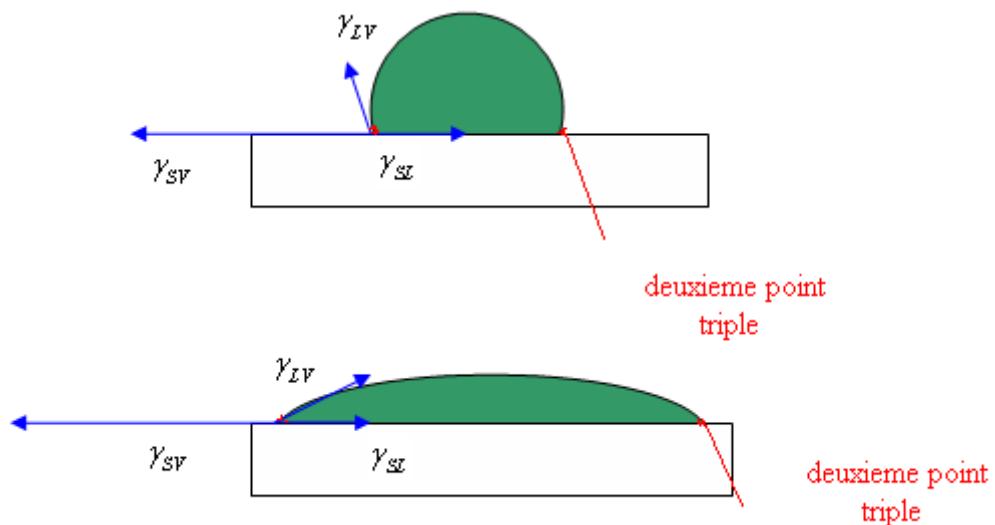


Figure I.9 :Une goutte sur une surface solide (F_x négative)

Si F_x est positive la goutte se recroqueville ou se rétracte. Les deux points triples se rapprochent l'un de l'autre, on parle de mouillage partiel et à la limite, la goutte prend une forme sphérique, dans le cas de non mouillage (figure I.10). A l'équilibre,

$$F_x = 0 \quad \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta - \gamma_{sv} = 0 \quad (I.15)$$

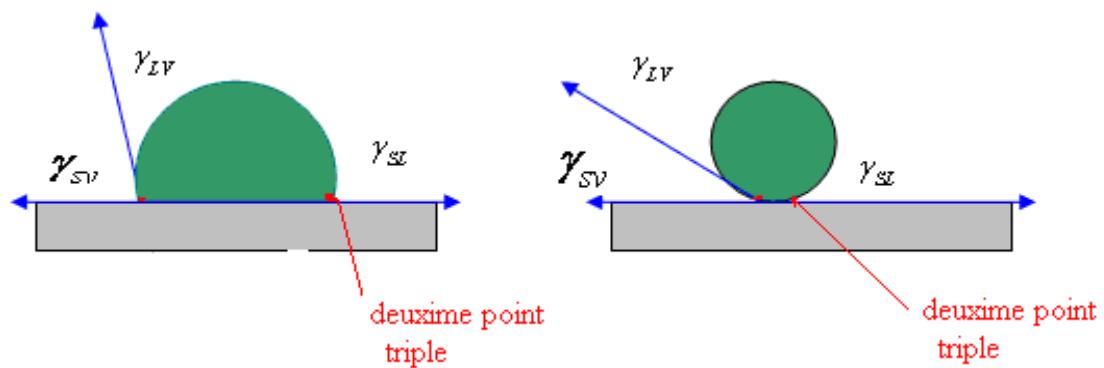


Figure I.10: Etalement d'une goutte sur une surface solide (F_x positive)

En vertu de notre développement, le signe de F_x permet de caractériser la nature du mouillage et les limites des valeurs algébriques de l'angle de projection correspondent à un étalement ou un « emboulement ».

Energie d'adhésion

Pour caractériser le mouillage on peut raisonner sur l'énergie que possède le système (goutte-solide) avant et après mouillage.

Pour cela considérons l'expérience de la figure (I.11 ; I.12)

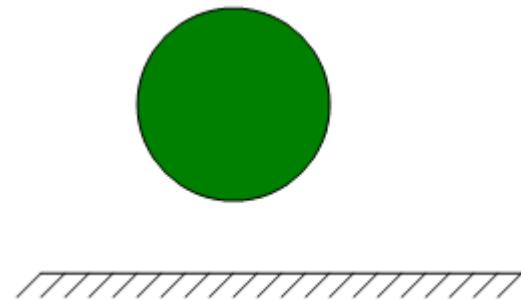


Figure I.11 : Une goutte et une surface solide avant contact

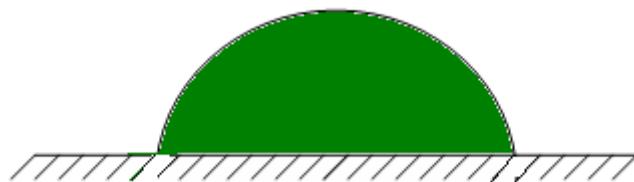


Figure I.12 : Une goutte sur une surface solide.

L'énergie interfaciale de la goutte avant mouillage est $E_g = \gamma_{LV}$ et l'énergie interfaciale de la surface solide est $E_s = \gamma_{sv}$. Or le dépôt de la goutte s'accompagne d'une création d'interface (solide/liquide) donc une perte d'énergie $E_i = \gamma_{sl}$. Par conséquent l'énergie interfaciale totale que possède le système après mouillage ou de la réunion des deux phases ou de l'adhésion correspond au restant d'énergie. Elle est donnée par la relation :

$$E_a = \gamma_{LV} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (I.16) \text{ Relation de Dupré [5].}$$

Nous avons dégagé une caractérisation énergétique du mouillage qui est en fonction des trois tensions interfaciales. Il en est de même pour notre caractérisation géométrique (angle de contact). Ainsi on s'aperçoit qu'il existe une relation entre l'énergie d'adhésion et l'angle de projection à l'équilibre dans le cas de « l'emboulement ».

$$\text{Pour établir la relation divisons la relation (I. 16) par } \gamma_{LV} : \frac{E_a}{\gamma_{LV}} = 1 + \left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right)$$

Par suite introduisons la relation de projection à l'équilibre (I.15) dans (I.16) , on obtient :

$$\cos \theta = \frac{E_a}{\gamma_{LV}} - 1 \quad (\text{I .17})$$

L'énergie d'adhésion peut donc être déterminée en mesurant l'angle de contact connaissant la tension de surface liquide vapeur. Donc une caractérisation énergétique du mouillage peut se faire par la mesure de l'angle de contact.

I.6 Conclusion

Nous avons défini une grandeur fondamentale caractéristique du mouillage : l'angle de contact apparut au cours des projections des forces qui s'appliquent au point triple, front de propagation du liquide sur le support.

Cette grandeur sera particulièrement importante au moment de l'étude de l'influence de la morphologie.

Chapitre II : 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.

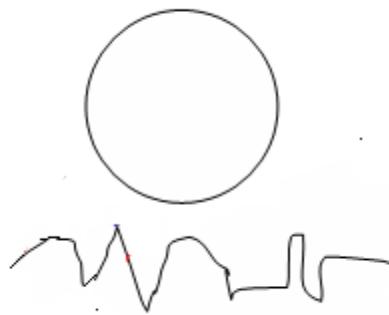


Figure II. 1 Une goutte que l'on dépose sur une surface solide rugueuse

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

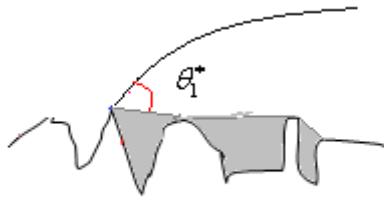


Figure II. 3 Une goutte sur une surface rugueuse reposant sur les sommets des rugosités

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

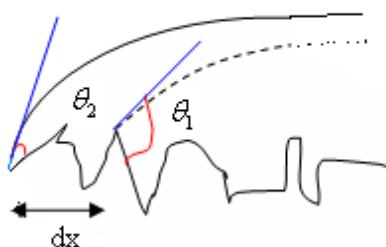


Figure II.4 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact.

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).

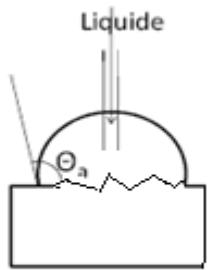


Figure II.5.1 Angles d'avancée d'un liquide

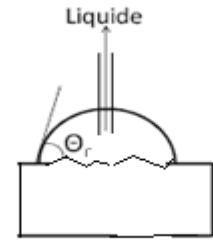


Figure II.5.2 Angle de recul d'un liquide

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.

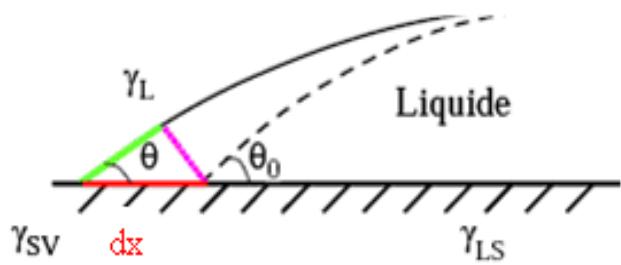


Figure II.6 Déplacement d'une ligne de contact sur une surface lisse

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),

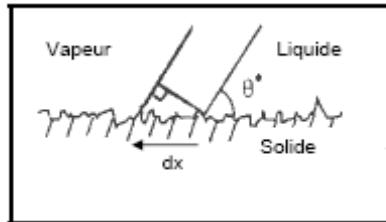


Figure II.7 : Déplacement de la ligne de contact sur une surface rugueuse

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

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

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

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

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

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).

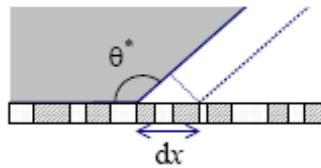


Figure (II.9) Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface mixte.

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 :

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

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.

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

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 piége de l'air. A cette rugosité et au delà vers une valeur proche de 160° (Figure II.10).

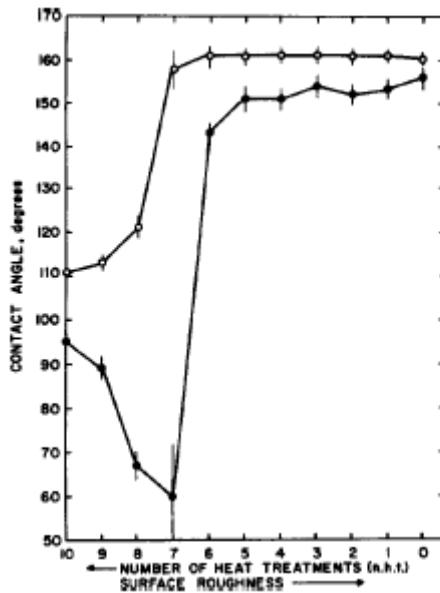


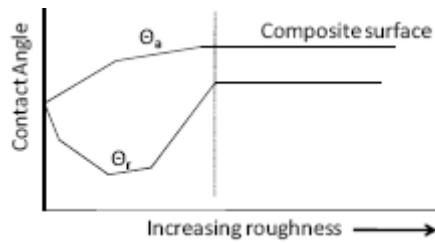
Figure II.10 Évolution des angles d'avancée et de recul en fonction du nombre de (et donc de la rugosité) de la surface, figure tirée de Johnson et Dettre [8].

A différents recuits ou différentes surfaces fabriquées correspondent 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 degré 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 contacté 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°



$$1 : \theta_r < 90^\circ$$



$$\theta_r > 90^\circ$$

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).

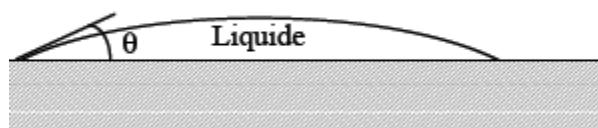


Figure II.12: angle de contact d'un liquide sur une surface hydrophile

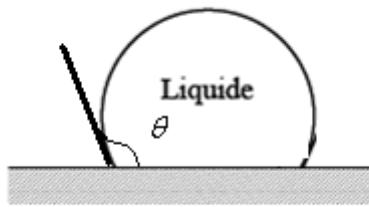


Figure II.13: angle de contact d'un liquide sur une surface hydrophobe

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 superhydrophobes 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.

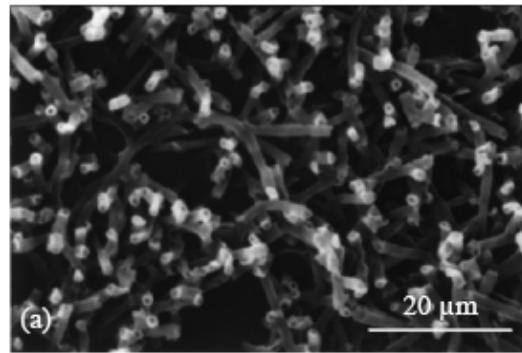


Figure II.14: Feuille de ginkgo biloba observée au MEB. Cliché W. Barthlot [14]

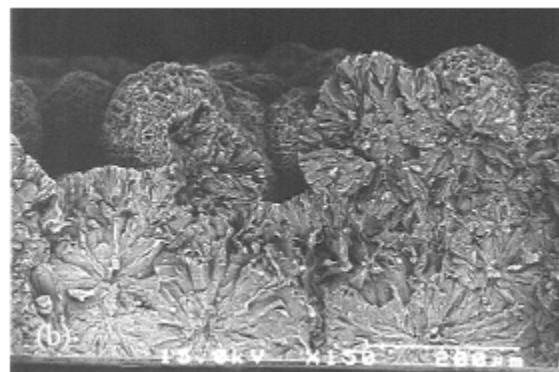


Figure II.15 : Surface super-hydrophobe japonaise. Cliché tiré de Onda et al [15]

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 (respective 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 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 limité 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 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

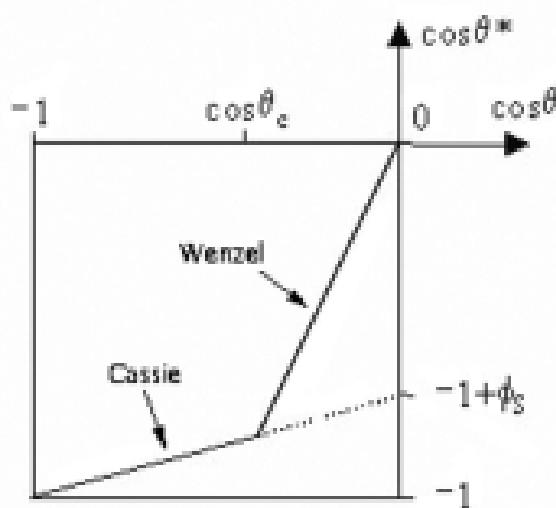


Figure II.18: Somme des états super-hydrophobes [22]

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 précédent 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 utilisée 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

différentes énergies et de rayonnements: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X et cathodoluminescence (Figure III.1).

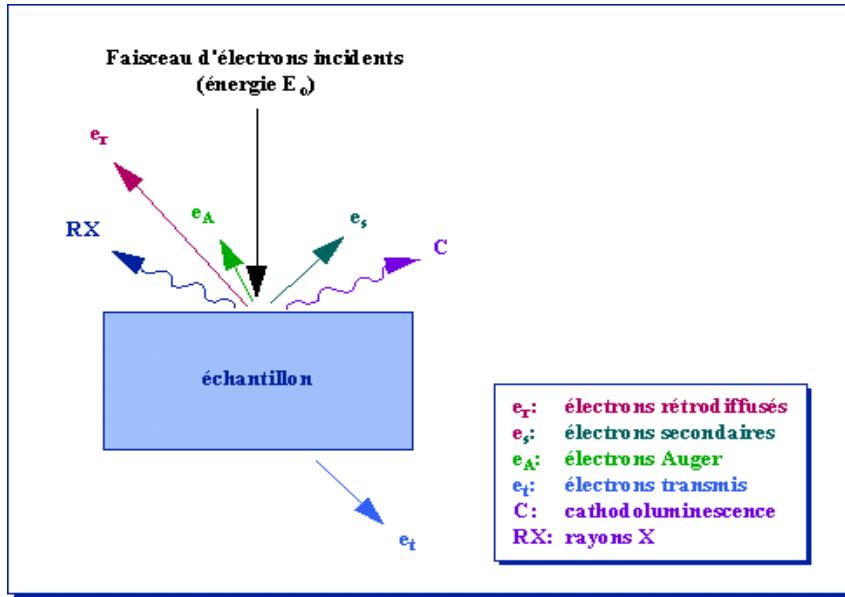


Figure III.1: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Emission d'électrons secondaires :

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau électronique incident et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome. Les électrons incidents à filament de tungstène sont accélérés sous une tension de 10 000 volts. Cette interaction provoque une ionisation par éjection de l'électron ainsi excité. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux aspérités de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Emission d'électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon.

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative et même quantitative de la composition chimique d'un échantillon.

Emission d'électrons Auger :

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes: en émettant un photon X (transition radiative) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur. Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon.

Emission de rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

Cathodoluminescence :

C'est l'émission de photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) obtenus sous l'impact du faisceau primaire sur des matériaux isolants ou semi-conducteurs. Avec le MEB classique, équipé de détecteurs adaptés, trois informations distinctes peuvent être exploitées : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse X.

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie d'une surface. (Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit d'environ 10 nm). Nous donnerons dans la suite la vue globale de la MEB que nous comptons utiliser pour l'évaluation de la morphologie de surface de nos échantillons dont on étudiera la mouillabilité par la suite.



Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie de surface. Dans ce cas, elle exploite la détection des électrons secondaires émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué (Figure III.2):

- ✓ d'une source d'électrons
- ✓ d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs
- ✓ d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif.
- ✓ d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions en translation et en rotation
- ✓ de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- ✓ d'un système de visualisation

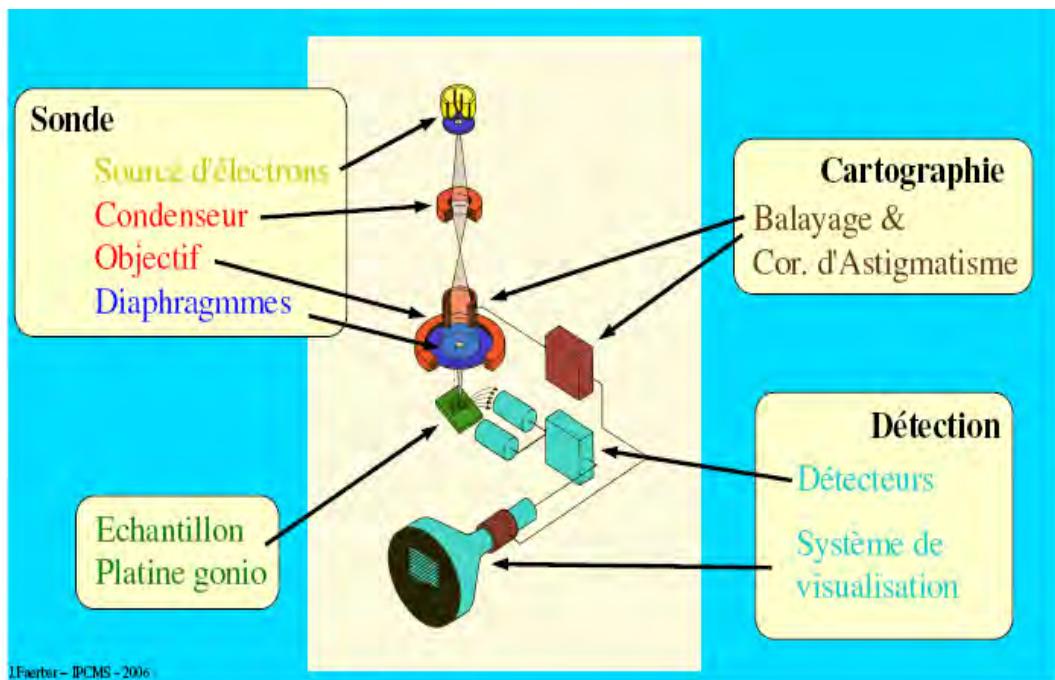


Figure III.2: Schéma des organes essentiels du MEB

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaqué métallique percée d'un trou), portée à une tension positive par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons.

A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif.

Enfin, des bobines déflectrices non mentionnés sur le schéma déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident.

III.2.2 La microscopie de force atomique

Le microscope à force atomique (ou AFM pour *Atomic Force Microscope* en anglais) est une technique de microscopie à balayage qui permet l'étude de surfaces à l'échelle atomique. Le principe est basé sur les interactions à courte portée (forces de Van der Waals, répulsion ionique, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) entre l'échantillon et une pointe extrêmement fine montée sur un micro levier (cantilever). Les mouvements de l'échantillon ou de la pointe sont contrôlés par un cristal piézoélectrique. La piézoélectricité est un phénomène de contrôle de la hauteur du cristal.

Lorsque la pointe balaye la surface, les forces inter atomiques entre la pointe et l'échantillon peuvent créer une force répulsive ou attractive importante. Ces forces provoquent de petites déflections du cantilever qui sont, le plus souvent, détectées par un système optique (Figure III.3)

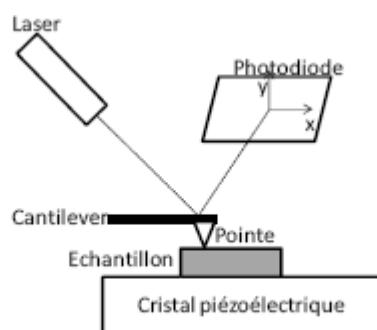
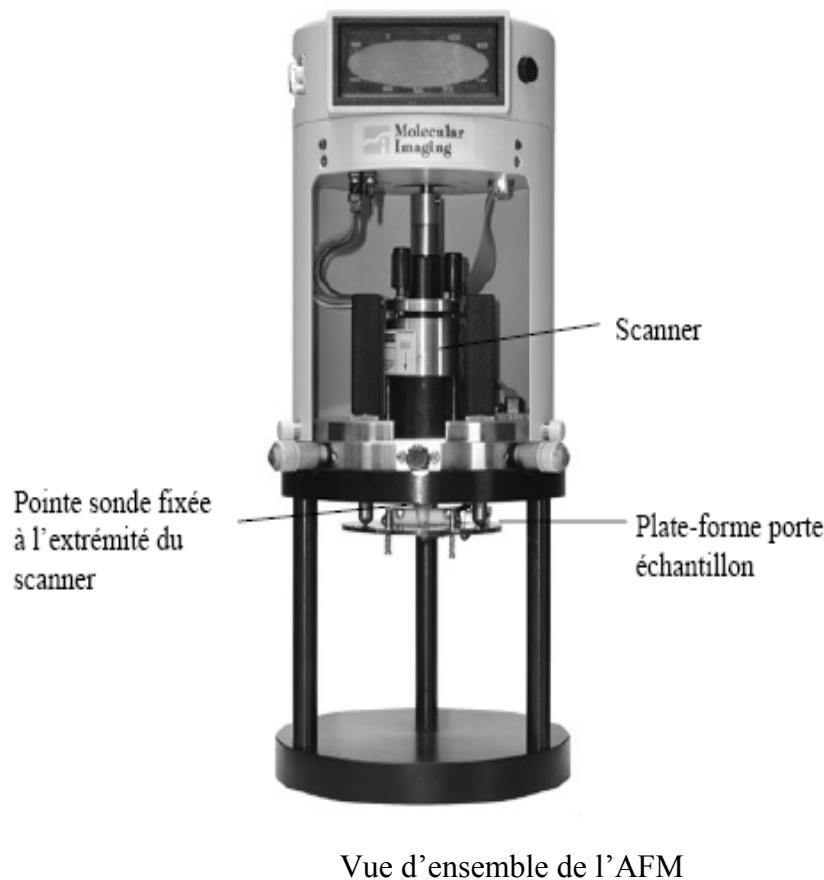


Figure III.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un AFM.

Un faisceau laser est réfléchi par l'extrémité du cantilever vers une photo détectrice (photodiode) qui détecte les mouvements de la pointe. La déflexion d'un signal laser focalisé sur la partie supérieure du cantilever, associée à un système électronique d'asservissement, permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante, et de reconstituer une image à trois dimensions (3D) de la surface de l'échantillon.

Nous donnons dans la suite la vue globale de l'AFM et ses modes d'analyse.



Il existe trois grands modes d'analyse en AFM, le mode contact, le mode intermittent dit *tapping* et le mode non-contact.

Dans le mode contact la pointe est en contact constant avec l'échantillon. Les forces répulsives dévient le cantilever vers le haut. La mesure de ces déviations permet de reconstruire l'image de la topographie de la surface.

Le mode intermittent dit *tapping* consiste à faire osciller la pointe sous l'effet d'un faible champ électrique, en contrôlant la fréquence et l'amplitude de ces oscillations. On peut considérer deux amplitudes différentes, A_0 lorsque la pointe est loin de l'échantillon et A_{set} ,

l'amplitude de contact. Plus sa valeur est faible, plus le contact avec l'échantillon lors de l'oscillation est important.

Le mode non contact : dans ce cas ce sont les forces attractives qui sont étudiées. Ce mode est beaucoup plus rarement utilisé que les deux précédents dû à sa grande difficulté de mise en œuvre. En effet les forces attractives mesurées sont très faibles et la présence de couches adsorbées perturbe fortement les mesures.

Pour éviter au maximum les dommages occasionnés à la surface de l'échantillon par la pointe on utilise le mode *tapping*. La pointe balaye la surface étudiée suivant une direction. Lorsqu'elle rencontre un changement topographique, l'oscillation est perturbée. Un champ électrique est appliqué au piézoélectrique pour faire monter ou descendre celui-ci de façon à maintenir constante l'amplitude d'oscillation de la pointe. Ces variations de hauteurs sont enregistrées par un ordinateur qui reconstruit l'image de la surface ligne par ligne au fil du balayage de l'échantillon par la pointe. L'image est donc constituée d'une série de lignes parallèles, elles-mêmes constituées d'une série de points, les pixels. L'image est créée grâce à ces pixels, caractérisés chacun par une position (x, y) et une hauteur (z).

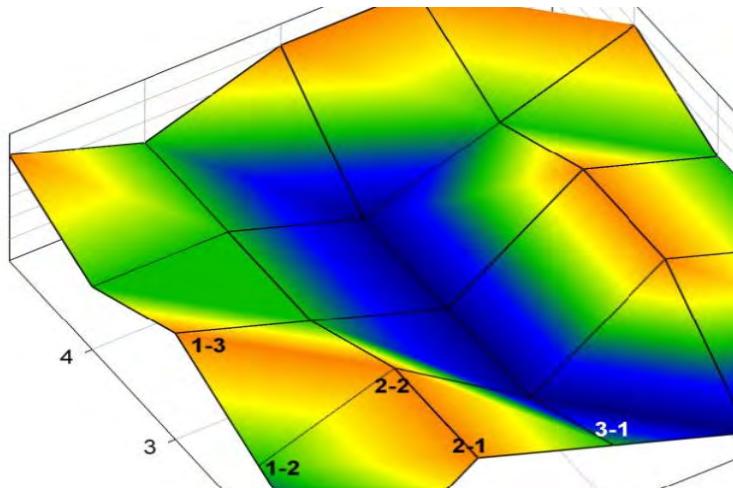


Figure III. 4 : Schéma d'une image AFM

L'AFM permet d'estimer statistiquement la rugosité d'un échantillon grâce à l'équation suivante :

$$RMS = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{mn} (h_{mn} - \bar{h})^2} \quad III.1$$

Où h_{mn} : valeur de la hauteur de m nième pixel

\bar{h} : hauteur moyenne des pixels

N: nombre de pixels de l'image

III. 3 Techniques de mesure de l'angle de contact

Différentes techniques expérimentales permettent de mesurer l'angle de contact. La revue de Lazghab et coll. [25] fait une présentation exhaustive de ces méthodes. Nous ne décrirons ici que deux de ces méthodes fréquemment utilisées et décrites dans la littérature. Ce sont la méthode la goutte posée et la technique de Wilhelmy.

III.3.1 Méthode de la goutte posée

L'utilisation d'un goniomètre permet de mesurer l'angle de contact en déposant une goutte de liquide sur le support solide (Figure III.5).



Figure III.5: Mesures de θ_c (angle à l'équilibre)

A partir de l'image, prise par une caméra équipée d'un dispositif de grossissement, de l'étalement du liquide sur le solide à l'équilibre, l'angle entre la tangente à la goutte à la ligne de contact et le plan du support est mesuré. Le support peut être courbe mais il est délicat de déposer une goutte sur une particule sphérique et de traiter l'image correspondante. Cette technique est plutôt réservée à des supports non poreux parfaitement lisses et homogènes, même s'il est envisageable de l'utiliser avec un support poreux saturé de liquide. Si les interactions à l'interface solide/liquide n'induisent pas de variation importante et rapide de l'angle de contact au cours du temps, cette technique de la goutte posée permet de déterminer l'angle à l'équilibre θ_c et constitue donc une méthode de mesure statique de l'angle. Ces interactions peuvent être dues par exemple à :

- la pénétration du liquide, si le support est poreux,
- l'évaporation du liquide,
- la migration de tensio-actifs depuis la surface du solide vers la surface du liquide,
- des réactions chimiques entre le solide et le liquide,
- une dissolution ou un gonflement du solide par le liquide.

Si ces interactions sont importantes, la technique ne peut plus être utilisée telle quelle. Précisons aussi que le goniomètre peut être utilisé pour réaliser des mesures dynamiques de l'angle de contact et caractériser l'hystérèse de mouillage.

Ainsi pour déterminer l'angle à l'avancée θ_a , une goutte de liquide est formée sur la surface du solide, puis son volume est lentement augmenté (Figure III.6). L'angle de contact va d'abord dépasser l'angle à l'équilibre θ_e sans que la ligne de contact ne bouge.

En augmentant encore le volume de la goutte, l'angle va atteindre une valeur seuil au-dessus de laquelle la ligne de contact se déplace : c'est l'angle à l'avancée θ_a .

En réduisant le volume de la goutte par aspiration, l'angle au retrait θ_r peut être déterminé de façon analogue (valeur seuil avant le décrochement de la ligne).

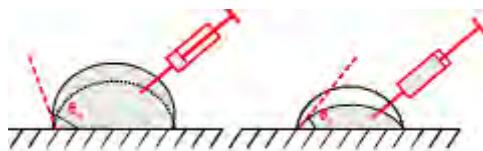


Figure III.6 : Mesures de θ_a et θ_r par goniométrie

III.3.2 Technique de Wilhelmy

La technique de Wilhelmy mesure la force résultante de la mise en contact d'un solide avec le liquide (ou de son retrait du liquide), exactement comme pour une mesure de tension superficielle.

La mesure de la force de mouillage est réalisée à l'aide d'une balance à laquelle est accroché le solide. Elle est liée à l'angle de contact selon :

$$F_{\text{mouillage}} = \gamma_L P \cos \theta \quad (\text{III.2})$$

où P est le périmètre (mouillé) du solide et θ : L'angle de contact.

La relation de Wilhelmy traduit l'équilibre de forces : poids du ménisque et force capillaire. Connaissant la tension superficielle du liquide, le périmètre du solide (épaisseur et largeur), les angles de contact à l'avancée et au retrait peuvent être déterminés en déplaçant le solide en avant (dans le liquide) ou en arrière (Figure III.7).

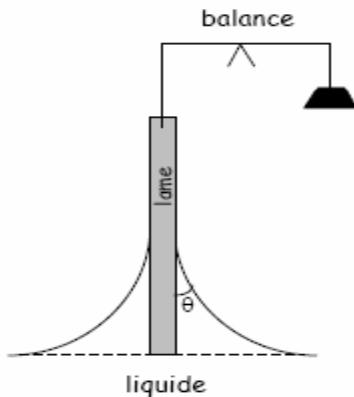


Figure III.7 Principe de la technique de Wilhelmy

Elle est plutôt réservée à des géométries simples (plaqué, fibre) pour lesquelles le périmètre est parfaitement connu et à des matériaux non porueux pour lesquels un phénomène d'ascension capillaire ne viendra pas se superposer.

III.4 Mesure de la tension de surface d'un liquide

Les tensiomètres modernes sont basés sur la mesure d'une force d'arrachement s'exerçant sur une lame ou un anneau de platine que l'on sort délicatement du liquide. Juste avant que le film liquide qui tire l'objet vers le bas ne casse, la balance mesure une masse (de l'ordre de 1 g) proportionnelle à la tension de surface.

III.4.1 Méthode de DuNoüy

Lors de la sortie de l'eau, la tension superficielle s'associe au poids P de l'anneau et il faut «arracher» la surface du liquide et contrer la gravité pour sortir l'anneau du liquide (Figure III.8).

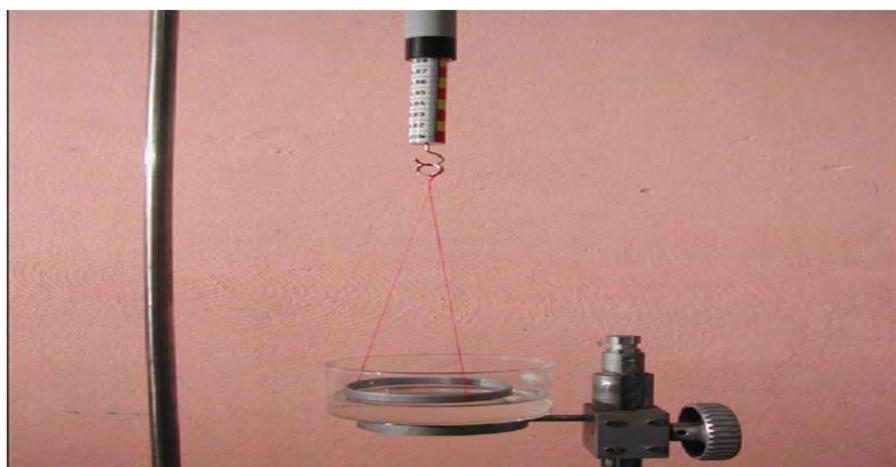
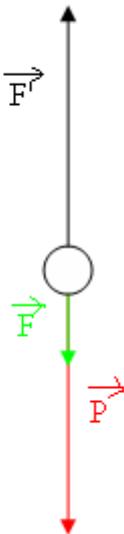


Figure III.8 Dispositif de DuNoüy

La force de l'anneau (poids) notée P s'oppose à l'arrachement de la surface du liquide.

La force de tension superficielle notée F s'oppose à l'arrachement. Cette dernière est de la forme $F = 4 \pi r \gamma$ (création de deux interfaces liquide vapeur). Soit F' la force lue au dynamomètre, représentons ces s'appliquent sur l'anneau.



La projection de ces forces suivant la verticale donne :

$$F = F' - P \Leftrightarrow \gamma = \frac{F' - P}{4\pi r} \quad (\text{III.3})$$

Ainsi ce dispositif de **DuNoüy** nous permet d'avoir la valeur de la tension superficielle.

III.4.2 Méthode de Wilhelmy

En plus de la mesure de l'angle de contact la méthode de Wilhelmy permet de mesurer la tension interfaciale du liquide en équilibre avec sa propre vapeur, γ_{LV} notée généralement γ .

Si on amène au contact perpendiculairement à la surface d'un liquide une lame mince rectangulaire, il se forme un ménisque. Le bilan des forces équilibre poids du ménisque et force capillaire. Cette dernière étant égale à $p y \cos \theta$ où p est le périmètre de l'interface liquide/solide/gaz et θ l'angle que fait le ménisque avec la lame (Figure III.9).

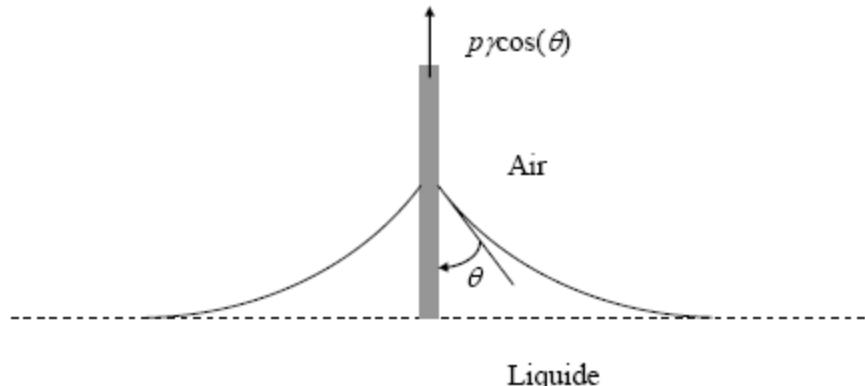


Figure III.9 Méthode de Wilhelmy. Lame mince vue de côté. Lorsque l'on tire sur la lame, la force passe par un maximum pour $\theta = 0$. La mesure de cette force permet de déterminer la tension interfaciale liquide/gaz.

Il existe deux manières de s'affranchir de cet angle qu'il n'est pas question de déterminer ici. La première étape est de choisir une lame constituée d'un solide de haute énergie comme le platine. L'angle est alors nul. La seconde est de retirer la lame de façon quasi-statique. La force passe alors par un maximum qui correspond à la situation où elle s'applique verticalement et donc parallèlement à la lame. On mesure à l'aide d'une balance précise la valeur de cette force F et on peut ainsi déterminer la tension superficielle du liquide par la relation :

$$\gamma = \frac{F}{P} \quad (\text{III.10})$$

III.5 Calcul de la tension de surface.

Nous avons vu que la formule de Young relie l'angle de contact θ aux trois tensions interfaciale γ_{LS} , γ_{LS} et γ_{SV} . En pratique, seuls θ et γ_{LS} sont mesurables. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer γ_{LS} et γ_{SV} (ou γ_{S}). Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues. Ces modèles traduisent différents types d'interactions entre le solide et le liquide :

- ✓ des interactions dues aux forces de London, appelée aussi forces dispersives.
- ✓ des interactions dues à tous les autres types de forces (polaires, acide/base, liaisons hydrogène, ...).

L'établissement de ces interactions dépend évidemment des partenaires en présence.

En conséquence, la tension de surface du solide est généralement donnée comme la somme de deux ou trois composantes selon les modèles proposés.

Le modèle de Neumann [26] ne distingue pas les différentes composantes de la tension de surface du solide et n'est applicable qu'aux systèmes peu polaires. L'équation liant γ_{SV} à θ s'écrit :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_L + (0,015\gamma_{SV} - 2)\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_L}}{\gamma_L(-1 + 0,015\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_L})} \quad (\text{III.11})$$

Le modèle de Owens et Wendt [27] considère que la tension de surface du solide (et du liquide) est la somme de deux composantes, une dispersive γ_s^d et une non-dispersive (polaire) γ_s^p et s'exprime sous la forme : $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ (III.12)

dans laquelle :

- γ_s^d composante dispersive
- γ_s^p composante non dispersive (polaire) γ_s^p

L'équation reliant les composantes à l'angle de s'écrit alors :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_L^p} \quad (\text{III.13})$$

Dans ce modèle on a besoin de deux liquides différents pour obtenir l'énergie de surface.

Le modèle de Good et Van Oss [28] ajoute un degré de complexité en séparant également les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du solide et du liquide, mais il décrit la partie polaire à l'aide du modèle acide-base de Lewis. La fraction polaire est elle-même décomposée en une composante accepteur d'électrons γ^+ (acide de Lewis) et une composante donneur d'électrons γ^- (base de Lewis) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_s^-} \quad (\text{III.14})$$

La relation entre les composantes de l'énergie de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact de la goutte s'écrit :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^d\gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_L^+\gamma_s^-}\right) \quad (\text{III.15})$$

En déposant une goutte de 3 liquides différents, on peut obtenir l'énergie de surface du solide.

III.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce dernier chapitre le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage qui est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Nous avons décrit le principe de fonctionnement du microscope à force atomique et les modes d'analyses. Le mode intermittent dit *tapping* de l'AFM permet d'estimer statistiquement la rugosité d'un échantillon.

Nous avons décrit des techniques de mesure de l'angle de contact et de la tension de surface. Dans le cas des solides, du fait de l'inaccessibilité expérimentale de la tension de surface nous avons décrit des modèles de calcul.

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce mémoire était d'étudier l'influence de la morphologie des surfaces sur les phénomènes de mouillage.

Nous avons étudié le mouillage en définissant la grandeur fondamentale du mouillage (angle de contact) à partir des projections des forces qui s'applique sur le front de l'étalement. Nous avons relié l'angle de contact à l'énergie d'adhésion.

Nous avons décrit les modifications de l'angle de contact par la rugosité (grandeur morphologique qui peut engendrer des hétérogénéités chimique à la surface). Ces modifications sont en accords avec les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter qui découlent de la généralisation de l'équation de Young. Nous avons développé une confirmation expérimentale de l'influence morphologique de surface à partir de l'expérience de Johnson et Dettre. Par suite, après avoir décrit le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface, nous avons présenté l'influence de la rugosité sur le mouillage des surfaces hydrophiles ou hydrophobe.

Cette étude qui nous a permis de déceler les ingrédients de la super hydrophobie (rugosité à l'échelle nanométrique+hydrophobie).

Nous avons développé la théorie de la super hydrophobie à travers les modèles de Wenzel et Cassie.

Nous avons présenté les techniques de mesure des grandeurs qui interviennent dans l'influence de la morphologie dans les phénomènes de mouillage. Ces techniques sont articulées autour de :

- ✓ la caractérisation morphologique (topographie, rugosité) d'une surface d'un échantillon avec la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique dont nous avons décrit les principes et modes de fonctionnement.
- ✓ la mesure de l'angle de contact (méthode de la goutte posée, la technique de Wilhelmy)
- ✓ la mesure de tension de surface d'un liquide (la méthode de DuNoüy, la méthode Wilhelmy).

Dans le cas des solides nous avons décrit les modèles de calcul de la tension de surface (Neumann, Owens et Wendt et Good et Van Oss).

En conclusion notre travail théorique nous a permis de comprendre l'influence de la morphologie sur les phénomènes de mouillage et d'avoir une approche expérimentale.

Néanmoins un affinage de nos investigations pour être :

- une étude expérimentale de l'influence de la morphologie sur les phénomènes de mouillage.

- une étude de l'influence des propriétés optoélectronique des surfaces sur les phénomènes de mouillage

Enfin il convient de noter les difficultés rencontrées dans la réalisation de ce travail lié à la documentation pas très variée.

**SUJET : « INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACES
SUR LES PHENOMENES DE MOUILLAGE »**

M. Abdoulaye DIALLO
Maître ès Sciences
Mémoire de DEA en Physique
Soutenu publiquement le 22 Décembre 2008

Jury :

Président :	M. Aboubaker Chédikh BEYE	Professeur Titulaire	FST/U.C.A.D.
Membres :	M. Joseph SARR	Maître de Conférence	FST/U.C.A.D.
	M. Bassirou BA	Maître de Conférence	FST/U.C.A.D.
	M. Oumar SAKHO	Maître Assistant	FST/U.C.A.D.
	M. Sossé NDIAYE	Assistant	FST/U.C.A.D.

Résumé :

Dans ce travail, l'auteur étudie l'influence de la morphologie de surfaces sur les phénomènes de mouillage.

Après avoir étudié la tension de surface, l'auteur fait une étude préventive du phénomène de mouillage par le bilan des forces qui s'appliquent sur le front d'évolution du mouvement d'une goutte sur une surface .Il est alors apparu au cours des projections de ces forces, un angle caractéristique du mouillage.

L'auteur décrit l'influence de la morphologie de surfaces par la non unicité de l'angle caractéristique. Les causes sont développées autour de la rugosité et de l'hétérogénéité de la surface. Par suite il a développé à travers les effets de la rugosité et de l'hétérogénéité l'explication physique des surfaces super hydrophobes qui trouvent des applications potentielles très intéressantes, réalisables dans le cadre de la nanotechnologie.

Enfin l'auteur, dans une approche expérimentale, a fait une revue de quelques techniques de mesures de la rugosité, d'angle de contact et de tension de surface.

Ce mémoire se termine par une conclusion et des suites logiques à donner à ce travail.

Mots clés : mouillage ; tension de surface ; morphologie de surface ; super hydrophobie ; équation de Young ; équation de Wenzel ; équation de Cassie-Baxter.

Bibliographie

- [1] G.Li, T.Chen, B.Yang and co-workers, Tunable wettability in surface-modified ZnO-based hierarchical nanostructure.
- [2] S.Wang,Y.Song and L.Jing,Photoresponsive sur With controllable wettability.
- [3] Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces Fourth Edition **1982** John Wiley & Sons
- [4] E. Guyon J.-P. Hulin et L. Petit. Hydrodynamique Physique. EDP Sciences, 2001.
- [5] R.N.Wenzel,Indus.Ing,28.988(1936).
(1994)
- [6] Young (T.).Trans. Roy. Soc. (London), 95,65-87(1805)
- [7]Cassie, A.B.D. & Baxter, S. Trans. Faraday Soc. **40**, 546 (1944)
- [8]R.E. Johnson and R.H.Dettre,J.Phys.Chem.68,7,1744-1750(1964).
- [9]D. Quéré, C.Marzolin, J.Bico,Cahier de formulation,8, 18-38(2000).
- [10]J.D.Miller, S.Veeramasuneni, J. Drelich and M.R.Yalamanduli,Poly.Eng.sci,14(38),(1996).
- [11].F.Garbassi, M.Morra,E.Occhielle,Polymer surfaces from Physics to technology,Ed.New York(1994).
- [12] E.A. Vogler, Adv. Colloid Interface Sci. **74** (1998), p. 69 and references therein. Abstract | PDF (2684 K) | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (181).
- [13] Quéré, (D.) et al. Les surfaces super-hydrophobes
- [14] Barthlott, W. & Neinhuis, C. "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces", Planta **202**, 1-8 (1997)
- [15] Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. & Tsuji, K. "Super-Water-Repellent Fractal Surfaces", Langmuir **12**, 2125-2127 (1996).
- [16] B. He, N. A. Patankar, and J. Lee. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. Langmuir, 19 :4999–5003, 2003.
- [17] M. Callies, Y. Chen, F. Marty, A. Pépin, and D. Quéré. Microfabricated textured surfaces for super-hydrophobicity investigations. Microelectronic Engineering, 78-79 :100–105, 2005.
- [18] A. Dupuis and J. M. Yeomans. Modeling droplets on superhydrophobic surfaces : Equilibrium states and transitions. Langmuir, 21 :2624–2629, 2005.
- [19] M. Lundgren, N. L. Allan, and T. Cosgrove. Molecular dynamics study of wetting of a pillar surface. Langmuir, 19 :7127–7129, 2003.
- [20] A. Marmur. The lotus effect : Superhydrophobicity and metastability. Langmuir,20 :3517–3519, 2004.

- [21] N. A. Patankar. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 20 :7097–7102, 2004.
- [22] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Mater.*, 2 :457–460, 2003.
- [23] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57.
- [24] R.J. Hamers, Scanned probe microscopies in chemistry, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13103.
- [25] Lazghab (M.), K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer, Wettability assessment of finely divided solids, *Powder Technology*, 2005
- [26] NEUMANN (A.W.), R.J. GOOD, C.J. HOPE, M. SEJPAL, An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles, *J. Coll. Inter. Sci.*, Vol. 49, pp 291-304, 1974
- [27] OWENS (D. K.), R.C. WENDT, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 13, pp 1741-1747, 1969
- [28] GOOD (R.J.), C.J. VAN OSS, The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies, in: M. SCHRADER, G. LOEB (Eds.), *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Plenum Press, New York, pp 1-27, 1992